

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)  
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS (IAG)  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS (DCA)

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DOS  
METAIS CÁDMIO, CHUMBO E COBRE POR ÁGUAS  
DE CHUVA E MATERIAL PARTICULADO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Anna Paula Godoy Fontenele  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Adalgiza Fornaro

São Paulo  
2006

Anna Paula Godoy Fontenele

**AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DOS  
METAIS CÁDMIO, CHUMBO E COBRE POR ÁGUAS DE  
CHUVA E MATERIAL PARTICULADO**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Astronomia,  
Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade  
de São Paulo para obtenção do título de mestre em  
Meteorologia.**

**Área de concentração: Meteorologia  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Adalgiza Fornaro**

São Paulo  
2006

Aos meus queridos e saudosos padrinhos, Siegner e Catarina, que sempre acreditaram que eu pudesse ir longe.

“Os vencedores da batalha são homens perseverantes que, sem se julgarem gênios, convenceram-se de que só pelo esforço poderiam alcançar a vitória.”

(Ralph W. Emerson)

## AGRADECIMENTOS

À Professora Adalgiza Fornaro (Giza) pela excelente orientação, por todo apoio e incentivo irrestritos, pela paciência, conselhos e sobretudo, pela amizade.

Em especial, ao Professor Jairo Pedrotti, cujos ensinamentos foram fundamentais em minha formação, pelos sete anos de trabalho, de oportunidades e de amizade.

À Professora Maria de Fátima Andrade por todas as sugestões dadas no decorrer do trabalho, por todo incentivo e pela acolhida no Instituto e no LAPAt.

Aos Professores Fábio Gonçalves e Oswaldo Massambani por todas as sugestões dadas, pelos ensinamentos, apoio e convívio.

Ao Dr. Mauro Aquiles pela paciência na leitura e revisão da versão final do trabalho, por todas as sugestões e conselhos valiosos.

A todos os colegas e amizades conquistadas, em especial à Mariana Palagano, Nilton Rosário, Fabiana Victória e Anderson Nesdel, meus verdadeiros “anjos da guarda”, cujo apoio nas horas mais difíceis e convívio agradável foram fundamentais na minha caminhada.

Aos colegas do LAPAt, pelo apoio e convívio, especialmente, Rosana, Leila e Márcio.

Aos amigos, Taciana e Odon, por toda ajuda com o tratamento estatísticos dos dados, pela paciência e pela amizade.

À Priscila Anadão, minha querida amiga do Instituto de Química, por toda a ajuda recebida durante o curso das disciplinas e animadas tardes de relatórios e listas de exercícios.

Aos queridos colegas do grupo de Química Analítica do Mackenzie, em especial ao grande amigo, Marcos Alves, por toda ajuda, incentivo e longas horas de trabalho, conversas, brincadeiras e muita música.

Aos laboratoristas e “velhos amigos” do Centro de Pesquisa e Faculdade de Química Mackenzie: Flávia, Lioba, Danielle, André, Amarildo, Sílvio, Geraldo e Clayton, pela disponibilidade do laboratório e instrumentação, e também pela amizade.

Aos queridos professores da Graduação: José Maria Bechara, Enéas Furtado e Paulete Romoff pela amizade, ensinamentos e incentivos.

Ao Professor João Lago, que entrou no Mackenzie após a minha formação, mas cujos conselhos e amizade foram muito importantes.

Ao meu bem mais precioso, meu querido filho, Pedro, pelo amor, carinho, paciência e bom comportamento, fundamentais para a mamãe conseguir concluir o trabalho.

À minha mãe, Tereza, e minha querida irmã, Anna Claudia, pelo apoio nos momentos de dificuldade, amor, incentivo e todo carinho e cuidados desvelados ao meu filho, Pedro, durante minha ausência.

Ao meu esposo, Rinaldo, cuja paciência, carinho, incentivo e ajuda me deram força para seguir em frente.

À minha querida vovó, Felicidade, pelo amor maternal com que me criou e por sempre ter acreditado em que eu estava no caminho certo.

À minha sogra querida, Otacília, que desde o início orgulhou-se de mim, incentivou-me e me teve como verdadeira filha.

A todos os familiares que me incentivaram e me apoiaram.

Ao pessoal da Biblioteca do IAG, pela simpatia e por toda a ajuda, em especial: Conceição, João e Danilo.

A todo o pessoal da secretaria.

Ao pessoal da gráfica.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

# SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
1. Introdução	1
1.1 Importância do estudo da deposição atmosférica de metais pesados	2
1.2 Definição	3
1.3 Histórico	4
1.4 Emissão atmosférica	6
1.4.1 Fontes antropogênicas versus naturais	7
1.5 Deposição seca	13
1.6 Deposição úmida	14
1.7 Deposição úmida <i>versus</i> seca	17
1.8. Interações com a biosfera	20
1.8.1. Ecotoxicidade	21
1.8.2. Efeitos adversos à saúde humana	23
1.9. Interações com a atmosfera	26
1.10. Padrões de qualidade do ar para metais pesados	27
1.11. Fatores que influenciam níveis de metais pesados na atmosfera	29
1.12. Determinação de metais pesados	30
1.12.1 Voltametria de redissolução anódica (Anodic Stripping Voltametry)	31
1.13. Objetivos	33
2. Parte Experimental	34
2.1. Descrição do sítio de amostragem	34
2.2. Águas de chuva	36
2.3.. Material Particulado	38
2.3.1 MOUDI	39

2.3.2. Mini-Vol	41
2.4. Reagentes e soluções	42
2.5. Sistema eletroanalítico	43
2.6. Íons majoritários	46
2.7. Tratamento dos dados	47
3. Resultados e discussões	52
3.1. Condições meteorológicas do período	52
3.2. Águas de chuva	53
3.2.1. Metais pesados em águas de chuva	56
3.2.3. Análise estatística	60
3.3. Material particulado	63
3.3.1. Mini-vol	63
3.3.2. MOUDI	69
3.4. Comparação dos resultados obtidos com outras localidades	73
3.5. Estimativa das deposições úmida e seca	77
4. Conclusões	80
4.1. Sugestões para trabalhos futuros	82
5. Referências Bibliográficas	82



## RESUMO

A deposição atmosférica é considerada uma fonte significativa de metais tóxicos para os ecossistemas. O objetivo deste estudo é comparar os processos de deposição seca e úmida dos metais pesados cádmio, chumbo e cobre na atmosfera de São Paulo. Amostras de águas de chuva e de material particulado foram coletadas no campus da Universidade Mackenzie, no centro de São Paulo (23°32'S, 46°39'W). Amostras de águas de chuva foram coletadas durante o ano de 2003; onde também se determinaram as espécies iônicas majoritárias ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , acetato e formiato). O material particulado foi coletado apenas durante o inverno (julho a setembro) pelo impactador em cascata MOUDI e pelo amostrador de PM10 Mini-Vol. As concentrações dos metais-traço foram determinadas pela técnica da voltametria de redissolução anódica combinada com sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) com detecção sobre eletrodo de gota pendente de mercúrio.

Os resultados mostraram que concentrações dos metais estavam abaixo de 5  $\mu g L^{-1}$  nas águas de chuva e apresentaram a seguinte ordem  $Cu > Pb > Cd$ . A aplicação das técnicas estatísticas multivariadas, Análise de Fatores e Cluster, permitiu que quatro agrupamentos fossem extraídos, porém todos tiveram contribuição significativa da emissão veicular, destacando-se um fator agrupando os três metais que explicou 10% da variância. No material particulado, o chumbo apresentou concentrações elevadas na moda fina enquanto o cobre foi mais abundante na moda grossa. Para o período estudado, a deposição úmida foi o mecanismo predominante de remoção da atmosfera para as três espécies investigadas.

## ABSTRACT

The atmospheric deposition is one of the main sources of toxic metals to the ecosystems. The aim of this study is to compare the dry and wet deposition process of cadmium, lead and copper from the atmosphere. Rainwater and particulate matter samples were collected in Mackenzie University campus, situated in São Paulo downtown (23°32' S, 46°39'W). Rain samples were collected during 2003, and in these samples were analyzed the major ions ( $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , acetate and formate). The particles were collected, just during the winter (July-September) by MOUDI rotated impactor and PM10 sampler Mini-Vol. Heavy metals concentrations were determined by anodic stripping analysis technique combined with a flow injection system (FIA) with voltammetric detection on a hanging mercury electrode detector.

Results showed that metals concentrations were below  $5 \mu g L^{-1}$  in rainwater samples, in order  $Cu > Pb > Cd$ . The statistical techniques were used, Factors Analysis and Cluster, allowed that four factors were extracted however all of them had significant contribution of the vehicular emission, standing out a factor grouping the three metals, which explained 10% of the variance. In particulate matter, lead presented higher concentrations in the fine mode while copper were the most abundant in coarse mode samples. For this study period, the wet deposition was the main process of trace metals removal for the three species investigated.

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição em escalas local, regional e global figura como um dos maiores problemas atuais. Nas áreas metropolitanas, o problema da degradação da qualidade do ar constitui numa das mais graves ameaças à qualidade de vida de seus habitantes (Saldiva *et al.*, 1994; Saldiva *et al.*, 1995).

A região metropolitana de São Paulo (RMSP) possui uma população superior a 17,2 milhões de habitantes, cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e uma frota de, aproximadamente, 7,5 milhões de veículos, o que corresponde a 1/5 da frota nacional. No que se refere ao material particulado, estas duas fontes foram responsáveis pelas emissões de 67 mil toneladas ano<sup>-1</sup> de aerossóis para a atmosfera, segundo as estimativas realizadas pela Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico no ano de 2003 (CETESB, 2004).

A maior preocupação com a poluição atmosférica, no entanto, são os efeitos nocivos ocasionados por alguns compostos presentes no aerossol ao ambiente em longo prazo. Entre os constituintes do material particulado, os metais pesados vêm sendo amplamente investigados devido ao fato de apresentarem, principalmente, elevada toxicidade aos organismos vivos.

Dentro desta classe, o cádmio é considerado a espécie mais tóxica depois do mercúrio, classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como potencial carcinogênico humano. O chumbo também é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos para a saúde humana (Harrison e Laxen, 1981; Evans *et al.*, 2002; Vanz *et al.*, 2003).

Para melhor entendimento do estudo proposto, a seguir serão abordadas algumas definições importantes a respeito destes compostos, das fontes emissoras de cádmio, chumbo e cobre, dos processos de remoção destes da atmosfera, de características físico-químicas como a distribuição de tamanho da partícula, solubilidade em água e, conseqüentemente, sua ecotoxicidade e efeitos à saúde humana, interação com atmosfera e parâmetros meteorológicos que afetam seus níveis atmosféricos.

### **1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE METAIS PESADOS**

Há duas importantes razões em se estudar as concentrações de metais pesados no ar: primeiro, quando estes elementos são inalados passam, via trato respiratório, à corrente sanguínea e, conseqüentemente, contribuem à exposição da população a estas espécies. Segundo, os metais-traço particulados são removidos progressivamente da atmosfera pelos processos de remoção seca e úmida, ocasionando a contaminação de outros compartimentos. No caso do chumbo, em particular, a razão mais importante de avaliar sua concentração no ar é porque este metal pesado é o mais comum de ser encontrado em níveis perigosos em relação aos outros compostos atmosféricos tóxicos (Harrison e Laxen, 1981; Alloway e Ayres, 1997; Manahan, 2000).

Recentemente, diversos trabalhos vêm sendo publicados acerca dos metais-traço envolvendo a determinação de suas concentrações em amostras de águas de chuva e em material particulado, distribuição de tamanho destes compostos no aerossol, especiação química, aplicação de métodos estatísticos multivariados

(análise de fatores e *cluster*) e toxicidade (Espinosa *et al.*, 2001; Quiterio *et al.*, 2001; Viel, 2001; Kanellopoulou, 2001; Vanz *et al.*, 2003; Quiterio *et al.*, 2003; Debout *et al.*, 2004; Ewing *et al.*, 2005; Heal *et al.*, 2005; Migliavacca *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2005; Al-Masri *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2006).

Deve-se ressaltar que os metais-traço não podem ser destruídos e alguns estados de oxidação são mais reativos, o que explica a dificuldade de encontrarem-se seus minérios em estado puro na natureza. Em geral, são encontrados associados a outros elementos; como aos minérios de zinco, por exemplo (Davis *et al.*, 2001). Em face deste quadro, pesquisadores têm direcionado esforços para o conhecimento de todos os fatores que levam à poluição atmosférica (Ayodele e Abubakar, 1998; Davis *et al.*, 2001; Macedo, 2002):

- fontes emissoras de poluentes;
- dispersão destes compostos na atmosfera;
- processos físicos e químicos que produzem e modificam os compostos;

Portanto, devido toxicidade sobre a biota; necessita-se do monitoramento destas espécies químicas agressivas para que se possam criar métodos de controle efetivo de suas emissões.

## 1.2 DEFINIÇÃO

Entre os “elementos-traço”, espécies que ocorrem em baixas concentrações, os “metais pesados”, também denominados de “metais-traço”, são os elementos químicos que apresentam densidade maior ou igual a  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . Na literatura, o termo “metal pesado” é comumente utilizado para descrever os metais considerados tóxicos (Connel *et al.*, 1984).

A classe dos metais pesados compreende os seguintes elementos: Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn e são classificados como:

i) essenciais: Cu, Fe, Mn, Mo, Zn;

ii) não essenciais: Co, Ni, V; Ag, Al, Cd, Cr, Hg e Pb.

A toxicidade destes elementos é controlada por suas formas físico-químicas. Alguns metais, como o cobre e o zinco são nutrientes essenciais, mas podem ocasionar efeitos prejudiciais, dependendo de seus níveis de concentração. Metais-traço são considerados tóxicos, mesmo em baixas concentrações, devido à sua interação com alguns processos biológicos como, por exemplo, a atividade enzimática (Alloway e Ayres, 1997).

A composição química da água de chuva e do material particulado tem sido utilizada para descrever o comportamento destes poluentes atmosféricos ou para acompanhar os níveis da qualidade do ar (Galloway *et al.*, 1982; Nürberg, 1984; Connel *et al.*, 1984; Rajeshwar e Ibanez, 1997; Hu e Balasubramaniam, 2003).

### 1.3 HISTÓRICO

A poluição ambiental ocasionada por metais pesados teve seu início com a domesticação do fogo. Nas cavernas, durante a queima da lenha e a deposição de pequenas quantidades de traço de metais nesses ambientes, os níveis destes compostos foram alterados (Nriagu, 1996).

Na Era Antiga, com a descoberta da mineração e das técnicas de metalurgia, formou-se um elo estreito entre a poluição atmosférica por metais e a história da

humanidade. A mineração do chumbo era muito difundida pelos gregos e romanos. Embora as minas operassem em pequena escala, ocorria a fundição descontrolada de grandes quantidades de minérios em fogueiras abertas, resultando em emissões substanciais de metais-traço para a atmosfera (Nriagu, 1996; Paoliello e Capitani, 2003).

No Oriente Médio, durante a Idade do Bronze (liga de cobre e estanho), a metalurgia dos minérios de cobre para a confecção de ferramentas, armas e moedas, desenvolveu-se e desempenhou um papel importante na formação dos primeiros grandes estados da história: sumérios, egípcios e micênicos (Nriagu, 1996; Hong *et al.*, 1996).

No século XVI, a emissão de metais pesados para a atmosfera foi drasticamente influenciada pelas primeiras instalações industriais. Com o advento da Revolução Industrial, no século XIX, houve um aumento sem precedentes na intensidade destas emissões (Nriagu, 1996; Hong *et al.*, 1996).

Atualmente, muitos estudos têm confirmado estes fatos. Registros da poluição atmosférica por chumbo datados da Idade Antiga têm sido preservados em tipos variados de depósitos naturais como calotas polares e sedimentos aquáticos. Nos anos 60, um estudo realizado na Groelândia foi o pioneiro em mostrar que o transporte atmosférico de um poluente como o chumbo era muito mais do que um fenômeno regional ou local (Buat-Ménard, 1995; Nriagu, 1996).

Dentro deste contexto, a utilização do chumbo como aditivo na gasolina resultou em um incremento nas emissões atmosféricas deste metal nos anos 40. Até 1970, quase toda a gasolina utilizada no mundo continha chumbo e, em muitos casos, com concentração superior a  $0,4 \text{ g L}^{-1}$  (Paoliello e Capitani, 2003).

Todavia, desde o início da década de 70, tem havido um esforço contínuo para a diminuição da concentração deste metal na gasolina, gerado pelas preocupações relacionadas com os efeitos causados à saúde humana e pela necessidade da gasolina estar livre de chumbo para permitir o uso de conversores catalíticos, reduzindo-se assim a emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio (Nriagu, 1996).

Tem-se observado, portanto, um decréscimo no conteúdo de chumbo em amostras de neve proveniente do Ártico, o que pode ser atribuído à eliminação do chumbo na gasolina na maior parte dos países (Buat-Ménard, 1995; Nriagu, 1996).

#### **1.4 EMISSÃO ATMOSFÉRICA**

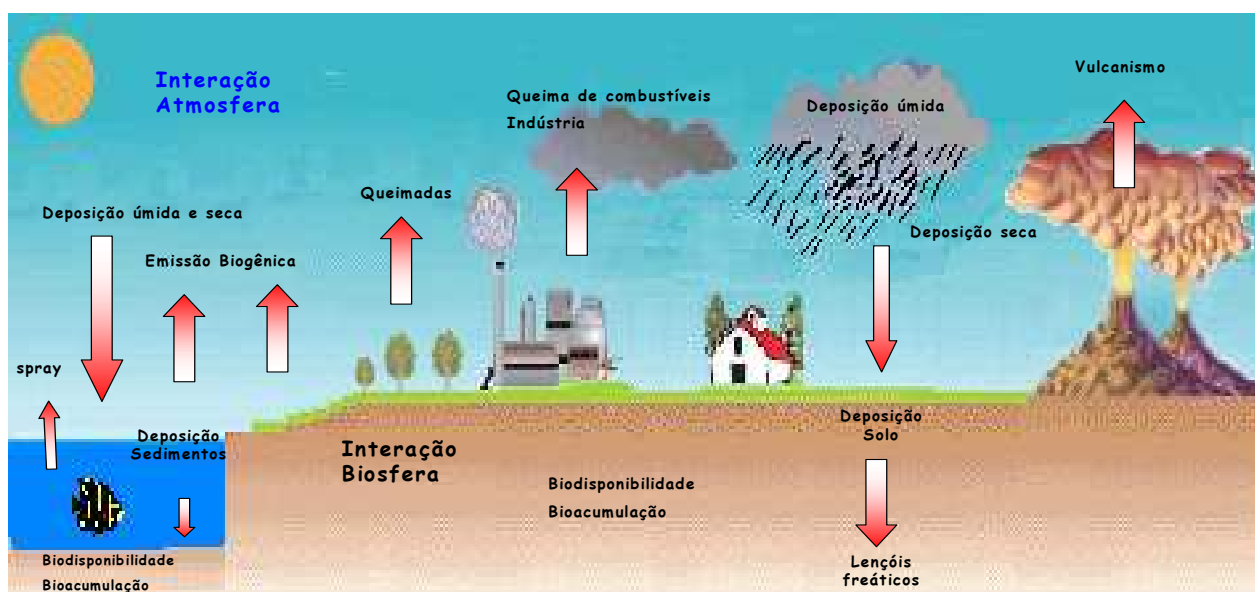
A identificação das fontes poluidoras da atmosfera e a determinação das taxas de emissão dos metais pesados são essenciais para qualquer programa orientado para o controle e a redução dos níveis desses compostos no ambiente.

Inventários de emissão atmosférica de metais-traço por fontes antropogênicas e naturais são básicos para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos globais destas espécies e para avaliar os impactos ambientais ocasionados por esses elementos (Nriagu, 1988). Estes inventários devem tornar-se de grande interesse ambiental devido à relação existente entre as emissões destas espécies e:

- a) concentração destes metais no ar;
- b) toxicidade da água de chuva;
- c) deposição de metais tóxicos em ecossistemas frágeis e remotos;
- d) efeitos variados à fauna e flora.



A Figura 1.1 mostra o ciclo biogeoquímico de um metal pesado ( $M^{2+}$ ), destacando-se as fontes emissoras naturais e antrópicas, os processos de remoção da atmosfera e deposição nas superfícies de solos e aquáticas e interação com os organismos vivos. O sentido das setas vermelhas indicam os processos de emissão (para cima) e de remoção (para baixo).



**Figura 1.1** Ciclo biogeoquímico para  $M^{2+}$ , destacando-se as fontes emissoras naturais e antrópicas, os processos de remoção da atmosfera e deposição nas superfícies de solos e aquáticas

#### 1.4.1 FONTES NATURAIS *versus* ANTROPOGÊNICAS

Segundo as estimativas realizadas por Nriagu (1988,1989), os processos biogênicos, que originam compostos particulados e voláteis de origem continental e marinha, são responsáveis por cerca de 30-50% da quantidade total de cádmio,

chumbo e cobre emitidos por fontes naturais, com quantidades estimadas em:  $0,24 \times 10^9 \text{ g ano}^{-1}$  (Cd);  $1,74 \times 10^9 \text{ g ano}^{-1}$  (Pb) e  $3,31 \times 10^9 \text{ g ano}^{-1}$  (Cu).

A atividade vulcânica é considerada uma fonte natural de metais bastante significativa (cerca de  $0,82$ ,  $3,3$  e  $9,4 \times 10^9 \text{ g ano}^{-1}$  para cádmio, chumbo e cobre, respectivamente). Como nos processos antropogênicos de altas temperaturas, os elementos voláteis são os mais influenciados por esta fonte, como, por exemplo, o cádmio (Buat-Ménard, 1995).

As poeiras oriundas do solo contribuem com cerca de 20% da quantidade total de Cd, Cu e Pb. Como o cobre e seus compostos estão presentes na crosta terrestre, sua erosão e lixiviação liberam quantidades significativas deste metal sob forma de poeiras. As quantidades emitidas para cádmio, chumbo e cobre por esta fonte, estimadas por Nriagu (1988) são de:  $0,20$ ,  $3,9$  e  $8,0 \times 10^9 \text{ g ano}^{-1}$ , respectivamente. Cádmio e chumbo encontram-se em baixas concentrações no solo e rochas; geralmente, sob a forma de carbonatos, sulfatos, cromatos, fosfatos, sulfetos, óxidos e molibdatos. O sulfeto de chumbo (galena), é um dos minérios mais abundantes deste elemento. O chumbo também pode ocorrer sob forma radioisotópica ( $^{207}\text{Pb}$ ), derivada do decaimento do gás radônio, lançado por rochas ígneas e metamórficas (Nriagu, 1988; Nriagu, 1989; Mavropoulos, 1999; Paoliello e Capitani, 2003).

Outras fontes naturais de metais pesados para a atmosfera, não tão significativas, são as queimadas e o *spray* marinho (Nriagu, 1988; Nriagu, 1989).

A emissão atmosférica de metais-traço por fontes antrópicas está amplamente relacionada com processos que utilizam altas temperaturas.

Nriagu (1988, 1989) e Pacyna (1986; 1988) estimaram para cádmio, chumbo e cobre, respectivamente, as seguintes contribuições:

- queima de carvão (0,53; 8,2 e  $5,2 \times 10^9$  g ano<sup>-1</sup>);
- combustão de óleo (0,14; 2,4 e  $1,9 \times 10^9$  g ano<sup>-1</sup>);
- queima de madeira (0,12; 2,1 e  $0,90 \times 10^9$  g ano<sup>-1</sup>);
- incineração de resíduos (0,75; 2,4 e  $1,6 \times 10^9$  g ano<sup>-1</sup>);
- fabricação de aço e ferro (0,16; 7,6 e  $1,5 \times 10^9$  g ano<sup>-1</sup>);
- produção de metais não-ferrosos primários (chumbo, cobre, níquel, zinco) (5,5; 45 e  $23 \times 10^9$  g ano<sup>-1</sup>);
- produção de metais não-ferrosos secundários, que constitui de atividades como o derretimento de sobras, oxidação de impurezas, refinamento do cobre (apenas para chumbo e cobre: 0,76 e  $0,11 \times 10^9$  g ano<sup>-1</sup>);
- indústrias de cimento (para cádmio e chumbo 0,27 e  $7,1 \times 10^9$  g ano<sup>-1</sup>);
- pigmentos e de fertilizantes à base de fosfato (0,17; 0,16 e  $0,41 \times 10^9$  g ano<sup>-1</sup>).

A emissão veicular (fuligem, desgaste de pneus e peças metálicas, tintas e produtos anticorrosivos) ainda considerada fonte significativa de metais pesados para a atmosfera (Davis *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2003; Ozaki *et al.*, 2004).

Alguns países eliminaram completamente a adição do chumbo tetraetila como antidetonante na gasolina: Japão (em 1980), países europeus (1985-1995), Brasil (1992), Canadá (1993), Estados Unidos (1996), e Índia (1996). Nos Estados Unidos, esta redução acarretou em diminuição de 75% nos níveis de chumbo no sangue da população norte-americana. No Reino Unido e Suíça, estudos posteriores mostraram decréscimo de 50% nos níveis de chumbo atmosférico (Paoliello e Capitani, 2003).

Mesmo que grande parte dos países tenha instituído o banimento da gasolina contendo chumbo, há alguns que ainda continuam a comercializá-la como o México, países africanos e Filipinas, embora a concentração do antidetonante tenha sido significativamente diminuída. Na Nigéria, automóveis usam a gasolina com teor do

metal  $0,74 \text{ g L}^{-1}$ . Ainda hoje, 90% da emissão de chumbo neste país é oriunda dos automóveis (Ayodele e Abubakar, 1998; Paoliello e Capitani, 2003).

No Brasil, em 1979, iniciou-se o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) e a partir de então, ocorreram novas e importantes modificações na composição dos combustíveis utilizados pelos veículos automotores. Neste mesmo ano, iniciou-se o fornecimento da mistura gasolina/álcool, com 15% de etanol. O teor de etanol chegou a 22% nos anos seguintes e foi iniciada a produção de veículos movidos a etanol. Em 1998, o teor de álcool etílico anidro na gasolina foi elevado para 24% em volume. O chumbo foi eliminado da gasolina comercializada em 1992. A especificação brasileira é idêntica a dos países que não permitem a adição deste metal no combustível e define o teor máximo em  $5 \text{ mg L}^{-1}$  (miligramas de chumbo por litro de gasolina). Em todas as especificações mundiais onde aparece o limite de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , significa dizer que as gasolinas são isentas de chumbo (CETESB, 2004; ANP, Agência Nacional de Petróleo, 2005).

Após a proibição total ou parcial da adição do chumbo tetraetila na gasolina, a concentração deste metal na forma particulada no ar diminuiu, como relatam alguns trabalhos realizados na Europa. Na cidade de Paris, por exemplo, a quantidade de chumbo avaliada nas deposições seca e úmida, entre o período 1994-2002, sofreu decréscimo de três vezes. Na Alemanha, as concentrações de chumbo verificadas em águas de chuva foram reduzidas em 95% entre 1981-1995 devido a eficientes sistemas de filtros instalados nas indústrias e a utilização da gasolina isenta de chumbo no país (Grömping *et al.*, 1997; Azimi *et al.*, 2005).

Ozaki *et al.* (2004) realizaram no Japão um estudo acerca das fontes emissoras automotivas de metais pesados, analisando materiais como tiras de pneu, asfalto, gasolina comum, óleo diesel, querosene, tintas anticorrosivas e empregadas para

sinalização de rodovias. As tintas amarelas utilizadas para demarcação viária constituem-se de sais de chumbo (amarelo de cromo e laranja de molibdênio) (ABIQUIM, 2006). Os resultados mostraram que o cádmio apresenta-se sob a forma de impureza do zinco em tiras de pneu devido ao processo da vulcanização da borracha. Outra conclusão é que, apesar do banimento da adição do chumbo na gasolina, a queima de combustíveis fósseis ainda representa uma importante fonte de metais pesados para o ar, incluindo chumbo.

Assim como Ozaki *et al.* (2004), Davis *et al.* (2001) realizaram em Maryland, EUA, um estudo semelhante de identificação de possíveis fontes de metais com água de chuva sintética. Os níveis mais elevados de chumbo ( $520 \mu\text{g m}^{-2}$ ) e cádmio ( $0,2 \mu\text{g m}^{-2}$ ) foram encontrados em madeira pintada. Estruturas de madeira pintadas contêm um nível maior de chumbo do que aquelas que não são. Décadas atrás, tintas à base de chumbo eram largamente utilizadas para pintura de ambientes externos e internos. A forma mais comum do chumbo empregada em tintas era como carbonato de chumbo. Este composto é desgastado com o tempo e pode liberar chumbo particulado. Outro material analisado, que apresentou alto teor de chumbo foi o tijolo ( $94 \mu\text{g m}^{-2}$ ). O cobre também foi encontrado em concentrações mais elevadas tanto para a madeira pintada quanto para o tijolo: 47 e  $80 \mu\text{g m}^{-2}$ , respectivamente.

As taxas de emissões naturais e humanas são comparadas segundo o Fator de Interferência, *IF*, calculado como:

$$IF = \text{taxas de emissão antropogênica global} / \text{taxas de emissão natural global}$$

Os fatores de interferência mostram a significativa perturbação antropogênica nos ciclos desses metais como mostra a Tabela 1.1 a seguir.

**Tabela 1.1** Fatores de Interferência (*IF*) para cádmio, chumbo e cobre (Adaptada de Buat-Ménard, 1995).

<b>Espécie</b>	<b><i>IF</i></b>
Cádmio	5,8
Chumbo	28
Cobre	1,25

Outro método utilizado é a comparação das razões das concentrações do metal na atmosfera e nas fontes naturais, o Fator de Enriquecimento (*EF*). Podem-se também determinar, historicamente, as concentrações de metais na deposição atmosférica a partir de fragmentos de calotas polares e sedimentos aquáticos datados de centenas de anos atrás (Brimbecombe, 1994; Buat-Ménard, 1995; Nriagu, 1996; Hong *et al.*, 1996).

Os metais-traço não estão bem misturados na atmosfera; portanto, as perturbações devido às atividades humanas em seus ciclos atmosféricos não podem ser uniformes espacialmente. Por exemplo, as emissões antropogênicas para o cádmio e o chumbo exercem uma influência profunda nos ciclos atmosféricos desses dois metais pesados. Para o cobre, as contribuições antropogênicas devem exceder às das fontes naturais. (Galloway *et al.*, 1982; Nriagu e Pacyna, 1988; Brimbecombe, 1994; Buat-Ménard, 1995; Migon *et al.*, 1997).

## 1.5 DEPOSIÇÃO SECA

A remoção dos aerossóis presentes no ar depende das suas características físicas (tamanho da partícula, pressão de vapor e solubilidade em água). O tamanho da partícula do aerossol determina o tipo de deposição dominante. Desde que o tamanho das partículas atmosféricas são normalmente estimadas pelas propriedades aerodinâmicas, estas são, freqüentemente, citadas como diâmetro aerodinâmico equivalente, ou seja, o diâmetro aerodinamicamente equivalente de uma partícula esférica de gravidade específica unitária (Harrison e Laxen, 1981; Galloway *et al.*, 1982; Hu e Balasubramanian, 2003; Ewing *et al.*, 2004).

Na ausência local de fontes antrópicas de metais pesados para o ar, como atividades de mineração ou industrial, a maior fonte destes elementos é, usualmente, a deposição atmosférica (Buat-Ménard, 1987; Brimblecombe, 1994).

A concentração e a distribuição do tamanho da partícula dos metais-traço geralmente são governadas pela natureza das emissões atmosféricas, assim como as taxas de deposição seca e úmida, os processos que ocorrem na nuvem, troca do ar entre a camada limite e a troposfera livre e transformações químicas (Harrison e Laxen, 1981; Allen *et al.*, 2001).

Nas últimas duas décadas, muitos estudos afirmaram que as deposições seca e úmida são significantes, e algumas vezes, a única fonte de metais pesados para regiões remotas e costeiras (Barrie e Schemenauer 1988; Buat-Ménard, 1995; Golomb *et al.*, 1997; Willians *et al.*, 1998; Jambers *et al.*, 2000).

A deposição seca envolve o transporte e a remoção do aerossol e gases da atmosfera para as superfícies na ausência de precipitação. Este mecanismo pode ser particularmente importante em áreas urbanas/industriais próximas, adjacentes a superfícies aquáticas, onde as concentrações das partículas e poluentes são

relativamente elevadas (Golomb *et al.*, 1997; Jambers *et al.*, 2000; Fang *et al.*, 2004).

Este processo de remoção atmosférica ocorre por dois mecanismos: a sedimentação em superfícies por ação gravitacional, significativa para partículas maiores 10 µm; e a deposição por impactação e difusão para partículas mais finas (Harrison e Laxen, 1981; Bourotte, 2002).

## 1.6 DEPOSIÇÃO ÚMIDA

A deposição úmida é uma combinação de processos de remoção dentro e abaixo da nuvem (*in cloud* e *below cloud scavenging*). Este tipo de deposição é dominante em regiões de precipitação freqüente e ocorre em locais mais distantes das fontes emissoras (Jambers *et al.*, 2000).

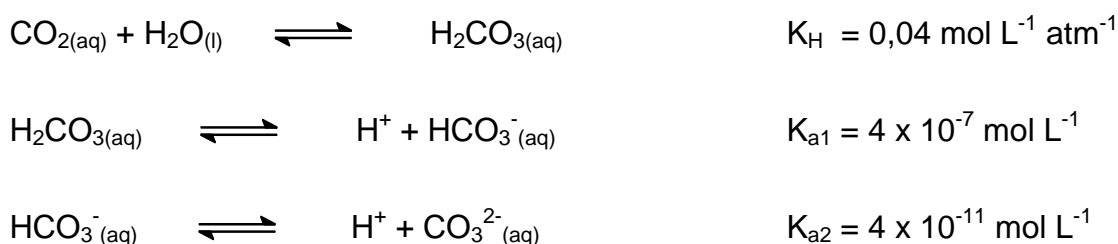
Existem cada vez mais evidências de que o transporte à longa distância e a deposição úmida de metais-traço constitui um elo geoquímico significativo entre os continentes e oceanos. A demanda da quantidade de metais pesados atmosféricos para o oceano é governada, principalmente, pela interação da partícula com a água, particularmente, as gotas de chuva. Nos trabalhos acerca da composição química de águas de chuva feitos por Jambers *et al.* (2000) e Barrie e Schemenauer (1988), a deposição úmida constitui a maior fonte de chumbo para o mar do Norte, e de chumbo e cádmio para os Grandes Lagos norte-americanos. Os resultados do trabalho realizado por Jambers *et al.* (2000) mostraram que 10 % das amostras estudadas continham metais-traço.

Outro fator que influencia de forma significativa a solubilidade do metal-traço é o pH da água de chuva. O pH natural da água de chuva possui caráter levemente



ácido devido à dissociação do  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , formado pelo equilíbrio entre o dióxido de carbono e água, que se encontra em abundância na atmosfera (Seinfeld e Pandis, 1998).

Este equilíbrio é dado conforme as equações abaixo:



O termo “chuva ácida” tem muitos significados, sendo o mais empregado a chuva cujo pH apresenta valores menores que 5,0; mas as definições podem ser tão amplas que este fenômeno tornou-se sinônimo de poluição atmosférica (Brimblecombe, 1995).

A acidificação das chuvas associa-se, preferencialmente, à presença dos ácidos inorgânicos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ , oriundos da oxidação de compostos de enxofre e nitrogênio, respectivamente, advindos de atividades antropogênicas. Os ácidos fracos, como os ácidos orgânicos, acético e fórmico, também contribuem para a acidez total da água de chuva (Brimblecombe, 1995; Fornaro e Gutz, 2003).

Entre os efeitos ocasionados ao ambiente pela chuva ácida estão as acidificações dos solos e das águas superficiais.

A relação entre o fenômeno da chuva ácida e a presença de metais pesados depositados nos solos e superfícies aquáticas é bastante estreita, pelo fato da

deposição atmosférica ser a maior fonte de metais pesados para o solo, e a segunda maior fonte destes elementos para os oceanos. Um baixo valor de pH desencadeia o fenômeno da mobilização de metais-traço nos solos e águas superficiais, como o cádmio e o chumbo; tornando suas concentrações altas o suficiente para aumentar seus efeitos fitotóxicos e afetar a qualidade da água potável também, especialmente da água dos lençóis freáticos (Buat-Ménard, 1987; Spokes e Jickells, 1994; Chester *et al.*, 2000; Bourotte, 2002).

Como mencionado, o pH da água de chuva exerce influência sobre a solubilidade dos metais pesados nela contidos. A concentração do metal-traço aumenta com o decréscimo do valor do pH (aumento da acidez). A fração solúvel na chuva, como foi afirmado anteriormente, é aquela que se apresenta biodisponível à interação com os seres vivos (Spokes e Jickells, 1994; Morselli *et al.*, 2003; Heal *et al.*, 2005).

Muitos metais-traço dependem de parâmetros, além do pH, como o tipo de fase sólida, mineral ou orgânica, presente na superfície do vegetal ou solo. Por exemplo, nos solos, o chumbo atmosférico é retido na camada superior (2-5 cm de espessura), se o pH deste é menor que 5,0 e contém 5% de matéria orgânica. Em solos que apresentam alto teor de matéria orgânica e pH situado na faixa de 4,0 - 6,0, o chumbo pode formar complexos solúveis que podem ser absorvidos pelas plantas. Comportamentos semelhantes também são esperados para superfícies aquáticas (Steinnes, 1988; Paoliello e Capitani, 2003).

## 1.7 DEPOSIÇÃO ÚMIDA *versus* SECA

A fração particulada domina a deposição seca de todos os metais. Entretanto, na deposição úmida, a fração dissolvida dos metais-traço, diretamente disponíveis à biota, torna-se dominante (Desboeufs *et al.*, 2005).

Migon *et al.* (1997) avaliaram as relativas contribuições das deposições seca e úmida para os metais-traço durante um ano de amostragem em *Cap Ferrat*, região costeira francesa. Esta região é um dos locais que são fortemente influenciados pelos aerossóis provenientes do deserto do Saara (*Saharan dust events*) (Löye-Pillot *et al.*, 1986). Os resultados mostraram que a deposição seca foi predominante sobre a úmida para o cobre (73%) e chumbo (81%). O inverso ocorreu para o cádmio, que exibiu contribuição de 50% para ambos os processos. Este comportamento deveu-se à grande solubilidade deste elemento.

Morselli *et al.* (2003) estudaram em Bolonha, Itália, as frações solúveis e insolúveis dos metais pesados na deposição seca e em águas de chuva. Nas amostras de águas de chuva, a solubilidade decresce na ordem Cd>Cu>>Pb. As solubilidades dos metais na deposição seca divergem bastante se comparando à deposição úmida devido às diferenças de origem, composição e interação com matrizes orgânicas. Porém, o perfil de solubilidade apresentado acima se mantém para a deposição seca. No entanto, afirmou-se novamente que a deposição seca foi o processo de remoção atmosférica preferencial.

A distribuição de tamanho é um dos parâmetros mais importantes no entendimento dos mecanismos de deposição seca e úmida. No caso da deposição seca, as propriedades das velocidades de deposição seca e as partículas do ambiente estão fortemente relacionadas ao tamanho da partícula. No caso da deposição úmida, partículas com diâmetro menor que 1  $\mu\text{m}$  são removidas

principalmente, através da nucleação, enquanto aquelas mais grossas (maior que 1  $\mu\text{m}$ ) são removidas pelas gotas de chuva abaixo da nuvem (Fang. *et al.*, 2004).

Dentre as três espécies que aqui foram estudadas, o cádmio e seus compostos apresentam baixa pressão de vapor, podendo ser emitidos tanto na forma de vapores, quanto na forma de material particulado. A emissão automotiva do chumbo resulta em 90% em peso deste particulado e menos de 10% em peso de chumbo na forma de vapores orgânicos. O cobre é lançado na atmosfera, preferencialmente, na forma de material particulado (Chasin e Cardoso, 2003; Paoliello e Capitani, 2003; Pedrozo, 2003).

Predominantemente, os metais pesados apresentam-se na atmosfera no material particulado fino suspenso (fração de tamanho 0,5-1  $\mu\text{m}$ ), oriundos de processos antropogênicos que utilizam altas temperaturas. Se estão associados a fontes naturais, podem ser encontrados na fração grossa (diâmetro aerodinâmico > 2,5  $\mu\text{m}$ ) (Ewing *et al.*, 2004).

Estudo realizado por Chang *et al.* (2000) mostrou que durante o processo de incineração de resíduos, as partículas podem formar-se por dois caminhos: nucleação homogênea do vapor do metal (nas formas de cloreto ou de óxido), seguido pelo crescimento destes núcleos por aglomeração e condensação heterogênea, originando partículas com tamanho menores que 1  $\mu\text{m}$ ; transformação em cinzas do material residual (partículas minerais e sais inorgânicos) na combustão incompleta do resíduo. Este último mecanismo originará partículas com diâmetro > 1  $\mu\text{m}$ . Estes dois processos ocorrem ao mesmo tempo e as velocidades de reação são relacionadas com os pontos de ebulição de cada metal, temperatura e conteúdos de cloro e enxofre da massa residual. Geralmente, a maior parte das partículas de metais desta fonte foi formada no primeiro processo. A distribuição para o Pb foi

bimodal, no entanto, 62% do Cd estavam acumulados nas partículas finas.

Santamaría *et al.* (1990) realizaram em Madri, Espanha, estudo de distribuição de tamanho de partículas apenas para os metais pesados. Os resultados mostraram que 66% do cádmio, 70% do chumbo e 38% do cobre encontram-se em partículas menores que 0,95  $\mu\text{m}$ .

Ainda na Espanha, na cidade de Sevilha, Espinosa *et al.* (2001) mostraram que Pb (69,4%) e Cd (63,8%) estavam, principalmente, acumulados nas partículas cujo diâmetro é inferior a 1  $\mu\text{m}$ . O cobre foi o único metal que se apresentou bem distribuído em todas as frações de tamanho, mas a maior porcentagem também ocorreu para diâmetro < 1  $\mu\text{m}$  (36,3%). Este mesmo perfil foi verificado por Allen *et al.* (2001), na Inglaterra, as porcentagens de cádmio, chumbo e cobre para as partículas menores que 1  $\mu\text{m}$  foram, respectivamente, de 80%, 90% e 35%.

Segundo Seinfeld e Pandis (1998) a distribuição de tamanho de partículas atmosféricas contendo para cádmio, chumbo e cobre é feita como mostra a Tabela 1.2.

**Tabela 1.2** Distribuição de tamanhos de partículas atmosféricas contendo Cd, Pb e Cu. A letra “F” corresponde à moda fina e “G”, à moda grossa (adaptada de Seinfeld e Pandis, 1998).

Elemento	Moda
Cd	F
Pb	F
Cu	F e G

Os tempos de residência dos metais-traço são relativamente curtos, da ordem de poucos dias a algumas semanas. Desta maneira, estes não se encontram bem misturados na atmosfera e, como resultado, suas concentrações no ar e na chuva exibem forte variabilidade temporal e espacial. A heterogeneidade espacial na troposfera global pode ser esperada para os metais emitidos pelas duas maiores fontes continentais: regiões áridas e semi-áridas, e áreas altamente industrializadas (Löye-Pillot *et al.*, 1986; Hutton *et al.*, 1987; Nriagu e Pacyna, 1988; Buat-Ménard, 1995; Moreno-Grau *et al.*, 2000).

## 1.8 INTERAÇÕES COM A BIOSFERA

As interações dos metais pesados com o ambiente iniciam-se quando estes são depositados por processos secos ou úmidos no solo e em superfícies vegetais e aquáticas.

Estas interações dependem de fatores como:

- quantidade de metal depositada;
- processo de deposição;
- extensão na qual os metais são mobilizados pela dissolução em fase aquosa disponível e sua distribuição através dos ecossistemas.

Fenômenos como a acidificação e o crescente potencial de oxidação da atmosfera podem influenciar como os metais pesados são distribuídos e acumulados através dos compartimentos de um ecossistema (Ottar *et al.*, 1988; Spokes e Jickells, 1994; Chester *et al.*, 2000).

### 1.8.1 ECOTOXICIDADE

Para melhor avaliar seu impacto potencial na saúde humana, assim como sua toxicidade e dispersão no ambiente, é importante avaliar a especiação do metal e seu comportamento físico-químico (Ewing *et al.*, 2004).

A toxicidade dos metais pesados deve-se à sua interação com moléculas contendo enxofre, como enzimas e proteínas. Compostos lipossolúveis e íons livres são as formas mais biodisponíveis, pois podem penetrar facilmente na membrana celular dos organismos.

Entende-se por *biodisponibilidade* o grau, ou a intensidade, com que uma substância pode ser absorvida por um organismo. A *bioacumulação* é a rede (cadeia alimentar) de absorção de uma substância por microorganismos, plantas ou animais a partir de seu entorno (água, sedimentos, ou dieta). A *bioacumulação* é afetada pela biodisponibilidade, ou seja, quanto maior for a biodisponibilidade, maior a bioacumulação, ou o potencial tóxico da substância (Paoliello e Capitani, 2003).

Um dos fatores que mais influenciam a toxicidade do metal é a sua concentração iônica livre. Apenas aqueles metais que são solúveis é que são considerados ecotóxicos (Fergusson, 1991; Rajeshwar e Ibanez, 1997; Ewing *et al.*, 2004).

O chumbo apresenta menor toxicidade na forma de complexos orgânicos, principalmente quando incorporado ao ácido húmico e fúlvico do solo, formando quelatos. O chumbo tetraalquil iônico, produto da decomposição do chumbo tetraalquilado, é extremamente tóxico. Já os quelatos de cobre não são tóxicos para algumas algas, mas o íon livre,  $\text{Cu}^{2+}$ , apresenta alta ecotoxicidade a estes organismos (Sunda e Guillard, 1976; Paoliello e Capitani, 2003; Viel, 2003).

A contaminação de plantas por metais atmosféricos pode ocorrer através da absorção através do solo pela raiz. O solo, além de fonte emissora, também é considerado um grande sorvedouro de metais. A solubilização destes pelos exsudatos de raízes é o principal mecanismo de absorção de metais pela planta. Os ácidos acético, fumárico e succínico presentes nos exsudatos são os mais eficientes na solubilização destas espécies presentes no solo. A preferência das plantas em absorver cátions livres em solução dá-se pelo fato de que as células das raízes possuem potencial negativo ao longo da membrana celular, favorecendo a absorção de espécies catiônicas. Concentrações excessivas de metais em plantas podem causar retardamento no crescimento e redução da produtividade. Isto deve ser relacionado ao fato do cádmio e o cobre interagirem com o ferro, essencial ao vegetal, e dificultar a entrada do ferro nos processos metabólicos das plantas. Os líquens são espécies altamente sensíveis aos metais pesados, sofrendo decréscimo significativo nos seus níveis de clorofila. Estas espécies, contudo, são comumente utilizadas como biomonitores de poluição atmosférica por metais-traço (Cuny *et al.*, 2001; Bourotte, 2002; Pedrozo, 2003).

Na água, os metais-traço são absorvidos pelos invertebrados aquáticos (crustáceos e moluscos) em seus tecidos moles e, após a absorção, o excesso do metal é excretado ou acumulado. O fitoplâncton bioacumula cádmio e estes organismos marinhos alimentam-se do fitoplâncton. Peixes ósseos acumulam metais pesados de origem atmosférica depositados na água em suas brânquias, rins, fígado e espinhas. Quando bioacumulam metais como cádmio, cobre e zinco em excesso estes ligam-se às proteínas de alto peso molecular ocasionando a toxicidade, caracterizada pelo desenvolvimento de anormalidades estruturais com aparecimento de anemia, anorexia e distúrbios respiratórios (Chasin e Cardoso, 2003).



Nos alimentos e na ração animal, o chumbo é proveniente, principalmente, da deposição aérea de partículas ricas em chumbo no solo e em superfícies das plantas (Paoliello e Capitani, 2003).

### **1.8.2 EFEITOS ADVERSOS À SAÚDE HUMANA**

Um material tóxico é uma substância que possui um efeito adverso à saúde. O nível de toxicidade de uma substância relaciona-se à quantidade que ocasiona este efeito adverso e, em alguma extensão, o tipo de efeito (Fergusson, 1991; Moriarty, 1993).

A toxicidade de um elemento é medida pela relação dose-resposta, onde a resposta é o sinal do efeito adverso. As doses podem ser agudas ou crônicas. Uma dose aguda é uma grande quantidade de material tóxico que resulta em uma cadeia de efeitos que podem resultar em morte. A dose crônica é, usualmente, uma quantidade menor, mas continuada através de um período de tempo. Os efeitos podem variar dependendo do tipo de dose (aguda ou crônica) (Fergusson, 1991; Moriarty, 1993).

Cerca de 1/3 da quantidade diária de metais tóxicos que estabelece contato com a população urbana advém de fontes atmosféricas. O hábito de fumar é uma importante fonte de exposição, principalmente, ao cádmio e ao chumbo, derivados do solo, fertilizantes e águas de chuva poluída (Chasin e Cardoso, 2003).

Segundo Fishbein (1991), um fumante chega a inalar 0,9 µg de cádmio enquanto está fumando. As concentrações de chumbo podem variar de 2,5-12,2 µg por cigarro, das quais, aproximadamente, 2-6% podem ser inaladas pelo fumante.

A transferência dos elementos-traço no material particulado atmosférico para o fluxo sanguíneo ocorre em três estágios: inalação, deposição de partículas no trato respiratório (brônquios, bronquíolos e alvéolos pulmonares) e absorção (Santamaría *et al.*, 1990; Fergusson, 1991; Paoliello e Capitani, 2003).

Tanto o tamanho quanto a composição química das partículas inaláveis são importantes na determinação dos impactos à saúde humana, desde que as eficiências da inalação e da deposição respiratória são dependentes do tamanho da partícula. Experimentos fisiológicos têm estabelecido esta relação entre propriedades de penetração/deposição dentro do trato respiratório humano e tamanho da partícula. No homem, a deposição respiratória do chumbo, por exemplo, está na faixa de 30-50%, e varia com o tamanho da partícula e taxa de ventilação. Aproximadamente, 60-80% do chumbo tetraalquila depositado é absorvido pelos pulmões (Fergusson, 1991; Voutsas e Samara, 2002; Paoliello e Capitani, 2003).

Tipicamente, partículas da fração grossa são retidas no trato respiratório superior e removidas pelos movimentos ciliares para a boca ou, via glote, para o trato intestinal. Em crianças pequenas, a extensão da absorção de chumbo provenientes de poeira pelo trato gastrintestinal é de extrema importância devido à tendência natural de levarem as mãos à boca durante suas atividades (Fergusson, 1991; Paoliello e Capitani, 2003).

Partículas que têm diâmetro menor que 1  $\mu\text{m}$  são as mais prejudiciais, pois penetram mais profundamente na região alveolar, onde ocorrem as trocas gasosas (Santamaría *et al.*, 1990; Allen *et al.*, 1991; Voutsas e Samara, 2002).

A posição no trato respiratório onde as partículas de vários diâmetros podem efetivamente alcançar está representada na Tabela 1.3.

**Tabela 1.3** Profundidade de penetração de partículas atmosféricas (% de retenção) no trato respiratório humano (Adaptada de Fergusson, 1991).

Posição no sistema respiratório		Tamanho da partícula ( $\mu\text{m}$ )		
		20	2	0,2
Nasofaringe	Boca/nariz	15		
	Faringe	8		
Pulmonar	Traquéia	10		
	Brônquios	54	5	1
	Bronquíolos	6	6	6
Alvéolo	Dutos alveolares	0	25	11
	Sacos alveolares	0	0	0
		93	41	22
		7	59	78

Contudo, além do tamanho da partícula, os efeitos prejudiciais do material particulado atmosférico dependem de fatores como: solubilidade nos fluidos biológicos e concentração de compostos químicos tóxicos, além da exposição humana e condições gerais de saúde da população (Voutsas e Samara, 2002).

No pulmão, a absorção varia conforme a solubilidade do metal e da toxicidade inerente aos macrófagos e cílios pulmonares. Uma vez absorvidos, os metais pesados são distribuídos de forma não-homogênea no organismo em três compartimentos: sangue, ossos e tecidos moles. O chumbo pode ligar-se às enzimas, alterando suas configurações e diminuindo sua atividade. Este metal pode também ligar-se à heme dos eritrócitos e inibir várias etapas na biossíntese da heme, competindo com a incorporação do ferro e acarretando anemia em crianças, podendo também aumentar a deficiência de metais essenciais como o cobre e zinco. O principal efeito do cádmio é a competição entre este e os outros metais, gerando a

deficiência de outro elemento (Chovin e Roussel, 1973; Fergusson, 1991; Mavropoulos, 1999; Paoliello e Capitani, 2003).

Os efeitos à saúde humana associados à exposição em pequenas doses dos metais pesados, geralmente, são: irritabilidade, cefaléia, tremor muscular, perda da capacidade de concentração, náusea, enfisema, anemia, doenças relacionadas à deficiência de elementos essenciais, como o cobre, o zinco e cálcio, além da vitamina D (Fergusson, 1991; Mavropoulos, 1999; Paoliello e Capitani, 2003).

A entrada de cádmio no organismo humano é muito menor do que a do chumbo. Utilizando uma taxa de ventilação de  $22 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  e uma concentração de cádmio no aerossol de  $0,001\text{-}0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ , a entrada de cádmio seria por volta de  $0,022\text{-}0,22 \mu\text{g d}^{-1}$ , com uma absorção de  $0,009\text{-}0,09 \mu\text{g d}^{-1}$ . Estima-se que fumar um ou mais maços de cigarros por dia pode efetivamente duplicar a dose diária absorvida de cádmio (Fergusson, 1991).

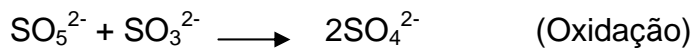
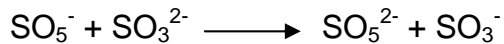
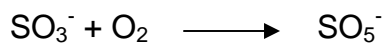
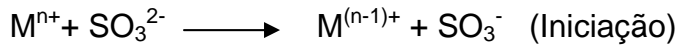
## 1.9 INTERAÇÕES COM A ATMOSFERA

A influência dos metais-traço em propriedades atmosféricas importantes é função de sua concentração, especiação química e do estado físico de agregação.

O balanço global de radiação não é afetado de forma tão significativa pelos metais, devendo sofrer uma perturbação na absorção e reflexão de ondas curtas, ou emissão de ondas longas (Ottar *et al.*, 1988).

As frações solúveis dos metais na superfície do aerossol, ou em gotículas de nuvem, são consideradas as formas mais ativas dos processos catalíticos da atmosfera. A oxidação heterogênea (fase aquosa) do  $\text{SO}_2$  a sulfato é catalisada na

presença de alguns metais como o  $\text{Cu}^{2+}$ , o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Mn}^{2+}$ , como mostra o conjunto de reações a seguir (Martins e Andrade, 2002).



$\text{M}^{n+}$  = cobre, ferro ou manganês.

Outros processos catalíticos envolvendo o cobre devem influenciar a formação heterogênea de espécies como  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{HNO}_3$ , e também devem ser cataliticamente ativos no balanço radical/oxidante nas reações entre  $\text{HO}_2\cdot$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Desboeufs *et al.*, 2005).

O incremento da acidez e o potencial de oxidação da atmosfera influenciam os metais-traço de duas maneiras: quanto mais solúveis, tornam-se mais reativos e sujeitos à deposição úmida em grande extensão; e esses são levados a altos estados de oxidação, tornando-se mais móveis e mais tóxicos ao ambiente (Ottar *et al.*, 1988; Preining, 1995; Brimblecombe, 1995).

## 1.10. PADRÕES DE QUALIDADE DO AR PARA METAIS PESADOS

Um padrão de qualidade de ar define legalmente o limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde e do bem-estar das pessoas. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos

científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (CETESB, 2004).

Nos Estados Unidos, o *Clear Air Act* estabeleceu dois tipos de padrão de qualidade nacional do ar:

1. padrão primário, que visa estabelecer limites para proteção de saúde pública, incluindo as populações sensíveis (asmáticos, idosos e crianças);
2. padrão secundário, que propõe limites para proteção contra diminuição da visibilidade, danos aos animais, culturas vegetação e construções.

De acordo com o *National Ambient Air Quality Standard (NAAQS-EPA)* o padrão (primário e secundário) para concentrações de chumbo no ar foi estabelecido em  $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$  (média trimestral). Valores-guias europeus estabelecem um limite anual de  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ . No México, a Norma Oficial Mexicana *NOM-026 SSA1-1993* estabeleceu  $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$  (média trimestral) (Quiterio *et al.*, 2001; Vanz *et al.*, 2003; Paoliello e Capitani, 2003).

Os padrões estabelecidos para o cádmio foram de  $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$  pela *Clean Air Ordinance*, da Suíça, e de  $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$  pela *Federal Immission Control Law*, na Alemanha (Stoepler, 1991).

No Brasil, não existem parâmetros que limitem a concentração de metais pesados no ar, assim como não existem normas para seu controle na atmosfera. Para o chumbo, a CETESB adota o mesmo valor de padrão (primário e secundário) de  $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$  adotado pela *EPA*.

### 1.11. FATORES QUE INFLUENCIAM NÍVEIS DE METAIS PESADOS NA ATMOSFERA

Um dos problemas centrais encontrados na comparação das concentrações de metais pesados na atmosfera, determinadas em diferentes estudos, é a variação de fatores que influenciam estes níveis.

Alguns destes fatores que precisam ser levados em conta na medida do nível destas espécies são: altura do amostrador em relação ao solo, distância da fonte emissora, distância das construções, tipo de amostrador, velocidade do vento, direção do vento, temperatura do ar, estabilidade atmosférica, estação do ano, topografia. Mesmo antes do banimento da adição do chumbo na gasolina, já eram consideradas as densidades do tráfego, quantidade de chumbo no combustível, idade e condições do veículo (Fergusson, 1991).

Modelos para estimar níveis atmosféricos consideram todos os fatores citados anteriormente. Um modelo para estimar a concentração de chumbo no ar é:

$$\text{Concentração}_{\text{Pb}} = \frac{\text{Taxa de emissão}}{\text{Velocidade média do vento} \times \text{altura da mistura}}$$

Variações sazonais podem ocorrer devido a variações na intensidade da fonte, variações climáticas, eficiência de remoção pela precipitação e inversões de temperatura.

A velocidade do vento é um fator significativo, enquanto a temperatura é relativamente menos importante. Todavia, baixas concentrações devidas ao vento,

não significam que o elemento não está sendo emitido pela fonte, e sim, sendo mais rapidamente disperso e diluído (Fergusson, 1991).

### 1.12 DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS

Os principais métodos analíticos empregados na determinação dos metais pesados em matrizes ambientais são espectrofotometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES), espectrometria de massa por plasma induzido (ICP-MS), técnicas voltamétricas como a voltametria de redissolução anódica (ASV), fluorescência de raios-X (XRF), análise de emissão de raios-X por partícula induzida (PIXE) e análise por ativação de nêutrons (NAA) (Maenhaut, 1988; Fergusson, 1991).

No caso das técnicas voltamétricas, uma de suas características mais importantes relaciona-se com o fato desta técnica possibilitar o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial ou carga. Como as medidas destas propriedades são facilmente acessíveis experimentalmente, as técnicas eletroanalíticas são adequadamente utilizadas na quantificação das espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo (Souza *et al*, 2003).



### 1.12.1 VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA (*Anodic Stripping Voltammetry*)

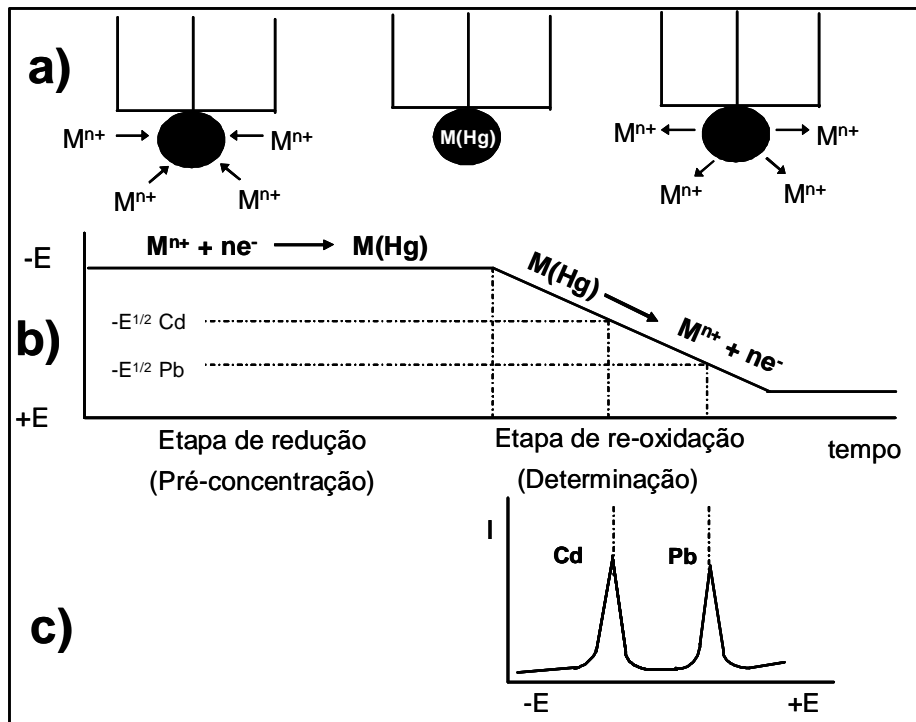
A voltametria é uma técnica eletroanalítica clássica, na qual a corrente em um eletrodo (polarizado) de trabalho é medida como função de um potencial aplicado a este eletrodo. O termo “eletrodo de trabalho” reserva-se ao eletrodo no qual a reação de interesse (oxidação-redução) ocorre (Wang, 1985; Pedrotti, 1993).

Associada, geralmente, com o uso do eletrodo de gota de mercúrio como eletrodo de trabalho, a voltametria de redissolução anódica, também conhecida por *Anodic Stripping Analysis*, é uma técnica constituída de dois estágios: a pré-concentração ou deposição (“coleta” da espécie de interesse para a superfície do eletrodo) e a determinação do sinal analítico (redissolução) (Figura 1.2 a). A etapa de pré-concentração faz a análise por *stripping* altamente sensível. No segundo estágio, os metais depositados sobre a gota de mercúrio são medidos por varredura no sentido positivo de potencial e a corrente anódica resultante é utilizada para a quantificação do analito (Figura 1.2 b). O gráfico resultante chama-se voltamograma e é semelhante a um cromatograma (Figura 1.2 c) (Wang, 1985; Pedrotti, 1993; Rajeshwar e Ibanez; 1996).

O sinal quantitativo será baseado na proporcionalidade entre a corrente de difusão limite ( $I_d$ ), gerada a partir da aplicação de um potencial e a concentração analítica,  $C_o$ , do material eletroativo, segundo a equação abaixo:

$$I_d = K_m \times C_o$$

Onde  $K_m$  é uma constante relacionada ao transporte de massa.



**Figura 1.2** Etapas da voltametria de redissolução anódica: a) deposição das espécies da solução ( $M^{n+}$ ) sobre o eletrodo de gota de mercúrio formando  $M(Hg)$ , seguida da re-oxidação; b) Perfil de variação do potencial ( $E$ ) em função do tempo durante redissolução anódica com  $E$  constante no primeiro estágio e varredura de  $E$  na segunda etapa; c) voltamograma para cádmio e chumbo.

Esta técnica possui grande número de vantagens como a possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra, sem necessidade de etapas de pré-purificações ou separações prévias, além de tornar possível a análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas; curto tempo de realização das análises, baixa sensibilidade que as técnicas eletroanalíticas apresentam em relação à presença de interferentes, seletividade, alta reprodutibilidade, habilidade em se determinar até seis espécies simultaneamente e compatibilidade com outras técnicas. Soma-se a estas vantagens o baixo limite de

detecção (da ordem de  $10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>) e o atrativo do baixo custo da instrumentação e materiais utilizados em comparação às técnicas cromatográficas e espectroscópicas (Brainina *et al.*, 2000; Souza *et al.*, 2003).

O crescente interesse de pesquisadores em utilizar a técnica de voltametria de redissolução anódica é explicado pela habilidade em determinar de quatro a seis espécies simultaneamente em níveis de concentração abaixo de partes por bilhão (sub-ppb) empregando instrumentação compacta, com baixo consumo de energia elétrica que não requer nenhum tipo de instalação especial, como ventilação ou refrigeração (Wang, 1985).

Entretanto, uma desvantagem associada ao *stripping* voltamétrico é o fato de que esta pode ser utilizada apenas às espécies solúveis no mercúrio e podem ser reduzidas ao estado metálico em potenciais dentro dos limites de estabilidade da água e do mercúrio, entre 0 e -1,5 V (Wang, 1985).

### 1.13 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo quantificar a presença de três metais pesados, cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cobre (Cu), a partir da avaliação de seus processos de remoção. Para tanto, serão empregadas técnicas eletroanalíticas (voltamétricas) para determinação das concentrações desses metais na forma dissolvida (íons livres - Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, e Cu<sup>2+</sup>) em águas de chuva e material particulado coletados em um sítio de amostragem localizado na região central desta cidade, com alta concentração de fontes emissoras destes poluentes e circulação de pessoas, visando uma avaliação das diferentes contribuições entre a deposição úmida e seca desses metais na atmosfera de São Paulo.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

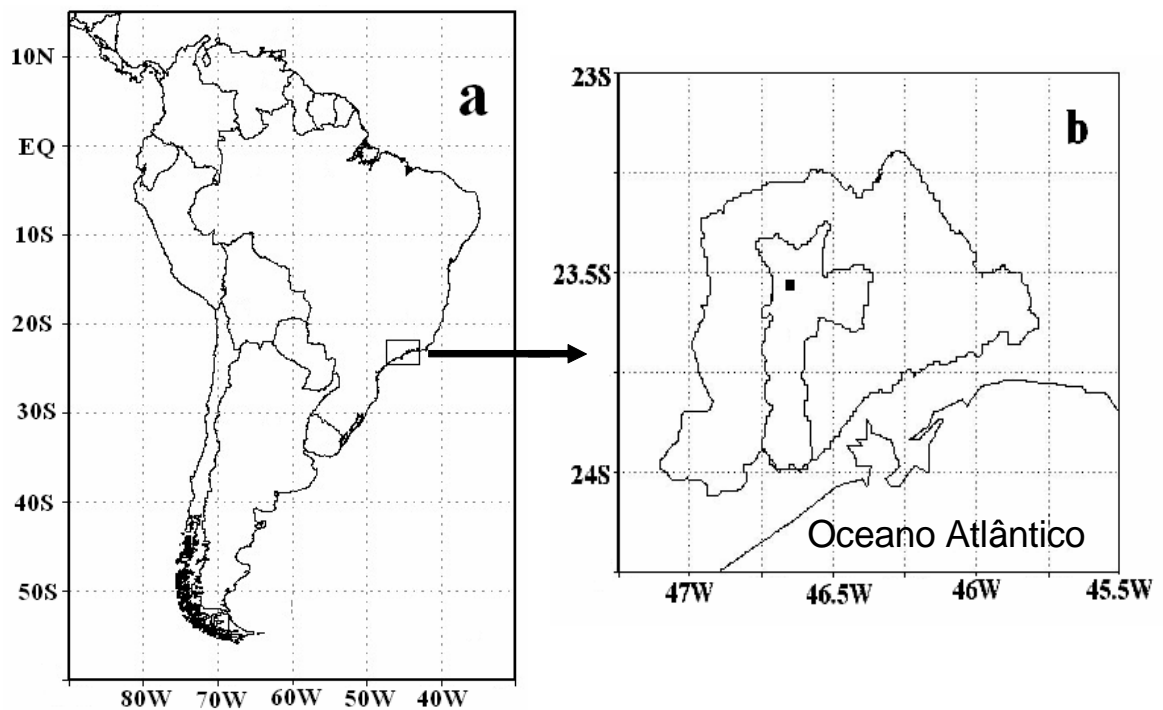
### 2.1 DESCRIÇÃO DO SÍTIO DE AMOSTRAGEM

A cidade de São Paulo juntamente com 38 municípios vizinhos forma um dos maiores aglomerados urbanos do mundo, a chamada Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). A RMSP localiza-se a 23°S e 46°W na porção sudeste do Brasil (Figura 2.1 a-b). Possui uma área de 8.051 km<sup>2</sup> e população superior a 17 milhões de habitantes, distribuída de forma desordenada em uma área urbanizada de 1.747km<sup>2</sup>, consistindo na região mais industrializada e populosa da América Latina (CETESB, 2004).

As coletas da água de chuva e do material particulado foram realizadas no *campus* da Universidade Presbiteriana Mackenzie, localizado na região central da cidade de São Paulo (23°32'S, 46°39'W) (Figura 2.1 b). O sítio de amostragem, situado próximo à Rua da Consolação, é um dos pontos mais tráfegados da cidade, com altíssima circulação de carros, caminhões, ônibus e pedestres (Figura 2.1 c).

O clima do Estado de São Paulo, em termos de precipitação, pode ser dividido em duas estações predominantes: uma estação chuvosa que se estende de outubro a abril; e uma estação seca, que vai de maio até setembro.

Durante o período chuvoso, grandes áreas de instabilidade alimentadas pela umidade proveniente do litoral se formam na região sul e sudeste e se associam à passagem de frentes frias organizando, desta maneira, intensa atividade convectiva e aumentando a precipitação na faixa leste do estado, onde se encontra a RMSP. As condições de dispersão dos poluentes emitidos na atmosfera são bastante favoráveis neste período.



**Figura 2.1** Localização da região de estudo: a) América do Sul, b) destaque para a área da Grande São Paulo e a cidade de São Paulo (■ região central) e c) imagem de satélite do ponto de amostragem (<http://earth.google.com>).

No entanto, no período seco, a região encontra-se sob o domínio dos anticiclones (sistemas de altas pressões). Os anticiclones que atuam neste período podem ser polares (continentais ou marítimos) e o anticiclone subtropical marítimo. Os sistemas frontais, provenientes do extremo sul do continente atuam de maneira rápida na região, causando pouca precipitação.

Estudos mostram que, durante o período seco, quando a RMSP está sob atuação do anticiclone subtropical marítimo e uma frente encontra-se ao sul do estado, a condição meteorológica na região provoca diminuição da velocidade do vento, céu claro, grande estabilidade atmosférica e formação de inversão térmica muito próxima à superfície (abaixo de 200 m), condições estas que são desfavoráveis à dispersão dos poluentes. Esta situação de estagnação atmosférica é interrompida com a chegada de uma nova massa de ar associada a um sistema frontal, aumentando a ventilação, instabilidade e, em alguns casos, provocando chuvas (CETESB, 2004).

## 2.2 ÁGUAS DE CHUVA

Avaliaram-se 44 amostras de águas de chuva coletadas entre janeiro e dezembro de 2003 pela equipe do laboratório de Análise Instrumental (Departamento de Química, Universidade Presbiteriana Mackenzie), coordenada pelo Prof. Dr. Jairo Pedrotti.

A amostragem da água de chuva foi realizada com coletor automático (G. K. *Walter*) para deposição úmida apenas (*wet-only*), instalado a 15 m do solo no terraço de um prédio da UPM (Figura 2.2).



**Figura 2.2** Coletor automático de águas de chuva.

Após a coleta, as amostras foram divididas em diferentes alíquotas e foram efetuados os seguintes procedimentos:

- 1- medições de pH e condutividade iônica;
- 2- filtragem (filtros *Millipore M22*) e congelamento até o momento das análises cromatográficas para determinação de íons;
- 3- condicionamento em meio de solução de  $\text{HNO}_3$  0,1 %. armazenamento em frascos de polietileno e refrigeração até o momento da análise de metais pesados.

### 2.3 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado foi coletado no terraço do prédio onde está instalado o coletor de chuva, durante campanha coordenada pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Andrade (Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos, LAPAt-DCA/IAG/USP) no período de 07 de julho a 05 de setembro de 2003.

Os equipamentos utilizados para a coleta do material particulado foram o impactador em cascata MOUDI (*Microorifice Uniform Deposit Impactor*), que permite a determinação da distribuição do aerossol depositado em faixas de tamanho e o Mini Vol (*Airmetrics*), que foi utilizado para amostrar o aerossol em duas modas: moda grossa ( $2,5 < d_a < 10 \mu\text{m}$ ) e moda fina ( $d_a \leq 2,5 \mu\text{m}$ ).

O MOUDI operou em períodos de 12 horas (diurno: 7h às 19h) e (noturno: 19 h às 7h), entre os dias 04 e 06 de agosto e 01 a 05 de setembro, totalizando 8 dias de amostragem. O Mini-Vol esteve em operação durante todo o experimento (07/07 a 05/09) em períodos de 12 horas coincidentes com o MOUDI.

Após análise gravimétrica, realizou-se a extração aquosa do material particulado retido nos filtros. Os filtros foram transferidos para frascos de polipropileno, aos quais se adicionou 25 mL de água desionizada. Os frascos foram agitados durante uma hora (mesa agitadora MA-141). Posteriormente, as amostras foram acidificadas (meio de HNO<sub>3</sub> 0,1 %) e refrigeradas à temperatura de -4°C até o momento da análise.



### 2.3.1 MOUDI

O coletor tipo impactador em cascata (Figura 2.3) permite a determinação da concentração do aerossol depositado em faixas de tamanho para material particulado inalável e tem nove estágios com placas de impactação rotativas. A deposição ocorre uniformemente em áreas circulares de 25 mm de diâmetro. O fluxo é de, aproximadamente, 20 lpm (litros por minuto) e os diâmetros de corte variam entre 10-0,05  $\mu\text{m}$ . Um pré-impactador fica no *inlet* e há um filtro final na base do equipamento. Cada estágio consiste de uma placa de impactação para o estágio precedente e uma placa de orifícios para o mesmo. Pela rotação alternada dos estágios, a deposição é distribuída uniformemente sobre os filtros (Marple *et al.*, 1986; Albuquerque, 2005).

O princípio de operação do MOUDI ocorre da seguinte forma: um jato de ar atinge a placa de impactação e as partículas maiores que o diâmetro de corte do estágio são coletadas. O *inlet* tem como objetivo limitar as partículas que entram no impactador, ou seja, é um limite para as partículas coletadas no primeiro estágio. As partículas menores são coletadas no próximo estágio, cujos orifícios são menores. Este processo ocorre até que as menores partículas sejam retidas no *after-filter*.

A Tabela 2.1 mostra os diâmetros de corte ( $D_{50}$ ) do MOUDI utilizados para todos os estágios - esse diâmetro é definido como aquele onde são coletadas 50% das partículas com esse diâmetro.

**Tabela 2.1** Estágios, diâmetros de corte ( $D_{50}$ ,  $\mu\text{m}$ ) e número de orifícios correspondentes para o MOUDI.

Estágio	Diâmetro de Corte ( $D_{50}$ ) em	Número de orifícios
inlet	18,0	1
1A	10,0	1
2A	5,60	10
3A	3,20	10
4A	1,80	20
5A	1,00	40
6A	0,56	80
7A	0,32	900
9A	0,10	2000
10A	0,056	2000
After filter	0	-



**Figura 2.3** Impactador em cascata MOUDI.

Neste estudo, utilizaram-se filtros de policarbonato *Nucleopore* de 47 mm de diâmetro e 8  $\mu\text{m}$  de espessura.

### 2.3.2 MINI VOL

O Mini Vol (Figura 2.4) é um amostrador portátil utilizado para monitorar  $PM_{10}$ . É composto por um compressor (~5 lpm) controlado por um *timer* programável, um totalizador de tempo para registrar o número de horas que o compressor esteve funcionando e um rotâmetro que mede o fluxo de ar durante o período de amostragem (Albuquerque, 2005).

O ar chega até um separador de tamanhos de partícula e, depois, até a superfície do filtro. A separação das partículas é obtida por impactação nos filtros. O sistema de amostragem consiste de dois filtros para coleta de material particulado fino e grosso.

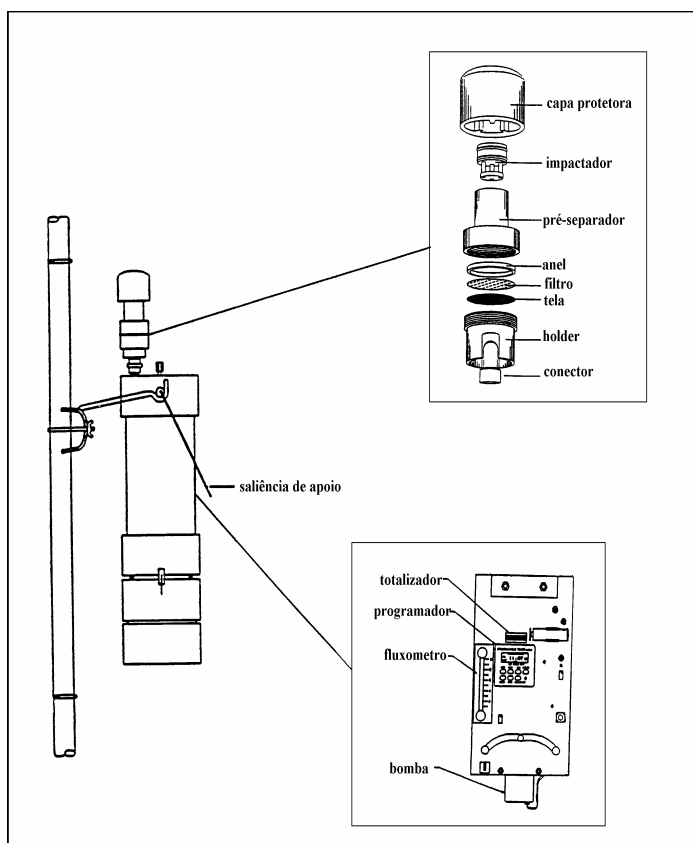


Figura 2.4 Esquema do amostrador de  $PM_{10}$  Mini Vol

## 2.4. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água desionizada (resistividade  $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) em sistema de purificação *Nanopure*<sup>®</sup>.

O ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  65%, *Merck*) utilizado na preparação das soluções de referência e para a acidificação das amostras foi purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição (*sub-boiling*) em sub-destiladores de quartzo (*Marconi Equipamentos de Laboratório, modelo 075*) em um laboratório do Instituto de Química (IQ/USP).

O eletrólito de suporte (fluxo transportador) empregado foi o tampão acetato de sódio e ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Esta solução foi preparada a partir da mistura de soluções de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ , *Merck*) e ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  100%, *Merck*).

As soluções de referência de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas em meio de  $\text{HNO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  *sub-boiling*. A preparação das soluções analíticas de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) foram feitas a partir de diluições da solução de referência em  $\text{HNO}_3$   $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ , instantes antes do seu uso.

A vidraria e frascos (polietileno de alta densidade) empregados para armazenagem das soluções foram lavados com solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e, posteriormente, foram exaustivamente enxaguados com água desionizada.

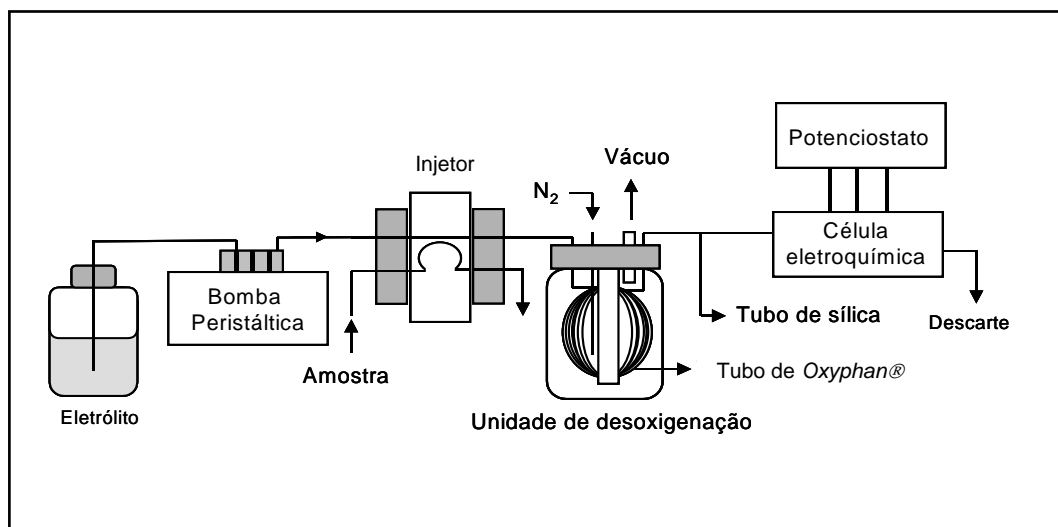
Todos os frascos usados na amostragem ou conservação das amostras de águas de chuva ou extrato aquoso de material particulado foram previamente lavados e tratados com  $\text{HNO}_3$  10%, seguido de enxágüe exaustivo com água desionizada e mantidos em água desionizada até o momento da análise.

## 2.5 SISTEMA ELETROANALÍTICO

Cádmio, chumbo e cobre foram determinados pela voltametria de redissolução anódica, empregando-se potenciostato (*μAutolab type II, Ecochemie*) combinado com o módulo eletroquímico (*VA STAND 663, Metrohm*) constituído de eletrodo de referência de Ag/AgCl, eletrodo de trabalho (gota de mercúrio) e do eletrodo auxiliar (bastão de carbono vítreo). O sistema eletroanalítico foi combinado ao sistema de análise por injeção em fluxo (*FIA*) (Figura 2.5). Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente mantida entre 22 e 24 °C

A análise por injeção em fluxo (*Flow Injection Analysis, FIA*), em seu conceito mais simples, baseia-se na injeção de um certo volume de amostra em um fluxo de solução transportadora, que pode ser uma solução inerte ou um reagente apropriado. O volume de amostra injetado forma uma zona de dispersão que é transportada até o detector, que registra o parâmetro físico pertinente (Ruzicka e Hansen, 1988).

A adaptação da célula eletroquímica convencional para o sistema em fluxo foi feita através da inserção de um adaptador de PTFE em formato de “L”, posicionado na extremidade da célula eletroquímica e bem próximo à gota de Hg. A opção por empregar o sistema em fluxo em relação ao sistema estacionário ofereceu a vantagem da grande economia no consumo de amostras (Pedrotti e Gutz, 2003).



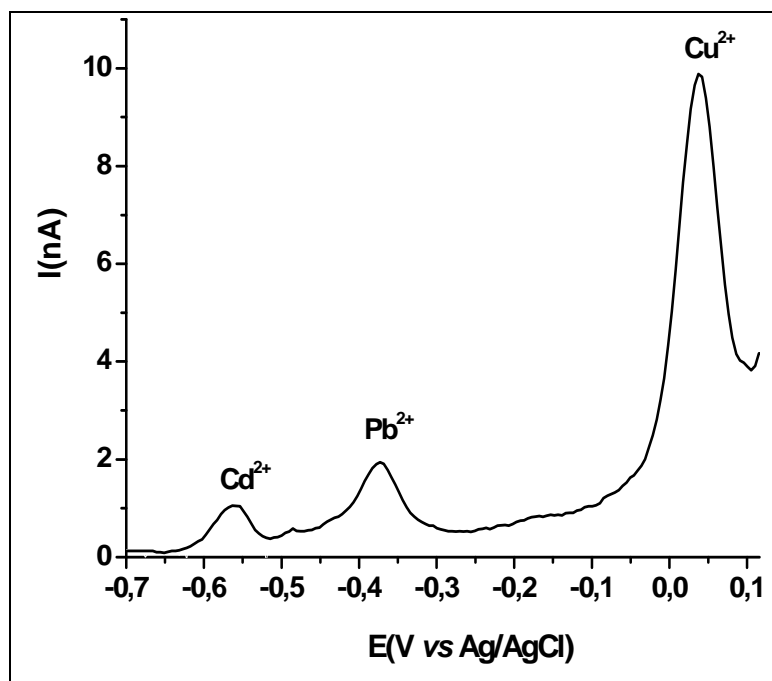
**Figura 2.5** Diagrama esquemático do sistema eletroanalítico aliado ao sistema de análise por injeção em fluxo.

Detectores eletroquímicos podem sofrer forte interferência do oxigênio dissolvido na solução aquosa, devido à indesejável redução eletroquímica do O<sub>2</sub> que se inicia próximo a 0 V (vs E. C.S) e aumenta em potenciais mais negativos. Esta corrente residual se sobrepõe a dos analitos, comprometendo a sensibilidade do método (Wang, 1985). Para contornar este problema, o oxigênio dissolvido foi removido das soluções em fluxo com o uso de um mini-desgaseificador contínuo que utiliza um tubo de polipropileno microporoso (*Oxyphan*<sup>®</sup>), inserido entre o percurso injetor-detector. Após a etapa de desgaseificação (definida pelo tempo de residência da solução no interior da câmara de atmosfera interna sob pressão reduzida), a solução é conduzida para o detector através de um tubo de sílica fundida (d.i.= 0,5 mm) (Pedrotti *et al.*, 1994).

Após a injeção, a amostra é inserida no fluxo transportador (solução acetato de sódio/ácido acético), sob vazão de  $220 \mu\text{L min}^{-1}$ , e impulsionada por uma bomba peristáltica (*Ismatec Reglo*) até o eletrodo de mercúrio. Esta reside no percurso analítico durante 45 s (tempo de residência) até chegar ao detector, onde ocorre a deposição do material eletroativo durante 180 s sob o potencial de  $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ ). A varredura por pulso diferencial ocorre no intervalo de  $-0,7$  a  $0,1 \text{ V}$  com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . A partir destes parâmetros, obteve-se uma frequência analítica de 12 determinações hora<sup>-1</sup>.

As determinações analíticas destes metais no material particulado foram feitas utilizando-se curva analítica de calibração na faixa de concentração de 2 a  $20 \text{ nmol L}^{-1}$  para cádmio e chumbo e 10 a  $40 \text{ nmol L}^{-1}$  para cobre. Para as amostras de águas de chuva utilizou-se do método de adição de padrão. Esta diferença de procedimentos foi devido às características entre as duas matrizes (águas de chuva e MP), por exemplo, a dificuldade da quantificação do cádmio em águas de chuva pelo método da curva de calibração.

A figura 2.8 mostra um voltamograma obtido para uma amostra de material particulado.



**Figura 2.8** Voltamograma de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  amostra de MP coletado pelo Mini-Vol, moda fina. Volume de amostra:  $200 \mu\text{L}$ ; vazão =  $220 \mu\text{L min}^{-1}$ ; tempo de residência = 45 s; tempo de deposição = 180 s; potencial de deposição =  $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ ); velocidade de varredura por pulso diferencial =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , amplitude de pulso = 10 mV.

## 2.6 ÍONS MAJORITÁRIOS

As medições de pH foram feitas com potenciômetro *Digimed* modelo DM20 e eletrodo de vidro combinado, calibrados com solução tampão (pH = 6,85) de monohidrogenofosfato de potássio e di-hidrogenofosfato de potássio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e solução tampão (pH 4,00) de biftalato ácido de potássio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Devido à baixa força iônica de amostras de águas de chuva, efetuou-se a correção do potencial de junção líquida residual do eletrodo de vidro, por meio da imersão do eletrodo de vidro em solução de ácido nítrico  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com valor de pH de  $4,000 \pm 0,00530$ .



Todas as determinações de pH, em triplicata, foram efetuadas com as amostras termostatizadas a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Realizaram-se as análises dos cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e dos ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{CCOO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) com sistema cromatográfico *Metrohm* modelo 761 e detecção condutométrica, sendo o controle da instrumentação e o tratamento das informações analíticas efetuados com o *software Metrohm 761 PC V.1.1*. As condições analíticas para análise dos ânions foram: coluna aniônica *Metrosep A-Supp5* (250mmx4mm), solução eluente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4,0 mmol L<sup>-1</sup> /  $\text{NaHCO}_3$  1,0 mmol L<sup>-1</sup>; vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup>; volume da amostra de 20 µL, coluna supressora *Metrohm* e regenerante solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 mmol L<sup>-1</sup> - água desionizada sob vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup>. Para determinação dos cátions as condições analíticas foram: coluna catiônica *Metrosep* modelo C2 250 (250 x 4 mm) da *Metrohm*, eluente solução de ácido tartárico 4 mmol L<sup>-1</sup> / ácido dipicolínico 0,75 mmol L<sup>-1</sup> em 5% de acetona, volume de amostra de 100 µL, fluxo 1,0 mL min<sup>-1</sup> e sistema de supressão eletrônico *Metrohm*.

As determinações analíticas foram feitas utilizando-se curva analítica de calibração na faixa de concentração de 5 a 50 µmol L<sup>-1</sup>.

## 2.7 TRATAMENTO DOS DADOS

Recentemente, trabalhos publicados com o objetivo de identificar fontes poluidoras basearam-se em métodos multivariados como a Análise de Fatores (AF) e Análise de *Cluster* (AC) na avaliação de amostras atmosféricas (Tokahoglu e Kartal, 2006; Dillner *et al.*, 2005; Albuquerque, 2005; Morselli *et al.*, 2003; Deboudt *et al.*, 2003).

Tanto a Análise de Fatores, quanto a Análise de *Cluster* são técnicas estatísticas aplicadas a um conjunto grande de variáveis no sentido de reduzir sua dimensão. Na AF, substitui-se um grupo de variáveis intercorrelacionadas por uma variável independente chamada de fator. Portanto, informações essenciais dos dados que não são percebidas em estudo de cada caso individual, podem ser extraídas a partir da análise de fatores. A AC trata uma variedade de informações que podem estar associadas com medidas de “similaridade” ou nas “distâncias”, esquemas de medidas de distâncias entre variáveis ou amostras (Thurston e Spengler, 1985; Ccoyllo, 2002; Albuquerque, 2005; Dillner *et al.*, 2005).

A AF pode ser resumida em três procedimentos básicos: preparação da matriz de correlação, extração dos fatores iniciais e rotação para uma solução final (Andrade, 1986).

Para que os resultados da aplicação da AF sejam estatisticamente significativos é necessário, como condição mínima um número considerável de amostras em relação ao número de variáveis (Andrade, 1986; Ccoyllo, 2002):

$$N \geq 30 + \frac{n + 3}{2}$$

Onde, N é o número total de amostras e n é o número de variáveis.

No presente estudo, o conjunto de 44 eventos de águas de chuva foi empregado como matriz. As variáveis estudadas (n = 14) foram os cátions e ânions majoritários (H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, acetato e formiato) e os metais pesados (cádmio, chumbo e cobre) também encontrados neste tipo de

amostra. A quantidade de amostras empregadas satisfaz a condição mínima para o emprego da AF.

O modelo de Análise de Fatores pode ser expresso por:

$$Z_{ij} = \sum_{p=1}^m a_{jp} F_{pi}$$

Onde:

$i$  ( $= 1, 2, \dots, N$ ) é o índice associado às amostras;

$j$  ( $= 1, 2, \dots, n$ ) é o índice associado às variáveis medidas;

$m$  é o número total de componentes retidos;

$p$  ( $= 1, 2, \dots, N$ ) é o índice associado aos componentes retidos.

$Z_{ij}$  é a matriz de dados normalizados.  $F_{pi}$  é a matriz fator comum  $p$  para um indivíduo  $i$  e cada um dos  $m$  termos  $a_{jp} F_{pi}$  representam a contribuição de um fator correspondente para a composição linear (Ccoyllo, 2002).

As variáveis são normalizadas para a média zero e desvio padrão um, permitindo a inclusão das variáveis com diferentes ordens de grandeza. A variância explicada de uma variável pode ser expressa em termos de componentes identificados. Outro conceito utilizado é a comunalidade, que fornece a informação de quanto a variância foi explicada pelos fatores retidos por cada variável avaliada. (Andrade, 1986; Albuquerque, 2005).

A partir dos dados originais normalizados, obtém-se a matriz de correlação. Esta matriz pode ser representada em função dos termos de seus autovalores e autovetores.

Inicialmente, o número de componentes principais obtido é igual ao número de variáveis iniciais, explicando a variância total do conjunto de dados. Com a finalidade de se reduzir a base de dados adota-se o “truncamento” do modelo, para que se obtenha um número menor de componentes principais do que de variáveis ( $m < n$ ) e que expliquem o máximo da variância. Para tanto, adotam-se os seguintes critérios: autovalor deve ser maior ou igual a um antes da rotação VARIMAX; e autovalor deve ser maior ou igual a um depois da rotação VARIMAX. A razão da escolha destes dois critérios é que o autovalor representa o número de variáveis explicadas por cada componente retido. Se este for menor que um, significa que explica menos do que uma variável, perdendo todo seu significado físico (Ccoyllo, 2002).

Os autovetores são, portanto, submetidos à uma rotação ortogonal, de tal forma a maximizar seus pesos para valores mais próximos de um. Esta rotação é denominada de VARIMAX. Os pesos, também denominados de *loadings*, explicam a importância de cada variável no componente principal e variam de -1 a +1 (Andrade, 1986; Ccoyllo, 2002; Albuquerque, 2005).

Na AC deve-se, inicialmente, desenvolver uma escala quantitativa para medir a associação (similaridade ou dissimilaridade) entre os objetos para depois agrupá-los. O resultado é apresentado em uma árvore hierárquica (dendograma). As distâncias entre os objetos podem ser calculadas de várias formas: euclidiana, euclidiana quadrática, *city block*, *Chebychev* e correlação de Pearson (Braga *et al.*, 2002).

A distância euclidiana (e a euclidiana quadrática) é calculada a partir dos dados brutos e não padronizados. Mas, as distâncias podem ser muito afetadas por

diferentes escalas entre as dimensões. Portanto, é essencial que as variáveis estejam padronizadas antes do cálculo das medidas de dissimilaridade (Multivar, 2006).

Posteriormente, aplicam-se algoritmos para encontrar *clusters* mais adequados. As ligações entre *clusters* podem ser feitas pelos métodos de ligação simples, ligação completa, média dos grupos-pares com e sem ponderação, centróide grupos pares com e sem ponderação e método de Ward (Multivar, 2006).

Neste estudo foi empregado o método de Ward a partir do cálculo das distâncias pela correlação de Pearson.

Utilizou-se o programa *Statistica 7* para a aplicação da Análise de Fatores e de *Cluster*.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente estudo está centralizado na avaliação dos metais cádmio, chumbo e cobre em águas de chuva e no material particulado para compararem-se as diferenças entre os processos de remoção seca e úmida para essas espécies. Porém, nas amostras de água de chuva em que se avaliaram estes metais, também foram analisados cátions e ânions majoritários.

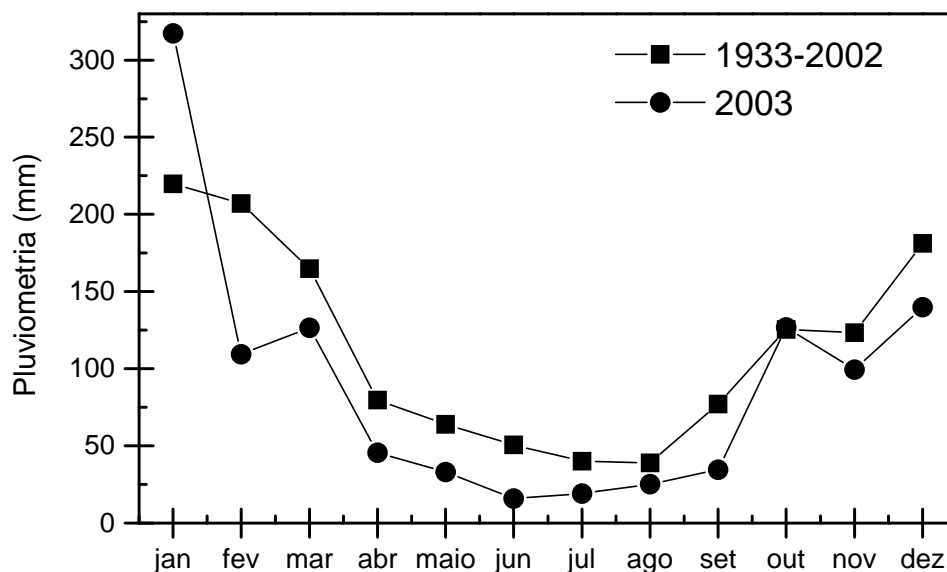
#### 3.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS DO PERÍODO

A concentração dos poluentes na atmosfera depende basicamente da quantidade dos poluentes emitidos pelas fontes e das condições meteorológicas. As ocorrências de subsidência e inversão térmica mais próxima à superfície fornecem condições desfavoráveis para a dispersão de poluentes durante a maior parte do inverno em São Paulo, que é classificada como uma estação seca (CETESB, 2004).

A partir das avaliações dos parâmetros meteorológicos analisados diariamente, no ano de 2003 houve maior frequência de inversões térmicas até 200 m desde 1997. Salienta-se que o inverno de 2003 foi o período mais desfavorável à dispersão dos poluentes atmosféricos desde 1995, com um total de 41 dias nestas condições entre o período que compreende os meses de maio até setembro (CETESB, 2004).

A precipitação pluviométrica é um indicativo da instabilidade atmosférica e promove a remoção dos poluentes, pois uma parcela significativa destes são incorporados à água da chuva. Também o solo úmido evita a ressuspensão das partículas para a atmosfera (CETESB, 2004). Observa-se na Figura 3.1 que, no ano de 2003, a pluviometria foi 20% mais baixa que a normal, porém o período entre os

meses de maio a setembro (outono-inverno) foi bastante seco ficando abaixo da metade da normal climatológica de 69 anos.



**Figura 3.1** Comparação entre a pluviosidade média mensal do ano de 2003 e a normal de 1933-2002 (Estação Meteorológica, IAG/USP).

### 3.2 ÁGUAS DE CHUVA

Durante o ano de 2003, avaliou-se a concentração dos íons majoritários e metais-traço em 44 amostras de águas de chuva coletadas na região central da cidade de São Paulo.

Os resultados dos valores das médias aritméticas, desvios padrões e valores mínimos e máximos das concentrações de cádmio, chumbo e cobre e íons majoritários em águas de chuva estão apresentados na Tabela 3.1. Neste conjunto de amostras observou-se grande variabilidade na concentração das espécies

analisadas. A espécie predominante foi o íon amônio, seguido do acetato e nitrato. Enquanto que, entre as espécies majoritárias, o íon presente em menor concentração foi o hidrogênio, a partir do qual se calcula o valor médio de pH = 5,6 (lembrando que:  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ).

Este resultado indica que somente a medida de acidez livre na deposição úmida não é suficiente para caracterizar problemas de poluição do ar, mostrando a importância da avaliação da composição iônica majoritária de águas de chuva. Considerando-se que os ânions majoritários ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) existissem apenas na forma de ácidos livres e lembrando que sulfato é um ânion de ácido diprótico, a soma das médias dessas espécies resultaria em solução com pH = 4,0, diferente do resultado experimental de 5,6. A contribuição relativa de cada ânion na acidez livre potencial (ALP) das amostras de água de chuva foi estimada através da equação (Leal *et al.*, 2004):

$$\% \text{ALP} = \frac{[X]}{\sum \hat{\text{ânions}}}$$

onde [X] é a concentração média ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) do ânion multiplicada pelo número de átomos de hidrogênio ionizável, e:

$$\sum \hat{\text{ânions}} = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{HCOO}^-] + 2 \times [\text{SO}_4^{2-}]$$

A neutralização da ALP pode ter sido devido incorporação das espécies neutralizantes amônio ( $\text{NH}_3$ ) e hidróxido ou carbonato/bicarbonato de cálcio,



indicado pela presença dos íons amônio e cálcio nas águas de chuva da região central de São Paulo (Tab. 3.1).

**Tabela 3.1** Concentrações médias; desvio padrão (dp), valores mínimos e máximos dos metais pesados ( $\text{nmol L}^{-1}$ ) e íons majoritários ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em águas de chuva (N=44).

		<b>Média</b>	<b>dp</b>	<b>mínimo</b>	<b>máximo</b>
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{nmol L}^{-1}$	1,33	1,2	0,60	5,17
$\text{Pb}^{2+}$		8,52	8,3	2,0	45,2
$\text{Cu}^{2+}$		49,5	53,0	2,11	243
$\text{H}^+$	$\mu\text{mol L}^{-1}$	2,2	3,70	0,074	16,6
$\text{Na}^+$		10,6	10,6	0,79	52,3
$\text{NH}_4^+$		41,0	27,5	3,65	122
$\text{K}^+$		8,49	11,7	0,45	66,5
$\text{Ca}^{2+}$		12,7	10,1	1,30	47,4
$\text{Mg}^{2+}$		4,89	12,2	1,66	82,9
$\text{Ac}^-$		33,4	33,2	3,62	161
$\text{For}^-$		7,17	14,4	0,23	72,3
$\text{Cl}^-$		9,85	6,71	1,4	34,9
$\text{NO}_3^-$		18,0	15	2,55	75,6
$\text{SO}_4^{2-}$		11,6	9,0	1,81	38,9

### 3.2.1 METAIS PESADOS EM ÁGUAS DE CHUVA

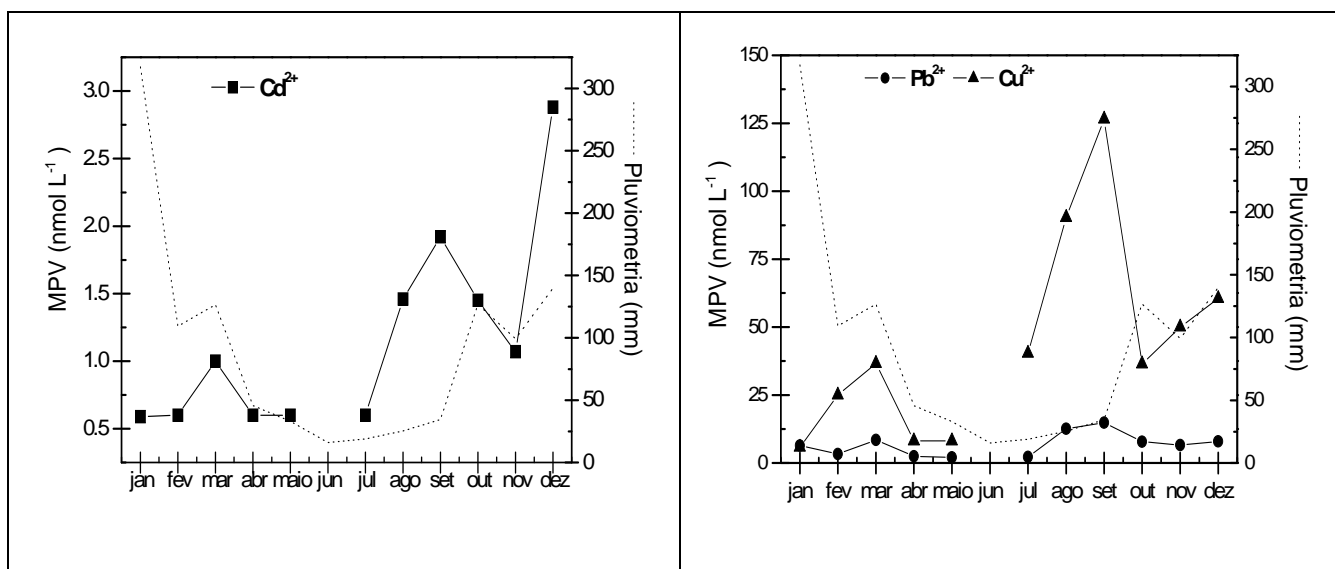
A concentração dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em águas de chuva foi da ordem de  $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ , ou seja  $\text{nmol L}^{-1}$ , com predominância do cobre seguido do chumbo e cádmio (Tab. 3.1).

A Figura 3.2 mostra o perfil da média ponderada pelo volume (MPV) mensal ( $\text{nmol L}^{-1}$ ) de cádmio, chumbo e cobre para as amostras de água de chuva e a variação mensal da pluviometria (mm) durante o ano de 2003. A MPV foi calculada a partir da equação:

$$\text{MPV} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}$$

Onde  $C_i$  é a concentração da espécie analisada e  $V_i$  é o volume de cada amostra coletada. Esta equação normaliza a concentração da espécie em função do volume de chuva coletado, pois em geral ocorre diluição em chuvas muito intensas (grande volume de amostra) e o contrário para chuvas fracas (pouco volume de amostra) (Fornaro 1991; Viel, 2001; Leal *et al.*, 2004).

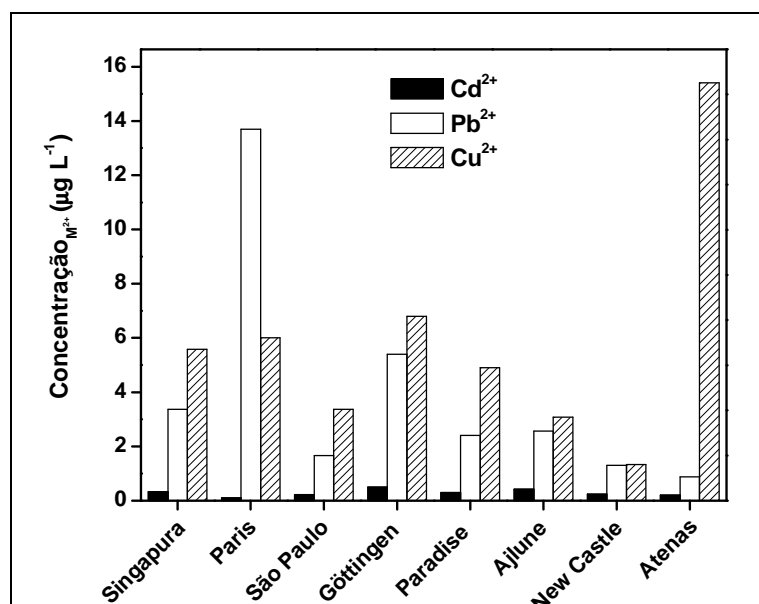
Conforme apresentado na Figura 3.1, o ano de 2003 apresentou pluviometria abaixo da média. No mês de junho, devido ao baixo volume e intensidade das chuvas não se obtiveram amostras de águas de chuva para avaliação.



**Figura 3.2** Valores das médias ponderadas pelo volume (MPV) mensais de cádmio, chumbo e cobre em águas de chuva e pluviometria no ano de 2003.

Destacam-se os meses de agosto e setembro quando se observou a maior concentração para as três espécies. Este comportamento pode ter sido conseqüência do acúmulo de poluentes durante os meses de junho e julho que foram muito secos, e ao iniciar o período de chuva, ocorreu a “limpeza” da atmosfera. Este perfil sofre pequena inversão com o início do período chuvoso, em outubro.

Compararam-se as concentrações obtidas neste trabalho com as obtidas em outros trabalhos: Singapura (Hu *et al*, 2003); Paris, na França (Garnaud *et al*, 1999); Göttingen, na Alemanha (Galloway *et al*, 1982); Paradise, na Nova Zelândia (Halstead *et al*, 2000); Ajlune, na Jordânia (Al-Momani, 2003); New Castle, EUA (Pike e Moran, 2001); e Athenas (Kanellopoulou, 2001) como mostra a Figura 3.3.



**Figura 3.3** Perfil da concentração média ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de cádmio, chumbo e cobre para a cidade de São Paulo (2003) e outras cidades citadas pela literatura.

Em Singapura, em vista de que as emissões de Cd e Pb poderiam vir dos incineradores de resíduos e da utilização de gasolina contendo chumbo em regiões próximas, afirmou-se que as quantidades destes metais foram advindas do transporte à longa distância. O cobre foi relacionado com os processos que utilizam altas temperaturas (queima de combustíveis fósseis). Na cidade de Paris, a presença destas espécies é proveniente, predominantemente, das emissões urbanas. Göttingen é uma cidade de porte médio e está localizada próxima a sítios urbano-industriais alemães. Paradise é uma região considerada não impactada, situada na ilha sul da Nova Zelândia. Ajlune é uma cidade pequena localizada a 80 km de Amman, capital da Jordânia. As regiões que circundam esta cidade são essencialmente rurais, não havendo qualquer influência direta de fontes antrópicas.

Em New Castle, as coletas de águas de chuva foram realizadas em uma região costeira, situada à jusante da região industrializada do vale do rio Ohio. Em Atenas, o sítio localiza-se próximo à região industrial de Thriasio. As concentrações obtidas para estas regiões que não são grandes centros urbano-industriais, mas localizam-se próximas a estes, foram relacionadas com a direção do vento (Hu *et al*, 2003; Garnaud *et al*, 1999; Galloway *et al*, 1982; Halstead *et al*, 2000; Al-Momani, 2003; Pike e Moran, 2001; Kanellopoulou, 2001).

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com regiões remotas consideradas não contaminadas como Antártica, por exemplo, observou-se que as concentrações de cádmio, chumbo e cobre foram, respectivamente, dez, cinco e dez vezes maiores em São Paulo. No entanto, as concentrações para o chumbo e cobre são menores do que aquelas encontradas em regiões urbano-industriais como Paris, Singapura e Göttingen e regiões rurais como Ajlune. Vale ressaltar que o estudo em Göttingen foi realizado antes do banimento da adição do chumbo na gasolina e, por isso, a concentração deste metal é mais elevada do que em outros estudos, com exceção de Paris. Ainda em relação à Paris, a concentração média de cádmio obtida para São Paulo é maior do que a encontrada nas águas de chuva na capital francesa. Vale ressaltar que as concentrações encontradas para cádmio são muito próximas àquelas obtidas pelo estudo de Atenas ( $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ ); e as de chumbo aproximam-se das obtidas em New Castle ( $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

No Brasil, podem-se comparar os resultados apenas para cobre. Por exemplo, em estudo realizado em Florianópolis, Santa Catarina, entre julho de 1999 e julho de 2000, determinaram-se concentrações médias de cobre em  $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo o valor máximo de  $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ . Enquanto que em Candiota, região do Rio Grande do Sul sob influência de termelétrica a carvão, as quantidades de cobre estiveram, em média,

na faixa de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, em relação ao cobre as águas de chuva de São Paulo encontram-se significativamente contaminadas, com concentrações de até  $15,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (Viel, 2002; Migliavacca *et al*, 2004).

### 3.2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Após a rotação VARIMAX, obtiveram-se quatro fatores (autovalor  $> 1$ ), assim como os pesos e as comunalidades representados na Tabela 3.2.

Estes quatro fatores explicaram, respectivamente, 37, 13, 11 e 10% da variância, ou seja, explicaram o total de 71 % da variância. Conforme dados da CETESB (2004) a principal fonte de poluentes atmosféricos em São Paulo são a queima de combustíveis fósseis pelo sistema de transporte somado a ressuspensão de poeiras do solo devido ao tráfego. Portanto, pode-se considerar que os quatro fatores mostrados na Tabela 3.2 têm significativa contribuição da emissão veicular.

Destaca-se o fator 1 que agrupou as espécies  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e formiato. O amônio tem sido a espécie predominante entre os íons solúveis majoritários nas águas de chuva de São Paulo (Leal *et al.*, 2004 e Santos *et al.*, 2006). O amônio na atmosfera é originalmente emitido como amônia ( $\text{NH}_3$ ), seja por fontes biogênicas ou devido processos que ocorrem nos catalisadores de três vias, usados nos veículos do Brasil. Estudo recente, mostra que nestes catalisadores, a redução dos óxidos de nitrogênio tem sido até a amônia (não formando apenas  $\text{N}_2$ ), com produção de amônia variando entre 1 e  $170 \text{ mg km}^{-1}$  (Heeb *et al.*, 2006). Considerando o intenso tráfego da região do presente estudo pode-se afirmar que amônio em águas de chuva, predominantemente foi proveniente da emissão veicular. Também a presença

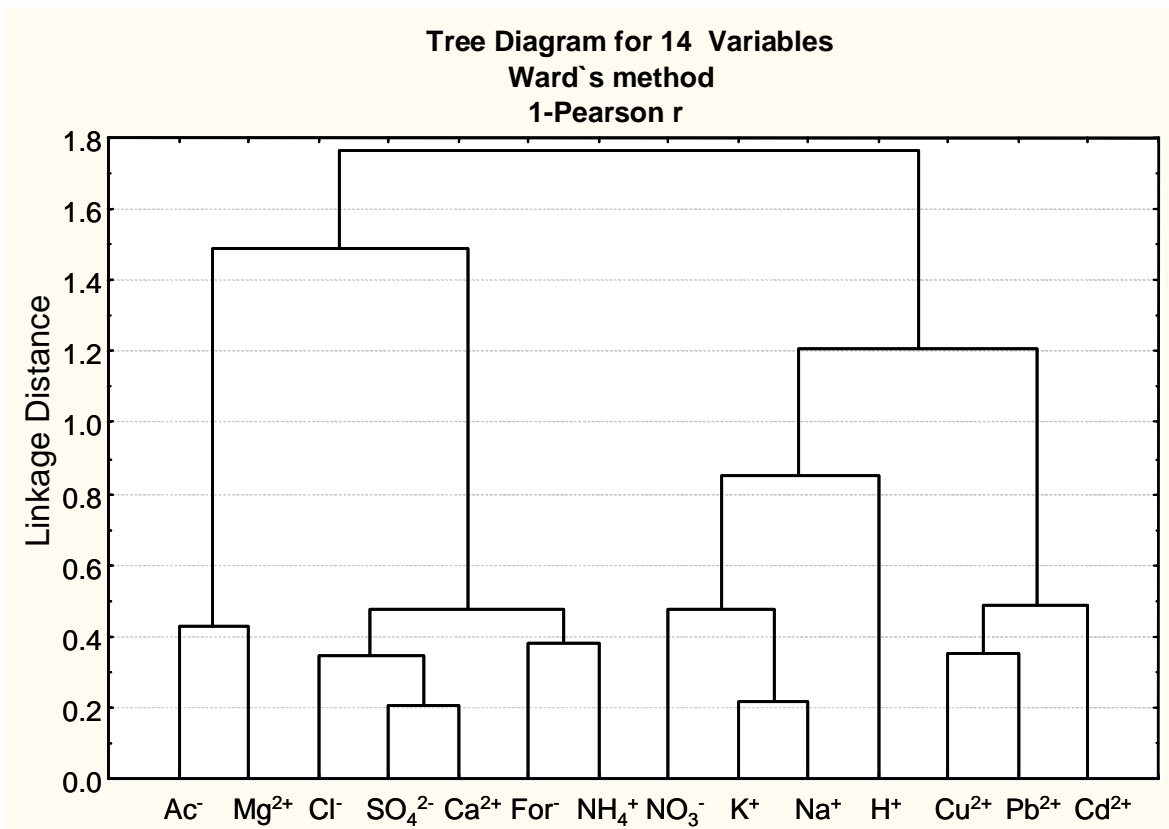
de sulfato e cálcio neste fator, podem estar associados com a solubilização de partículas, oriundas da conversão gás partícula entre amônia e ácido sulfúrico.

Outro destaque é para o fator 4, que agrupou os metais cádmio, cobre e chumbo, associados ao desgaste de diferentes componentes dos veículos e não apenas diretamente ao sistema de exaustão do escapamento (Davis et al., 2001 e Ozaki et al., 2004).

**Tabela 3.2** Pesos dos fatores e comunalidades (h<sup>2</sup>) para metais-traço e íons majoritários em águas de chuva.

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	h <sup>2</sup>
Cd <sup>2+</sup>	0,02	0,12	0,31	<b>0,82</b>	0,70
Pb <sup>2+</sup>	0,12	0,52	-0,17	<b>0,70</b>	0,81
Cu <sup>2+</sup>	0,28	0,04	0,05	<b>0,86</b>	0,77
H <sup>+</sup>	-0,24	<b>0,77</b>	0,03	-0,04	0,63
Na <sup>+</sup>	0,34	<b>0,7</b>	0,16	0,08	0,77
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0,81</b>	-0,02	-0,08	0,29	0,82
K <sup>+</sup>	0,34	<b>0,73</b>	0,13	0,28	0,79
Ca <sup>2+</sup>	<b>0,80</b>	0,28	0,05	0,16	0,81
Mg <sup>2+</sup>	-0,03	-0,09	<b>0,85</b>	0,12	0,48
Ac <sup>-</sup>	0,28	0,03	<b>0,86</b>	0,07	0,72
For <sup>-</sup>	<b>0,84</b>	0,04	0,10	0,32	0,63
Cl <sup>-</sup>	<b>0,81</b>	0,11	0,43	-0,04	0,88
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,46	<b>0,68</b>	-0,08	0,28	0,80
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0,74</b>	0,45	0,13	0,25	0,92
<b>Autovalores</b>	<b>5,74</b>	<b>2,0</b>	<b>1,6</b>	<b>1,37</b>	
<b>Variância total (%)</b>	<b>37</b>	<b>13</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>71</b>

A análise de *cluster* confirmou o que foi obtido com a análise de fatores. A Figura 3.4 mostra o dendograma obtido através do agrupamento das variáveis apresentadas na Tabela 3.2, utilizando o método de Ward, com distâncias entre variáveis calculadas pelo método de correlação de Pearson. Destaca-se nesta figura o agrupamento dos metais cádmio, cobre e chumbo.



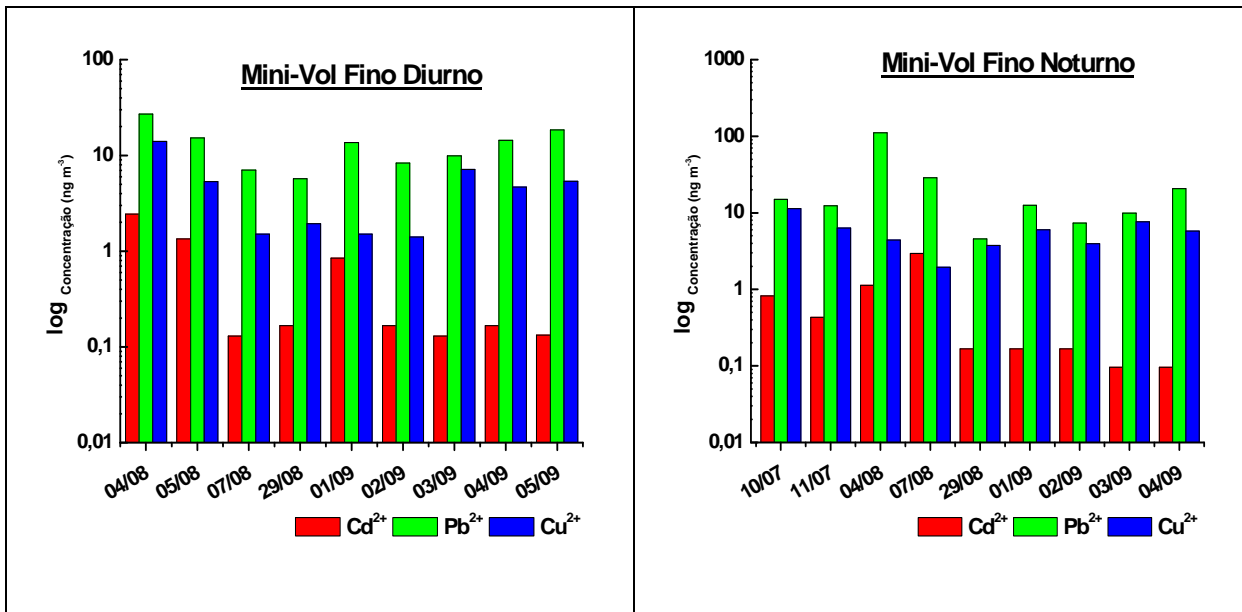
**Figura 3.4** Dendograma para 14 variáveis empregando o método de Ward, com distâncias calculadas segundo a correlação de Pearson entre as variáveis.



### 3.3. MATERIAL PARTICULADO

#### 3.3.1. MINI-VOL

No período de 07 de julho a 5 de setembro de 2003, coletaram-se 36 amostras de material particulado com o Mini-Vol, sendo 18 da fração fina ( $d < 2,5 \mu\text{m}$ ) e 18 da fração grossa ( $2,5 < d < 10 \mu\text{m}$ ). A Figura 3.5 mostra as concentrações diurnas (Fig 3.5 a) e noturnas (Fig 3.5 b) para o Mini-Vol, referentes ao material particulado fino.



**Figura 3.5** Concentrações médias ( $\text{ng m}^{-3}$ ) diurnas (a) e noturnas (b) de cádmio, chumbo e cobre nas 18 amostras da fração fina ( $d < 2,5 \mu\text{m}$ ) coletadas pelo Mini-Vol.

As maiores concentrações para os três metais pesados, ocorreram no dia 04/08. É importante salientar que neste dia, a RMSF estava sob a influência de um anticiclone, desfavorecendo a dispersão dos poluentes.

Esta situação se repetiu no dia 05/08, entretanto, as concentrações foram menores para as três espécies em relação ao dia anterior. Esta diferença de concentração está relacionada às condições meteorológicas devido à aproximação de uma frente fria, possibilitando uma melhor condição de dispersão dos poluentes. Neste dia, a velocidade do vento atingiu  $1,95 \text{ m s}^{-1}$ , a máxima para o período analisado em agosto.

Posteriormente, ocorreu um decréscimo nas concentrações para os eventos diurnos. No dia 27/08, a passagem de um sistema frontal favoreceu a dispersão dos poluentes. Entretanto, no dia 01/09, observou-se um novo incremento das concentrações dos metais.

Pode-se observar que entre as três espécies estudadas, o chumbo foi a espécie que apresentou maiores concentrações médias no material particulado fino.

Os resultados das determinações das concentrações médias, desvios padrões e valores mínimos e máximos das concentrações de cádmio, chumbo e cobre no material particulado fino coletado, tanto durante o dia, quanto durante a noite, estão indicados na Tabela 3.3.

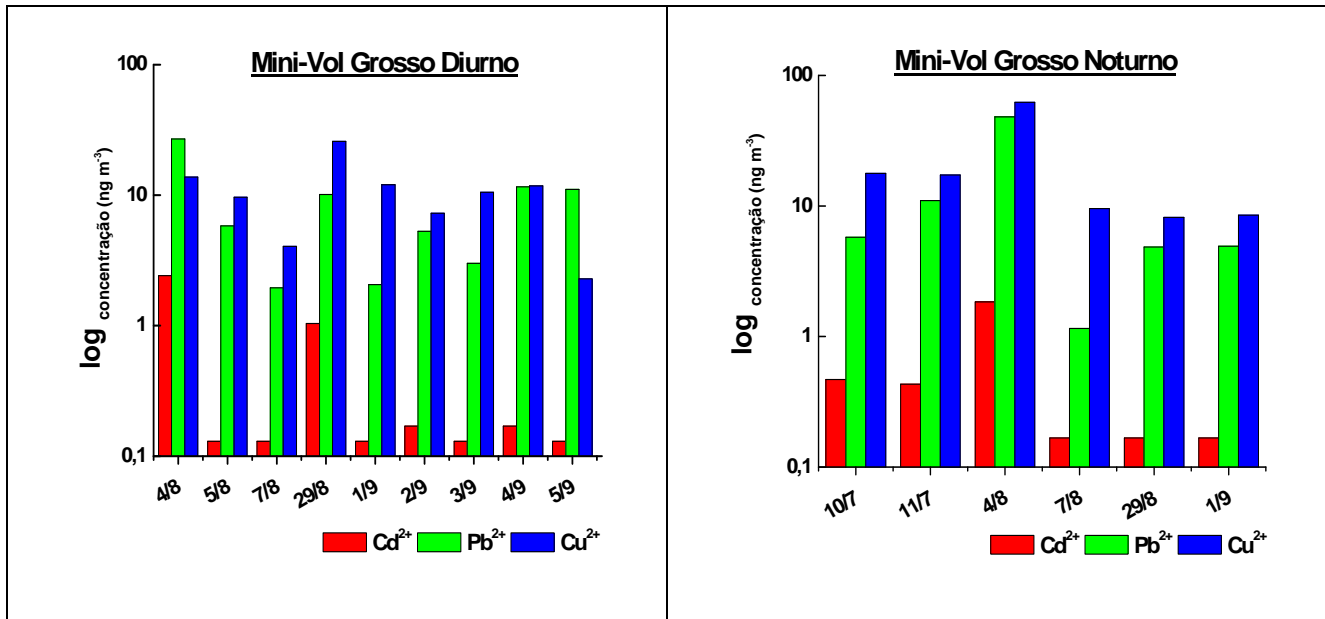
**Tabela 3.3** Concentrações médias (desvio padrão, dp); valores mínimos e máximos dos metais pesados no material particulado fino ( $d < 2,5 \mu\text{m}$ ) em 18 amostras coletadas pelo Mini-Vol.

	Diurno			Noturno		
	Média (dp)	mínimo	máximo	Média (dp)	mínimo	máximo
	(ng m <sup>-3</sup> )			(ng m <sup>-3</sup> )		
Cádmio	0,613 (0,806)	0,130	2,44	1,51 (2,68)	0,17	8,22
Chumbo	13,3 (6,64)	5,70	26,98	25,1 (33,04)	4,56	110,9
Cobre	4,76 (4,06)	1,68	13,97	12,0 (19,38)	1,94	63,50

Nota-se que a concentração média noturna para os três metais foi maior que a diurna. Este fato pode ser explicado devido à evolução da Camada Limite Noturna (CLN) estável, combinada ao tráfego veicular intenso no início da noite.

Ocorreu grande variabilidade nas concentrações entre as amostras de cobre e de cádmio. A variabilidade nas concentrações de chumbo foram bem menos intensas.

A Figura 3.6 apresenta as concentrações médias obtidas para as amostras coletadas nos períodos diurno (a) e noturno (b) para o Mini-Vol, referentes ao material particulado grosso ( $2,5 < d < 10 \mu\text{m}$ ).



**Figura 3.6** Concentrações médias ( $\text{ng m}^{-3}$ ) diurnas (a) e noturnas (b) de cádmio, chumbo e cobre nas 18 amostras da fração grossa coletadas pelo Mini-Vol.

Na Figura 3.6, o cobre obteve, predominantemente, maior concentração do que o cádmio e o chumbo para amostras coletadas durante o dia e à noite.

A Tabela 3.4 mostra os valores das concentrações médias, desvios padrão, mínimos e máximos para cádmio, chumbo e cobre na fração grossa do material particulado coletado pelo Mini-Vol.

**Tabela 3.4** Concentrações médias (desvio padrão, dp), valores mínimos e máximos dos metais pesados no material particulado grosso ( $2,5 < d < 10 \mu\text{m}$ ) coletado em 18 amostras pelo Mini-Vol.

	Diurno			Noturno		
	Média (dp)	mínimo	máximo	Média (dp)	mínimo	máximo
	(ng m <sup>-3</sup> )			(ng m <sup>-3</sup> )		
Cádmio	0,49 (0,77)	0,17	2,42	0,6 (0,83)	0,17	2,33
Chumbo	8,59 (7,9)	2,10	26,98	10,54 (14,4)	2,65	48,32
Cobre	10,8 (6,77)	2,29	25,77	18,04 (17,0)	8,18	62,42

Novamente, as concentrações médias noturnas para os três metais prevaleceram sobre as diurnas. Também se observou forte variabilidade das concentrações (representada pelo desvio padrão) para as três espécies.

Uma avaliação da participação destes metais-traço estudados no material particulado pode ser estimada através da equação abaixo (Ccoyllo, 2002):

$$ev = \frac{CE}{CMP \times 10}$$

Onde:

ev = participação dos metais-traço na fração do material particulado (%);

CE = concentração dos metais-traço no material particulado (ng m<sup>-3</sup>);

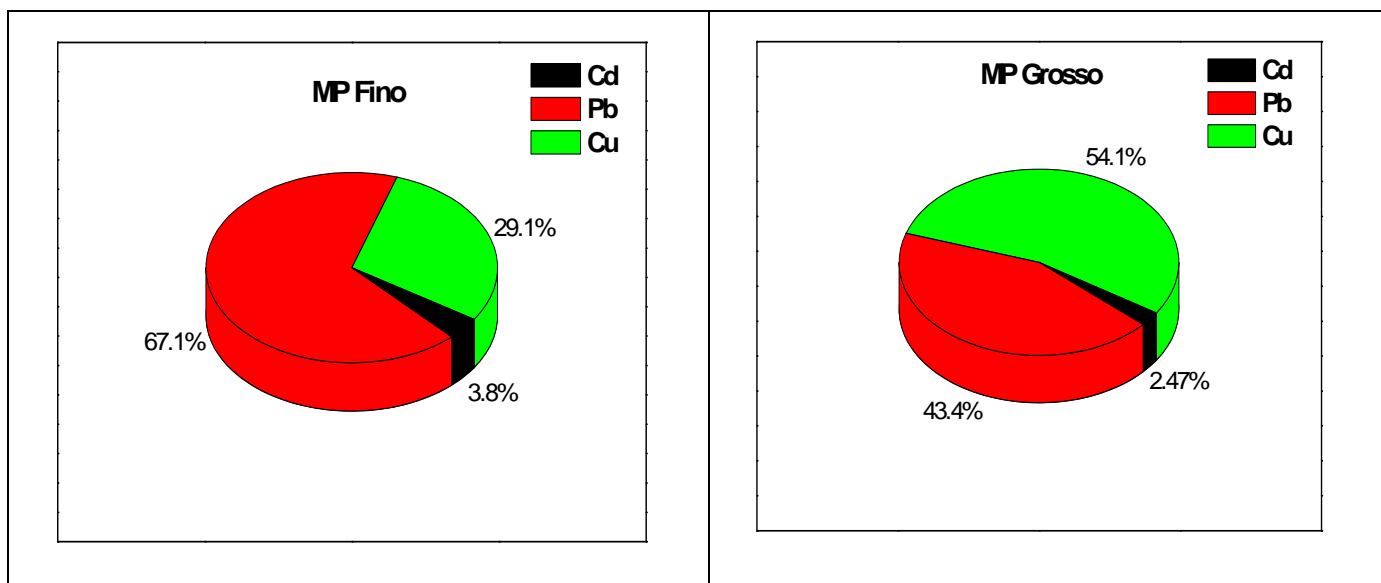
CMP = concentração de massa do material particulado (em ng m<sup>-3</sup>).

Os valores percentuais das três espécies nas frações fina e grossa do material particulado coletado pelo Mini-Vol estão apresentados na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5** Razão entre a concentração dos metais-traço no material particulado e a concentração de massa do material particulado fino e grosso coletado pelo Mini-Vol (%).

Moda	Cádmio	Chumbo	Cobre
Fina	0,005	0,072	0,031
Grossa	0,002	0,046	0,058

A Figura 3.7 representa uma distribuição dos três elementos-traço nas frações fina e grossa do MP amostrado pelo Mini Vol.



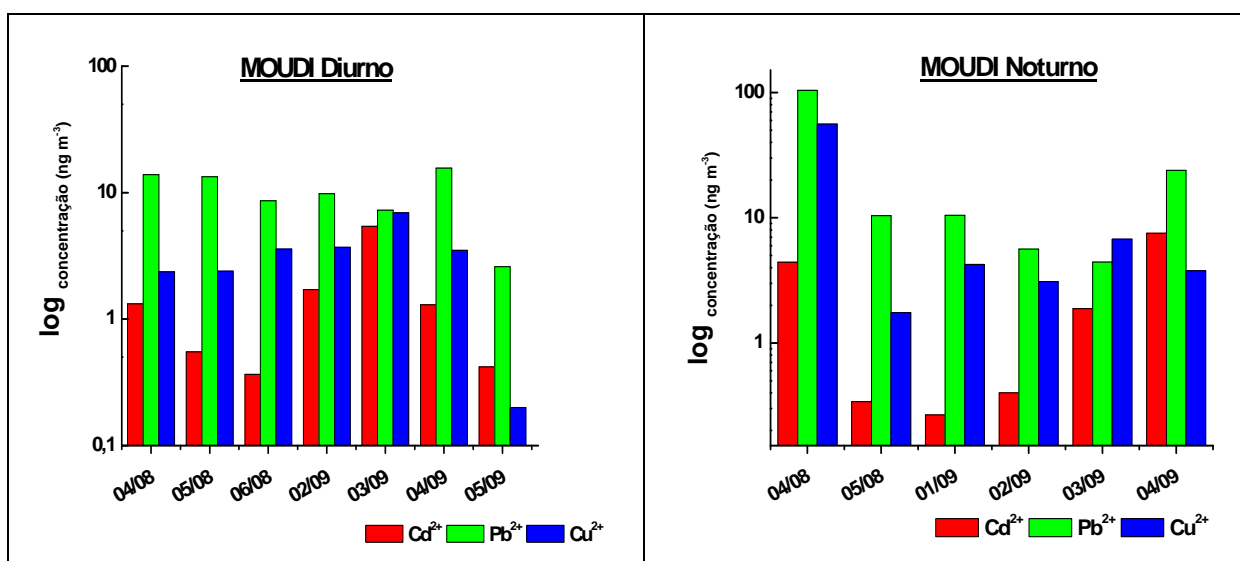
**Figura 3.7** Distribuição de Cd, Pb e Cu nas frações fina e grossa do material particulado coletado pelo Mini Vol.

Cádmio e o chumbo foram encontrados, predominantemente, no MP fino. O cobre apresentou-se na forma de material particulado grosso. Em estudos realizados durante o inverno por Miranda (2001, 2002) e por Albuquerque (2005), tendo como sítio de amostragem a região central de São Paulo e empregando-se a técnica *PIXE* para a determinação da composição química do aerossol, verificou-se que o cobre apresentou-se, preferencialmente, na forma de material particulado grosso, enquanto que o chumbo esteve presente em maior concentração na moda fina do aerossol.

### 3.3.2. MOUDI

O MOUDI operou nas datas de 4 a 6 de agosto e 1 a 5 de setembro do mesmo ano. Este equipamento apresenta diâmetros de corte que variam de 10 a 0,5  $\mu\text{m}$ . Para este trabalho, foram analisados apenas os filtros referentes às faixas de diâmetro de corte: 1,0; 0,56; 0,33 e 0,18  $\mu\text{m}$  do MOUDI (MP fino). Foram coletadas 52 amostras, sendo 28 amostras de origem diurna e 24 amostras provenientes do período noturno.

A Figura 3.8 mostra as concentrações diurnas(a) e noturnas (b) resultantes do somatório das concentrações obtidas para cada dia, pois cada evento resulta em quatro filtros que correspondem aos quatro estágios de diâmetro de corte do MOUDI.



**Figura 3.8** Concentrações totais de cádmio, chumbo e cobre obtidas ( $\text{ng m}^{-3}$ ) para cada dia em amostras diurnas (a) e noturnas (b) coletadas pelo MOUDI.

Analisando-se os gráficos, destaca-se a predominância do chumbo em relação aos outros metais, tanto para amostras noturnas quanto para diurnas. As concentrações dos metais-traço obtidas para o período diurno foram um pouco maiores do que para o período noturno, com exceção do dia 04/08. As concentrações para os três metais no dia 04/08 apresentaram forte incremento à noite e seguiram tendência semelhante àquela observada para o material particulado fino amostrado pelo Mini-Vol.

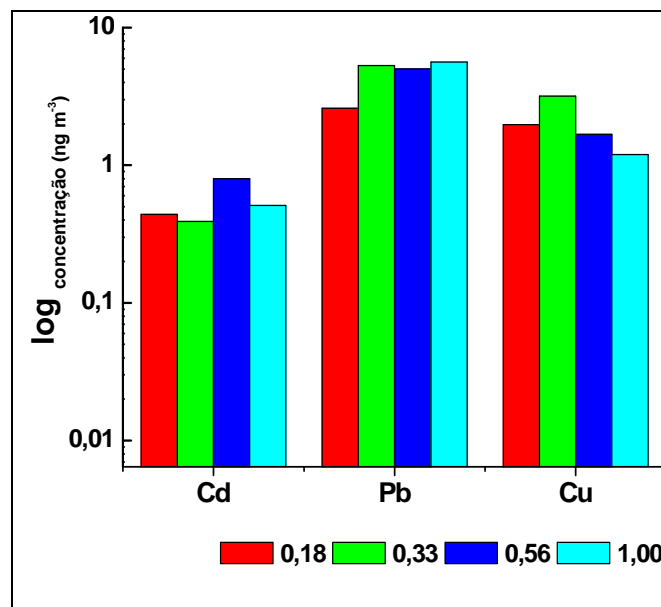
Valores das concentrações totais (somatório dos estágios), desvios padrão, mínimos e máximos para cádmio, chumbo e cobre no material particulado coletado pelo MOUDI estão apresentados na Tabela 3.6.



**Tabela 3.6** Concentrações totais (desvio padrão, dp), valores mínimos e máximos dos metais pesados no material particulado de 52 amostras coletadas pelo MOUDI.

	Diurno			Noturno		
	Média (dp)	mínimo	máximo	Média (dp)	mínimo	máximo
	(ng m <sup>-3</sup> )			(ng m <sup>-3</sup> )		
Cádmio	5,60 (11,07)	0,37	30,4	2,47 (2,95)	0,27	7,53
Chumbo	12,0 (7,63)	7,27	17,4	26,6 (38,7)	4,44	104,4
Cobre	3,44 (2,22)	1,60	6,94	12,62 (21,4)	1,75	56,1

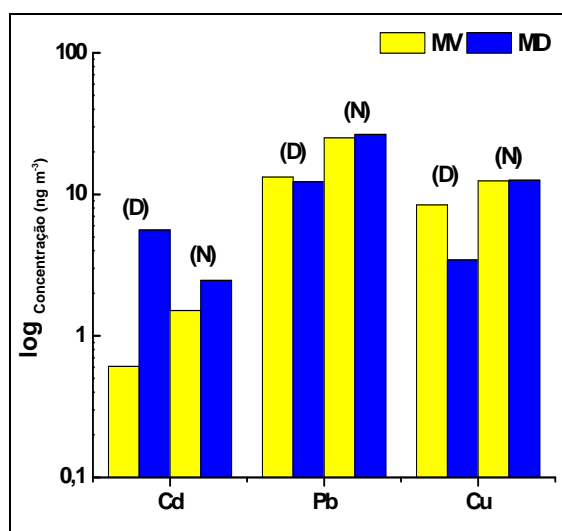
A Figura 3.9. mostra o resultado da distribuição da concentração de cádmio, chumbo e cobre nos estágios de diferentes diâmetros de corte do MOUDI.



**Figura 3.9** Distribuição das concentrações médias (ng m<sup>-3</sup>) obtidas para os diferentes estágios (diâmetros de corte, μm) do MOUDI.

Verificou-se que o cádmio obteve maiores valores de concentração nos estágios de 0,33 e 0,56  $\mu\text{m}$ . O chumbo, por sua vez, obteve as maiores concentrações nos estágios com diâmetros de corte de 0,33 e 1,0  $\mu\text{m}$ . O cobre predominou no material particulado do estágio com diâmetro de corte de 0,33  $\mu\text{m}$ .

A Figura 3.10 apresenta a comparação entre as concentrações entre períodos diurno e noturno dos metais-traço no MP obtidas para Mini-Vol (concentração média) e MOUDI (concentração total).



**Figura 3.10** Concentrações ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos períodos noturno e diurno de cádmio, chumbo e cobre obtidas para o Mini-Vol e o MOUDI.

Nota-se que o cádmio apresentou um valor de concentração de nove vezes maior no aerossol amostrado no período diurno pelo MOUDI.

À noite esta diferença caiu para o dobro. No entanto, chumbo e cobre obtiveram concentrações bastante semelhantes, com valores muito próximos para ambos amostradores, com exceção da concentração obtida no MP coletado

pelo Mini-Vol para o cobre no período diurno que foi cerca de duas vezes maior em relação ao MOUDI.

Verifica-se que as maiores concentrações dos três metais pesados estão contidas no material particulado coletado pelo MOUDI no período noturno. No período diurno, com exceção do cádmio, esta situação se inverte.

### **3.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM OUTRAS LOCALIDADES**

Assim como para a água de chuva, os resultados encontrados neste trabalho para o material particulado coletado pelo Mini-Vol (moda fina e grossa) foram comparados a outros dados existentes na literatura que também empregaram o amostrador de PM<sub>10</sub> na coleta do aerossol. As comparações (Tabela 3.7) serão com Edimburgo, no Reino Unido (Heal *et al*, 2005); e Taichung Harbor, Taiwan (Wu *et al*, 2006).

Endimburgo é uma região circundada por um estuário ao norte e ambientes rurais. Taichung Harbor é uma região importante com atividades portuária, comercial e industrial situada na costa oeste de Taiwan.

Para o MP grosso, os resultados mostraram que as concentrações de chumbo em São Paulo foram pouco diferentes do que em Endimburgo e Taichung Harbor. Verifica-se que, em São Paulo, as concentrações de cádmio são quase o dobro em relação à Edimburgo, e as de cobre são praticamente três vezes mais elevadas.

Analisando-se a moda fina, as concentrações dos três metais mostraram-se significativamente mais elevadas para este estudo do que para o realizado

em Endimburgo, com destaque para o cádmio, cerca de três vezes maior; e cobre, cerca de seis vezes mais elevado. O chumbo, curiosamente, manteve um valor muito próximo em relação a Endimburgo e também Taichung Harbor.

Estudos realizados em Kanazawa, Japão, (Wang *et al.*, 2005) e em Mumbai, Índia (Tripathi *et al.*, 2004) empregaram como amostrador um impactador em cascata. Os resultados obtidos para o MP coletado pelo impactador em cascata MOUDI em São Paulo mostraram que as concentrações de chumbo encontram-se três vezes mais elevadas em relação a Kanazawa e menores do que a encontrada em Mumbai. A quantidade de cobre foi menor do que nas duas cidades (cerca da metade). A distribuição de tamanho feita nestes dois trabalhos mostrou que as duas espécies encontravam-se em maior quantidade no estágio com diâmetro de corte menor que 1,0  $\mu\text{m}$ . Mesmo assim, o material particulado coletado em São Paulo mostrou-se contaminado por cádmio, tanto em relação ao sítio indiano, quanto ao japonês.

**Tabela 3.7** Comparações entre as concentrações médias nas frações fina e grossa do material particulado (Mini-Vol) coletado na RMSP e os dados de outras localidades.

Espécie	Fração grossa			Fração fina		
	Edimburgo <sup>a</sup>	São Paulo <sup>b</sup>	Taichung Harbor <sup>c</sup>	Edimburgo	São Paulo	Taichung Harbor
Data do estudo	1999/2000	08-09/2003	2004	1999/2000	08-09/2003	2004
	(ng m <sup>-3</sup> )					
Cd	0,34	0,58	nd	0,38	1,10	nd
Pb	14,10	9,55	10,2	13,6	19,2	20,1
Cu	4,93	14,42	21,7	1,39	8,44	46,9

nd= não disponível; Fração grossa: PM<sub>10</sub>; Fração fina: PM<sub>2,5</sub>; <sup>a</sup> valores de mediana (n= 716), análise por ICP-MS; <sup>b</sup> este trabalho; (n= 36) valores médios, análise por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial; <sup>c</sup> valores médios, análise por absorção atômica com chama.

A Tabela 3.8 mostra uma comparação feita entre as concentrações mínimas e máximas de chumbo obtidas para este trabalho (2003) e as medidas pela CETESB nos anos de 1978, 1983 e 1987 (em  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

**Tabela 3.8** Concentrações mínimas e máximas de chumbo (em  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) em 2003 (este estudo) e em 1978, 1983 e 1987 (CETESB).

ANO	Mínimo	Máximo
1978 <sup>a</sup>	0,20	1,60 <sup>*</sup>
1983 <sup>b</sup>	0,12	0,64
1987 <sup>c</sup>	0,14	0,46
2003 <sup>d</sup>	0,002	0,11

\* valor que ultrapassa o padrão de  $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ;

<sup>a</sup> Valores mínimo e máximo das médias móveis trimestrais das concentrações de chumbo obtidas em quatro estações;

<sup>b</sup> Valores mínimo e máximo das médias móveis trimestrais das concentrações de chumbo obtidas em cinco estações;

<sup>c</sup> Valores mínimo e máximo das médias móveis trimestrais das concentrações de chumbo obtidas em quatro estações;

<sup>d</sup> Valores mínimo e máximo das médias das concentrações de chumbo obtidas para a região central.

No ano de 1978, o chumbo ainda era adicionado à gasolina. Entre os anos de 1978 e 1983 ocorreu uma diminuição nos níveis de chumbo. Segundo o Relatório de Qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo de 1988 (CETESB, 1989), este fato deve-se à implementação do PROÁLCOOL em 1979. Em 1987, os níveis de 1983 se mantiveram. As concentrações obtidas para o ano de 2003 foram quatro vezes menores do que as de 1987.

### 3.5 ESTIMATIVA DAS DEPOSIÇÕES ÚMIDA E SECA

Para estimativa da deposição úmida utilizou-se da equação (Leal *et al.*, 2004):

$$Dep_{úmida} = \frac{\sum [C]_i V_i}{A_{coletor} \times tempo}$$

onde a concentração da espécie (C) em mol L<sup>-1</sup> é multiplicada pelo volume (V) da amostra em L, obtendo-se o número de mols da espécie. A área do coletor (A) é de 0,049 m<sup>2</sup> e para o tempo foram considerados o número de dias com amostras de chuvas avaliadas. O somatório do número de mols é a quantidade de matéria da espécie de interesse que foi removida pela chuva. Obteve-se a deposição em unidades de quantidade de matéria (mol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), que multiplicado pela massa molar (g mol<sup>-1</sup>) correspondente à espécie resultou em taxa de deposição em µg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

Para a deposição seca, foi empregada a equação abaixo (Davidson e Wu, 1989):

$$Dep_{seca} = V_{dep} \times C_i$$

onde V<sub>dep</sub> (m s<sup>-1</sup>) e C é a concentração da espécie (µg m<sup>-3</sup>), para cada dia em que houve amostragem. A taxa de deposição seca é dada em µg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

A velocidade de deposição para partículas depende de seu tamanho. Para partículas grossas, adotou-se a faixa de V<sub>dep</sub> de 0,5-2 cm s<sup>-1</sup>; e para a moda fina utilizou-se um valor de V<sub>dep</sub> de 0,5 cm s<sup>-1</sup>. A faixa de valores de velocidade reflete

uma combinação de incertezas experimentais e padrões obtidos por diversos modelos existentes, como as curvas da velocidade de deposição *versus* o diâmetro da partícula (Davidson e Wu, 1989; Duce *et al.*, 1991; Pitts e Pitts, 1999).

As taxas de deposição seca e úmida são apresentadas na Tabela 3.9. Para o período estudado e para as três espécies avaliadas a deposição úmida foi predominante. Em relação à deposição seca, o MP<sub>grosso</sub> apresentou maior taxa de deposição do que o MP<sub>fino</sub> para cádmio e cobre. Porém considerando-se as diferentes velocidades de deposição para MP<sub>grosso</sub> a faixa menor apresentou metade do valor da taxa de deposição em relação ao MP<sub>fino</sub>.

**Tabela 3.9** Taxas de deposição úmida e seca (MP<sub>fino</sub> e MP<sub>grosso</sub>) dos metais cádmio, chumbo e cobre obtidas de amostras de água de chuva (N=44) e de partículas (N=36), coletados em São Paulo durante o ano de 2003.

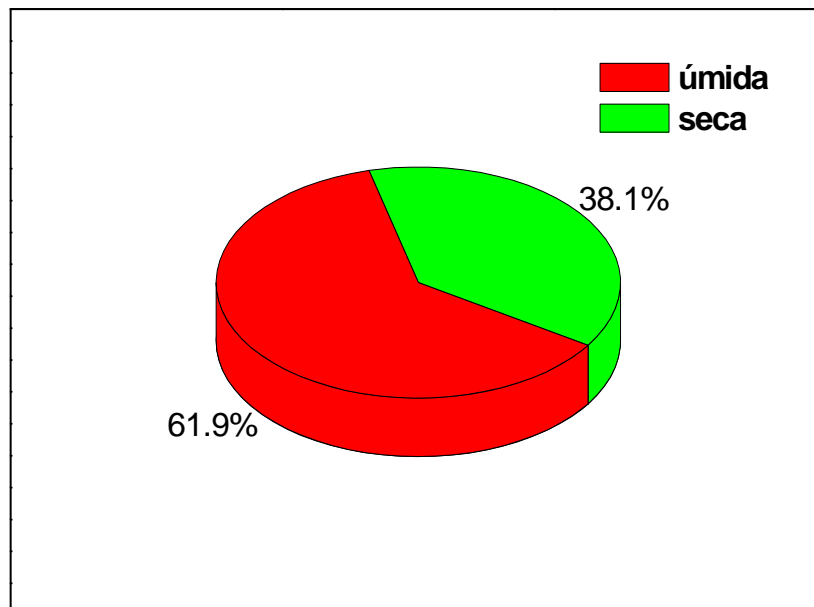
	Deposição		
	úmida	Seca (MP <sub>fino</sub> )	Seca (MP <sub>grosso</sub> )
	µg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>		
Cd <sup>2+</sup>	2,0	0,04	0,02 – 0,95
Pb <sup>2+</sup>	24	0,82	0,42 - 17
Cu <sup>2+</sup>	39	0,35	0,6 - 24

Perfis similares foram obtidos por outros estudos realizados na Alemanha (Grosch, 1986), onde as deposições seca e úmida para cádmio e chumbo contribuíram com cerca de 11-39% e 14-25%, respectivamente; em *Saint*



George, região costeira da Irlanda, a deposição úmida foi dominante para o cobre (Willians *et al.*, 1998).

Para o cobre é apresentada a contribuição relativa entre a deposição úmida e seca na Figura 3.11.



**Figura 3.11** Contribuição da deposição seca da matéria particulada grossa e deposição úmida para o cobre.

#### 4 CONCLUSÕES

A avaliação das concentrações dos metais pesados ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) em águas de chuva, durante o ano de 2003, mostraram significativa contaminação da atmosfera da cidade de São Paulo por estes compostos. Comparando-se os níveis de concentração desses metais com aqueles obtidos para regiões remotas, consideradas não contaminadas, observou-se que as concentrações de cádmio, chumbo e cobre são, respectivamente, dez, cinco e dez vezes maiores em São Paulo. No entanto, as concentrações para o chumbo e cobre foram menores do que aquelas encontradas em regiões urbanas densamente povoadas como Paris e Singapura e a cidade de médio porte alemã, Göttingen. Cádmio, chumbo e cobre, na região central da cidade de São Paulo, apresentaram as seguintes faixas de concentração: 0,07-0,60, 0,41-9,4 e 0,13-3,14  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Na análise de componentes principais, obtiveram-se quatro fatores (autovalor > 1), que explicaram, respectivamente, 37, 13, 11 e 10% da variância, ou seja, explicaram o total de 71 % da variância. Todos os fatores apresentaram significativa contribuição da emissão veicular, com destaque para o fator 4 que agrupou os metais cádmio, cobre e chumbo. A análise de *Cluster* obtida pelo método *Ward*, com o cálculo de distâncias realizado pela correlação de Pearson confirmou o mesmo perfil obtido na análise de fatores.

Para o material particulado, verificou-se que para as amostras de material particulado fino coletadas pelo Mini-Vol, o chumbo foi o elemento que apresentou as maiores concentrações para amostras diurnas e noturnas. O cobre apresentou-se, predominantemente, na forma de material particulado grosso. Neste estudo, as concentrações de cádmio e de chumbo mostraram-se duas vezes maiores para o material particulado fino do que para o grosso. Concentrações médias obtidas para

estes metais para o MV fino para o cádmio, chumbo e cobre para amostras do dia e da noite foram respectivamente: 0,61 e 1,5 ng m<sup>-3</sup>; 13,3 e 25,1 ng m<sup>-3</sup>; 4,76 e 12 ng m<sup>-3</sup>. Os resultados obtidos para o MV grosso (dia e noite) foram : 0,49 e 0,60 ng m<sup>-3</sup> (cádmio); 8,59 e 10,54 ng m<sup>-3</sup> (chumbo); 10,8 e 18,04 ng m<sup>-3</sup> (cobre).

Para o MOUDI, destacou-se a predominância do chumbo. Comparando-se as concentrações obtidas estágio a estágio, notou-se que os metais pesados encontraram-se distribuídos nos estágios cujos diâmetros de corte correspondem a 0,33 a 1,0 µm. As concentrações médias obtidas no MOUDI para o cádmio, chumbo e cobre (amostras do dia e da noite) foram, respectivamente: 5,60 e 2,47 ng m<sup>-3</sup>; 12 e 26,6 ng m<sup>-3</sup>; 3,44 e 12,6 ng m<sup>-3</sup>.

As concentrações destes metais mostraram-se significativamente mais elevadas para este estudo do que para Endimburgo (UK) e Kanazawa (Japão). Novamente foi confirmada a contaminação por cádmio do material particulado coletado em São Paulo em relação à Kanazawa e o centro industrial indiano de Mumbai.

Porém, é importante destacar que foi observada uma diminuição progressiva dos níveis de chumbo no material particulado desde o banimento da adição deste metal na gasolina.

Para o período estudado, a deposição úmida foi predominante para as três espécies consideradas. Para o cobre a contribuição relativa da deposição úmida foi de 61,9% e para a deposição seca foi de 38,1%. Perfis similares foram obtidos por outros estudos realizados na Alemanha, onde as deposições seca e úmida para cádmio e chumbo contribuíram com 11-39% e 14-25%, respectivamente; e em *Saint George*, região costeira da Irlanda, onde a deposição úmida foi dominante para o cobre.

#### 4.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma comparação efetiva entre os processos de remoção seca e úmida para espécies tóxicas como o cádmio, chumbo e cobre deve ser feita em um período mais prolongado. Perfis mais representativos devem ser obtidos confrontando-se resultados nas diferentes estações do ano.

### 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM, Associação Brasileira de Química, [www.abiquim.org.br](http://www.abiquim.org.br), acessada em junho/05.
- ALBUQUERQUE, T. T. A. Distribuições de tamanho, composição química e identificação das fontes do aerossol atmosférico de São Paulo: um estudo de caso para o inverno de 2003. 2005. Dissertação (Mestrado) Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo; São Paulo.
- ALLEN, A. G.; NEMITZ, E.; SHI, J. P.; HARRISON, R. M.; GREENWOOD, J. C. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosol in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 35, 2001. 4581-4591.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Chapman and Hall, 1997.
- AL-MASRI, M. S.; AL-KHARFAN, K.; AL-SHAMALI, K. Speciation of Pb, Cu and Zn determined by sequential extraction for identification of air pollution sources in Syria. *Atmospheric Environment*, 40, 2006. 753-761.
- AL-MOMANI, I. F. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. *Atmospheric Environment*, 37, 2003. 4507-4515.
- ANDRADE, M. F. Propriedades da matéria particulada inalável do aerossol atmosférico de São Paulo. 1986. Dissertação (Mestrado) Instituto de Física, Universidade de São Paulo; São Paulo.

- ANP Agência Nacional de Petróleo, [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), acessada em novembro/05.
- AYODELE, J.; ABUBAKAR, M. D. T. Trace elements of rain water in the semi-arid region of Kano, Nigeria. *Environmental Management and Health*, 4<sup>a</sup> ed., vol. 6, 1998. 176-181.
- AZIMI, S.; ROCHER, V.; GARNAUD, S.; VARRAULT, G.; THEVENOT, D. R. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere*, 61, 2005. 645-651.
- BARRIE, L. A.; SCHEMENAUER, R. S. Wet deposition of Heavy Metals. In: PACYNA, J.; OTTAR, B. (edit). *Control and fate of atmospheric Trace Metals*, NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences, 268), Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1988. 203.
- BOUROTTE, C. L. M. Caracterização de poluentes atmosféricos (metais traço e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) na interface atmosfera-solo em áreas urbana e natural do estado de São Paulo. 2002. Tese (Doutorado) Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo; São Paulo.
- BRAGA, C. F.; TEIXEIRA, E. C.; MIGLIAVACCA, D.; CARVALHO, F. G. Análises seqüenciais de agrupamentos aplicadas ao estudo de partículas atmosféricas. *Química Nova*, 25, 60, 2002. 902-908.
- BRAININA, K. Z.; MALAKHOVA, N. A.; STOJKO, N. Y. Stripping voltammetry in environmental and food analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368, 2000. 307-325.
- BRIMBLECOMBE, P. Long-term changes in elemental deposition at the Earth's surface. *Environmental pollution*, 83, 1994. 81-85.
- BRIMBLECOMBE, P. Air composition and chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2<sup>a</sup> edição, cap 7, 1996. 158.
- BRIMBLECOMBE, P. Environmental Acidification. In: HEWITT, C. N.; STURGES, W. T (edit). *Global Atmospheric Chemical Change*, Environmental Management Series, Londres: Chapman & Hall, Cap. 6, 1995. 233.

- BUAT-MÉNARD, P. Global Change in atmospheric metal cycles. In: HEWITT, C. N.; STURGES, W. T (edit). Global Atmospheric Chemical Change, Environmental Management Series, Londres: Chapman & Hall, Cap. 7, 1995. 271.
- BUAT-MÉNARD, P.; DUCE, R. Metal transfer across the air-sea interface: myths and mysteries. In: MEEMA, K. M.; HUTCHINSON, T. C.(edit). Lead, cadmium, mercury and arsenic in the environment, Scientific Committee on Problems of the Environment (Scope), 31, John Wiley and Sons, Cap. 11, 1987. 147.
- CAMARGO, R. Observações de Superfície efetuadas na Estação Meteorológica, - 2003 -ISSN 1415-4374, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 2003.
- CCOYLLO, O. R. S. Identificação da contribuição das fontes locais e remotas de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo. 2002. Tese (Doutorado) Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo; São Paulo.
- CETESB – Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 2003, Secretaria do Meio Ambiente, Série Relatórios – ISSN 0103-4103, São Paulo, 2004.
- CETESB – Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo - 1988, Secretaria do Meio Ambiente, Série Relatórios – ISSN 0103-4103, São Paulo, 1989.
- CETESB, 2005 <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emissoes/combustiveis.asp>, acessada em março/05.
- CHANG, M. B.; HUANG, C. K.; WU, H. T.; LIN, J. J.; CHANG, S. H. Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration. Journal of Hazardous Materials, A79, 2000. 229-239.
- CHASIN, A. A. M.; CARDOSO, L. M. N. Cádmió In: AZEVEDO, F. Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo: Ed. Atheneu, Capítulo 10, 2003. 263.
- CHESTER, R.; NIMMO, M.; FONES, G. R.; KEYSE, S.; ZHANG, J. The solubility of Pb in coastal marine rainwater: pH dependent relationships. Atmospheric Environment, 34, 2000. 3875-3887.

- CHOVIN, P.; ROUSSEL, A. Physicochimie et physiopathologie des polluants atmosphériques. Paris: Masson et C<sup>ie</sup>, cap 8, 1973. 230.
- CONNELL, D.; MILLER, W.; GREGORY, J. Chemistry and Ecotoxicology of pollution. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1984. 289-362.
- CUNY, D.; CHANTAL, V. H.; PECH, R. Biomonitoring of trace elements in air and soil compartment along the major motorway in France. Water, air and soil pollution, 125, 2001. 273-289.
- DAVIDSON, C.; WU, Y. L. Dry deposition of trace elements. In: PACYNA, J.; OTTAR, B. (edit). Control and fate of atmospheric Trace Metals, NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences, 268), Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1988. 147.
- DAVIS, A. P.; SHOKONIAN, M.; NI, S. Loading Estimates of lead, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. Chemosphere, 44, 2001. 997-1009.
- DEBOUDET, K.; FLAMENT, P.; BERTHO, M. L. Cd, Cu, Zn and Pb concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe. Water, air and soil pollution, 151, 2004. 335-359.
- DESBOEUF, K. V.; SOFIKITIS, A.; LOSNO, R.; COLIN, J. L.; AUSSET, P. Dissolution and solubility of trace metals of anthropogenic aerosol particulate matter. Chemosphere, 58, 2005. 195-203.
- DILLNER, A. M.; SCHAUER, J. J.; CHRISTENSEN, W. F.; CASS, G. R. A quantitative method for clustering size distribution of elements. Atmospheric Environment, 39, 2005. 1525-1537.
- DUCE, R. A.; LISS, P. S.; MERRILL, J. T.; ATLAS, E. L.; BUAT-MÉNARD, P.; HICKS, B. B.; MILLER, J. M.; PROSPERO, J. M.; ARIMOTO, R.; CHURCH, T. M.; ELLIS, W.; GALLOWAY, J. N.; HANSEN, L.; JICKELLS, T. D.; KANP, A. H.; REINHARDT, K. H.; SCHENEIDER, B.; SOUDINE, A.; TOKOS, J. J.; TSUNOGAI, S.; WOLLAST, R.; ZHOU, M. The atmospheric input of trace species to the world ocean. Global Biogeochemical Cycles, 5, 3, 1991. 193-259.

- ESPINOSA, A. J. F.; RODRIGUEZ, M. T.; DE LA ROSA, F. B.; JIMENEZ-SANCHEZ, J. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment*, 35, 2001. 2595-2601.
- EVANS, J.; LEVY, J.; HAMMITT, J.; BURGOA, C.; CASTILLEJOS, M. Healths Benefits of air pollution control. In: MOLINA, L. T.; MOLINA, M. J. *Air Quality in the Mexico megacity: an integrated assessment. Alliance and Technology: tools for sustainable development*. Holanda: Kluwer Academic Publishers, 2002. cap 4. 122.
- EWING, R.; UTSONOMIYA, S.; JENSEN, K. A.; KEELER, G. J. Direct identification of trace metals in fine and ultrafine particles in the Detroit urban atmosphere. *Environmental science and Technology*, 38, nº 8, 2004. 1189-2297.
- FANG, G. C.; WU, Y. S.; HUANG, S. H.; RAU, J. Y. Dry deposition (downward, upward) concentration study of particulates and heavy metals during daytime, nighthtime period at the traffic sampling site of Sha-Lu, Taiwan. *Chemosphere*, 56, 2004. 509-518.
- FERGUSSON, J. E. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Oxford: Pergamon Press, 1991.
- FISHBEIN, L. *Indoor environment : the role of metals*. In: *Metals and their compounds in the environment: ocurrence, analysis and biological relevance*. Weinheim: VCH, 1991. 290.
- FORNARO, A. *Chuva ácida em São Paulo: caracterização química de amostras integradas e seqüenciais de deposição úmida*. 1991. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química, Universidade de São Paulo; São Paulo.
- FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: part 2- contribution of formic and acetic acids. *Atmospheric Environment*, 37, 2003. 117-128.
- GALLOWAY, J. N., THORNTON, J. D., NORTON, S. A., VOLCHOK, H. L., MCLEAN, R. A. N. Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmospheric Environment*, 16, nº 7, 1982. 1677-1699.
- GARNAUD S.; MOUCHEL, J. M.; CHEBBO, G.; THÈVENOT, D. R. Heavy metal concentrations in dry and wet deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*, 235, 1999. 235-245.



- GOLOMB, D.; RYAN, D.; UNDERHILL, J.; EBY, N.; ZEMBA, S. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay- I. Metals. *Atmospheric Environment*, 31, nº 9, 1997. 1349-1359.
  
- GOOGLE EARTH (<http://earth.google.com>).
  
- GRÖMPING, A. H. J.; OSTAPULCK, P.; EMONS, H. Wet deposition in Germany: Long-term and the contribution of heavy metals. *Chemosphere*, 34, nº9-10, 1997. 2227-2236.
  
- GROSCH, S. Wet and dry deposition of atmospheric trace elements in forests areas. In: GEORGII, H. W. (edit). *Atmospherics pollutants in forests areas: their deposition and interception*. Holanda: Reidel Publishing Company, 1986. 35.
  
- HALSTEAD, M. J. R.; CUNNINGHAME, R. Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand. *Atmospheric Environment*, 34, 2000. 665-676.
  
- HARRISON, R. M. Setting health-based air quality standards. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M (edit). *Air Pollution and Health*. Great Britain: The Royal Society of Chemistry, *Issues in Environmental Sciences and Technology*, 10, 57.
  
- HARRISON, R. M.; LAXEN, D. P. H. *Lead Pollution, causes and control*. Londres: Chapman and Hall, cap 2, 1981.
  
- HEAL, M. R.; HIBBS, L. R.; AGIUS, R. M.; BEVERLAND, I. J. Total and water-soluble trace metals content of urban background PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric Environment*, 39, 2005. 1417-1430.
  
- HEEB, N. V.; FORSS, A. M.; BRÜHLMANN, S.; LÜSCHER, R.; SAXER, C. J.; HUG, P. Three-way catalyst-induced formation of ammonia-velocity- and-acceleration-dependent emission factors. *Atmospheric Environment*, 2006 (in press).
  
- HONG, S.; CANDELONE, J.; P. PATTERSON, C. C.; BOUTRON, C. F. History of Ancient copper smelting pollution during Roman and Medieval times recorded in Greenland ice sheet. . *Science*, 272, 12 abril, 1996. 246-248.
  
- HU, G. P.; BALASUBRAMANIAM, R. Wet deposition of trace metals in Singapore. *Water, air and soil pollution*, 144, 2003. 285-300.

- HUTTON, M.; CHANEY, R. L.; KRISHNA-MURTI, C. R.; OLADE, M. A.; PAGE, A. L. Cadmium In: MEEMA, K. M.; HUTCHINSON, T. C. (edit). Lead, cadmium, mercury and arsenic in the environment, Scientific Committee on Problems of the Environment (Scope), 31, Great Britain: John Wiley and Sons, cap. 3, 1987. 35.
  
- JAMBERS, W.; DEKOV, V.; VAN GRIEKEN, R. Single particle and inorganic characterization of rainwater collected above the North sea. The Science of total environment, 256, 2000. 133-150.
  
- KANENOLLOUPOLOU, E. A. Determination of heavy metals in wet deposition of Athens. Global Nest: The International Journal, 3, nº 1, 2001. 45-50.
  
- LEAL, T. M. F.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Composição iônica majoritária de água de chuva no centro da cidade de São Paulo. Química Nova, 2004.
  
- LÖYE- PILLOT, M. D.; MARTIN, J. M.; MORELLI, J. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. Nature, 321, 1986. 427-427.
  
- MAENHAUT, W. Analytical techniques for atmospheric trace elements. In: PACYNA, J.; OTTAR, B. (edit). Control and fate of atmospheric Trace Metals, NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences, 268), Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1988. 259.
  
- MANAHAN, S.E. Environmental Chemistry. Lewis Publishers, 7ªed., 2000. 317.
  
- MARPLE, V.; RUBOW, K.; NANATH, G.; FISSAN, H. J. Micro-orifice Uniform Deposit Impactor. Journal of Aerosol Science, 17, nº3, 1986. 489-494.
  
- MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. Química Nova, 25, nº 2, 2002. 259-272.
  
- MAVROPOULOS, E. A hidroxapatita como absorvedor de metais. 1999. Dissertação (Mestrado) Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.

- MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M.; FACHEL, J. Study of chemicals elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmospheric Environment*, 38, 2004. 1641-1656.
- MIGON, C.; JOURNAL, B.; NICOLAS, E. Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea, *Atmospheric Environment*, 31, nº 6, 1997. 889-896.
- MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F.; WOROBIEC, A.; VAN GRIEKEN, R. Characterization of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 36, 2002. 345-352.
- MIRANDA, R. M. Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na região Metropolitana de São Paulo. 2001. Tese (Doutorado) Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo; São Paulo.
- MORIARTY, F. *Ecotoxicology: the study of pollutants in ecosystem*. Londres: Academic Press, 2ª edição, 1993. 1.
- MORSELLI, L.; OLIVIERI, P.; BRUSORI, B.; PASSARINI, F. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environmental Pollution*, 124, 2003. 457-469.
- MULTIVAR: <http://149.170.199.144/multivar/hc.htm>; acessada em maio/2006.
- NRIAGU, J. A history of global metal pollution. *Science*, 272, 1996. 223-224.
- NRIAGU, J. Emission Factors of trace atmospheric elements. In: NRIAGU, J.; DAVIDSON, C. I. (edit) *Toxic Metals in the environment*. Toronto: John Wiley and Sons Wiley Series, *Advances in Environmental Science and Technology*, 17, Cap. 1, 1986. 2.
- NRIAGU, Jerome. Natural versus Anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. In: PACYNA, J.; OTTAR, B. (edit). *Control and fate of atmospheric Trace Metals*, NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences, 268), Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1988. 3.
- NRIAGU, J. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 1989. 47-49.

- NRIAGU, J.; PACYNA, J. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 1988.134-139.
- NÜRBERG, H. W. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Analytica Chimica Acta*, 164, 1984. 1-21.
- OTTAR, B.; LINDBERG, S. E.; VOLDNER, E.; LINDQVIST, O.; MAYER, R.; SEMB, A.; STEINESS, E.; WATT, J. Special topics interactions of heavy metals with the environment. In: PACYNA, J.; OTTAR, B. (edit). *Control and fate of atmospheric Trace Metals*, NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences, 268), Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1988. 365.
- OZAKI, H.; WATANABE, I.; KUNO, K. Investigation of the heavy metals sources in relation to automobiles. *Water, air and soil pollution*, 2004. 1-15.
- PACYNA, J. M. Atmospheric Trace elements from natural and anthropogenic sources. In: NRIAGU, J.; DAVIDSON, C. I. (edit) *Toxic Metals in the environment*. Toronto: John Wiley and Sons Wiley Series, *Advances in Environmental Science and Technology*, 17., Cap. 2, 1986. 33.
- PACYNA, J. M. Technological parameters affecting atmospheric emissions of trace elements from major anthropogenic sources. In: PACYNA, J.; OTTAR, B. (edit). *Control and fate of atmospheric Trace Metals*, NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences, 268), Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1988. 15.
- PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. Chumbo. In: AZEVEDO, F. *Metais: Gerenciamento da Toxicidade*. São Paulo: Ed. Atheneu, Capítulo 12, 2003. 353.
- PEDROTTI, J. J. Desenvolvimento de instrumentação e métodos de análise por injeção em fluxo com detecção voltamétrica em eletrodo de mercúrio. 1993. Tese (Doutorado) Instituto de Química, Universidade de São Paulo; São Paulo.
- PEDROTTI, J. J.; GUTZ, I. G. R.; ANGNES, L. A fast, highly, efficient, continuous degassing device and its application to oxygen removal in flow-injection with amperometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 298, 3, 1994. 393-399.

- PEDROTTI, J. J.; GUTZ, I. G. R. Ultra simple adaptor to convert batch cells with mercury drop electrodes in voltammetric detectors for flow analysis. *Talanta*, 60, 2003. 695-705.
- PEDROZO, M. F. M. Cobre. In: AZEVEDO, F. *Metais: Gerenciamento da Toxicidade*. São Paulo: Ed. Atheneu, Capítulo 6, 2003. 142.
- PIKE, S. M.; MORAN, S. B. Trace elements in aerosol and precipitation at New Castle, NH, USA. *Atmospheric Environment*, 35, 2001. 3361-3366.
- FINLAYSON-PITTS; B. J.; PITTS, J. N. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications*. Academic Press, 1999.
- PREINING, O. Global Climate Change due to aerosols. In: HEWITT, C. N.; STURGES, W. T (edit). *Global Atmospheric Chemical Change, Environmental Management Series*, Londres: Chapman & Hall, Cap. 3, 1995. 93.
- QUITERIO, S. L.; SILVA, C. R. S.; VAISTMAN, D. S.; MOREIRA, M. F. R.; ARAÚJO, U. C.; MATTOS, R. C. O. C.; SANTOS, L. S. C. Uso da poeira e do ar como indicadores da contaminação ambiental em áreas circunvizinhas a uma fonte ambiental a uma fonte estacionária de chumbo. *Caderno de Saúde Pública*, 17, 3, 2001. 501-508.
- QUITERIO, S. L.; SILVA, C. R. S.; ARBILLA, G.; MOREIRA, M. F. R.; ARAÚJO, U. C.; MATTOS, R. C. O. C.; SANTOS, L. S. C. Controle das emissões de chumbo particulado no entorno de uma reformadora de baterias da cidade do Rio de Janeiro usando ar como indicador. *Caderno de Saúde Pública*, 19, 2, 2003. 475-480.
- RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. *Environmental Electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement*. Academic Press, 1997.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E. *Flow Injection Analysis*. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 2ª ed. 1988.
- SALDIVA, P.H.N.; LICHTENFELS, A.J.; PAIVA, P.S.O.; BARONE, L.; MARTINS, M.A.; MASSAD, E.; PEREIRA, J.C.R.; XAVIER, V.P.; SINGER, J.M.; BOHM, G.M. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminary report. *Environmental Research*, 65, 1994. 218-225.

- SALDIVA, P.H.N.; POPE, C.A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D.W.; LICHTENFELS, A.J.; SALGE, J.M.; BARONE, L.; BOHM, G.M. Air pollution and mortality in elderly people: a time series study in São Paulo, Brazil, *Arch. Environmental Health*, 50, 1995. 159-163.
- SANTAMARÍA, J.; Fernández, M.; MENDEZ, J.; BOMBOI, M. T. Particle size distribution of metals in the atmosphere of Madrid (Spain). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 337, 1990. 362-365.
- SANTOS, M.A., ILLANES, C.A.F., FORNARO, A., PEDROTTI, J.J., Acid Rain in the central region of São Paulo City - Brazil, *Water, Air and Soil Pollution*, 2006 (em fase final de impressão).
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change. Great Britain: John Wiley and Sons, cap. 7, 1998. 408.
- SOUZA, D.; MACHADO, A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada, primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, 26, nº 1, 2003. 81-89.
- SPOKES, L.; JICKELLS, T. D.; LIM, B. Solubilization of trace metals by cloud processing: a laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, nº 15, 1994. 3281-3287.
- STEINNES, E. Biomonitoring of air pollution by heavy metals. In: PACYNA, J.; OTTAR, B. (edit). *Control and fate of atmospheric Trace Metals*, NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences, 268), Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1988. 321.
- STOEPLER, M. Standards, guidelines and legislative regulations concerning metals. In: *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance*. Weinheim: VCH, 1991. 704.
- SUNDA, W.; GUILLARD, R. R. L. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *Journal of Marine Research*, 34, 4, 1976. 511-529.
- THURSTON, G.; SPENGLER, J. A multivariate assessment of meteorological influences on inhalable particle impacts. *Journal of Climate and applied meteorology*, 24, 1985. 1245-1256.

- TOKAHOGLU, S.; KARTAL, S. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized District in Kayseri (Turkey). *Atmospheric Environment*, 40, 2006. 2797-2805.
- TRIPATHI, R. M.; KUMAR, A. V.; MANIKANDAN, S. T.; BHALKE, S.; MAHADEVAN, T. N.; PURANIK, V. D. Vertical distribution of atmospheric trace metals and their sources at Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 38, 2004. 135-146
- VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. *Química Nova*, 26, nº 1, 2003. 25-29.
- VIEL, F. Avaliação da especiação química de cobre nas águas de chuva de Florianópolis e magnitude da sua deposição utilizando a voltametria de redissolução catódica. 2001. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química. Universidade de Santa Catarina.
- VOUTSA, D.; SAMARA, C. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. *Atmospheric Environment*, 36, 2002. 3583-3590.
- WANG, J. *Stripping Analysis: principles, instrumentation and applications*. Florida: Ed. VCH, 1985.
- WANG, Y. F.; HUANG, K. L.; LI, C. T.; MI, H. H.; LUO, J. H.; TSAI, P. J. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmospheric Environment*, 37, 2003. 4637-4643.
- WANG, X.; SATO, T.; XING, B.; TAMAMURA, S.; TAO, S. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanazawa, Japan. *Journal of Aerosol Science*, 36, 2005. 197-210.
- WILLIAMS, M. R.; MILLWARD, G. E.; NIMMO, M.; FONES, G. Fluxes of Cu, Pb and Mn to the North-Eastern Irish sea: the importance of sedimental and atmospheric inputs. *Marine Pollution Bulletin*, 36, nº 5, 1998. 366-375.
- WU, Y. S.; FANG, G. C.; CHEN, J. C.; LIN, C. P.; HUANG, S. H.; RAU, J. Y.; LIN, J. G. Ambient air particulate dry deposition, concentrations and metallic elements at Taichung Harbor near Taiwan Strait. *Atmospheric Research*, 79, 2006. 52-66.