

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS MEDIANEIRA**

**MATIAS ALFREDO AIKES**

**AVALIAÇÃO DE METAIS EM MATERIAL PARTICULADO MP<sub>10</sub>  
NA FRONTEIRA BRASIL-PARAGUAI (PONTE DA AMIZADE)**

**DISSERTAÇÃO**

**MEDIANEIRA  
2019**

**MATIAS ALFREDO AIKES**

**AVALIAÇÃO DE METAIS EM MATERIAL PARTICULADO MP<sub>10</sub>  
NA FRONTEIRA BRASIL-PARAGUAI (PONTE DA AMIZADE)**

**EVALUATION OF METALS IN PARTICULATE MATTER PM<sub>10</sub>  
SAMPLED AT THE BRAZIL-PARAGUAY BORDER (PONTE DA  
AMIZADE)**

Trabalho de dissertação de mestrado apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira.

Discente: Matias Alfredo Aikes

Orientador(a): Éder L. de Moraes Flores

Co-orientador(a): Oldair D. Leite

**MEDIANEIRA  
2019**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

---

### **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

Aikes, Matias Alfredo  
Avaliação de metais em material particulado MP<sub>10</sub> na Fronteira Brasil-Paraguai (Ponte da Amizade) / Matias Alfredo Aikes. – Medianeira, 2019.  
1 arquivo de texto (113 f):PDF/A ; 4,25 MB.

Orientador: Éder Lisandro de Moraes Flores  
Coorientador: Oldair Donizeti Leite  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Medianeira, 2019.  
Inclui bibliografias.

1. Ar - Poluição. 2. Ar – Poluição - Pesquisa. 3. Tecnologias Ambientais - Dissertações I. Flores, Éder Lisandro de Moraes, orient. II. Leite, Oldair Donizeti, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais. IV. Título.

---

### **Biblioteca da UTFPR - Câmpus Medianeira**

Bibliotecária/Documentalista:  
Marci Lucia Nicodem Fischborn – CRB-9/1219



## TERMO DE APROVAÇÃO

### AVALIAÇÃO DE METAIS EM MATERIAL PARTICULADO MP<sub>10</sub> NA FRONTEIRA BRASIL-PARAGUAI (PONTE DA AMIZADE)

Por

**MATIAS ALFREDO AIKES**

Essa dissertação foi apresentada às 14 horas, do dia dois de setembro de dois mil e dezenove, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Prevenção e Controle de Impactos Ambientais, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Éder Lisandro de Moraes Flores (Orientador – PPGTAMB)

---

Profa. Dra. Rochele Sogari Picoloto (Membro Interno – PPGTAMB)

---

Profa. Dra. Leila Droprinchinski Martins (Membro Externo – UTFPR, com participação a distância, sendo a assinatura no presente termo dispensada conforme Regulamento da Pós-Graduação *Stricto Sensu* da UTFPR)

---

Prof. Dr. Jorge Luis Oliveira Santos (Membro Externo – UFOB, com participação a distância, sendo a assinatura no presente termo dispensada conforme Regulamento da Pós-Graduação *Stricto Sensu* da UTFPR)

**A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa**

Dedico este trabalho a minha mãe Maria  
Angélica Touceda, cujo orgulho, admiração  
e saudade sentirei enquanto respirar, a  
vida é um sopro, porém um dia novamente  
iremos nos encontrar, te amarei  
eternamente

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a toda a comunidade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pelo apoio incondicional, aos professores de modo especial ao meu orientador Dr. Éder L. de Moraes Flores e também ao meu co-orientador Dr. Oldair D. Leite por toda contribuição, e auxílios prestados.

Estender este agradecimento a administração da Receita Federal do Brasil, pelo apoio e disposição para que esta pesquisa fosse realizada.

A todos os colegas de classe gostaria de externar minha satisfação de poder conviver com eles durante a realização deste Mestrado, onde em dificuldades e alegrias encontramos suporte uns aos outros.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha família e amigos pelo carinho, amor e compreensão, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

E acima de tudo agradeço a Deus por toda força que tem me dado, pois sei que nenhuma batalha é vencida sem a vontade dele, de nada valem conquistas se não podemos compartilhá-las com aqueles que amamos, obrigado mãe por me iluminar, esta conquista é sua.

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

Marthin Luther King

## RESUMO

AIKES, Matias Alfredo. Avaliação de metais em material particulado MP<sub>10</sub> na fronteira Brasil-Paraguai (Ponte da Amizade). Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

A poluição atmosférica tem se intensificado ao longo dos anos, atrelado a ela destaca-se o material particulado como um dos principais condicionantes dessa poluição, este material pode ser emitido por fontes naturais e antrópicas. Nos ambientes urbanos o tráfego de veículos é um dos grandes responsáveis por sua emissão. Há uma gama extensa de problemas relacionados a exposição a poluentes atmosféricos tanto para a saúde humana (doenças respiratórias e cardiovasculares) quanto para o meio ambiente (provocando alterações na morfologia, nos parâmetros bioquímicos e nos aspectos fisiológicos dos vegetais). O objetivo deste trabalho foi realizar a avaliação de metais presentes em material particulado atmosférico na fronteira Brasil e Paraguai, no município de Foz do Iguaçu, Paraná. As concentrações atmosféricas dos elementos Fe, Al, Ca, K, Na, Mg, Zn, Cr, Cu, Pb, Mn e Cd, na fração MP<sub>10</sub>, foram determinadas em extratos acidificados dos filtros usando as técnicas de ICP-OES. As amostras foram coletadas em dois períodos distintos, verão, geralmente úmido, e inverno, predominantemente seco, utilizando um amostrador de grande volume (Hi-vol). Os resultados revelaram que a região de estudo tem a composição do MP fortemente atrelada a fontes naturais, porém sofre influência diretamente de fontes antrópicas. A concentração dos elementos variou conforme o período de amostragem. No inverno houve uma maior presença de metais, com exceção do Ca, Pb e Na. Por fim, analisando as trajetórias de massas de ar foi observado que determinados componentes do material particulado podem ser provenientes de outras localidades para a região de estudo.

**Palavras-chave:** Material Particulado. Metais. Poluição Atmosférica.



## ABSTRACT

AIKES, Matias Alfredo. Evaluation of metals in particulate matter PM<sub>10</sub> sampled at the Brazil-Paraguay border (Ponte Da Amizade). Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2019.

Atmospheric pollution has intensified over the years, along with it particulate matter is a major conditioner of this pollution, emitted by natural and anthropogenic sources. In urban environments, vehicle traffic is a major contributor to its emission. There is a wide range of problems related to exposure to atmospheric pollutants, both for human health (respiratory and cardiovascular diseases) and the environment (causing changes in plant morphology, biochemical parameters and physiological aspects). The aim of this study was to characterize the metallic species present in atmospheric particulate matter at the Brazil and Paraguay border, in Foz do Iguacu city - Paraná. The atmospheric concentrations of Fe, Al, Ca, K, Na, Mg, Zn, Cr, Cu, Pb, Mn and Cd elements in the MP10 fraction were determined in acidified filter extracts using ICP-OES techniques. Samples were collected in two distinct periods, summer, usually humid, and winter, predominantly dry, using a large volume sampler (Hi-vol). The results showed that the study region has the PM composition strongly linked to natural sources but is directly influenced by anthropic sources. The concentration of the elements varied according to the sampling period. In winter there was a higher presence of metals, except for Ca, Pb and Na. Finally, analyzing the air mass trajectories, noted that certain particulate material components may come from other locations to the study region.

**Keywords:** Particulate Material. Metals. Atmospheric pollution.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Material particulado atmosférico e distribuição por tamanho.....	25
Figura 2 - Amostrador Hi-Vol para a coleta de MP <sub>10</sub> . .....	35
Figura 3 - Ponto de amostragem, pátio da Receita Federal.....	42
Figura 4 - Amostrador Hi-vol MP <sub>10</sub> . Instalado na área de estudo. ....	43
Figura 5 - Filtro de Quartzo, recém instalado no amostrador.....	44
Figura 6 - Modelo de corte dos filtros. ....	47
Figura 7 - Preparo da amostra para solubilização ácida.....	47
Figura 8 - Forno de micro-ondas.....	48
Figura 9 - Temperaturas médias do período amostral de verão no ponto de amostragem.....	65
Figura 10 - Valores médios da umidade atmosférica amostra de verão no ponto de amostragem. ....	66
Figura 11 - Média da precipitação durante amostragem de verão no ponto de amostragem.....	67
Figura 12 - Temperaturas médias do período amostral de inverno no ponto de amostragem.....	68
Figura 13 - Média da precipitação durante amostragem de inverno no ponto de amostragem.....	69
Figura 14 - Valores médios da umidade atmosférica amostragem de inverno no ponto de amostragem. ....	69
Figura 15 - Comparação da concentração de Ferro durante verão e inverno e suas variáveis climáticas. ....	70
Figura 16 - Comparação da concentração de Alumínio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.....	71
Figura 17 - Comparação da concentração de Cálcio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas. ....	72
Figura 18 - Comparação da concentração de Magnésio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.....	73
Figura 19 - Comparação da concentração de Potássio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.....	74
Figura 20 - Comparação da concentração de Sódio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas. ....	75
Figura 21 - Comparação da concentração de Zinco durante verão e inverno e suas variáveis climáticas. ....	76
Figura 22 - Comparação da concentração de Cromo durante verão e inverno e suas variáveis climáticas. ....	77
Figura 23 - Comparação da concentração de Cobre durante verão e inverno e suas variáveis climáticas. ....	78
Figura 24 - Relação da concentração de Chumbo durante o verão e suas variáveis climáticas.....	78
Figura 25 - Relação da concentração de Manganês durante o verão e suas variáveis climáticas.....	79
Figura 26 - Relação da concentração de Cádmiu durante o verão e suas variáveis climáticas.....	80
Figura 27 - Padrão acumulado de movimento das massas de ar. Período de amostragem de verão, entre 07/003/2018 à 20/03/2018. ....	82
Figura 28 - Rosa dos ventos. Período de amostragem de verão, entre 07/003/2018 à 20/03/2018. ....	83

Figura 29 - Padrão acumulado de movimento das massas de ar. Período de amostragem de verão, entre 15/08/2018 à 31/08/2018. ....	84
Figura 30 - Rosa dos ventos. Período de amostragem de verão, entre 15/08/2018 à 31/08/2018.....	85
Figura 31 - Gráfico de escores da Análise de Componente Principal de metais em material particulado amostrados no período de verão (S) e inverno (W). ...	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões nacionais de qualidade do ar e métodos de referência.....	32
Tabela 2 - Programa de aquecimento do forno micro-ondas.....	48
Tabela 3 - Comprimentos de onda e limites de quantificação utilizados na determinação dos elementos por ICP-OES. ....	49
Tabela 4 - Detecção e comparação entre os resultados obtidos por ICP-OES e o valor certificado (BCR 176: cinza de incineração de resíduos urbanos). ....	50
Tabela 5 - Concentrações (média, desvio padrão, mínimo e máximo) dos metais no MP <sub>10</sub> amostrados (ng m <sup>-3</sup> ).....	53
Tabela 6 - Concentrações típicas e relativas (segunda e terceira coluna) de metais na crosta terrestre. Concentrações relativas de cada metal no PM <sub>10</sub> e fator de enriquecimento calculado (FÉ) para cada metal no MP <sub>10</sub> .....	56
Tabela 7 - Valores Médios (ng m <sup>-3</sup> ) de metais em material particulado determinado no período de 07 a 21 de março, e 15 a 29 de agosto de 2018, em comparação com valores encontrados em outros trabalhos.....	59
Tabela 8 - Valores médios (ng m <sup>-3</sup> ) de metais em material particulado determinado no período de 07 a 21 de março, e 15 a 29 de agosto de 2018, em comparação com valores limites determinados em agências reguladoras.....	62
Tabela 9 - Valores das concentrações das espécies metálicas por filtros amostrados e Valores das médias, desvio padrão e amplitude dos dados meteorológicos em período seco e úmido.....	64
Tabela 10 - Coeficientes de correlação de Pearson para os elementos determinados em MP <sub>10</sub> e parâmetros meteorológicos, durante amostragem de VERÃO.....	86
Tabela 11 - Coeficientes de correlação de Pearson para os elementos determinados em MP <sub>10</sub> e parâmetros meteorológicos, durante amostragem de INVERNO.....	89

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>16</b>
2.1 ATMOSFERA	16
2.1.1 Poluição atmosférica	17
2.1.2 Transporte e dispersão dos poluentes atmosféricos	21
2.2 MATERIAL PARTICULADO	22
2.3 METAIS EM MATERIAL PARTICULADO	28
2.4 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR	30
2.5 MODELAGEM DAS TRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR	33
2.6 AMOSTRAGEM DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	34
2.7 PREPARO DE AMOSTRA: DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS	36
2.8 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	37
2.9 TRÍPLICE FRONTEIRA	38
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>40</b>
3.1 OBJETIVO GERAL	40
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>41</b>
4.1 CARACTERÍSTICAS DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO DE AMOSTRAGEM	41
4.2 AMOSTRAGEM DO MATERIAL PARTICULADO MP <sub>10</sub>	43
4.3 COLETA E ANÁLISE DE DADOS METEOROLÓGICOS	44
4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS	45
4.4.1 Limpeza e descontaminação dos materiais utilizados na coleta e abertura das amostras	45
4.4.2 Reagentes e soluções	46
4.4.3 Preparação das amostras - digestão ácida assistida por radiação de micro-ondas	46
4.4.4 Determinação de espécies metálicas	49
4.5 ANÁLISE DESCRITIVA E ESTATÍSTICA DOS DADOS	51
4.6 FATOR DE ENRIQUECIMENTO	51
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>52</b>
5.1 ANÁLISE DOS METAIS NO MATERIAL PARTICULADO	52
5.2 FATOR DE ENRIQUECIMENTO	55

5.3 COMPARATIVO DOS RESULTADOS COM DADOS DA LITERATURA...	59
5.4 TENDÊNCIAS SAZONAIS E CONCENTRAÇÕES DE METAIS ASSOCIADOS AO MP <sub>10</sub> .....	63
5.4.1 Amostragem de verão .....	65
5.4.2 Amostragem de inverno .....	67
5.4.3 Influência entre as condições meteorológicas e a concentração de metais em material particulado .....	70
5.5 ANÁLISE DAS CORRENTES ATMOSFÉRICAS .....	81
5.6 CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA ESPÉCIES METÁLICAS E PARÂMETROS METEOROLÓGICOS .....	85
5.7 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS .....	91
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>96</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem despertado cada vez mais a preocupação da sociedade, que implica na necessidade do estabelecimento e revisão das políticas públicas com o propósito de mitigar seus efeitos e reduzir suas fontes de emissão. Segundo Rossini *et al.* (2006) a poluição ambiental pode ser definida como a introdução de descartes na forma de matéria ou energia no ambiente por processos naturais ou antrópicos, que direta ou indiretamente causam prejuízos ao meio ambiente, materiais e a humanos, criando condições adversas às atividades sociais e econômicas, prejudicando a saúde, segurança e o bem-estar da população, afetando de maneira desfavorável a biota e comprometendo as condições sanitárias do ambiente.

Segundo a resolução nº 491 de 19/11/18 estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), considera-se poluente atmosférico:

“qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danosos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

Segundo Queiroz, Jacomino e Menezes (2007), o desenvolvimento industrial e urbano tem contribuído em todo o mundo para que ocorra um aumento crescente de poluentes atmosféricos. O acréscimo das concentrações, a sua deposição no solo, nos vegetais e nos materiais são fatores responsáveis por danos à saúde humana, redução da produção agrícola, danos às florestas, degradação de construções e de obras de arte e, de forma geral, causam desequilíbrios nos ecossistemas.

O material particulado (MP) está entre os principais poluentes atmosféricos, e é constituído por partículas sólidas e/ou líquidas, que entram na atmosfera por processos naturais e/ou antrópicos. Possuem tamanho, composição química e física distintas, além de uma ampla diversidade morfológica (KIM; CHO; PARK, 2016).

A avaliação da qualidade do ar de uma determinada região está diretamente relacionada à qualidade de seus recursos hídricos e solos, isso se deve ao fato de que os poluentes presentes no ar podem ser para eles carregados através das precipitações (FELLENBERG, 2012).

O campo de estudo da pesquisa possui características únicas pois além de tratar-se de uma região tríplice fronteiriça, apresenta uma diversidade cultural elevada, destaca-se especificamente que no local onde foi realizada a coleta das análises ocorre um tráfego intenso de veículos automotores, estudos realizados na ponte Internacional da Amizade, que une os países, estima-se uma circulação média de 38 mil veículos ao dia (UDC, 2011), dos mais diversos portes, abastecidos com distintos combustíveis, sendo grande parte destes automóveis movidos a diesel, atrelado a isso a região apresenta conflitos com relação ao controle de fronteira e efetiva fiscalização, também apresenta um crescimento do polo industrial do lado Paraguaio, outras condicionantes são as divergências entre as legislações ambientais vigentes entre os países a respeito do controle de emissão de poluentes.

Diante dos riscos que as espécies metálicas presentes no MP representam para a saúde e para o meio ambiente, tem-se como objetivo desse trabalho realizar um estudo e caracterizar os principais constituintes metálicos presentes no material particulado atmosférico, amostrados na Aduana da Receita Federal (Brasil - Paraguai) da cidade de Foz do Iguaçu-Paraná.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ATMOSFERA

Atmosfera é a denominação dada a camada invisível de gases que envolve a Terra. Esta camada não se dissipa devido as forças gravitacionais cuja densidade decresce com a altitude. Ela é composta por cinco camadas concêntricas, respectivamente denominadas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera. (ALMEIDA, 1999; BARLIER, 2010; SEGURA, 2010).

É um meio que comporta uma grande variedade de compostos gasosos e particulados, com impacto direto e indireto nas condições ambientais da superfície da terra. Constitui-se como o principal meio de transporte e depósito para os compostos orgânicos e inorgânicos emitidos por fontes naturais ou antrópicas (GUARIEIRO, 2011). A atmosfera compõe-se de diversos gases sendo os principais demonstrados dentre eles destacamos nitrogênio (78,11%), oxigênio (20,95%), argônio (0,934) e dióxido de carbono (0,033%) (Braga *et al.* 2002).

Os constituintes majoritários da atmosfera são nitrogênio e oxigênio, juntos correspondem a aproximadamente 99% do volume total do ar atmosférico (PRYOR; CRIPPA; SULLIVAN, 2015).

Os componentes minoritários são representados pelo argônio, dióxido de carbono, material particulado e outros (DELLASALA, 2013). Esses compostos possuem um papel importante na modificação das propriedades químicas e físicas da atmosfera (VALLERO, 2008).

Holloway e Wayne (2010) ao comentar a composição e estrutura da atmosfera, afirmam que sua classificação em camadas ou regiões distintas a exemplo da troposfera, ocorre em função da variação da temperatura, que assim como a pressão da atmosfera é normalmente influenciada pelas diferentes altitudes.

Segundo Magalhães (2005) a atmosfera regula o clima e atua como reservatório e meio de transporte de substâncias indispensáveis à vida, como o

oxigênio, dióxido de carbono e água, permitindo que tais substâncias sejam trocadas entre os seres vivos e o meio abiótico por meio dos ciclos biogeoquímicos. Portanto trata-se de sua existência como algo vital para o planeta. Além disso, ela protege a superfície terrestre das radiações ultravioletas provenientes do Sol e das radiações cósmicas, absorvendo-as quase inteiramente.

A troposfera é a camada da atmosfera que mais se aproxima da superfície da Terra, sua extensão compreende aproximadamente da superfície até uma altitude de 10 km, é a camada mais instável, isso se deve ao intenso movimento de energia térmica e das significativas diferenças de temperaturas. A temperatura decresce 6,5° Celsius a cada quilômetro, fato de suma importância para a dispersão de poluentes atmosféricos (ALMEIDA, 1999).

Apesar de a troposfera ser considerada muito relevante quanto aos estudos inerentes a poluição atmosférica, a estratosfera vem ao longo dos anos ganhando a atenção dos especialistas devido aos danos que vêm sendo causados à camada de ozônio (ASSUNÇÃO, 1998).

### 2.1.1 Poluição atmosférica

De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), o sistema atmosférico corresponde a uma interação química e física entre gases e partículas, mantendo o equilíbrio radiativo do planeta e as propriedades químicas da atmosfera. Quando as concentrações naturais de gases e partículas são excedidas, estas podem se tornar poluentes. O ar atmosférico presente em um centro urbano apresenta uma complexa mistura de gases e partículas poluentes, os quais são emitidos diretamente por fontes primárias ou produzidos secundariamente por diversos processos. Sendo que dentre as partículas suspensas no ar, as respiráveis podem conter componentes tóxicos ou mutagênicos

Qualquer atividade que contribua para a deterioração da qualidade natural da atmosfera, causando males aos seres humanos ou ao meio ambiente, seja ela ocasionada por alguma atividade, fenômeno ou substância, recebe o nome de poluição atmosférica (ALMEIDA, 1999).

Considera-se qualquer substância presente no ar, seja ela em sua forma sólida, líquida, gasosa ou de energia, que presente na atmosfera possa causar danos aos seres humanos e ao meio ambiente como poluente atmosférico (US EPA, 2006; ASSUNÇÃO, 1998).

Portanto, podemos entender que os poluentes são qualquer forma de matéria ou energia, com características que em desacordo com os níveis estabelecidos, tornem ou possam tornar o ar impróprio à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora, e prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA 003, 1990).

Os poluentes atmosféricos são gases, formados por substâncias gasosas e vapores, e material particulado, por substâncias sólidas e líquidas em suspensão. Existe uma crescente necessidade de pesquisas científicas e de regulamentações legais para o controle de sua emissão, isto se deve aos impactos que causam sobre a atmosfera, a vegetação, a saúde humana, os animais e os materiais. A incidência e concentração desses poluentes está relacionada diretamente com o clima, a topografia, a densidade populacional, do nível e do tipo das atividades industriais locais (BRAGA *et al.*, 2002).

Almeida (1999) ressalta que, ainda que os poluentes se apresentem no estado sólido, líquido ou gasoso, na prática, eles são divididos em gases e particulados. Podendo estes particulados serem encontrados em substâncias sólidas, líquidas, gases, e em substâncias gasosas e líquidas (vapores).

A poluição atmosférica trata-se de um problema global. Estima-se que o adulto médio respira mais de 3.000 litros de ar a cada dia. As crianças respiram mais ar por quilo de peso corporal e são mais suscetíveis aos efeitos da poluição do ar. Muitos poluentes, entre eles os que formam compostos tóxicos, permanecem no ambiente por longos períodos de tempo e são levados pelo vento a longas distâncias. Inúmeras pessoas vivem em áreas onde a poluição urbana, partículas muito pequenas, e poluentes tóxicos representam problemas sérios de saúde. Pessoas expostas a níveis suficientemente altos de determinados poluentes atmosféricos. Segundo a EPA (2011), essa exposição pode causar efeitos como sofrerem queimaduras em seus olhos, garganta irritada, além de apresentarem quadro de deficiência respiratória. Estudos apontam que a exposição prolongada à poluição do ar pode levar a várias

patologias como câncer e danos a longo prazo para sistemas imunológico, neurológico, reprodutivo e respiratório, além de doenças cardiovasculares, que incluem o infarto do miocárdio, acidente vascular cerebral, insuficiência cardíaca, arritmias, tromboembolismo venoso, hipertensão, aterosclerose e doença isquêmica cardíaca (BROOK *et al.*, 2010). Em casos extremos, pode mesmo causar a morte.

Uma revisão sistemática realizada Dapper, Spohr e Zanini (2016) já demonstrou a existência da associação da poluição atmosférica com problemas na saúde das populações estudadas, não limitadas apenas ao sistema respiratório e circulatório da população, mas como causador de risco para outros problemas como o baixo peso ao nascer, incidência e mortalidade por câncer, partos prematuros e anemia falciforme.

Diversos poluentes estão presentes na atmosfera e podem causar danos à saúde e/ou afetar o equilíbrio. Pode-se destacar dentre eles o material particulado, pois em decorrência da exposição dos seres humanos ao mesmo, podem ocorrer danos ao sistema respiratório, e sua gravidade será dependente da composição apresentada pelo material particulado (TOLEDO *et al.*, 2008).

O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias poluentes presentes no ar. A variedade das substâncias que podem ser encontradas na atmosfera é muito grande, o que torna difícil a tarefa de estabelecer uma classificação. Para facilitar, os poluentes são divididos em duas categorias, os poluentes primários, aqueles emitidos diretamente das fontes de emissão e os poluentes secundários, aqueles formados na atmosfera por meio da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera. A medição sistemática da qualidade do ar é restrita a um número de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos disponíveis para seu acompanhamento. (CETESB, 2011).

Conforme apresenta-se no Quadro 1, as diversas fontes de poluição atmosférica podem ser naturais, urbanas, industriais ou rurais. Verifica-se que, retirando-se a poluição de fonte natural, todas as outras são originadas pela ação do homem.

Tipo de fonte	Exemplos
Natural	Incêndios florestais, vulcões, tempestades de poeiras causadas por ventos fortes e processos biológicos.
Urbana	Emissões veiculares, geração de energia por combustíveis fósseis, queima de lixo, refrigeração e chaminés.
Industrial	Queima de combustíveis fósseis, operações de mineração e refrigeração.
Rural	Produção de poeira por atividades de colheita, emissão de compostos por locais com acúmulo de resíduos animais e/ou solos tratados com biossólidos e volatilização de herbicidas, inseticidas e fungicidas.

Quadro 1 - Diferentes origens da poluição atmosférica.

Fonte: Artiola, Pepper e Brusseau (2004).

A partir da Revolução Industrial, a poluição atmosférica passou a ser considerada um problema ligado à saúde pública, quando começaram a adotar técnicas baseadas na queima de grandes quantidades de carvão, lenha e, posteriormente, óleo combustível (LIMA *et al.*, 2012).

Segundo Braga (2005), a poluição atmosférica tem sido um grave problema desde a primeira metade do século XX, principalmente nos centros urbanos industrializados devido ao uso cada vez maior dos automóveis, que em conjunto às indústrias, são consideradas como fontes poluidoras.

Evidencia-se ainda uma grande presença de veículos com motores a diesel em países industrializados, apesar das diversas iniciativas e avanços em políticas públicas no intuito de diminuir a emissão de poluentes, as partículas de exaustão de diesel contribuem com a maior parte do material particulado atmosférico (até 90%) nas maiores cidades do mundo. As partículas que são originadas na combustão de matéria orgânica apresentam um núcleo de carbono elementar que é revestido com uma camada de diversos componentes, incluindo os hidrocarbonetos de alto peso molecular, metais, nitratos e sulfatos. Todos estes componentes desempenham um papel importante na toxicidade do material particulado (REID *et al.*, 2005).

Segundo Zhao e Zhao (2012), estudos mais aprofundados sobre os impactos causados pela poluição atmosférica devem ser realizados, principalmente próximas às estradas que apresentam tráfego intenso, visto que metais relacionados ao fluxo veicular são emitidos.

### 2.1.2 Transporte e dispersão dos poluentes atmosféricos

As condições meteorológicas influenciam diretamente na concentração e transporte de partículas e gases, isto se deve ao fato de que a rotação da Terra faz com que a atmosfera terrestre esteja sempre em movimento, gerando diferenças horizontais e verticais de temperatura, provocadas pela radiação solar e terrestre, topografia, efeitos físico-químicos na superfície e transferência de energia e massa com a superfície (ALVES, 2006).

A poluição do ar pode ser global ou local, a depender da dimensão da área atingida. Quando esta poluição atinge a uma menor parcela de uma região como uma cidade denominamos de local. Já os problemas globais envolvem toda a ecossfera e exigem um esforço coletivo para controlá-los. Dentre os problemas globais decorrentes da poluição do ar podemos destacar: aumento da temperatura do planeta, aumento da intensidade da radiação ultravioleta e o aumento da incidência de chuvas ácidas (BRAGA *et al.*, 2002).

Sob o ponto de vista espacial, as fontes de poluição atmosférica podem ser móveis e estacionárias. Exemplo de fonte estacionária, ou fixa, é uma chaminé de indústria. Veículos são exemplos de fonte móvel, entretanto, uma via de circulação de veículos pode ser considerada uma fonte estacionária (BRAGA *et al.*, 2002; MELO, 1997).

As reações de oxidação são vitais para remoção dos poluentes, na medida em que a atmosfera terrestre é um ambiente oxidante, que oxida todos os gases nela presentes, sendo os seus produtos finais depositados na superfície terrestre (BAIRD, 2002).

Segundo Cavalcanti (2010), os principais mecanismos que influenciam na concentração dos poluentes são a produção, dispersão e remoção dos mesmos. A interação entre as fontes de poluição e condições atmosféricas que vai definir

a qualidade do ar em uma determinada localidade, dessa forma mesmo que a produção de poluentes seja contínua, sua concentração variará devido às condições meteorológicas.

A dispersão dos poluentes gasosos na atmosfera ocorre principalmente devido aos fenômenos de difusão e transporte, causados pela estabilidade atmosférica e o vento, respectivamente, além destes a altitude e topografia também exercem influência. Dessa forma, o fenômeno de dispersão apresenta uma componente horizontal, tendo como seu principal agente o vento, e uma componente vertical associada ao grau de estabilidade da atmosfera definida pelo gradiente térmico vertical (BUCCO, 2010).

De acordo com Andrade (1996), para que ocorra o transporte de um poluente é necessária a presença do vento, sendo que a distância a ser percorrida por determinado poluente está relacionada a velocidade do vento. Já a estratificação térmica da atmosfera condiciona a dispersão vertical dos poluentes, sendo que a condição mais desfavorável à dispersão de poluentes é a inversão térmica.

## 2.2 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado (MP) destaca-se dentre os diversos poluentes atmosféricos, representa uma mistura complexa e heterogênea de componentes que se mantêm suspensos na atmosfera devido ao seu pequeno tamanho aerodinâmico, e cujas características físico-químicas mudam no tempo e espaço. Sua composição varia de acordo com a fonte de emissão, dentre os principais componentes podemos destacar os compostos orgânicos adsorvidos, que podem ser voláteis ou semivoláteis (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e quinonas); os metais de transição (ferro, níquel, cobre, zinco, vanádio); íons (sulfato, nitrato); material de origem biológica (endotoxinas, bactérias esporulantes, pólen) e minerais (quartzo, amianto, poeira de solo) (KELLY; FUSSELL, 2012; BROWN *et al.*, 2013; RAASCHOU-NIELSEN *et al.*, 2013).

Corresponde por material particulado as suspensões existentes no ar de substâncias sólidas e ou líquidas. Existem dois termos para designá-los:

partículas e aerossóis. As partículas referem-se somente às substâncias sólidas, os aerossóis podem ser tanto líquidos como substâncias sólidas suspensas no ar. Neste sentido, alguns exemplos de particulados são: fuligem, partículas do solo, gotas oleaginosas, poeiras, névoas ácidas, fumaça, fumos e neblina. Por fim, os particulados podem ser produzidos na queima incompleta, moagem, corte, purificação entre outros (BRAIT, 2008).

Compreende-se como MP uma complexa mistura de partículas sólidas e líquidas, formadas na atmosfera ou emitidas por fontes poluidoras. Quando dispersas no ar recebem o nome de aerossóis. É composto por diversos componentes como ácidos, orgânicos químicos, metais, solo e partículas de poeira (ALMEIDA, 1999).

Segundo Rana (2006), o termo material particulado refere-se às substâncias que não consistem em gases, sendo que suas partículas possuem tamanhos menores que 100  $\mu\text{m}$ . Os materiais particulados dividem-se basicamente em: poeira, fumaça, fumos e aerossol.

Segundo Queiroz, Jacomino e Menezes (2007), algumas dessas partículas podem ser grandes, escuras e, portanto, visíveis, tais como a fumaça ou a fuligem. Outras são tão pequenas, que não são perceptíveis a olho nu, somente podem ser vistas através de um microscópio.

O MP é classificado de acordo com a sua fonte de emissão, podendo ser de origem natural ou antropogênica. A de origem natural, é aquela provocada por erupções vulcânicas, tempestades de areia, ressuspensão de poeira do solo pelos ventos, incêndios naturais em florestas, pólen das plantas, dentre outros. Já quando se fala em MP de origem antropogênica temos os diversos processos e operações industriais, a queima de combustíveis (transporte e produção de energia), incineração de lixo e outras que não decorrem de processos naturais (KELLY; FUSSEL, 2012).

O MP, por si só, não se trata de uma espécie química definida, mas sim em um conjunto de partículas no estado sólido e líquido (QUEIROZ, 2006).

As condições meteorológicas estão vinculadas a concentração do MP em determinada região. Variáveis como ventos, chuvas e instabilidade do ar atuam de forma efetiva na qualidade do ar. A precipitação age na remoção das partículas presentes na atmosfera removendo os poluentes. Outro fator como a



direção e a velocidade dos ventos propiciam o transporte e a dispersão dos poluentes atmosféricos por exemplo (TORRES; MARTINS, 2005).

Às fontes emissoras e o tamanho influenciam na variação da composição química do MP. Sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos, metais (Al, Ca, Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn e outros), carbono orgânico e elementar e água são alguns dos constituintes mais relatados (ALLEN, 2001).

Segundo Almeida (1999), o MP é composto por uma considerável variabilidade de elementos, podendo ser constituído por centenas de substâncias químicas diferentes, isto ocorre devido à existência de grande quantidade de partículas finas, com grande capacidade de absorção, em associação com poluentes gasosos secundários.

A distribuição de tamanho é um parâmetro crítico, pois influencia na dinâmica de transporte das partículas e, no comportamento químico. As partículas grossas (MP<sub>10</sub>) por exemplo são inaláveis, e ficam retidas do trato respiratório superior (WANG, 2009).

Segundo Guarnieri e Balmes (2014), a composição química é bastante ampla, constituída por compostos orgânicos, inorgânicos, metais, material de origem biológica, íons, e carbono elementar ou orgânico.

Freitas e Solci (2009), classificam o material particulado por seu tamanho considerando o diâmetro aerodinâmico médio das partículas, as partículas inaláveis grossas (MP<sub>2,5-10</sub>) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio no intervalo de 2,5 a 10 µm e as partículas finas ou respiráveis (MP<sub>2,5</sub>) são as inferiores a 2,5 µm. Recentemente o MP inferior a 2,5 µm são denominados de partículas quasi-ultrafinas (MP<sub>0,25</sub>) e ultrafinas (MP<sub>0,1</sub>). Ainda, sabe-se que as partículas com diâmetros menores que 10 µm contém substâncias mais tóxicas do que as partículas maiores (MAKKONEN *et al.*, 2010).

Na Figura 1 observa-se a relação existente entre o material particulado atmosférico em relação ao seu tamanho.

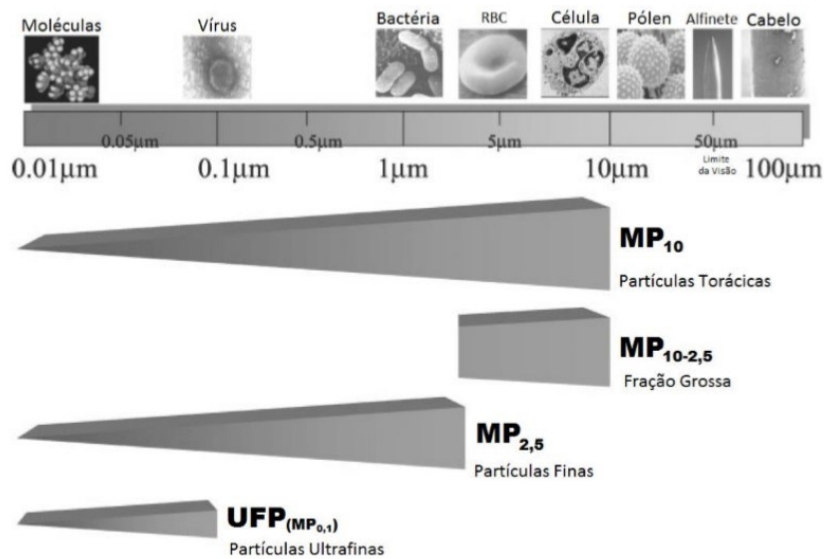


Figura 1 - Material particulado atmosférico e relações ao seu tamanho.  
Fonte: (BROOK *et al.*, 2004).

O diâmetro da partícula está intimamente relacionado aos danos causados pelo MP, pois quanto menor, poderá se depositar no trato respiratório, causando assim danos mais graves inclusive podendo levar à morte (FRIEDLANDER, 2000). A circulação na atmosfera de partículas está relacionada com o seu tamanho. Geralmente as maiores, se depositam rapidamente na superfície, enquanto as partículas menores, como o MP<sub>10</sub>, são capazes de permanecer mais tempo na atmosfera, por várias semanas, e com alta dispersão em relação ao local de origem (WANG *et al.*, 2013).

O tamanho da partícula está associado à sua fonte de origem. A principal fonte das partículas grossas, pode ser o solo (GUNAWARDENA *et al.*, 2012), enquanto o MP<sub>10</sub> pode ser proveniente de fontes primárias, como poeiras e ressuspensão de poeiras do tráfego veicular (MASSOUD *et al.*, 2011).

De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), pode-se encontrar mais de quarenta elementos traços em amostras de material particulado atmosférico. Verifica-se no MP<sub>10</sub> que os elementos Al, Fe, Ca e Mg são oriundos de fontes naturais além de tratarem-se de elementos que compõem a crosta terrestre, os elementos Fe, Pb, Zn, Al, Ca, Mg e K são emitidos predominantemente da queima de combustíveis e biomassa (ROCHA *et al.*, 2012).

### 2.2.1 Efeitos do material particulado atmosférico no meio ambiente

O material particulado na atmosfera está entre os poluentes mais importantes que afetam a qualidade do ar ambiente, e de forma mais severa o sistema respiratório humano (DAS *et al.*, 2015).

Deve-se levar em consideração diversos fatores ambientais que possam interferir diretamente no material particulado, como temperatura, velocidade do vento, precipitação e umidade relativa do ar (BARDOUKI *et al.*, 2003). Os efeitos desses fatores ambientais podem ser complexos, pois o material particulado atmosférico é composto por diferentes espécies e a meteorologia age diferentemente em cada um deles.

O grande interesse atual sobre o material particulado atmosférico decorre dos seus efeitos sobre a saúde humana, a fauna e a flora, além de causar diminuição da visibilidade e contribuir para o desgaste de edificações e monumentos (VAN DINGENEN *et al.*, 2004).

Diversos fenômenos atmosféricos podem ser associados ao material particulado atmosférico, dentre eles podemos citar, o balanço radiativo terrestre, termodinâmica atmosférica e clima global, a redução da visibilidade e deposição ácida (MISHRA *et al.*, 2013). A queda da produção agrícola, a degradação de construções e obras de arte, os danos às florestas e o desequilíbrio dos ecossistemas, estão intimamente ligadas a deposição de poluentes atmosféricos no solo, nos vegetais e em materiais (QUEIROZ *et al.*, 2007).

Segundo Rai (2016), o material particulado atmosférico exerce uma grande influência sobre os vegetais, provocando alterações na morfologia, nos parâmetros bioquímicos e nos aspectos fisiológicos. Causa também redução da visibilidade, danos à vegetação, desgaste de edifícios e de monumentos. As partículas são geradas principalmente por atividades industriais e pela queima de combustíveis, sendo provenientes da ressuspensão de poeira do solo naturalmente ou devido a atividades antrópicas (BRAGA *et al.*, 2002).

A deposição de MP sobre a vegetação ou solo, pode causar diversas respostas diretas ou indiretas dentro de um ecossistema, isso dependerá de alguns fatores, como: capacidade de espalhamento preexistente do solo e da água, concentração e velocidade de deposição, sensibilidade do ecossistema ou

de suas partes a uma determinada concentração e composição química, além de outras características específicas como topografia, clima, uso do solo (US EPA, 2004)

Segundo Grantz, Garner e Johnson (2003), diversos impactos ambientais relacionam-se com o material particulado atmosférico, tendo seus efeitos resultantes da deposição do material particulado, influenciando diretamente na estrutura do biosistema. Dentre eles podemos citar danos para a cadeia alimentar devido a acumulação de poluentes que são transferidos sucessivamente pelos consumidores, a acumulação de espécies químicas em vegetais e outros componentes do ecossistema, afetam a biodiversidade de espécies devido a mudanças na competição, redução da capacidade de autorregulação e expansão de zonas desmatadas entre outros.

Existem diversas formas dos poluentes agregados ao material particulado afetarem a vegetação, dentre elas podemos destacar três principais. A primeira trata-se da redução da penetração de luz pela ocorrência de sedimentação de partículas nas folhas ou pela turbidez provocada por partículas ainda suspensas alterando os processos de fotossíntese (perda de pigmentação e diminuição do crescimento das plantas). A segunda refere-se à quando os poluentes sedimentam no solo ou são carregados pelas chuvas e acabam por penetrar pelas raízes das plantas, mudanças nos níveis de pH dos solos, limitação da radiação solar, poluição do solo por deposição, aumento de materiais suspensos ou dissolvidos na água (desequilíbrios na ecologia aquática). E a terceira trata-se da penetração direta dos poluentes pelos estômatos das plantas, adição excessiva de nutrientes no solo levando a deficiências ou excesso de crescimento, bloqueio de poros estomatais (limitando suas funções nas plantas), alteração química da superfície das folhas (diminuindo sua resistência a doenças) (ALMEIDA, 1999; LISBOA, 2007).

Ainda sobre os efeitos dos poluentes na vegetação, esses podem ser divididos em agudos, que são os danos causados por uma grande concentração em um curto espaço de tempo, ou crônicos, que são os causados pelo contato da planta com uma pequena quantidade de poluente ao longo de um período maior. Esses danos resultam em diversas alterações, tais como: eliminação de espécies mais sensíveis, redução na diversidade, remoção seletiva das espécies dominantes, diminuição no crescimento e na biomassa, aumento da

suscetibilidade ao ataque de pragas e doenças e surgimento de injúrias foliares (CETESB, 2012a).

Estudos recentes sobre a exposição ao material particulado com um diâmetro aerodinâmico de 10 µm ou menos (MP<sub>10</sub>) identificaram uma variedade de problemas relacionados, que incluem a deterioração do pulmão função pulmonar crônica, doença cardíaca e morte prematura acompanhada de aumento da mortalidade (CAPASSO et al., 2015; ZÚÑIGA et al., 2016).

Segundo Almeida (1999), alguns efeitos podem ser causados em animais devido a sua exposição atípica a material particulado como, diminuição das funções respiratórias, danos aos olhos, dentes e ossos, aumento da suscetibilidade a doenças, diminuição das fontes de alimento, redução da capacidade reprodutiva.

### 2.3 METAIS EM MATERIAL PARTICULADO

Metais são elementos químicos que apresentam como características brilho metálico, boa condutividade elétrica e de calor, e representam dois terços dos elementos da tabela periódica. São não degradáveis e podem bioacumular-se nos mais diversos compartimentos ambientais e podem ser biomagnificados, onde manifestam sua toxicidade (XU et al., 2016; URBESCO; SALVADOR, 2002). A exceção do mercúrio, em temperatura ambiente, os metais são encontrados no estado sólido, possuindo elevado ponto de fusão e dureza. Quase sempre os metais são encontrados em forma de óxidos ou sulfetos. Aparecem ainda como cloretos, carbonatos, sulfatos, silicatos, dentre outros.

No ambiente, os metais são encontrados naturalmente em baixos níveis, sendo que alguns são considerados nutrientes essenciais para os seres humanos, porém, deve-se ressaltar que determinados tipos de metais ou mesmo metais em altas concentrações podem causar efeitos adversos sobre a saúde humana e o meio ambiente (CETESB, 2015).

As principais fontes que liberam espécies metálicas na atmosfera e em seu entorno são a queima de combustíveis fósseis e madeira, processos que

utilizam altas temperaturas, além de processos industriais e naturais (MUKHTAR; LIMBECK, 2013).

Alguns são classificados como essenciais para os ecossistemas em geral, ex. cálcio (Ca), potássio (K), sódio (Na), magnésio (Mg), ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), estanho (Sn), vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), alumínio (Al), molibdênio (Mo), cobalto (Co) e níquel (Ni). Porém a incidência desses metais em conjunto com determinadas partículas presentes no ar contribui para a contaminação dos ecossistemas aquáticos e terrestres (LOVETT *et al.*, 2009).

Os metais, ao contrário dos produtos orgânicos tóxicos, por se apresentarem inteiramente não-degradáveis, podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade. Apesar de sua deposição final seja em solos e/ou sedimentos, eles são geralmente transportados por via aérea, seja como gases ou como espécies adsorvidas sobre ou absorvidas em material particulado em suspensão (BAIRD; CANN, 2008).

Durante o transporte, os metais podem sofrer várias alterações devido à dissolução, precipitação, sorção e fenômenos de complexação, o que afeta o seu comportamento e biodisponibilidade (ABDELGHANI; ELCHAGHABY, 2007). Dessa forma, estes metais podem ser convertidos em complexos orgânicos mais tóxicos, que representam um risco, com implicações de longo prazo para a saúde humana e ao ecossistema local (DOU *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2015).

Metais tóxicos associados ao material particulado atmosférico são considerados nocivos à saúde porque eles podem ser absorvidos nos tecidos pulmonares durante a respiração (QUITÉRIO *et al.*, 2004).

De acordo com Zhang *et al.* (2014), inúmeros estudos são dedicados a metais e sua presença no solo e na água, porém existem evidencia-se uma menor proporção de trabalhos que os avaliaram na atmosfera, por isso a importância deste tema. No Brasil, existem poucos estudos sobre a determinação dos elementos químicos presentes nos particulados (MATEUS *et al.*, 2013).

Segundo Gupta, Nayed e Bhattacharya (2011), os metais associados ao material particulado atmosférico, podem causar estresse oxidativo pela produção de espécies reativas ao oxigênio ou pela redução de antioxidantes enzimáticos ou não enzimáticos. Influenciam em funções biológicas afetando o

desenvolvimento normal e o crescimento de tecidos do corpo, bem como seu adequado funcionamento (MOHANRAJ *et al.*, 2004).

As concentrações dos metais pesados ligados às partículas de origem veicular são altamente dependentes do volume do tráfego, velocidade do veículo, tipo de rodovias e tipo de combustível (DUONG; LEE, 2011).

O conceito de metais pesados nas últimas décadas vem sendo refinado, dentre outras razões, devido aos impactos ao meio ambiente e à saúde humana que provocam, o que tem feito com que fatores ambientais e toxicológicos fossem associados à definição destes. Há algumas décadas bastava conhecer a densidade de elemento para defini-lo como pesado, atualmente as questões ambientais e toxicológicas têm um papel relevante na caracterização de um metal pesado (LIMA; MERÇON, 2011).

De uma forma geral, considera-se metal pesado todo aquele metal que apresenta uma elevada massa atômica, elevada massa específica (densidade), um elevado número atômico, nível de toxicidade alto para o ser vivo, principalmente se estiver na forma catiônica e associado a cadeias carbônicas, capacidade de formar sais que, em solução aquosa, dissolvem-se e colorem a água, capacidade de formar sulfetos e hidróxidos insolúveis em água, fácil absorção por um organismo vivo (LIMA; MERÇON, 2011; MOHANRAJ *et al.*, 2004).

Segundo Mohanraj *et al.* (2004), aproximadamente entre 70% a 90%, aproximadamente, dos metais pesados se concentram no MP<sub>10</sub>.

## 2.4 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

No Brasil, a Resolução 491/18 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 491, 2018) estabelece os padrões da qualidade do ar (PQA), refere-se às concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral e ainda ser prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. Estabelece que apenas a concentração total seja adotada como

limite para os padrões de qualidade do ar. Entretanto, um aspecto importante na avaliação da relevância ambiental das partículas em suspensão é a caracterização de espécies químicas tóxicas a elas associadas, mesmo que a legislação não determine o seu monitoramento.

Os padrões de qualidade do ar definem legalmente o limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e do meio ambiente. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (CETESB, 2011).

Os padrões, ou seja, os limites máximos estão divididos em dois níveis: primário e secundário. Os primários contêm uma margem de segurança adequada para proteger a saúde humana. Já os secundários levam em conta os danos à fauna e flora, ao meio ambiente como um todo, aos materiais e edificações, bem como as mudanças climáticas, problemas de aspecto visual e conforto pessoal (BRAGA *et al.*, 2002).

Os padrões nacionais de qualidade do ar foram estabelecidos por meio da Portaria Normativa IBAMA nº 348 de 14/03/1990, transformados na Resolução CONAMA nº 03/90, de 28/06/1990 e recentemente aprimorados pela Resolução CONAMA nº 491/18, de 19/11/2018.

A legislação brasileira possui limite de concentração para as partículas atmosféricas inaláveis, onde a concentração média de 24 horas do material particulado inalável (MP<sub>10</sub>) não deve exceder o valor de 120 µg m<sup>-3</sup>, mais de uma vez por ano. Em outros países esse limite difere. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda que a concentração média de 24 horas não deve exceder o valor de 50 µg m<sup>-3</sup> para MP<sub>10</sub> e de 25 µg m<sup>-3</sup> para MP<sub>2,5</sub>. (CONAMA 491, 2018; CETESB, 2014).

Na Tabela 1 observa-se os valores dos padrões nacionais de qualidade do ar. A abrangência desses padrões está voltada para os principais poluentes atmosféricos, adotados universalmente como indicadores da qualidade do ar (dióxido de enxofre, partículas em suspensão, monóxido de carbono, oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio e dióxido de nitrogênio), assim como o material particulado em suas respectivas frações.



Tabela 1 - Padrões nacionais de qualidade do ar e métodos de referência.

Poluente	Período de Referência	Padrão primário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Padrão secundário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Padrão Terciário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Padrão Final	ppm
MP <sub>10</sub>	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual <sup>1</sup>	40	35	30	20	-
MP <sub>2,5</sub>	24 horas	60	50	37	25	-
	Anual <sup>1</sup>	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre SO <sub>2</sub>	24 horas	125	50	30	20	-
	Anual <sup>1</sup>	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio NO <sub>2</sub>	1 hora <sup>2</sup>	260	240	220	200	-
Ozônio O <sub>3</sub>	Anual <sup>1</sup>	60	50	45	40	-
Fumaça	8 horas <sup>3</sup>	140	130	120	100	-
	24 horas	120	100	75	50	-
Monóxido de Carbono CO	Anual <sup>1</sup>	40	35	30	20	-
	8 horas <sup>3</sup>	-	-	-	-	9
Partículas totais em suspensão	24 horas	-	-	-	240	-
	Anual <sup>4</sup>	-	-	-	80	-
PTS						
Chumbo Pb <sub>5</sub>	Anual <sup>1</sup>	-	-	-	0,5	-

Fonte: CONAMA, 2018.

Notas:

- (1) Média aritmética anual
- (2) Média horária
- (3) Máxima média móvel obtida no dia
- (4) Média geométrica anual

Países desenvolvidos como Estados Unidos, Canadá e a maioria dos países europeus apresentam valores de MP<sub>10</sub> entre 5 e 20  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Já os países concentrados na América do Sul, Norte da África e regiões próximas à Índia e China, que são países em desenvolvimento, os valores para MP<sub>10</sub> estão entre 71 e 142  $\mu\text{g m}^{-3}$  (MARQUES; SANTOS, 2012).

No âmbito nacional a Resolução CONAMA 018/86 (BRASIL, 1986), instituiu o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

(PROCONVE), esse programa estabeleceu os níveis de emissões dos veículos automotores, uma vez que estes consistem na principal fonte móvel de poluição atmosférica. Os poluentes limitados foram monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio.

Já a Resolução CONAMA 264/99 (BRASIL, 1999) estabelece padrões de emissão para o coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer.

E por fim, a Resolução CONAMA 382/06 (BRASIL, 2006), traz os limites máximos para a emissão de poluentes por equipamentos, instalações ou processos de produção de locais específicos.

## 2.5 MODELAGEM DAS TRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR

Há uma elevada concentração de compostos líquidos, gasosos e particulados no sistema atmosférico que podem impactar direta ou indiretamente o meio ambiente e saúde humana (LUCAS *et al.*, 2016). Estes impactos podem ser estudados tendo-se disponíveis ferramentas de estudo das trajetórias de massas de ar (PÉREZ *et al.*, 2015).

Diversos modelos podem ser utilizados para análise de processos atmosféricos, dentre eles podemos destacar o HYSPLIT, FLEXTRA e o METEX, os quais permitem cálculos de dispersão e deposição; de trajetórias da camada limite e cálculos com o componente vertical do vento; e uso de variáveis meteorológicas em diferentes formatos (DRAXLER *et al.*, 2016; PÉREZ *et al.*, 2015).

O HYSPLIT do inglês, *hybrid single particle lagrangian integrated trajectory model*, é um modelo de trajetória de material particulado híbrido e o software realiza o procedimento de localização de pontos de origem de massas de ar (WANG *et al.*, 2010) e por meio do uso de dados meteorológicos obtidos pela GDAS – *Global Data Assimilation System* o modelo determina os pontos de partidas das correntes atmosféricas a partir da área de estudo (SU *et al.*, 2015).

As variáveis meteorológicas, como a pluviosidade, velocidade de vento, umidade e temperatura, exercem influência nas concentrações do MP, podendo favorecer na dispersão do poluente (BRUM, 2010).

No sudoeste do Brasil, as chuvas e a umidade são mais constantes no verão, contribuindo para redução do MP. No inverno, entretanto, observa-se um ar mais seco e maiores concentrações dos particulados (EMBRAPA, 2014).

Para se analisar o fluxo atmosférico deve-se realizar um estudo das trajetórias de massas de ar. Neste caso é dada atenção principalmente às análises de trajetórias retrógradas (*backward*) as quais servem para determinar a origem das massas de ar e estabelecer relações entre a fonte e o receptor, este tipo de análise tem sido comumente aplicada tanto para estudos de curto prazo ou para descrever eventos específicos que duram várias horas ou dias e para caracterização de padrões climáticos ao longo de várias temporadas ou anos (HONDULA *et al.*, 2010).

## 2.6 AMOSTRAGEM DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Em situações de normalidade geralmente encontramos os metais em baixas concentrações na atmosfera, portanto, para que se possa atingir a sensibilidade dos instrumentos analíticos faz-se necessária o desenvolvimento de técnicas de amostragem adequadas. Dentre estas técnicas podemos destacar as amostragens passivas e ativas (NEWTON *et al.*, 2016).

Podemos entender como amostradores passivos dispositivos que recolhem as partículas da atmosfera, sem o auxílio de uma bomba. Estes amostradores permitem a amostragem em locais onde amostradores ativos não seriam viáveis, durante longos períodos, devido à falta de fornecimento de eletricidade (YUSÀ *et al.*, 2009).

Em contrapartida amostradores ativos utilizam um mecanismo de sucção para forçar a passagem do ar pelo amostrador (MELCHERT; CARDODO, 2006). O material particulado atmosférico pode ser coletado usando ambos os amostradores, cada um tem sua efetividade relacionada a finalidade de pesquisa. A principal diferença entre os métodos de amostragem em grande volume e os de baixo volume é basicamente a quantidade de ar amostrado. Amostradores de alto volume podem recolher até 1.500 m<sup>3</sup> de ar ao longo de um período de 24 horas e operam a uma taxa de fluxo de 1,1 a 1,7 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Os

amostradores de baixo volume recolhem  $24 \text{ m}^3$  ou menos e, em geral, as taxas de fluxo são baixas, coletando volume de  $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  ou menos. Além disso, os filtros são geralmente maiores para aplicações de alto volume (HERRINGTON, 2015).

Segundo a norma ABNT NBR 13412/1995, o material particulado da fração  $\text{MP}_{10}$  ( $\leq 10\mu\text{m}$ ) é coletado por meio de amostradores *high-vol* acoplado a um separador inercial de partículas. Para a amostragem de partículas em faixas de diâmetro aerodinâmico específico são utilizados impactadores em cascata, que são dotados de um conjunto de boqueiras que aceleram o ar de coleta para dentro de uma câmara de impactação, onde partículas maiores que  $10 \mu\text{m}$  ficam retidas numa camada oleosa. A fração de ar com partículas menores que  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ) é carregada para fora da câmara e dirigida para um filtro de coleta (fibra de vidro ou quartzo), onde ficam retidas as partículas (ENERGÉTICA, 2016).

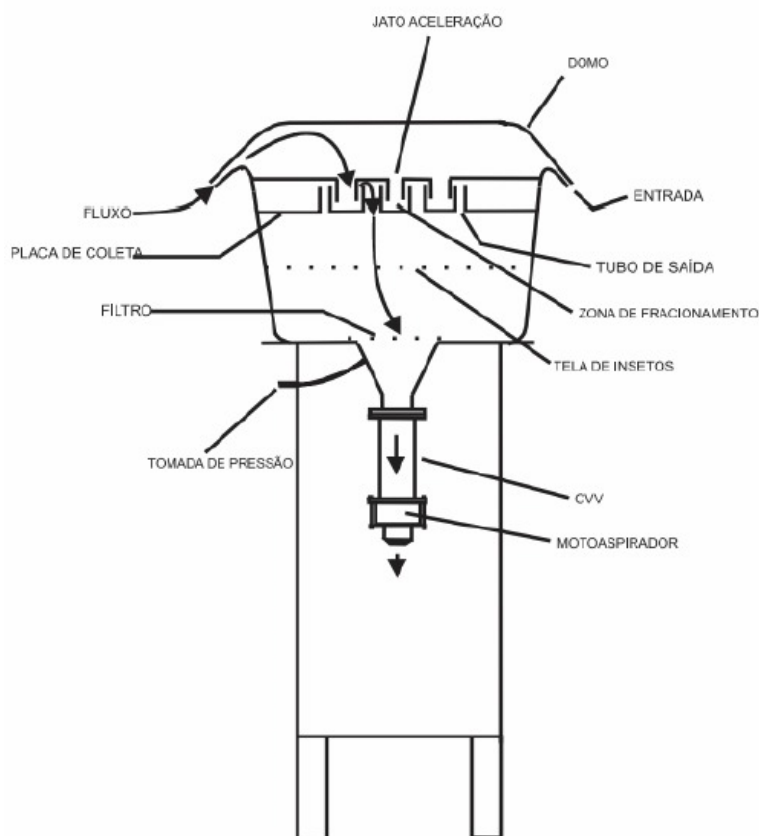


Figura 2 - Amostrador Hi-Vol para a coleta de  $\text{MP}_{10}$ .  
Fonte: Adaptado de Energética, 2016.

## 2.7 PREPARO DE AMOSTRA: DECOMPOSIÇÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

O preparo da amostra é uma etapa fundamental antes de qualquer procedimento analítico. A decomposição assistida por radiação de micro-ondas apresenta vantagens tais como, o curto prazo de tempo necessário para realizar a decomposição da amostra, o baixo consumo de reagentes, a contaminação mínima e a ausência da perda de elementos voláteis (OJEDA; ROJAS, 2013).

De acordo com Lopes-Avila e Castro (2014), as micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequência na faixa de 0,3-300 GHz, a energia de micro-ondas afeta as moléculas por condução iônica e por rotação dipolar. Na condução iônica, os íons em solução migram quando um campo eletromagnético é aplicado. A resistência da solução a este fluxo de íons resultará em um atrito, o que promove o aquecimento da solução.

Na rotação dipolar ocorre o realinhamento dos dipolos com o campo elétrico aplicado. Dessa forma, ao aplicar a radiação de micro-ondas na amostra que contém moléculas dipolares, o campo eletromagnético induz a organização do sistema, no qual, ao aumentar a temperatura, é desordenado e retorna ao estado inicial, e assim a energia térmica é liberada (OJEDA; ROJAS, 2013). Já quando atingem 2.450 MHz, a orientação das moléculas é alterada  $4,9 \times 10^9$  vezes por segundo, resultando no aquecimento da solução (MELLO; BARIN; GUARNIERI, 2014).

O emprego de aquecimento por radiação de micro-ondas tem sido amplamente empregado para o preparo de amostras, para posterior determinação de elementos traço em conjunto com técnicas de detecção, como a espectrometria de absorção atômica (OJEDA; ROJAS, 2013).

De acordo com Krug *et. al.* (2004), este método permite que se trabalhe com recipientes fechados a pressões elevadas ocasionando como consequência, temperaturas mais altas, isso se deve ao fato de se utilizar materiais de alta resistência mecânica e transparentes à energia radiante, como exemplo os frascos de Teflon<sup>®</sup>, além da existência de sistemas de controle de tempo e potência disponíveis no próprio forno. A energia proveniente do aparelho de micro-ondas é rapidamente absorvida por líquidos polares ou por soluções

iônicas, geralmente ácidas, ocasionando a dissolução da amostra em pouco tempo.

## 2.8 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

Dentre as diversas técnicas que podem ser utilizadas na determinação de elementos em baixas concentrações, a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) é amplamente utilizada, é uma técnica de detecção de multi-elementos a qual utiliza uma fonte de plasma para excitar os átomos ao ponto de eles emitirem fótons de luz com comprimento de onda característicos e específicos de um determinado elemento. O número de fótons produzidos está diretamente relacionado à concentração desse elemento na amostra (LEWIS; LIM, 2013; GINÉ, 1999a).

O princípio de funcionamento consiste na inserção da amostra no equipamento por uma bomba, na qual a solução chega a um nebulizador ultrassônico, onde são formados os aerossóis. Os maiores que 5  $\mu\text{m}$  são retirados pela câmara de nebulização e são coletados pelo dreno (HOLLER *et al.*, 2009).

Os aerossóis menores seguem para o plasma, que é formado por três tubos concêntricos de quartzo. No interno, passa o aerossol e nos externos, o gás argônio em regime turbulento, com vazão entre 5 a 20 L/min. Este gás é o mais usual e produz energia entre 12-15 eV, chegando à temperatura de até 1000 K, enquanto que na chama a energia aproximada é de apenas 7,2 eV (ARRUDA, 2014).

O plasma utilizado na técnica ICP-OES pode ser definido como um gás parcialmente ionizado onde coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento, em um processo onde ocorre transferência de energia por radiação, condução e aquecimento Joule. É uma fonte de alta temperatura que minimiza efeitos de matriz e produz sensibilidade adequada à maioria dos metais e alguns não-metais. Dependendo do arranjo instrumental limites de detecção podem ser

da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , porém determinações na faixa de  $\text{mg L}^{-1}$  são mais frequentes (GINÉ, 1999a).

Os instrumentos de ICP-OES vêm em duas configurações, radial e axial, que podem operar em uma faixa de concentração extensa ( $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$ ). A configuração radial utiliza uma fonte de plasma vertical tradicional na qual a luz emissora é vista a partir do lado, enquanto a configuração de luz axial usa plasma horizontal, no qual a luz é vista diretamente do centro para baixo. O benefício da configuração axial é que mais fótons são detectados e, como resultado, oferece limites de detecção de 5-10 vezes menores que os da configuração radial (AMORIM *et al.*, 2008; POTTS, 2014).

O ICP-OES tem como vantagens a serem consideradas, em relação as demais técnicas, a possibilidade de se realizar um grande número de determinações em pouco tempo, ampla faixa linear, baixa susceptibilidade a interferências químicas, determinação de elementos que tendem a formar compostos refratários (compostos que são altamente resistentes a decomposição térmica), determinação de não-metais como cloretos, brometo, iodeto e enxofre. Além de elevada sensibilidade, análise multielementar, rapidez, baixos limites de detecção, elevada precisão e exatidão, além de ser uma técnica mais segura pois não existe a presença de gás inflamável (LEWIS; LIM, 2013; BECKER, 2005; AMORIM *et al.*, 2008; SKOOG, 2009).

## 2.9 TRÍPLICE FRONTEIRA

A tríplice fronteira formada pelos municípios de Foz do Iguaçu (Brasil), Puerto Iguazú (Argentina) e Ciudad del Este (Paraguai), localizada no oeste paranaense é um espaço urbano trinacional e transnacional (ALBUQUERQUE, 2012).

A tríplice fronteira é uma construção social e espaço de práticas sociais, culturais e econômicas compartilhado entre Brasil, Paraguai e Argentina. Foi um espaço onde predominou a exploração de erva-mate e madeira de 1820 até 1950. A colônia militar de Foz do Iguaçu se estabeleceu em 1889, no contexto da tradicional política brasileira de vigilância e proteção, o que incluía o

povoamento fronteiriço com amplas doações de terras a militares e civis dispostos a lidar com os benefícios e adversidades de tal contexto (OLIVEIRA, 2012).

A data de criação do município de Foz do Iguaçu é de 10 de junho de 1914, por ocasião da assinatura da Lei Estadual nº 383/1914 (SILVA, 2014). Sendo o maior contingente populacional das fronteiras sul-americanas (CARNEIRO, 2016).

A cidade se desenvolveu, inicialmente, atrelada às estratégias de controle territorial. A construção da rodovia BR 277 e da Usina Binacional de Itaipu foram marcos importante para o desenvolvimento econômico. Contudo, a análise dessa região não pode ser dissociada da realidade econômica, política e social de seus respectivos países. *Ciudad del Este* é atualmente a segunda mais importante cidade do Paraguai, atrás apenas da capital Assunção. Fundada em 1957, está a 5 km do centro de Foz do Iguaçu e é considerada um dos maiores centros comerciais latino-americanos, há 300.255 habitantes em sua região metropolitana, com cerca de meio milhão de habitantes, se levamos em conta aldeias e províncias. (MARQUEZINI, 2010).

*Puerto Iguazú* se incorporou regionalmente por meio dos fluxos comerciais, estabelecendo e estruturando as dependências das conjunturas econômicas, seja pelo comércio, seja pela atividade turística, pois a indústria é incipiente, os próprios moradores comparam utilizando termos de atraso, pouco crescimento sempre referindo as vizinhas do outro lado da fronteira, numa perspectiva de vê-las mais ricas e dinâmicas economicamente (CURY, 2010).

A primeira ponte a ser construída, foi a Ponte Internacional da Amizade, ligando Brasil ao Paraguai, por meio de um tratado assinado em 1956. Oficialmente inaugurada em 27 de março de 1965, pelos presidentes militares Castelo Branco e Alfredo Stroessner. Em 1972, os presidentes Emilio Médice e Alejandro Lanusse da Argentina, assinaram um tratado de intenção para construir uma ponte, ligando Brasil e Argentina, a Ponte da Fraternidade que por ocasião da morte de Tancredo Neves teve o nome alterado para Ponte Tancredo Neves, e inaugurada em 1985, pelos presidentes José Sarney e Raul Alfonsín, símbolos da volta da democracia (SILVA, 2014).

Carneiro (2016), ao estudar os processos transfronteiriços constatou que o comércio internacional e o turismo são os mais constantes e intensos na tríplice



fronteira, com predominância entre Brasil e Paraguai. Estudos mostram que o fluxo de pessoas entre a Ponte da Amizade é superior ao da Ponte Tancredo Neves.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a concentração de metais do material particulado atmosférico inalável ( $MP_{10}$ ) na aduana da receita federal, localizada na fronteira entre Brasil e Paraguai, região da ponte da amizade em Foz do Iguaçu PR, nas estações de inverno e verão.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar a concentração de metais de amostras de material particulado  $MP_{10}$  coletadas na aduana da receita de Foz do Iguaçu;
- Quantificar os metais associados ao material particulado, empregando extração ácida assistida por radiação micro-ondas e detecção por Espectrometria Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES);
- Inferir sobre a contribuição de espécies inorgânicas no  $MP_{10}$  oriundos de fontes naturais ou antrópicas, empregando técnicas estatísticas de correlação e multivariada;
- Avaliar o efeito sazonal (verão e inverno) na concentração de espécies metálicas no  $MP_{10}$ ;
- Analisar as trajetórias de massas de ar no período de amostragem e, as possíveis influências sobre a composição e concentração de espécies inorgânicas do  $MP_{10}$ .

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO DE AMOSTRAGEM

O ponto de amostragem definido no presente estudo foi a Ponte Internacional da Amizade, que liga o Brasil ao Paraguai, em espaço previamente cedido e autorizado pela administração da Receita Federal e Polícia Federal.

Para se determinar o local em que foi realizado o estudo inicialmente avaliou-se a região de forma que o ponto selecionado sofresse a influência do maior número possível de fontes emissoras contribuintes de material particulado, fossem elas de origem natural ou antrópica (poeiras, fumaças e aerossóis emitidos para a atmosfera por indústrias, veículos, construção civil, entre outros).

Nesta fase as condições de uso e ocupação do solo no entorno da estação de amostragem do material particulado atmosférico também foram avaliadas. Na sequência se fez necessário a realização de uma análise para a definição do ponto amostral de caráter operacional (condições de funcionamento, fonte de energia, segurança do local, condições para instalação equipamento) e técnico (localização, menor influência de fontes específicas, melhor representatividade do monitoramento no que se refere às diversas fontes de poluição, número de pessoas afetadas e, por fim, a existência de barreiras físicas nas proximidades como árvores ou edificações.

O pátio de entrada da aduana da Receita Federal do Brasil da ponte Internacional da Amizade (Figura 3) localiza-se em Foz do Iguaçu - PR, fronteira do Brasil com o Paraguai, possui sete pistas de rolamento, quatro para automóveis, uma para ônibus, uma para moto e uma para pedestres. Com 8,4 mil metros quadrados, com circulação média de 38 mil veículos ao dia.

O município de Foz do Iguaçu, está localizado no extremo oeste do terceiro planalto paranaense, possui clima subtropical úmido mesotérmico (cfa) e coordenadas 25° 32' 49" S, 54° 35' 11" W, com uma população de 263.915

habitantes, conforme estimativa do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2016), sua área é de 617.701 km<sup>2</sup>, dos quais 61.200 km<sup>2</sup> estão em perímetro urbano. A cidade tem uma temperatura média anual de 20,4 °C. A vegetação do município é de Mata Atlântica e Cerrado. Conta com uma taxa de urbanização da ordem de 99,00%, e seu Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) é de 0,751.

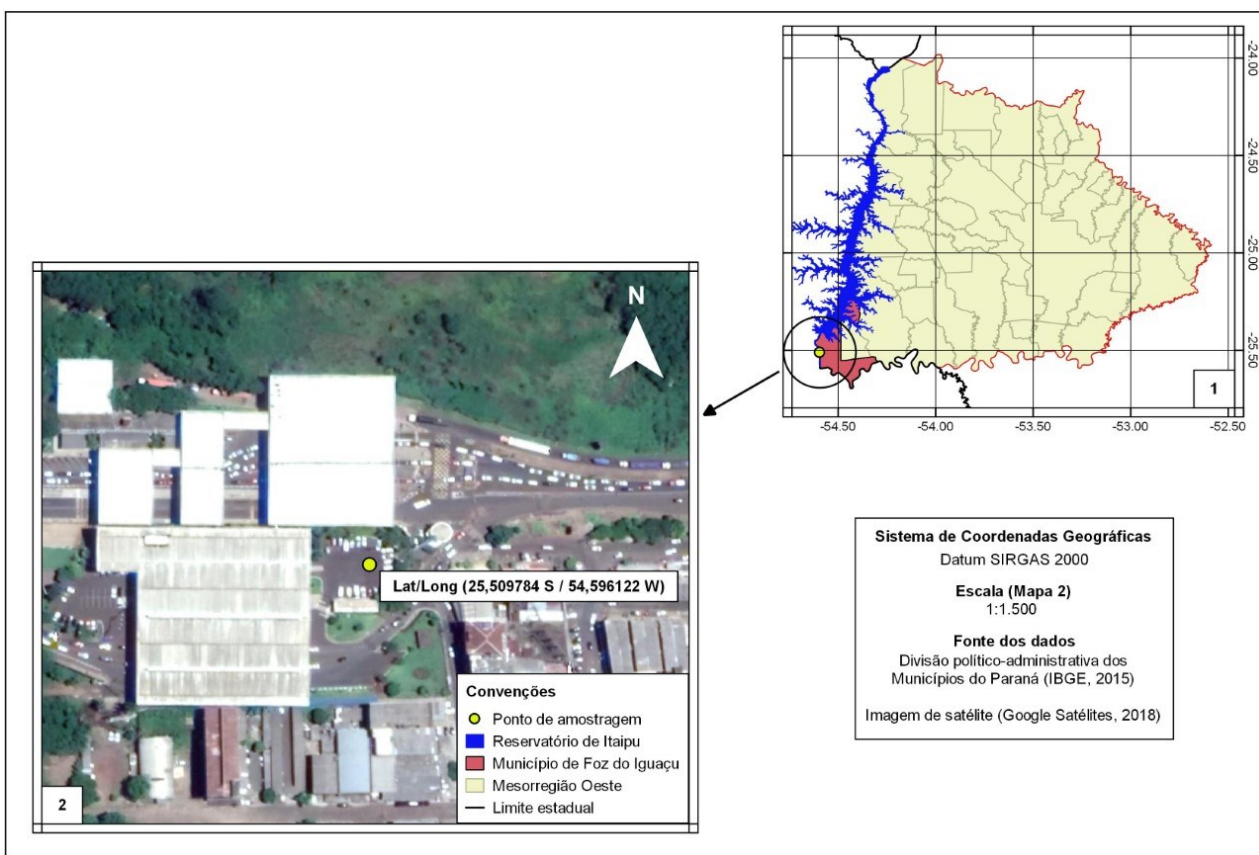


Figura 3 - Ponto de amostragem, pátio da Receita Federal.  
Fonte: Autoria própria (2018).

## 4.2 AMOSTRAGEM DO MATERIAL PARTICULADO MP<sub>10</sub>

Foi utilizado um amostrador de grande volume (Hi-vol) MP<sub>10</sub>, por este método o equipamento (Figura 4) aspirou um fluxo controlado e contínuo de ar atmosférico para o interior de um abrigo através de uma bomba, o qual passa por um filtro de fibra de quartzo posicionado no porta filtro. O equipamento utilizado para coleta atendeu as condições definidas nas normas técnicas prescritas no manual fornecido pelo fabricante, incluindo a calibração da estação.



Figura 4 - Amostrador Hi-vol MP<sub>10</sub>. Instalado na área de estudo.

Fonte: Autoria própria (2018).

O material particulado atmosférico foi amostrado em filtros de quartzo de dimensões 20,3 cm<sup>2</sup> x 25,4 cm<sup>2</sup> (PALL Life Sciences<sup>®</sup>) como ilustra a Figura 5, a uma vazão de 1,3 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, com desvios máximos de 10%, durante 24 horas, obedecendo às recomendações do fabricante. Antes de iniciar uma nova coleta, o equipamento permanecia 24 horas desligado. Cada campanha de amostragem (verão e inverno) totalizou 14 dias, 7 filtros de amostragem.

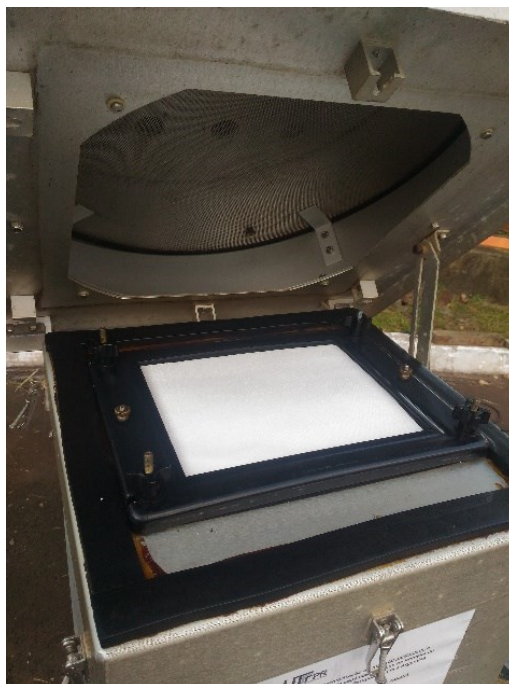


Figura 5 - Filtro de Quartzo, recém instalado no amostrador.

Fonte: Autoria própria (2018).

A amostragem do material particulado foi realizada em duas etapas, sendo uma em período de verão, entre os dias 07 à 21 de março de 2018 e outra no inverno, entre os dias 15 à 28 de agosto de 2018.

Ao final de cada coleta de  $MP_{10}$ , os filtros amostrados eram então protegidos em envelopes de papel-manteiga e acondicionadas em sacos plásticos com sistema eficiente de fechamento. Na sequência foram levados ao laboratório do grupo de pesquisa “Análises Instrumental e Tecnologia Química” (LAITEC) da UTFPR, campus Medianeira, e armazenados a  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  até a etapa de abertura de amostra para análise.

#### 4.3 COLETA E ANÁLISE DE DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados meteorológicos foram obtidos durante o período de amostragem junto ao Instituto Nacional de Meteorologia - INMET, que se encontra disponível no sítio eletrônico oficial <http://www.inmet.gov.br>. Assim, foram extraídos os

dados com relação a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), umidade relativa (%), velocidade do vento ( $\text{m s}^{-1}$ ), precipitação (mm).

A estação meteorológica do INMET em Foz do Iguaçu, teve o início das suas atividades em 15/02/2008, é uma estação automática, que se localiza a  $25^{\circ} 32' 49'' \text{ S}$ ,  $54^{\circ} 35' 11'' \text{ W}$ , a 235 metros de altitude.

Foram realizadas caracterizações das trajetórias de massas de ar durante o período da coleta, foi realizado o monitoramento com antecedência de 96 horas (UTC) de cada amostra, a uma altitude de 700, 1.400 e 2.100 m acima do nível do mar, para a análise das trajetórias foi utilizado o software HYSPLIT<sup>®</sup>.

#### 4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

O procedimento analítico de preparo das amostras (digestão e solubilização dos metais presentes no material particulado) foi realizado no Laboratório de Pesquisa de Análise Instrumental e Tecnologia Química (LAITEC) na UTFPR Câmpus Medianeira e, as medidas analíticas, determinação de metais por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), no laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFMS RS).

##### 4.4.1 Limpeza e descontaminação dos materiais utilizados na coleta e abertura das amostras

As vidrarias, os recipientes de plástico e demais itens utilizados no preparo das amostras e análises foram lavados com água, em seguida foram deixados por 24 horas em banho de detergente Extran<sup>®</sup> 10% v/v, enxaguados com água, posteriormente imersos em um banho de solução a 10% v/v de  $\text{HNO}_3$ , durante 24 horas para descontaminação. Na sequência, os materiais foram

enxaguados abundantemente com água ultrapura (Sistema Master System 10<sup>®</sup>, Gehaka, Brasil) e secos a temperatura ambiente.

#### 4.4.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, utilizando-se um sistema de purificação (Master System 10<sup>®</sup>, Gehaka, Brasil) resistividade de 18 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup>. Foram utilizados os reagentes: ácido nítrico e ácido clorídrico purificados em um sistema de destilação de subebulição de quartzo.

As soluções de trabalho foram preparadas a partir de soluções estoque elementar contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Mn, Fe, Zn, K, Pb, Cd e Cr (SPECSOL<sup>®</sup>).

#### 4.4.3 Preparação das amostras - digestão ácida assistida por radiação de micro-ondas

A digestão ácida das amostras foi realizada em forno micro-ondas (marca Anton Paar, modelo Multiwave GO<sup>®</sup>), equipado com rotor para 12 frascos de politetrafluoroetileno modificado (PTFE-TFM), seguindo os procedimentos propostos no método USEPA SW 846 3051a (US EPA, 2016).

Os filtros utilizados na coleta do material particulado foram preparados para que fosse realizada a solubilização ácida das amostras através do processo de digestão em micro-ondas.

Os filtros utilizados na coleta do material particulado atmosférico foram cortados (Figura 6), com um cortador circular de poliestireno (4,4 cm de diâmetro e área de 15,20 cm<sup>2</sup>), posteriormente as amostras foram devidamente pesadas em balança analítica, e transferidas para tubos de Teflon<sup>®</sup> (PTFE-TFM) específico para forno de micro-ondas.





Figura 6 - Modelo de corte dos filtros.  
Fonte: Autoria própria (2018).

Após este processo foram adicionados aos tubos 4,0 mL de Água Régia (volume 3:1 v/v entre HCl e HNO<sub>3</sub>), deixou-se reagir por 30,0 minutos (Figura 7). Depois desse intervalo, foram adicionados mais 4,0 mL de água ultrapura.



Figura 7 - Preparo da amostra para solubilização ácida.  
Fonte: Autoria própria (2018).



Os frascos foram submetidos ao programa de aquecimento de micro-ondas, (Figura 8), indicado na Tabela 2. Foram realizados brancos dos filtros, empregando as mesmas condições (soluções e programa de aquecimento no micro-ondas) no preparo das amostras com uma área de 15,20 cm<sup>2</sup> cortadas de filtros não utilizados na coleta.



Figura 8 - Forno de micro-ondas.  
Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 2 - Programa de aquecimento do forno micro-ondas.

<b>Etapa</b>	<b>Rampa (min)</b>	<b>Permanência (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Potência (W)</b>
1	0-15	-	180	500-900
2	-	15	180	500-900
Ventilação	-	15	50	-

Fonte: Autoria própria (2018).

Concluído o processo de aquecimento, aguardou-se o tempo necessário para o equilíbrio térmico dos frascos à temperatura ambiente, que durou aproximadamente 20 minutos, posteriormente, os tubos foram abertos em capela com sistema de exaustão de gases.

Posteriormente cada amostra foi filtrada em filtro com membrana de nitrato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm (Sartorius®) e a solução foi transferida para balões volumétricos, completando-se o volume para 25,0 mL com água ultrapura. Após homogeneização, a solução foi armazenada em tubos

*corning* (50 mL, polipropileno) previamente limpos e armazenados em refrigerador a 4,0 °C até a análise.

#### 4.4.4 Determinação de espécies metálicas

A determinação dos metais foi realizada em espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES (Spectro, modelo Ciroso CCD®, Austrália). O ICP-OES operou usando visão axial, nebulização pneumática com o nebulizador de fluxo cruzado e câmara de nebulização de dupla passagem (tipo Scott). O argônio de alta pureza (> 99,998 %, White Martins) foi empregado como gás principal, gás auxiliar e gás de nebulização na vazão de 15, 0,2 e 0,7 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. A potência do gerador de radiofrequência foi de 1400 W, as linhas espectrais e limites de quantificação para os elementos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Comprimentos de onda e limites de quantificação utilizados na determinação dos elementos por ICP-OES.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Limite de Quantificação (µg/L)
Al	396,152	63,40
Ca	396,847	18,70
Cd	214,438	0,80
Cr	267,716	1,80
Cu	324,754	8,75
Fe	238,204	3,94
K	766,491	8,90
Mg	279,553	5,10
Mn	259,373	0,54
Na	589,592	7,93
Pb	220,353	8,72
Zn	206,191	2,75

Fonte: Autoria própria (2019).

Uma solução padrão multielementar para calibração de ICP-OES foram preparadas a partir de um padrão multielementar SCP33MS (10 mg L<sup>-1</sup>, PlasmaCal® ICP-AES e ICP-MS, SCP Science, Baie-d'Urfé, Canadá), preparadas em solução de 5% (v/v) de HNO<sub>3</sub>. A calibração externa foi realizada empregando curvas analíticas com 6 concentrações no intervalo de 20 a 250 mg L<sup>-1</sup> para os metais.

Um material de referência certificado (BCR 176: cinzas de incineração de resíduos urbanos) foi utilizado para verificar a exatidão do método de determinação. As recuperações para os metais no CRM estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Detecção e comparação entre os resultados obtidos por ICP-OES e o valor certificado (BCR 176: cinza de incineração de resíduos urbanos).

Elemento	Valor certificado (mg/kg)	Valor experimental (mg/kg)	RSD (%)	Recuperação (%)
Cd	226 ± 19	183 ± 23	12,6	81
Cr	810 ± 70	461 ± 39	8,4	57
Cu	1050 ± 70	766 ± 86	11,3	73
Fe	13100 ± 500	7991 ± 2330	29,1	61
Mn	730 ± 50	467 ± 81	17,3	64
Ni	117 ± 6	100 ± 7,3	7,3	86
Pb	5000 ± 500	3900 ± 260	6,7	78
Zn	16800 ± 400	14952 ± 3738	25	89

Fonte: Autoria própria (2019).

As recuperações para os metais no CRM foram entre 57% a 89%. De modo a determinar a precisão do processo analítico, quatro amostras foram analisadas em duplicata. Os valores médios dos coeficientes de variação obtidos (em geral, menor que 10%) podem ser considerados satisfatórios para análises ambientais.

As concentrações finais expressas em  $\text{ng m}^{-3}$ ; dos elementos presente no material particulado foi estimada a partir da equação 1. calculada a partir da seguinte expressão:

Equação 1

$$C = \frac{T \times 53,6}{V_{ar}}$$

em que:

**C**= concentração do elemento no material particulado, em  $\text{ng m}^{-3}$ ;

**T**= concentração do elemento medido por ICPOES, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;

**53,6**= fator de conversão aplicado devido à relação entre a área do filtro de  $15,20 \text{ cm}^2$  submetida à digestão e a área total de coleta do filtro de  $515,63 \text{ cm}^2$ , volume final da solução no processo de digestão, e, conversões de unidades  $\mu\text{g}$  a  $\text{ng}$ .

**V<sub>ar</sub>**= volume de ar amostrado na coleta, em  $\text{m}^3$ .

#### 4.5 ANÁLISE DESCRITIVA E ESTATÍSTICA DOS DADOS

O tratamento estatístico utilizado neste trabalho empregou os programas Microsoft Excel® versão 2016 e Statistica® versão 6.0. Inicialmente foi feito um resumo estatístico das concentrações dos metais analisados, valores da média, mediana e desvio padrão.

Também foram determinadas correlações dos metais entre si e entre os dados meteorológicos, empregando o método de correlação de Pearson. A correlação de Pearson mede o grau de dependência linear entre as variáveis (FIGUEIREDO FILHO; SILVA JÚNIOR, 2009).

A análise multivariada foi aplicada a fim de obter conclusões globais a partir dos dados obtidos. Para tanto, foi realizada a Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis* - PCA).

Os cálculos foram obtidos utilizando valores experimentais individuais para cada analito. A regressão linear foi realizada tendo cada uma das variáveis contra todas as outras no mesmo componente principal (PC). Este tratamento é útil para obtenção de uma representação sintética dos dados experimentais, trazendo correlações claras entre as variáveis consideradas, e apresentando semelhanças entre as amostras analisadas.

#### 4.6 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

O cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) permite avaliar a contribuição de fontes naturais e antrópicas no material particulado, com base em valores de referência de elementos presentes na crosta terrestre de forma natural, empregando a equação 2.

$$FE = \frac{(x/Ref)_{ar}}{(x/Ref)_{crosta}}$$

Equação 2 – Cálculo do fator de enriquecimento (LOYOLA *et al.*, 2012)

Onde  $(x/Ref)_{mat.particulado}$  representa a relação entre dos níveis de concentração do elemento x e a concentração do metal de referência na amostra no aerossol e  $(x/Ref)_{crosta}$  a razão entre a concentração da espécie x e o elemento de referência presente na crosta.

Os elementos que são tomados como referência são aqueles considerados fixos e relativamente abundantes no solo, estes podem ser Ca, Mg, Fe e Al (LOYOLA *et al.*, 2012).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE DOS METAIS NO MATERIAL PARTICULADO

Na Tabela 5, são apresentados os respectivos resumos estatísticos das concentrações dos metais determinados no MP<sub>10</sub> coletados no Verão (07 a 21 de março de 2018) caracterizado como período mais úmido e Inverno (15 a 29 de agosto de 2018), caracterizado como período seco.

Tabela 5 - Concentrações (média, desvio padrão, mínimo e máximo) dos metais no MP<sub>10</sub> amostrados (ng m<sup>-3</sup>).

Metal	Amostragem Verão/ 2018 (n=7)			Amostragem Inverno/ 2018 (n=7)		
	Média ±DP	Máx	Mín.	Média ±DP	Máx.	Mín.
<b>Fe</b>	728,03 ± 287,15	1047,51	330,13	804,11 ± 441,64	1274,48	86,82
<b>Al</b>	546,70 ± 230,28	803,3	241,97	716,87 ± 391,2	1163,12	141,38
<b>Ca</b>	264,28 ± 180,92	468,25	41,54	178,84 ± 59,14	267,5	96,3
<b>K</b>	223,65 ± 79,43	338,17	142,15	288,46 ± 160,88	468,41	46,85
<b>Na</b>	67,99 ± 34,75	120,5	21,1	54,41 ± 51,91	163,32	15,71
<b>Mg</b>	68,54 ± 22,43	105,11	37,55	115,39 ± 63,53	202,36	49,18
<b>Zn</b>	24,94 ± 4,17	28,35	17,09	68,27 ± 15,15	83,74	44,43
<b>Cr</b>	24,64 ± 2,42	28,2	21,56	5,77 ± 1,12	7,39	4,63
<b>Cu</b>	13,68 ± 2,48	19,09	12,19	35,53 ± 5,47	42,86	27,43
<b>Pb</b>	12,8 ± 7,66	24,25	6,52	0	0	0
<b>Mn</b>	7,67 ± 4,47	15,07	2,91	15,3 ± 7,39	24,02	4,42
<b>Cd</b>	0,45 ± 0,48	1,43	0	3,99 ± 0,57	4,54	2,84

Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando as concentrações dos elementos determinados no MP<sub>10</sub>, podemos classificá-lo em dois grupos, majoritários, com concentrações médias superiores a 50 ng m<sup>-3</sup>, representados pelos elementos Fe, Al, Ca, K, Na e Mg, sendo que, com exceção do Na, são componentes importantes na composição do solo e da crosta terrestre. Segundo Lough *et al.* (2005) o material da crosta contém cerca de 5% de Fe, 3,6% de Ca, 2,1% de Mg, 28% de Si e 8,1% de Al, e os minoritários que apresentaram concentrações inferiores a 50 ng m<sup>-3</sup> em, pelo menos, uma das campanhas, cujas fontes no MP<sub>10</sub> são normalmente atribuídas a fontes antropogênicas (Zn, Cr, Cu e Pb, Mn e Cd), conforme também observados nos trabalhos de Ovalle e Aragon (2009).

Na amostragem realizadas no verão, os elementos majoritários (Fe, Al, Ca, K, Na e Mg), representam cerca de 95,8%, da composição total (ng m<sup>-3</sup>) dos elementos determinados no MP<sub>10</sub>. Similar, a porcentagem observada nas amostragens realizadas no período de inverno (94,4%).

Estes resultados estão de acordo com os observados nos trabalhos de Loyola *et al.* (2012) e Lough *et al.* (2005), que relataram que os elementos Fe, Ca, Si, Na, Mg, Al, S e K, foram os mais abundantes encontrados no MP<sub>10</sub>, 97,2% e 94% respectivamente, em vias de tráfego intenso de veículos automotivos, em condições de amostragem similares deste trabalho.

Durante a primeira amostragem realizada no verão, os elementos Fe e Al apresentaram concentrações médias de 728 e 546 ng m<sup>-3</sup> com máximas superiores a 800 ng m<sup>-3</sup>. K e Ca mostraram concentrações máximas superiores a 300 ng m<sup>-3</sup>, porém as médias permaneceram entre 223 e 264 ng m<sup>-3</sup> respectivamente. Concentrações de Na e Mg, apresentaram valores médios inferiores a 100 ng m<sup>-3</sup>.

Os metais que são frequentemente incluídos em programas de monitoramento ambiental (Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co e Cr) apresentaram concentrações médias em torno de 24 ng m<sup>-3</sup> para Zn e Cr, e, inferiores a 20 ng m<sup>-3</sup> para Cu, Pb, Mn e Cd, respectivamente.

Durante a segunda amostragem realizada nos dias de inverno, os elementos Fe e Al apresentaram as maiores concentrações médias entre 700 a 800 ng m<sup>-3</sup>, com máximas próximas a 1200 ng m<sup>-3</sup>. As concentrações médias de K e Ca foram de aproximadamente 290 e 180 ng m<sup>-3</sup> respectivamente. Os valores médios para Na e Mg foram inferiores a 120 ng m<sup>-3</sup>. Nesta campanha, dos elementos classificados como minoritários, o Zn, Cu, Mn e Cd, apresentaram concentrações médias maiores que as concentrações observadas no MP<sub>10</sub> coletados no verão, 68,3, 35,5, 15,3 e 4,0 ng m<sup>-3</sup> respectivamente. O Cr, no entanto, apresentou aproximadamente um teor 6 vezes menor que o observado para as amostras de PM<sub>10</sub> coletadas na época de verão e, a concentração de chumbo ficou abaixo do limite de detecção da técnica analítica.

Num estudo desenvolvido em Erechim/RS, verificou-se que áreas urbanas e industriais apresentam maior concentração de metais pesados como Al e Pb (ASSMANN; CAPELLESSO; DARIVA, 2017). A partir dos dados obtidos verificou-se uma presença superior de Fe e Al em ambos os períodos de amostragem, isso se deve principalmente ao fato destes metais estarem presentes de maneira abundante na crosta terrestre, sendo então encontrados em maior concentração do que qualquer outro metal de origem antrópica, influenciando conseqüentemente na formação de grande parte da massa do material particulado.

É importante destacar, que os metais alcalinos (K) e metais de transição (Fe, Mn, Zn, Cd, Cr), tendem a formar compostos solúveis em água. Elementos com alta solubilidade, que estão presentes no material particulado possuem uma

preocupação adicional para a saúde humana, uma vez que estas espécies são mais biodisponíveis (SCHNEIDEMESSER *et al.*, 2010).

Os metais solúveis em água têm sido associados com efeitos citotóxicos e pró-inflamatórios em partículas inaláveis, resultando na indução ao estresse oxidativo (AKHTAR *et al.*, 2014; HEUVEL *et al.*, 2016; PERRONE *et al.*, 2013).

Akhtar *et al.* (2014) afirma, que as emissões de MP<sub>10</sub> relacionadas com o tráfego são responsáveis por desencadear respostas biológicas. Este mesmo autor, relata uma alta correlação entre a redução da viabilidade celular e metais (Fe, Mn, Zn, Cr). Heuvel *et al.* (2016), demonstraram também o efeito citotóxico do MP<sub>10</sub> relacionado a Cd e Pb. Ambos autores, demonstram que as respostas biológicas (a exemplo da produção de espécies reativas a oxigênio) são fortemente correlacionadas com metais de transição solúveis, que estão presentes na superfície das partículas.

Michalke e Fernsebner (2014), destacaram que a exposição a concentrações de Mn pode resultar em efeitos neurotóxicos, causando uma série de sintomas, como fadiga, cefaléia, distúrbios do sono, alucinações, irritabilidade, distúrbios psicológicos e emocionais, além de induzir a doença Parkinson. Alguns metais mesmo que em baixas concentrações podem ocasionar grandes riscos à saúde humana e ambiental, assim como é o caso do Cr que mesmo em baixas concentrações é tóxico e pode causar entre outros efeitos adversos devido à sua elevada capacidade de bioacumulação (LI *et al.*, 2009).

## 5.2 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Neste trabalho, o elemento Al foi utilizado como referência. Segundo Zhang *et al.*, (2013) valores de FE entre 1 e 5, são possivelmente contribuições de enriquecimento de fontes naturais e antropogênicas, valores  $\leq 1$  são contribuições exclusivas de fontes naturais e, para valores acima  $\geq 5$  são caracterizados como contribuições antropogênicas.

Segundo Hien *et al.*, (2001) somente metais que apresentarem fatores de enriquecimento superior a 5 indicam contribuição de contaminação no material



particulado por fontes antropogênicas. Outros autores indicam que valores de FE menores que 10 indicam origem natural (solo) e, FE > 10 indicam a contribuição dos metais, no material particulado, provenientes de origem antropogênica (LOYOLA *et al.*, 2012) e (RASHEIDA *et al.*, 2018).

Na tabela 6 são apresentadas as concentrações de referência de metais na crosta terrestre, bem como a porcentagem de concentração do elemento e os fatores de enriquecimento estimados para os metais no material particulado atmosférico amostrados nas campanhas de inverno e verão.

Levando-se em consideração as características e atividades da região podemos estimar as fontes da concentração de alguns elementos encontrados.

Tabela 6 - Concentrações típicas e relativas (segunda e terceira coluna) de metais na crosta terrestre. Concentrações relativas de cada metal no PM<sub>10</sub> e fator de enriquecimento calculado (FE) para cada metal no MP<sub>10</sub>.

Metais	Concentração na crosta	(% metal na crosta	(%)	Fator	(%)	Fator
			Elem. MP <sub>10</sub> (verão)	Enriq. (FE) MP <sub>10</sub> (verão)	Elem. MP <sub>10</sub> (inverno)	Enriq. (FE) MP <sub>10</sub> (inverno)
<b>Fe</b>	6,30 x 10 <sup>7</sup>	27,9	36,7	1,7	35,2	1,5
<b>Al</b>	8,20 x 10 <sup>7</sup>	36,3	27,6	1,0	31,3	1,0
<b>Ca</b>	5,00 x 10 <sup>7</sup>	22,1	13,3	0,8	7,8	0,4
<b>K</b>	1,50 x 10 <sup>7</sup>		11,3	2,2	12,6	2,2
<b>Na</b>	2,30 x 10 <sup>7</sup>		3,4	0,4	2,4	0,3
<b>Mg</b>	2,90 x 10 <sup>7</sup>	12,8	3,5	0,3	5,0	0,5
<b>Zn</b>	7,90 x 10 <sup>4</sup>		1,3	47,3	3,0	98,8
<b>Cr</b>	1,40 x 10 <sup>5</sup>		1,2	26,4	0,2	4,7
<b>Cu</b>	6,80 x 10 <sup>4</sup>		0,7	30,2	1,5	59,8
<b>Mn</b>	1,10 x 10 <sup>6</sup>	0,5	0,4	1,0	0,7	1,6
<b>Cd</b>	1,5 x 10 <sup>2</sup>		0,02	445,0	0,2	3042
<b>Pb</b>	1,0 x 10 <sup>4</sup>		0,65	192	n.d	n.d

Fonte: Autoria própria (2019).

Podemos observar que o Fe, Al, Ca, K e Mg, são os elementos mais abundantes encontrados nas amostras de ambos os períodos, todos estes são elementos abundantes na crosta terrestre, além de fazerem parte da composição de alguns materiais e do próprio solo.

As elevadas concentrações de Al e Fe, provavelmente tenham como principais fontes a ressuspensão de solo provocada pela movimentação de veículos e a ação dos ventos, considerando que tais elementos ocorrem com frequência na crosta terrestre. O solo predominante no território paranaense é o latossolos vermelho e sua cor avermelhada resulta da presença de óxido de ferro revestindo as partículas de argila, o que, imagina-se, explicar em parte a ocorrência do Fe nas amostragens.

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

Observa-se um fator de enriquecimento elevado nos elementos Zn, Cr, Cu, Cd e Pb, todos estes elementos sofreram algum tipo de enriquecimento de fonte antropogênica, sendo que observa-se que os metais Cd (observados nas duas campanhas) e Pb (em uma campanha), que são frequentemente indicados como de origem antropogênica, apresentaram FE > 100, em pelo menos uma das campanhas. Salienta-se que os elementos enriquecidos Cd e Pb, compõem a lista da EPA dos poluentes tóxicos atmosféricos.

O chumbo pode ser emitido pelo desgaste dos freios e ressuspensão do pó de estrada enriquecido. Efluentes provenientes de refinarias e fabricas contêm cádmio, cromo, cobre, ferro e zinco (MARIANO, 2001).

Como observado no estudo de Garg *et al.*, (2000), emissões provenientes de desgaste dos freios contêm quantidades significativas de Zn e Cu e pode ser considerada como uma possível fonte do enriquecimento destes metais na região. Compostos de Zn e Cu são adicionados a óleos lubrificantes para reduzir o desgaste e oxidação. Além disso, Zn e Cu são utilizados na fabricação de pneus e são considerados elementos traçadores de emissões veiculares, a presença destes no material particulado está mais associado ao desgaste do que a combustão (HUNG-LUNG; YAO-SHENG, 2009).

Por se tratar de uma rota aduaneira e existir no local a passagem de diversos veículos de pequeno, médio e grande porte diuturnamente, o enriquecimento do Zn também pode ser atrelado ao grande fluxo de veículos, pois tem como uma de suas fontes os escapamentos e desgaste de pneus. Além

disso, os aditivos de óleo à base de metais contendo Zn e Mg, agentes antidesgastantes à base de Zn e Ca, e os detergentes à base de Mg, são adicionados aos combustíveis e óleos lubrificantes, influenciando os tamanhos das partículas emitidas e suas composições (LIM *et al.*, 2007).

Conforme literatura as emissões de desgaste dos freios contêm quantidades significativas de Zn, Cu, Fe e elementos crostais (GARG *et al.*, 2000). Concentrações de Zn também podem ser relacionadas com emissões de escapamento de veículos automotores e desgaste de pneus (CADLE *et al.*, 1997).

No trabalho realizado por Silva (2007), altas concentrações de Fe foram observadas no escape de motores a diesel e gasolina e foram atribuídos à corrosão de componentes internos e canos de escape.

A frota veicular é reconhecida como uma das principais fontes de material particulado atmosférico, e contribui com a presença de alguns metais em atmosfera urbana. Estas emissões compreendem principalmente material particulado das frações  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$  e a origem dos metais envolve uma série de fontes potenciais, tais como, produtos de combustão do combustível e óleo; produtos de desgaste de pneus, lonas de freio, rolamentos; materiais de construção das vias de tráfego; e ainda a ressuspensão do solo e da poeira (SCHAUER *et al.*, 2006). Cabe salientar que no local ocorre um tráfego intenso de veículos a diesel, fato este atrelado ao distinto tratamento exigido da legislação Paraguaia a respeito da emissão de poluentes por veículos automotores, sendo necessário considerar esta fonte emissora e seu impacto direto na concentração do material particulado avaliado neste estudo.

Cerca de 80% dos metais emitidos em um motor movido a diesel correspondem a Al, Ca, Mg, Fe. O Zn compõe cerca de 0,4 a 4,3% da face de rolamento do pneu, assim o desgaste dos pneus é uma importante fonte de Zn no MP atmosférico (ADACHI; TAINOSHO, 2004). Lonas de freio contribuem com a emissão de Fe, Cu, Zn. O metal Cr é um provável componente das ligas metálicas dos motores (HAYS *et al.*, 2011).

## 5.3 COMPARATIVO DOS RESULTADOS COM DADOS DA LITERATURA

É possível visualizar na Tabela 7, resultados observados para as concentrações destes metais em material particulado atmosférico (MP<sub>10</sub>), utilizou-se as médias das concentrações em ng m<sup>-3</sup> ao longo do período de estudo, relacionados com os valores presentes em demais trabalhos da literatura.

Tabela 7 - Valores Médios (ng m<sup>-3</sup>) de metais em material particulado determinado no período de 07 a 21 de março, e 15 a 29 de agosto de 2018, em comparação com valores encontrados em outros trabalhos.

Local	Concentração (ng m <sup>-3</sup> )											
	Fe	Al	Ca	K	Mg	Mn	Zn	Cr	Cu	Cd	Pb	Na
<b>Valores médios deste trabalho</b>												
Verão <sup>1</sup>	728,0	546,7	264,3	223,6	68,0	7,7	24,9	24,6	13,7	0,45	12,8	67,9
Inverno <sup>1</sup>	804,1	716,8	178,8	288,4	115	15,3	68,2	5,7	35,5	3,99	Nd	54,4
<b>Outros Autores</b>												
<b>Área Urbana</b>												
Londrina, Brasil <sup>2</sup>	Nd	604	Nd	Nd	Nd	3,9	<2,0	<1,8	4,2	Nd	Nd	Nd
Maringá, Brasil <sup>2</sup>	Nd	345	Nd	Nd	Nd	2,4	<2,0	<1,8	7,5	Nd	Nd	Nd
Ouro Preto, Brasil <sup>3</sup>	2,8	32,6	-	-	-	113	30,9	16,3	165	-	41,7	-
Volta Redonda, Brasil <sup>4</sup>	4,0	-	-	-	-	200	4,0	-	160	-	224	-
São Paulo, Brasil <sup>5</sup>	97,0	54,3	-	465	152	18,9	118	-	29,3	2,10	16,6	-
Coimbatore, Índia <sup>6</sup>	Nd	-	Nd	Nd	-	-	<2,0	14,2	388	-	143	-
Haiphong, Vietnam <sup>7</sup>	828	1543	-	978	433	44,6	145	7,82	48,2	1,46	56	923
Lagoa de Veneza, Italia <sup>8</sup>	357	-	-	-	-	-	57,4	5,2	9,8	2,2	21,3	-
Cabo Verde, África <sup>9</sup>	1835	3814	-	772	-	31	24	2,6	2,8	-	2,9	-
Zaragoza, Espanha <sup>10</sup>	666	2690	1060	-	367	24,7	212	7,7	22,8	Nd	18,7	-
Porto Alegre, Brasil <sup>11</sup>	591,2	Nd	152,6	-	Nd	17,6	32,6	17,2	48,8	Nd	Nd	-
<b>Área Industrial</b>												
Chicago, EUA <sup>12</sup>	1185	Nd	Nd	-	Nd	86	148	11,2	15,4	-	127	-
Barcelona, Espanha <sup>13</sup>	-	-	-	-	-	22,8	97,3	8,2	-	0,7	57,1	-

-: Dados não avaliados, nd.: Não detectado <sup>1</sup>Presente Estudo, <sup>2</sup>BEAL (2015), <sup>3</sup>MAGALHÃES (2005), <sup>4</sup>GIODA (2004), <sup>5</sup>BOUROTTE *et al.* (2011), <sup>6</sup>MOHANRAJ (2004), <sup>7</sup>CHIFFLET *et al.* (2018), <sup>8</sup>CONTINI *et al.* (2012), <sup>9</sup>SALVADOR *et al.* (2015), <sup>10</sup>LÓPEZ *et al.* (2005), <sup>11</sup>BRAGA *et al.* (2005), <sup>12</sup>SWEET *et al.* (1993), <sup>13</sup>MORENO *et al.* (2006).

Fonte: Autoria própria (2019).

Observando os dados obtidos neste trabalho e confrontando-os com dados encontrados em literatura podemos observar semelhanças nos trabalhos realizados em áreas com características semelhantes a deste estudo, no estudo de Cliflet *et al.* (2018) realizado em Haiphong Vietnam, e Beal (2015) realizado nos municípios de Londrina e Maringá, onde relaciona-se como causa dos dados obtidos a ocorrência de processos naturais como ressuspensão de solo, e antropogênicas como ao grande fluxo de veículos automotores e contaminação por processos industriais nas proximidades.

O Fe apresentou-se de maneira semelhante aos valores obtidos nos estudos de Sweet. *et al.* (1993) o qual foi realizado em uma área industrial, e Chifflet *et al.* (2018) realizado em área urbana, e 2 vezes menores aos apontados por Salvador *et al.* (2015), o qual trata-se de uma área afetada principalmente por atividade de refino de petróleo bruto, indústrias de fertilizantes, e usinas de produção de óleo e carvão.

As concentrações de Zn obtidas no presente estudo estão próximas aos valores reportados por Salvador *et al.*(2015) em Cabo Verde/África, são menores aos obtidos em São Paulo/Brasil, região urbana reconhecida pela sua grande frota de veículos, e também abaixo aos de grandes centros industriais como Barcelona/Espanha e Chicago/EUA os quais estão diretamente relacionados com emissões industriais, como processos metalúrgicos (fundição) e emissões de veículos a diesel (BOUROTTE *et al.*, 2011; SWEET *et al.* 1993; MORENO *et al.*, 2006).

Fe, Ca, K e Al apresentaram as maiores concentrações sendo que valores de Fe em ambos os períodos de amostra se assemelham aos encontrados em um grande centro urbano e conhecido pelo grande fluxo de veículo e emissão de poluentes na cidade de Haiphong, Vietnam. Valores estes 7-8 vezes maiores a que os encontrados no município de São Paulo, Brasil.

A concentração média de Al é semelhante àquela determinada nos municípios de Londrina e Maringá, essas concentrações são extremamente altas em comparação com valores típicos para áreas urbanas, sendo 10 vezes maiores que os dados obtidos no município de São Paulo e 17 vezes maior ao encontrado em Ouro Preto, porém 3 vezes abaixo dos observados e Haiphong e 7 vezes menores em média aos encontrados em Cabo Verde.

Os níveis de Ca se assemelem aos obtidos por Braga *et al.* (2005) no município de Porto Alegre/Brasil, e 4 vezes menores aos reportados por López *et al.* (2005), no município de Zaragoza/Espanha.

O Mg apresentou valores semelhantes aos obtidos em São Paulo/Brasil por Bourotte *et al.* (2011), e abaixo dos apontados na região de Haiphong/Vietnam e Zaragoza/Espanha (CLIFFLET *et al.*, 2018; LÓPEZ *et al.*, 2005),

A presença de Pb durante a amostragem de verão que está relacionada a fatores antrópicos, está na mesma faixa de valores reportados para o município de São Paulo/Brasil, e 3 vezes menor ao observado em Ouro Preto/Brasil, este valor também foi em média 10 vezes menor ao obtido em Coimbatore/Índia. Moreno *et al.* (2006), Sweet *et al.* (1993), apresentaram níveis altos de Pb acima dos obtidos neste estudo, estes estudos foram realizados em cidades fortemente expostas às emissões antrópicas, e podem levar a implicações na saúde humana e no meio ambiente, bem como afetar outras regiões do planeta por meio do transporte das massas de ar de longo alcance.

O valor da concentração de Cd obtido durante a amostragem de inverno (seco), é de 2 vezes ao obtido na região urbana do município de São Paulo/Brasil, e 4 vezes ao observado na área industrial de Barcelona/Espanha (BOUROTTE *et al.*, 2011; MORENO *et al.*, 2006).

Comparando as concentrações médias dos elementos no MP<sub>10</sub>, amostrados nos dois períodos estudados, verão e inverno, com exceção ao Ca, Cr e Pb, as maiores concentrações de metais foram observadas nas amostragens realizadas no período de inverno (período seco). Este comportamento, também foi observado nos trabalhos de Bourotte *et al.* (2011), Beal (2015), Salvador *et al.* (2015), assim como nos de Lopes *et al.* (2004), Karar *et al.* (2006), e Dawson *et al.* (2007), que relacionam entre outros fatores, o maior tempo de residência das partículas na atmosfera, durante o inverno, associada a uma menor velocidade dos ventos.

As diferenças de concentrações de metais nos períodos amostrados têm relação ao maior índice pluviométrico observado no verão. A deposição úmida é um processo eficiente na remoção de partículas em suspensão, onde a grande maioria das espécies se incorpora as gotas de chuva e são assim removidas da atmosfera. Neste processo, a pluviosidade também umedece o solo evitando a

ressuspensão de poeira para a atmosfera (BOUROTTE *et al.*, 2011). No entanto, a alta frequência de inversão térmica durante a amostragem de inverno também é um fator importante.

Também foi realizado um comparativo dos valores encontrados com os valores determinados como limites pelas agências reguladoras internacionais, sendo elas a World Health Organization (WHO), United States Environmental Protection Agency (USEPA) e a European Union (EU) (Tabela 8). Verificou-se que estas agências reguladoras, ao contrário do Brasil, dispõem de valores limites de concentração de metais no material particulado atmosférico.

Tabela 8 - Valores médios ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de metais em material particulado determinado no período de 07 a 21 de março, e 15 a 29 de agosto de 2018, em comparação com valores limites determinados em agências reguladoras.

Local	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )											
	Fe	Al	Ca	K	Mg	Mn	Zn	Cr	Cu	Cd	Pb	Na
<b>Valores médios deste trabalho</b>												
Verão <sup>1</sup>	728	546	264	223	68	7	24	24	13	0.4	12	67
Inverno <sup>1</sup>	804	716	178	228	115	15	68	5	35	4	Nd	54
<b>Agências reguladoras</b>												
US EPA <sup>2</sup>	-			-		150	-	100		5	150	-
WHO <sup>3</sup>	-			-		150	-			5	500	-
EU <sup>4</sup>	-			-		-	-	-		5	500	-

-: Dados não avaliados, n.d.: Não detectado <sup>1</sup>Presente Estudo, <sup>2</sup>US EPA (2016f), <sup>3</sup>WHO (2016d), <sup>4</sup>EU (2016).

Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados encontrados em ambas as campanhas não ultrapassam o padrão Nacional, EPA e o recomendado pela OMS para MP<sub>10</sub>.

Contudo, o nível médio de Cd chegou a  $4 \text{ ng m}^{-3}$  em pelo menos uma das campanhas, próximo ao limite máximo estabelecido pelas Agências Reguladoras. A concentração de Cd tem como uma de suas prováveis fontes de emissão o tráfego de automóveis com motores a diesel, uso de catalisadores

ineficientes que causam os impactos nocivos das emissões, assim como baixa qualidade dos combustíveis. O Cádmio também está presente na produção, consumo e disposição de produtos que utilizam o cádmio, como, por exemplo, as ligas de cádmio e componentes eletrônicos, fotocélulas, baterias entre outros, além também de seu uso em alguns fungicidas e fertilizantes. (CARDOSO; CHASIN, 2001).

A presença do Cádmio também ocorre em associação com o chumbo e cobre em fundições e refino desses metais, mineração, refinamento de metais não-ferrosos, produção e aplicação de fertilizantes fosfatados, combustão de combustíveis fósseis, disposição de resíduos de esgotos municipais, processos de produção e descarte de baterias (CETESB). Evidencia-se uma maior dificuldade de fiscalização pela proximidade com território Paraguai o qual obedece a legislação própria de controle das mesmas e suas ações afetam diretamente a área de estudo.

A presença de Cádmio na amostra próxima ao limite regulado causa um alerta a fim de identificar a possível fonte antropogênica, pois este elemento está inserido na lista da EPA dos poluentes tóxicos atmosféricos. E sua presença pode causar diversos problemas a saúde humana e ambiental.

#### 5.4 TENDÊNCIAS SAZONAIS E CONCENTRAÇÕES DE METAIS ASSOCIADOS AO MP<sub>10</sub>

A partir do levantamento das variáveis meteorológicas (umidade relativa, temperatura e precipitação) por meio dos dados disponibilizados pela estação do INMET de Foz do Iguaçu, foi possível realizar o trabalho estatístico dos mesmos para realizar a caracterização climática de cada período de amostra conforme apresentado na Tabela 9.

Os componentes associados ao MP<sub>10</sub> observados neste estudo, mostram que as concentrações variam em uma escala de tempo, em dias e essas variações estão relacionadas com as mudanças sazonais no transporte dos constituintes químicos e com a variação nos parâmetros meteorológicos.



Tabela 9 - Valores das concentrações das espécies metálicas por filtros amostrados e Valores das médias, desvio padrão e amplitude dos dados meteorológicos em período seco e úmido.

Filtros/Concentração (ng m <sup>-3</sup> )														
	Amostragem de Verão (úmido)							Amostragem de Inverno (seco)						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7
<b>Fe</b>	1047	1032	810	879	551	444	330	1168	1157	86	516	909	515	1274
<b>Al</b>	803	691	693	719	358	319	241	970	1013	141	424	919	386	1163
<b>Ca</b>	456	397	468	248	56	41	180	347	253	165	251	281	184	371
<b>K</b>	309	338	183	148	263	142	180	462	381	46	134	245	278	468
<b>Na</b>	93	120	80	74	21	33	53	66	60	29	163	15	21	23
<b>Mg</b>	70	83	66	105	71	37	46	195	120	49	65	116	57	202
<b>Zn</b>	50	55	25	17	11	6	14	75	75	55	60	83	83	44
<b>Cr</b>	25	22	25	26	21	22	28	7	4	5	5	6	4	7
<b>Cu</b>	22	19	12	12	12	13	13	27	35	30	33	40	38	42
<b>Pb</b>	28	34	6	6	2	3	2	-	-	-	-	-	-	-
<b>Mn</b>	15	10	9	9	4	2	2	20	20	4	9	18	9	24
<b>Cd</b>	1,4	0,6	0,4	0,3	0,1	0	0,1	4	4	3	2	3	4	4
			Média ± D.P			Mínimo	Máximo	Média ± D.P			Mínimo	Máximo		
<b>Temperatura (°C)</b>			25 ± 1,88			24,71	28,09	17,35 ± 4,45			8,04	23,66		
<b>Umidade (%)</b>			80,9 ± 5,77			71,40	96,95	70,5 ± 14,59			68,53	74,34		
<b>Precipitação (mm)</b>			0,36 ± 0,85			0	1,09	0,17 ± 0,57			0	0,463		

Fonte: Autoria própria (2019).

A concentração dos metais Fe, Al, K, Mg, Mn, Zn, Cu e Cd foram superiores durante a estação seca de 2018 e com menor concentração durante a estação chuvosa e maior umidade de 2018. No período chuvoso, o aumento da precipitação e da umidade relativa está associado com baixas concentrações de metais.

A quantidade de chuva diminui a concentração em massa de MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub>, o que favoreceu no processo de limpeza da atmosfera que culminará em menores concentrações de espécies na atmosfera. Diante destes, resultados, observou-se que a precipitação é o parâmetro que mais exerce influência na concentração de metais em MP<sub>10</sub>.

Este resultado pode ser observado em todas as espécies químicas analisadas, como: o Fe, em período seco, apresentou concentrações mais elevadas variando entre 86,8 - 1274,4 ng m<sup>-3</sup>, e concentrações mais baixas em período chuvoso de 330,1 - 1047 ng m<sup>-3</sup>; o Al em período seco teve concentrações variando entre 141,3 - 1163,1 ng m<sup>-3</sup> e em chuvoso entre 241,9 - 803,3 ng m<sup>-3</sup>; o K em período seco variou de 46,8 - 468,4 ng m<sup>-3</sup> e em chuvoso entre 142,1 - 338,1 ng m<sup>-3</sup>; o Mg em período seco variou entre 49,1 - 202,3 ng

$\text{m}^{-3}$  e em chuvoso entre 37,5 - 105,1  $\text{ng m}^{-3}$ ; o Mn em período seco variou entre 4,4 - 24  $\text{ng m}^{-3}$  e em chuvoso entre 2,9 - 15,0  $\text{ng m}^{-3}$ ; o Cd em período seco variou entre 2,8 - 4,5  $\text{ng m}^{-3}$  e em chuvoso entre 0 - 1,4  $\text{ng m}^{-3}$ ; o Zn em período seco variou entre 44,4 - 83,7  $\text{ng m}^{-3}$  e em chuvoso entre 17 - 28,3  $\text{ng m}^{-3}$ ; o Cu em período seco variou entre 27,4 - 42,8  $\text{ng m}^{-3}$  e em chuvoso 12,1 - 19  $\text{ng m}^{-3}$ .

#### 5.4.1 Amostragem de verão

Os materiais particulados podem ser deslocados a quilômetros do ponto de emissão, fato este que deve ser analisado para se conhecer a trajetória das correntes atmosféricas e climáticas.

No período amostral predominou temperaturas com média aproximadas a 25 °C (Figura 9) com a máxima atingindo 28 °C no dia 14 de março, já o valor médio da umidade relativa do ar correspondeu a 80% (Figura 10), também se observou que foi característico no período a baixa precipitação se levarmos em consideração as médias pluviométricas dos últimos anos durante a estação (Figura 11). Logo a atmosfera do município, no período amostral, estava com temperatura amena, baixa precipitação e alta umidade.

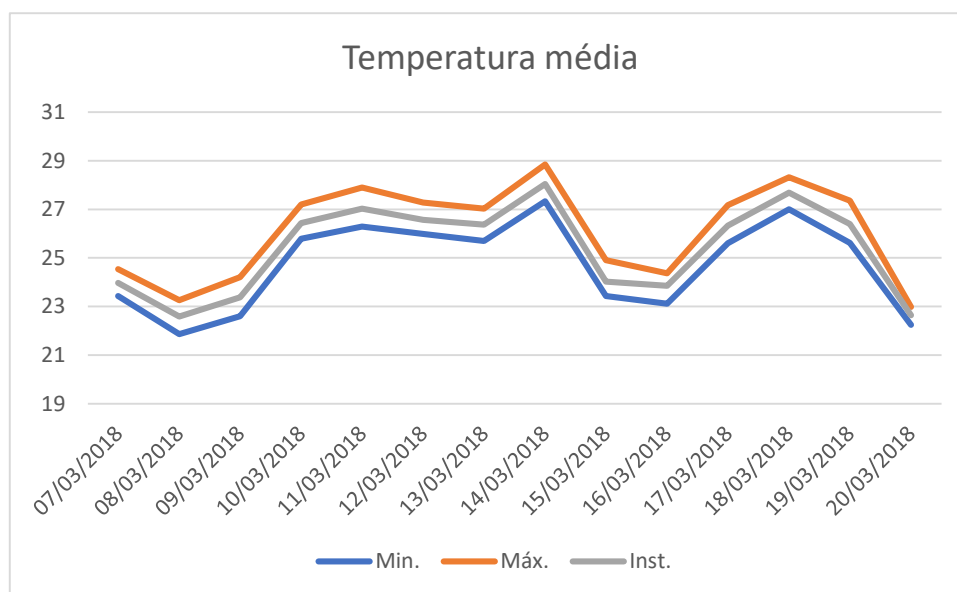


Figura 9 - Temperaturas médias do período amostral de verão no ponto de amostragem.

Fonte: Autoria própria (2019).

A cidade de Foz do Iguaçu apresenta altos índices de umidade relativa do ar, este fato se dá por esta estar cercada por diversos recursos hídricos. Durante o primeiro ciclo amostral essa característica ficou evidente, apresentando percentual médio igual a  $80,92 \pm 5,77\%$ , com pico no dia 20/03/2018 alcançando  $96,95 \pm 3,13\%$  em decorrência a alta precipitação, já para o menor valor constatado foi equivalente a  $71,41 \pm 23,51\%$ , a qual correspondeu ao dia 08/03/2018, os demais valores podem ser observados na figura 10.

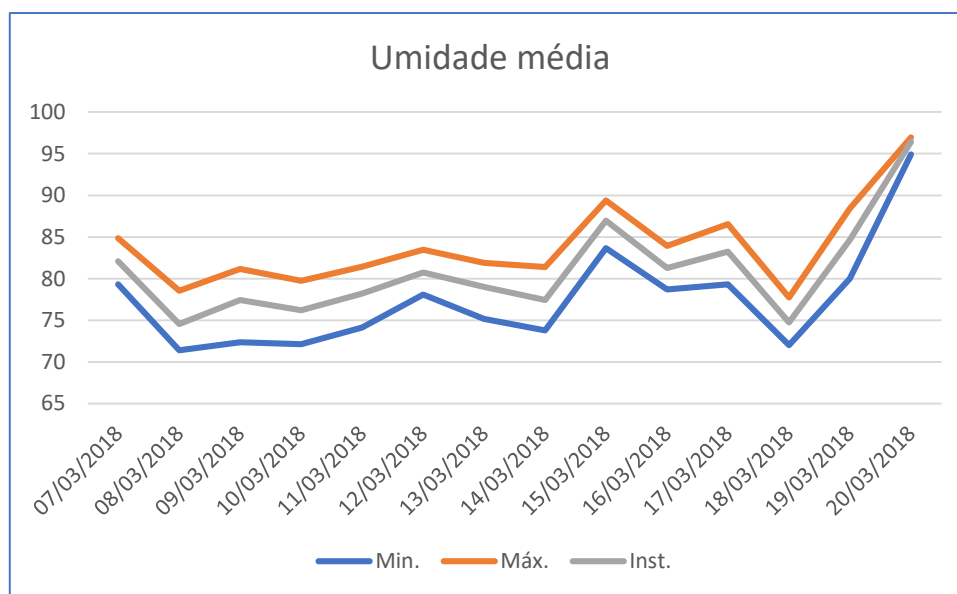


Figura 10 - Valores médios da umidade atmosférica amostra de verão no ponto de amostragem.

Fonte: Autoria própria (2019).

Durante o primeiro ciclo de amostras houve alguns dias com precipitação, apresentando em sua maioria céu aberto, com baixa ou nenhuma presença de nuvens durante quase todo o período amostral. A figura 11 apresenta os dias de precipitação e seu respectivo volume.

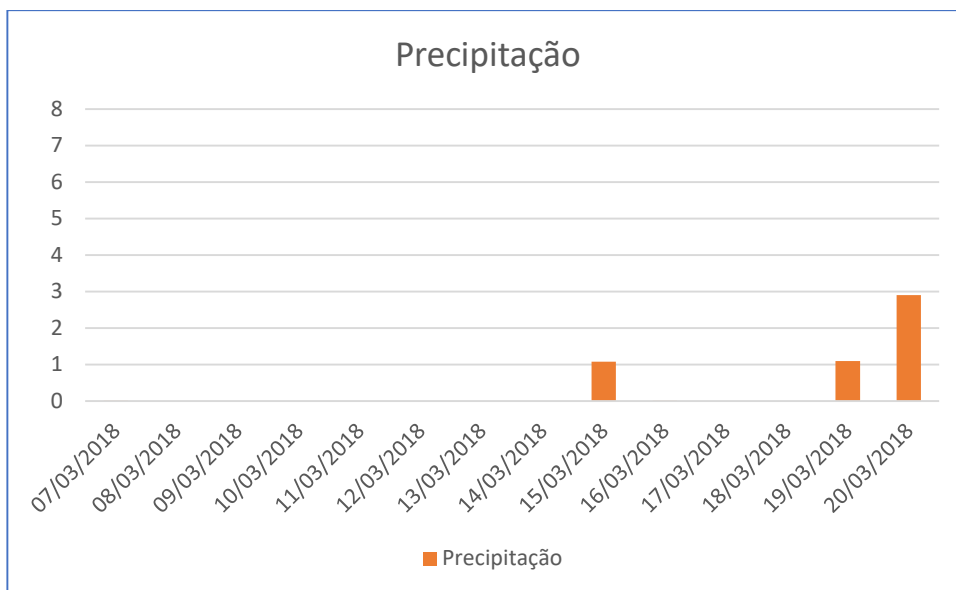


Figura 11 - Média da precipitação durante amostragem de verão no ponto de amostragem.

Fonte: Autoria própria (2019).

O panorama das condições meteorológicas no primeiro ciclo amostral, apresentou leve mudança climática no município, sendo que a variação na concentração dos metais detectados não foi expressiva.

#### 5.4.2 Amostragem de inverno

O segundo ciclo amostral foi realizado entre os dias 15 a 29 do mês de agosto de 2018, período de inverno, caracterizado por baixas temperaturas, umidade reduzida e baixa precipitação.

Durante o mesmo houve poucos dias com precipitação, apresentando alguns períodos com baixa ou nenhuma presença de nuvens durante quase todo o período de amostragem, que se caracterizou em sua grande maioria por céu aberto e ensolarado.

A temperatura média amostral foi equivalente a  $17,35 \pm 4,45$  °C, com máxima igual a  $23,66 \pm 5,97$  °C no dia 29/08/18, a variação da mesma pode ser observada na Figura 12, salienta-se que se tratou de um período com baixa presença de chuva e baixa umidade. Já a menor temperatura registrada obteve valor médio diário igual a  $8,04 \pm 0,3$  °C, a qual foi aferida no dia 21/08/18.

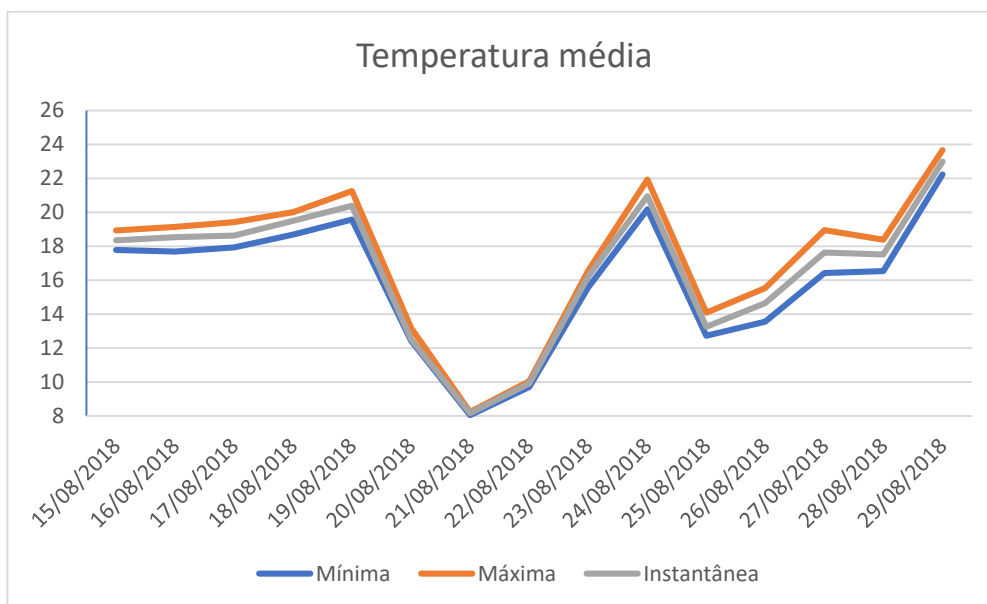


Figura 12 - Temperaturas médias do período amostral de inverno no ponto de amostragem.  
Fonte: Autoria própria (2019).

Para os níveis pluviométricos os valores constatados foram menores em relação a amostragem de verão (Figura 13). Maior volume observado no período foi de  $2,38 \pm 2,60$  mm, ao total a média foi igual a  $0,17 \pm 0,5$  mm.

Observa-se ainda na Figura 13 que durante a terceira e quarta coleta de material particulado (19 a 22 de agosto de 2018) da amostragem de inverno, ocorreu uma diminuição perceptível da concentração da maioria dos elementos fato este relacionado a precipitação ocorrida durante os dias de atividade destes filtros. Sendo então possível observar uma expressiva variação da concentração dos elementos no período.

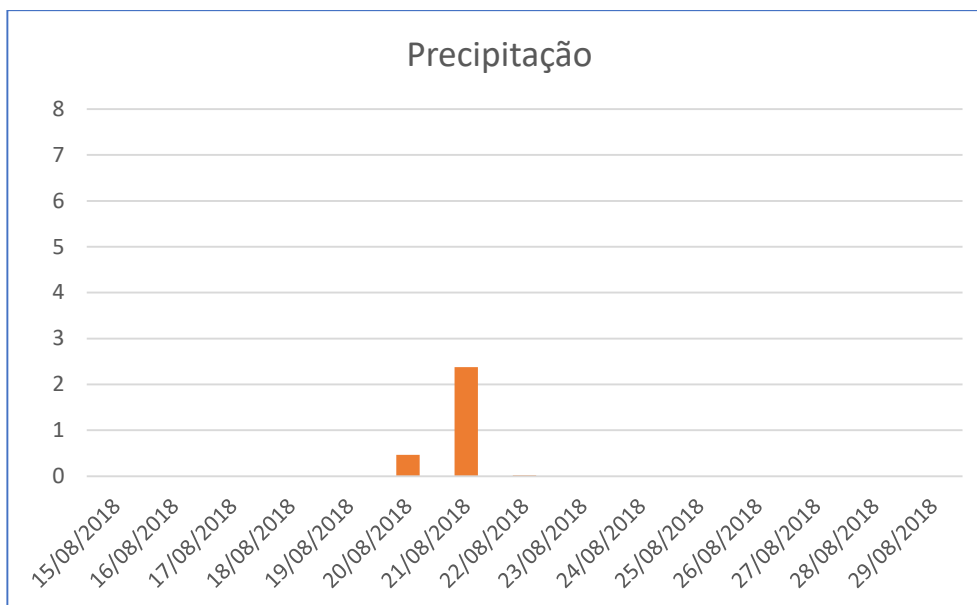


Figura 13 - Média da precipitação durante amostragem de inverno no ponto de amostragem.

Fonte: Autoria própria (2019).

A umidade variou entre as estações, apresentando valores inferiores (Figura 14). A média foi equivalente a  $70,53 \pm 14,53\%$ , com valor médio máximo igual a  $74,34 \pm 13,51\%$  e umidade mínima igual a  $68,53 \pm 11,45\%$ , mas ainda assim valores altos de umidade atmosférica, fator este em decorrência a presença de rios de grande porte e das extensões florestais presentes na região.

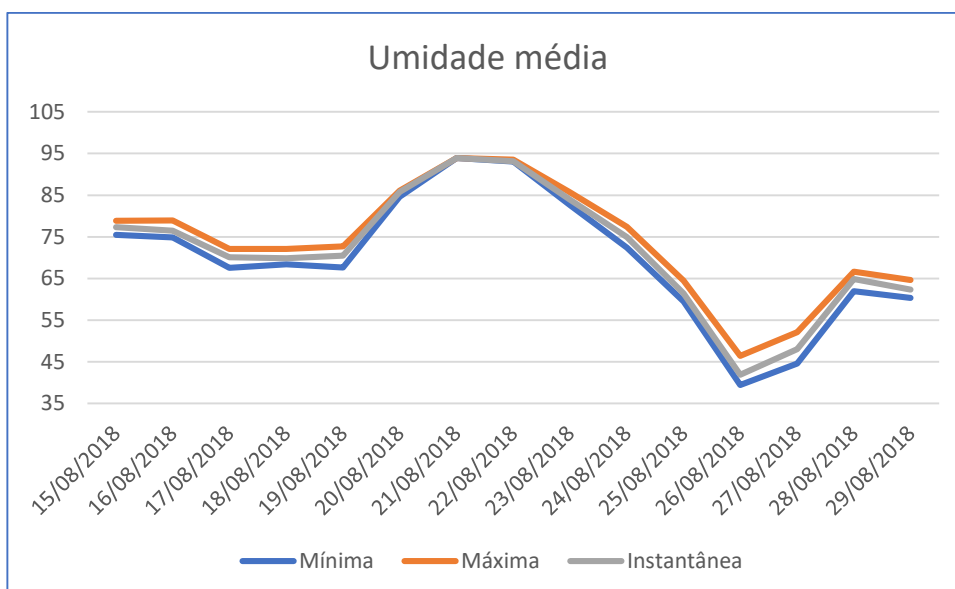


Figura 14 - Valores médios da umidade atmosférica amostragem de inverno no ponto de amostragem.

Fonte: Autoria própria (2019).

### 5.4.3 Influência entre as condições meteorológicas e a concentração de metais em material particulado

Realizou-se uma análise comparativa entre as concentrações de cada metal e a sua relação com as variações meteorológicas de cada período de amostragem, as variações podem ser visualizadas nas figuras (15 a 26) a seguir. As partículas encontradas na atmosfera e sua composição química são regidas pelos parâmetros meteorológicos (BOUROTTE *et al.*, 2011). Assim, a análise da concentração dos elementos em conjunto com as variações meteorológicas, auxiliam a se ter uma maior informação acerca do seu comportamento na atmosfera.

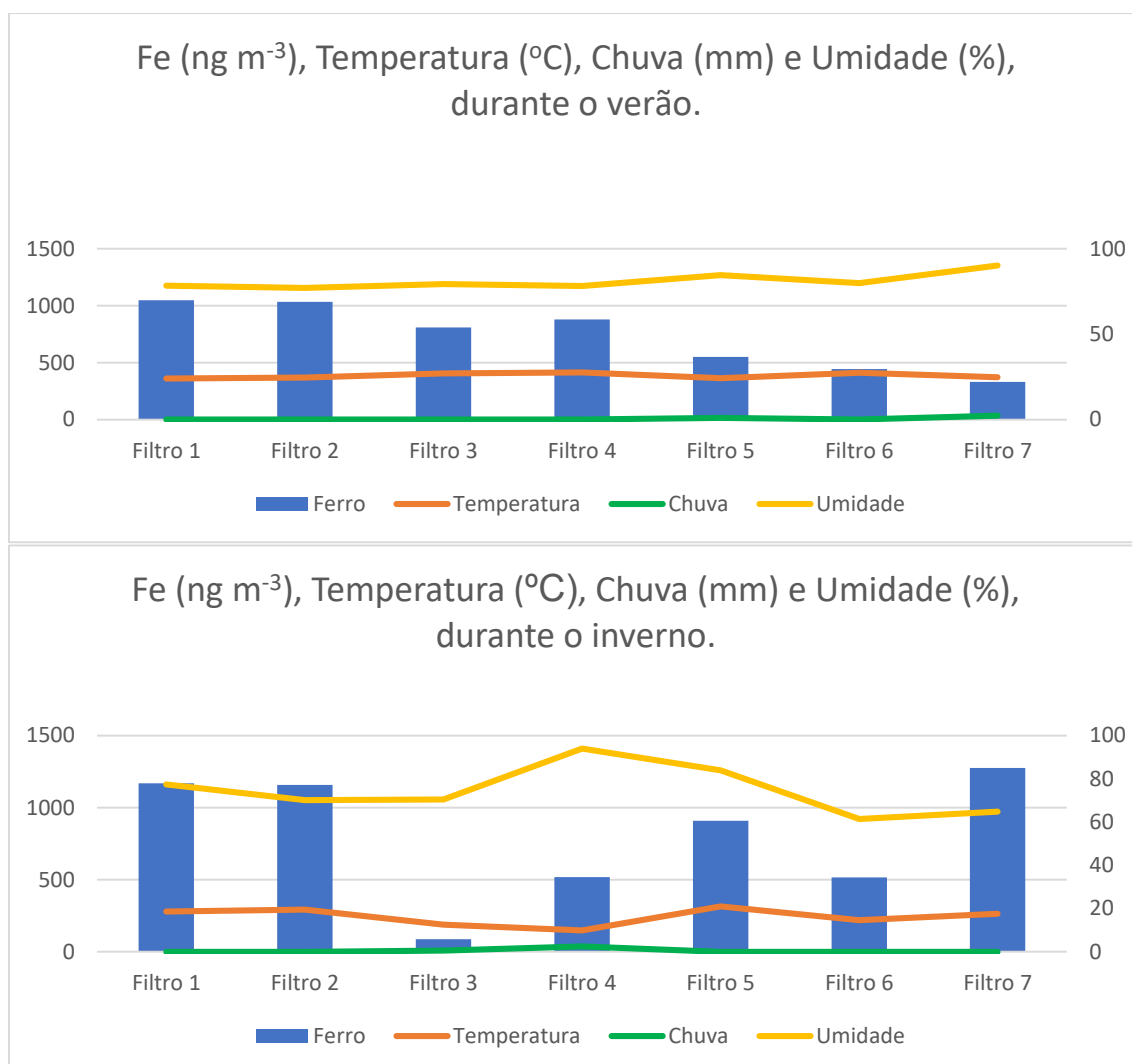


Figura 15 - Comparação da concentração de Ferro durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.

Fonte: Autoria própria (2019).

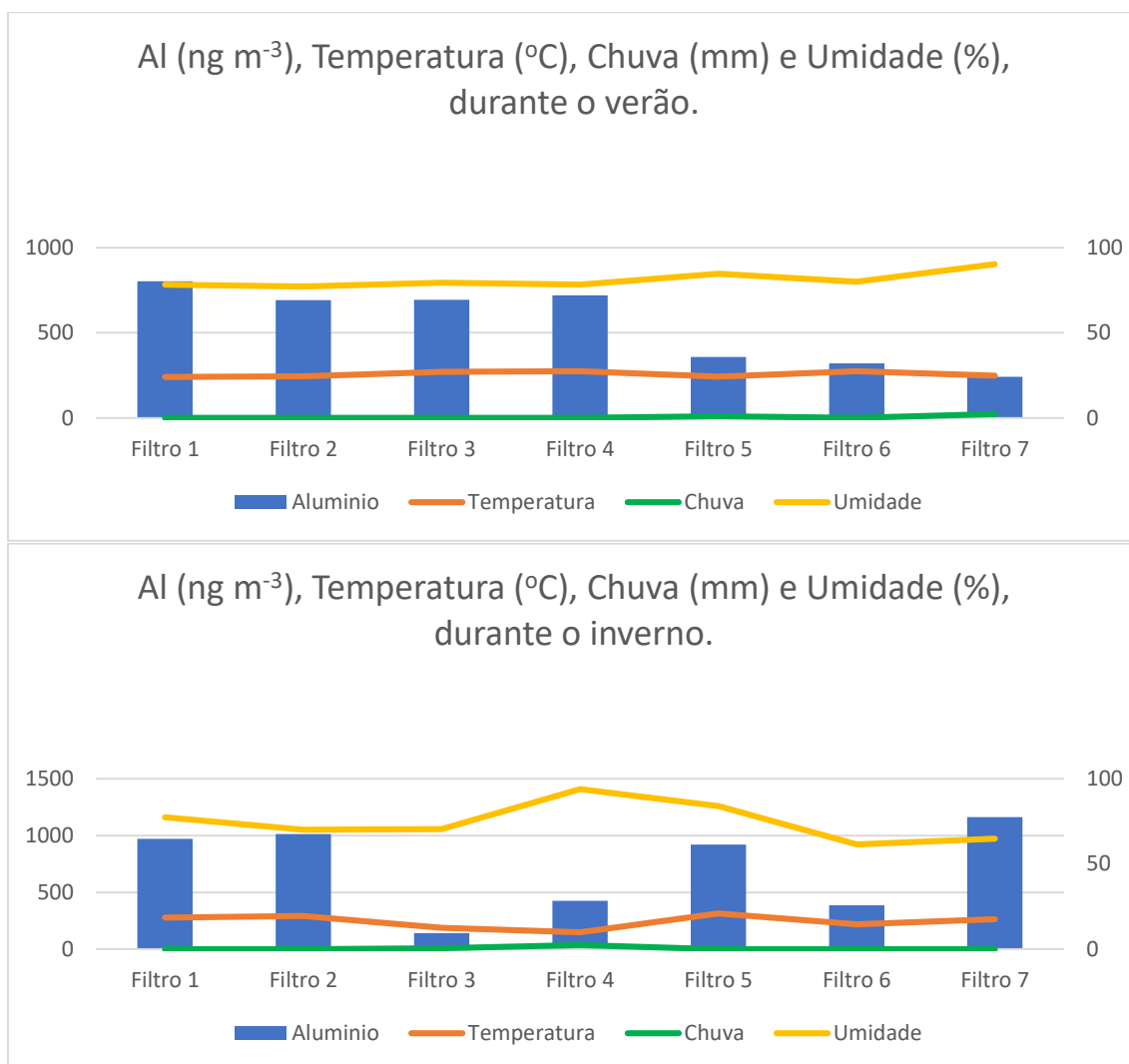


Figura 16 - Comparação da concentração de Alumínio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.

Fonte: Autoria própria (2019).



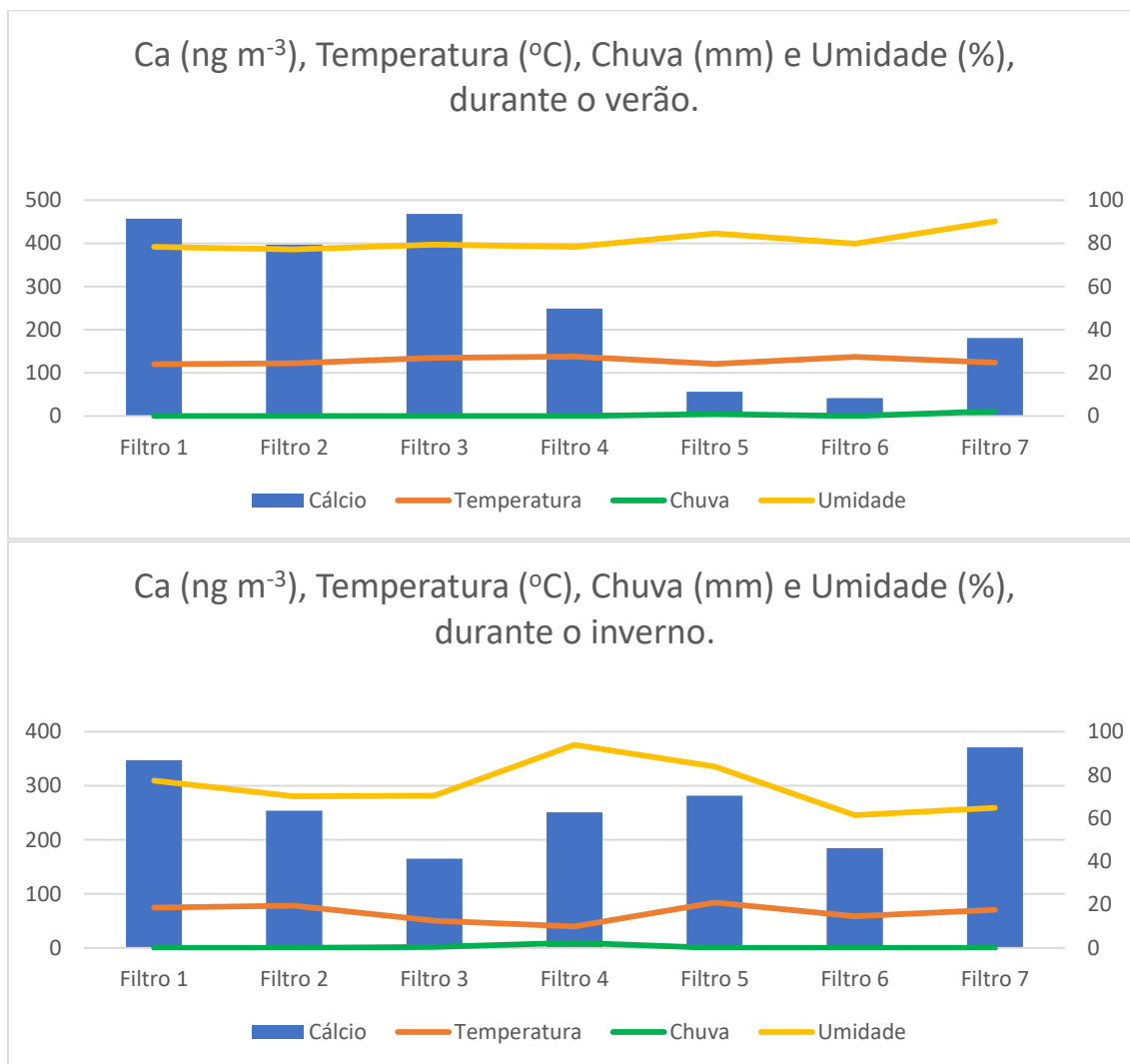


Figura 17 - Comparação da concentração de Cálcio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.

Fonte: Autoria própria (2019).

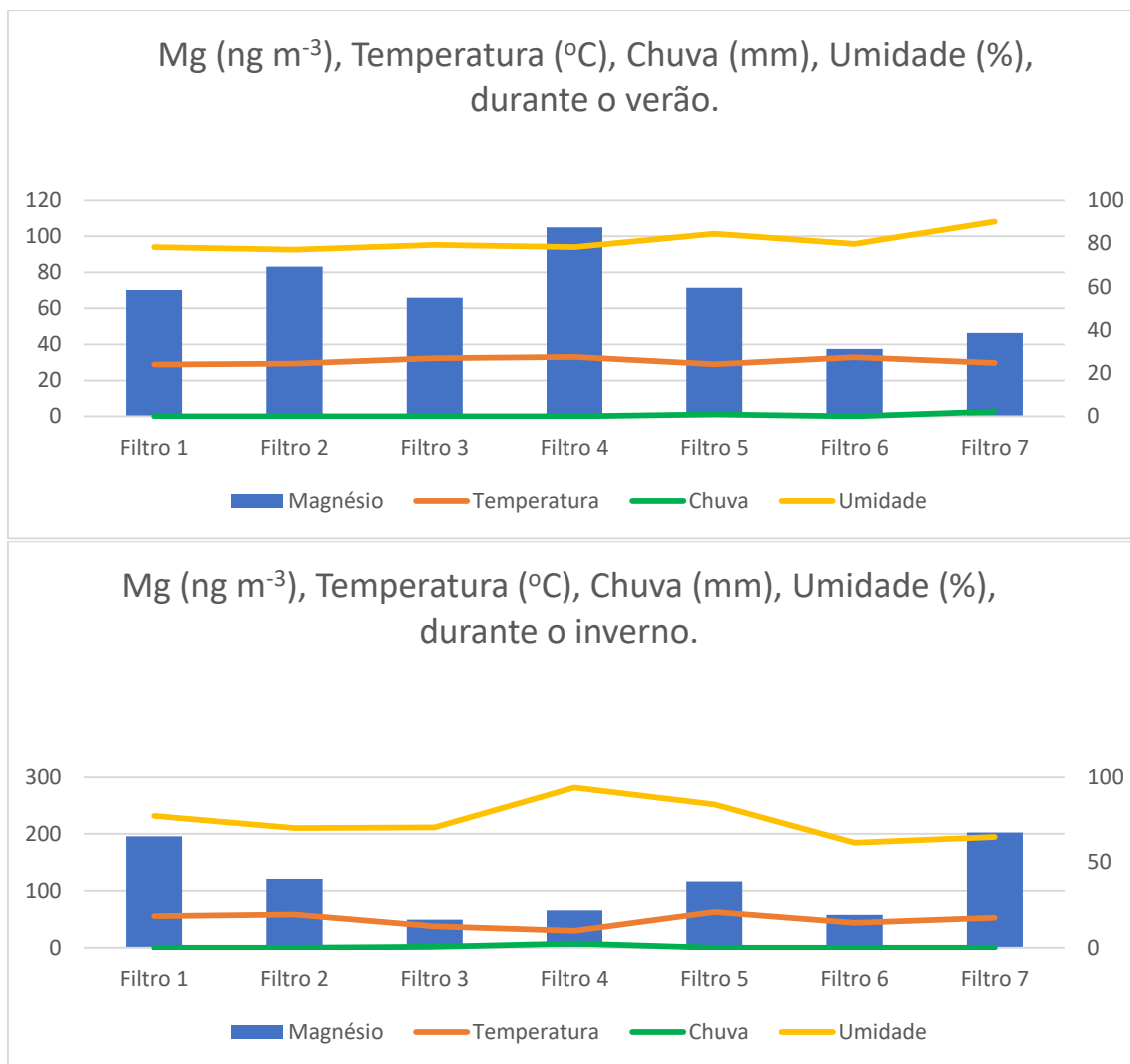


Figura 18 - Comparação da concentração de Magnésio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.

Fonte: Autoria própria (2019).

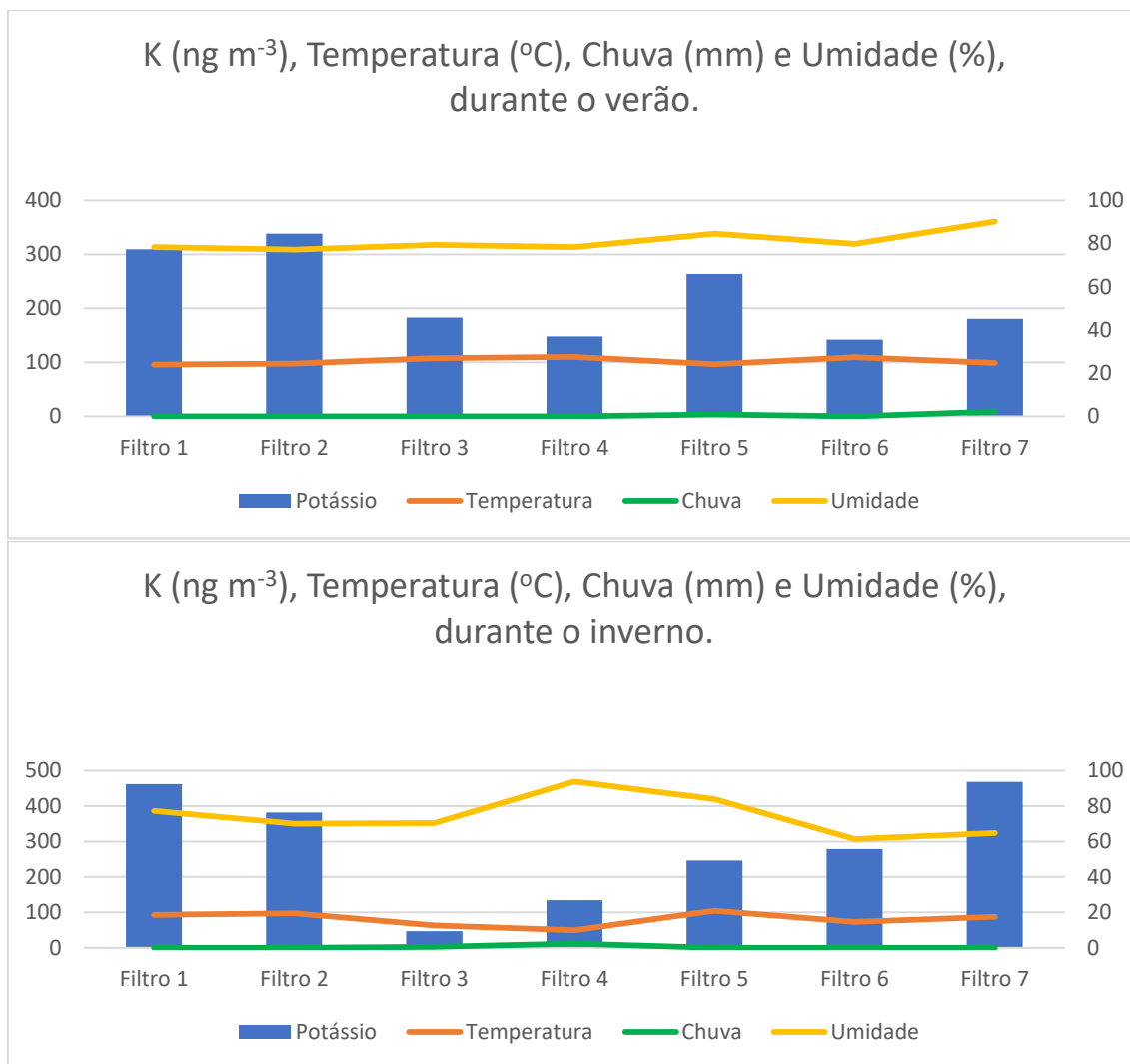


Figura 19 - Comparação da concentração de Potássio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.

Fonte: Autoria própria (2019).

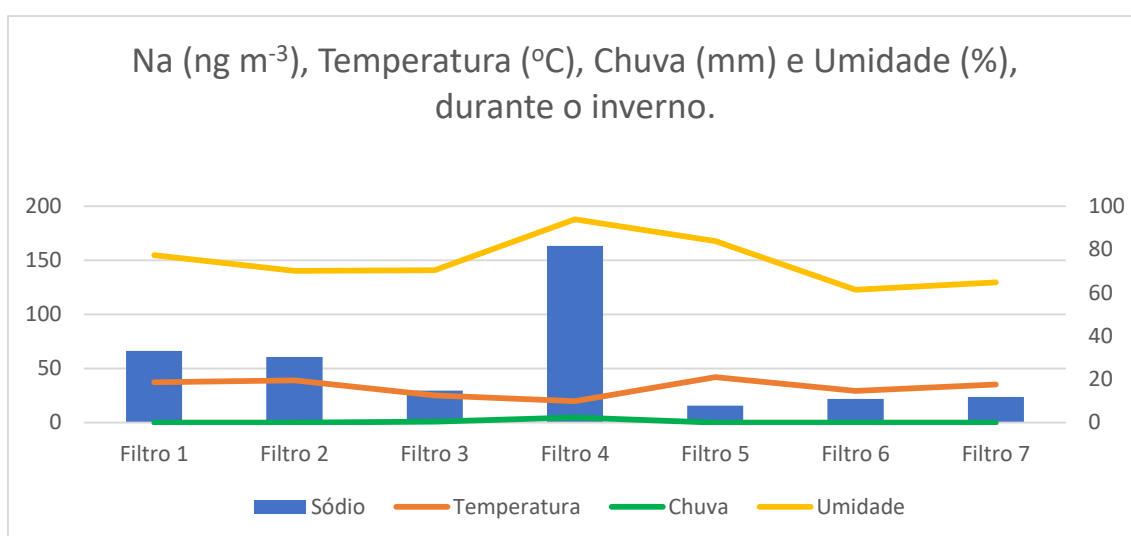
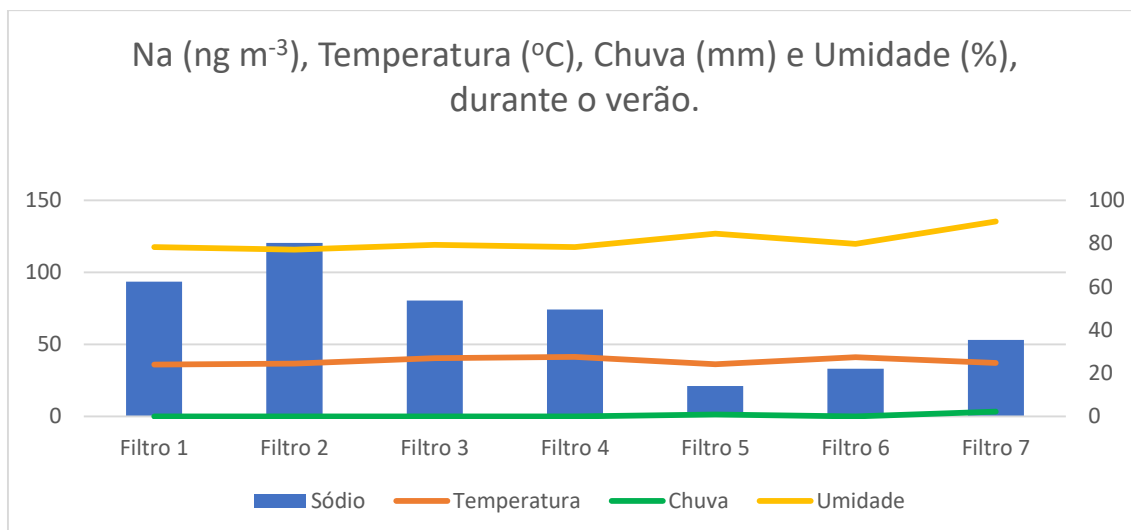


Figura 20 - Comparação da concentração de Sódio durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.

Fonte: Autoria própria (2019).

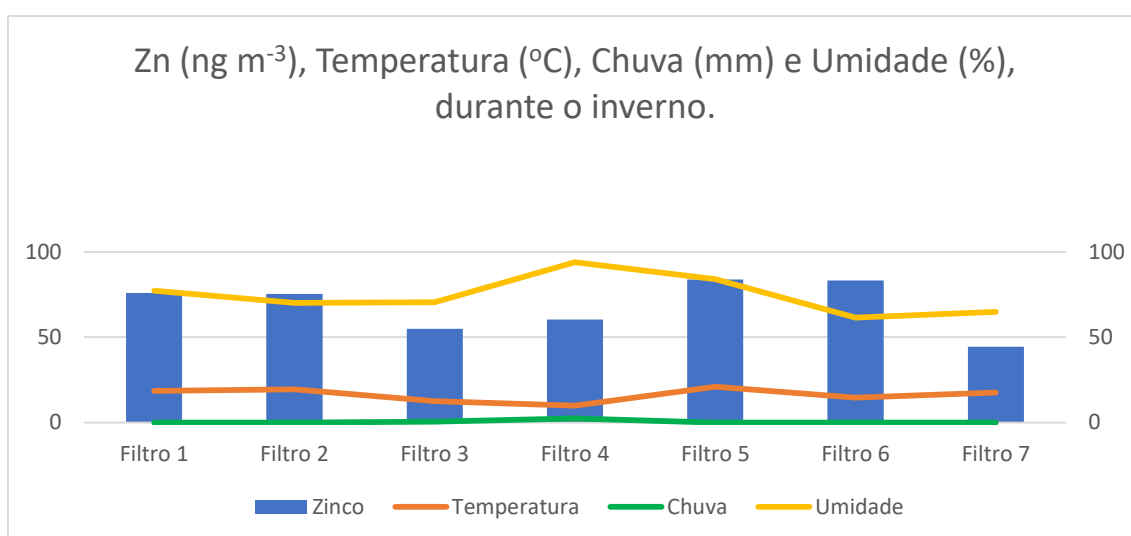
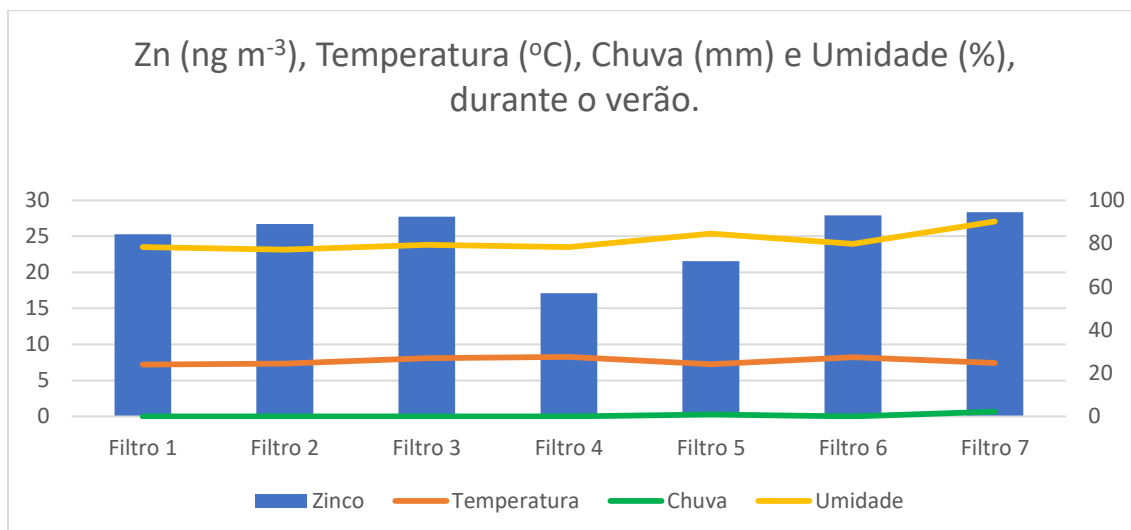


Figura 21 - Comparação da concentração de Zinco durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.

Fonte: Autoria própria (2019).

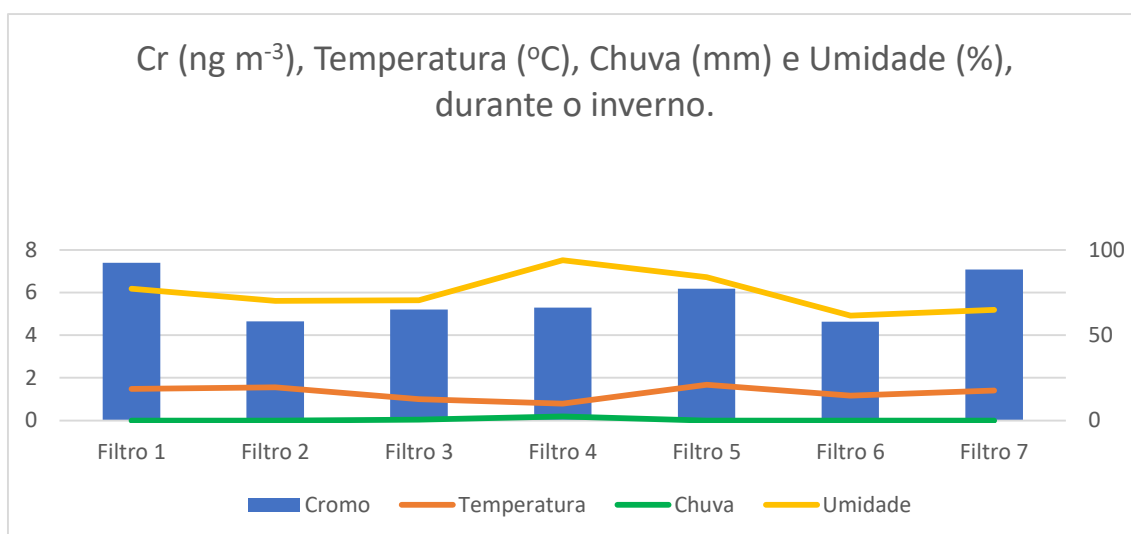
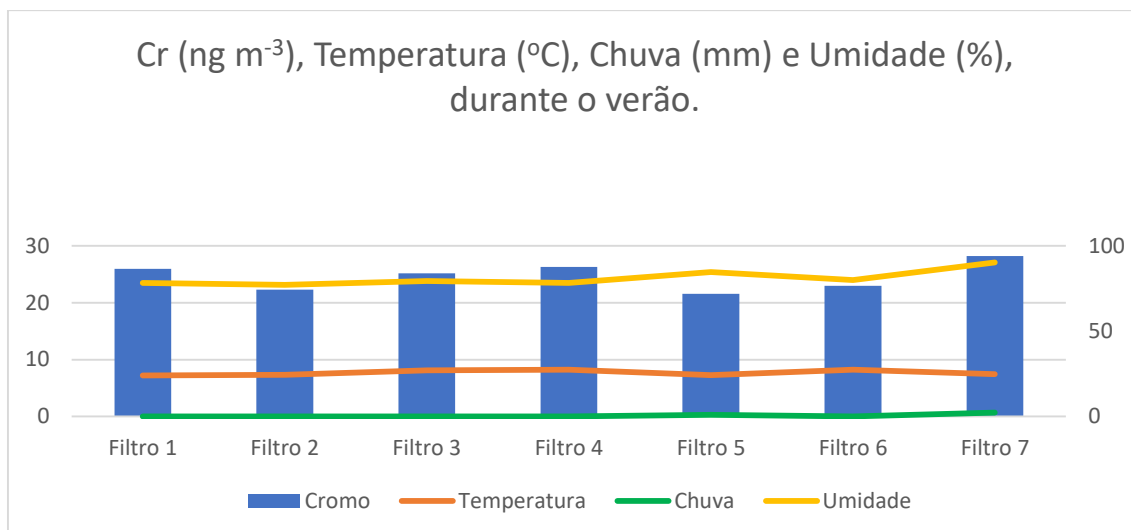


Figura 22 - Comparação da concentração de Cromo durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.

Fonte: Autoria própria (2019).

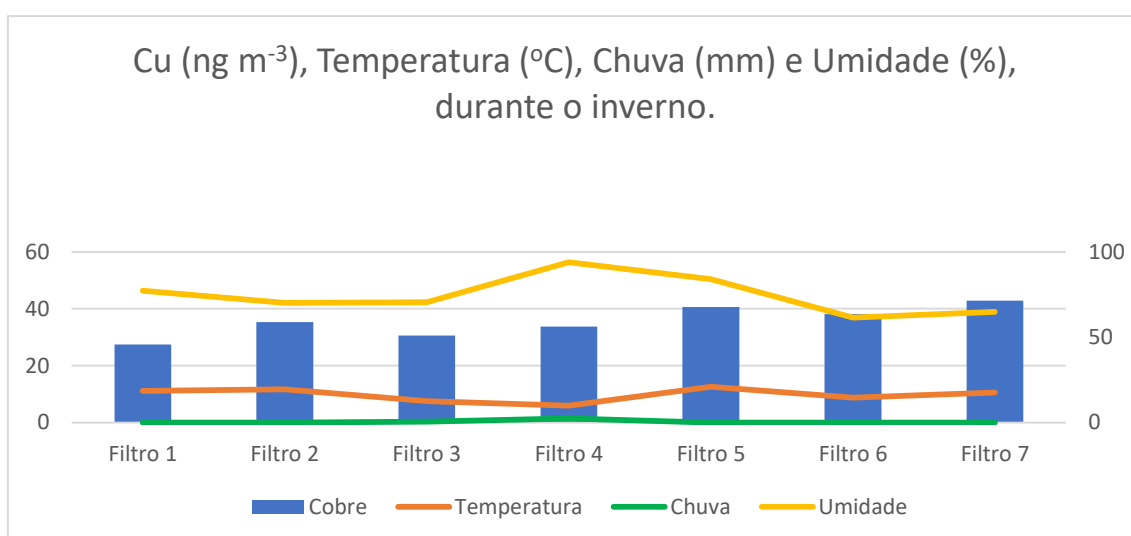
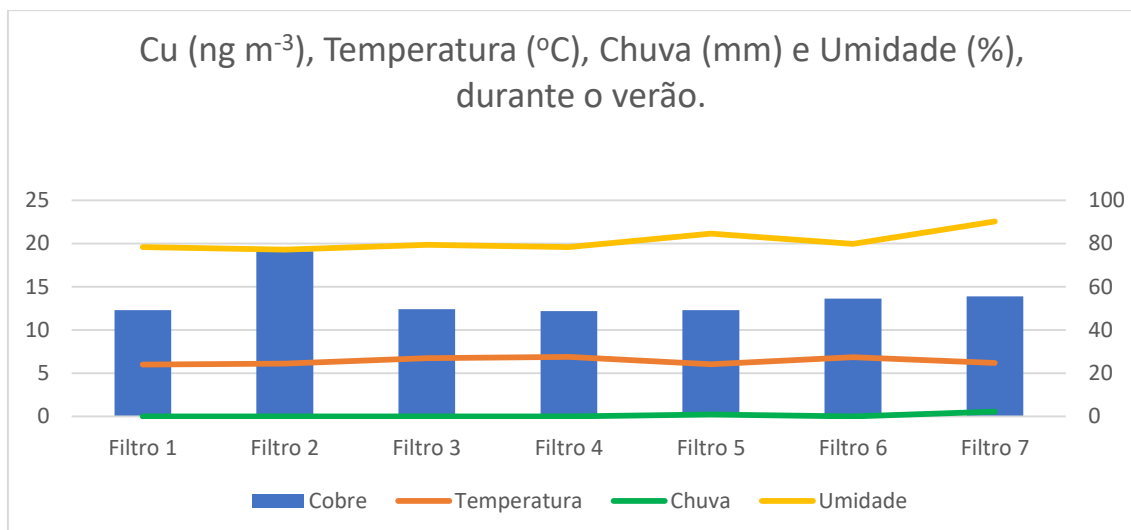


Figura 23 - Comparação da concentração de Cobre durante verão e inverno e suas variáveis climáticas.  
Fonte: Autoria própria (2019).

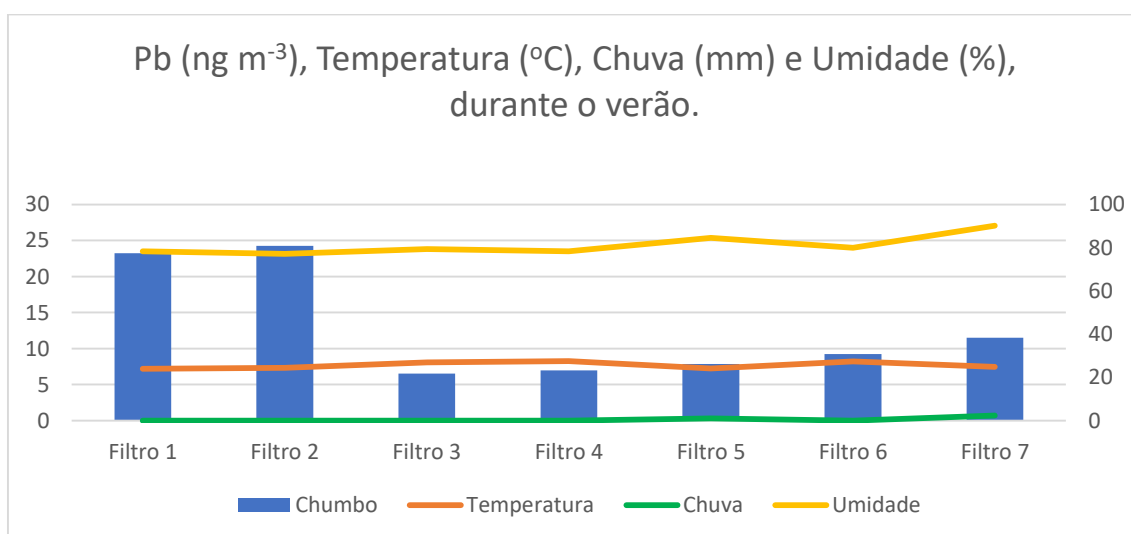


Figura 24 - Relação da concentração de Chumbo durante o verão e suas variáveis climáticas.

Fonte: Autoria própria (2019).

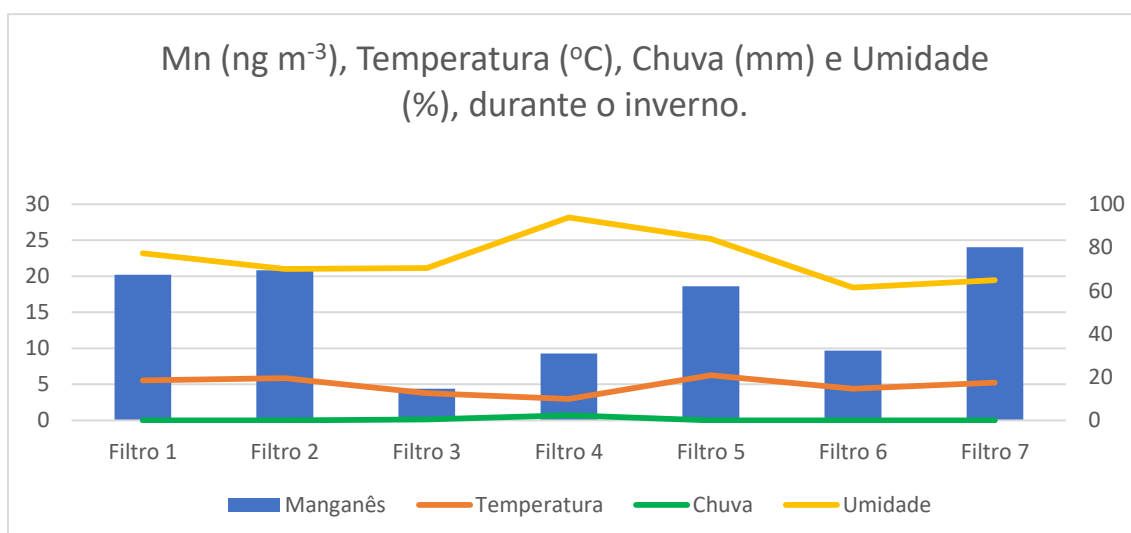
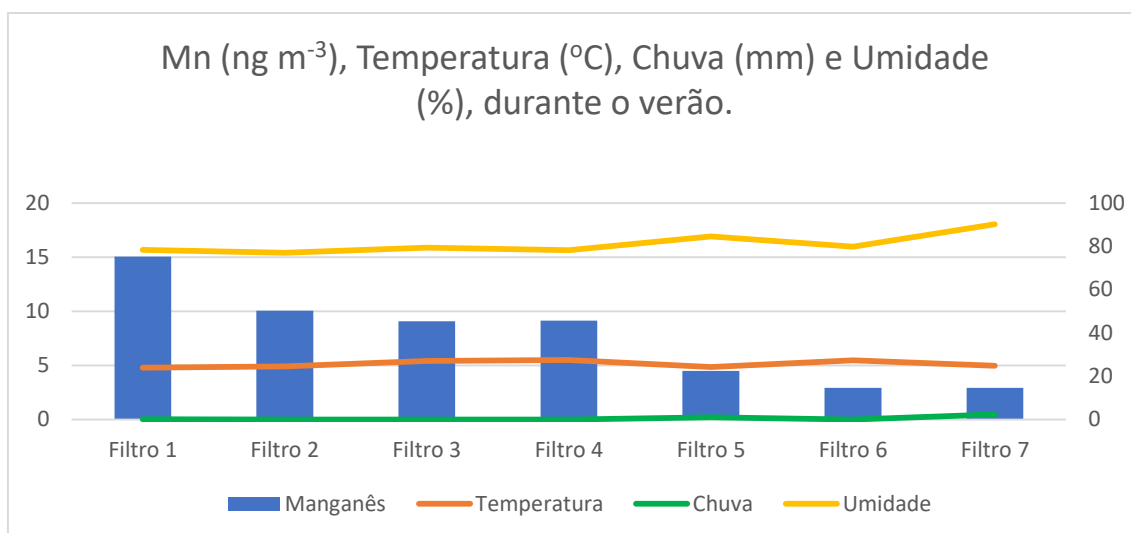


Figura 25 - Relação da concentração de Manganês durante o verão e suas variáveis climáticas. Fonte: Autoria própria (2019).



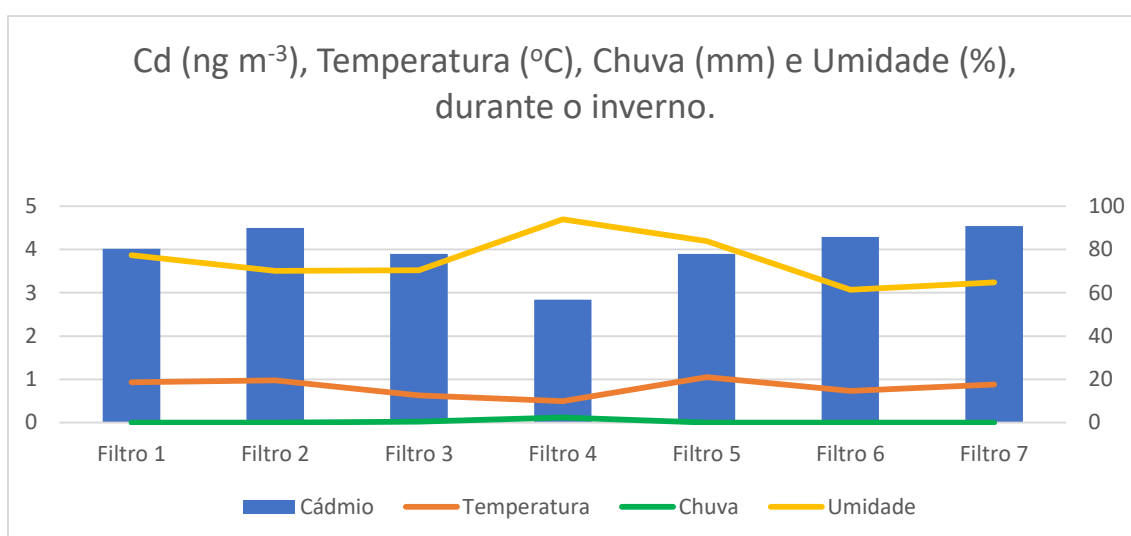
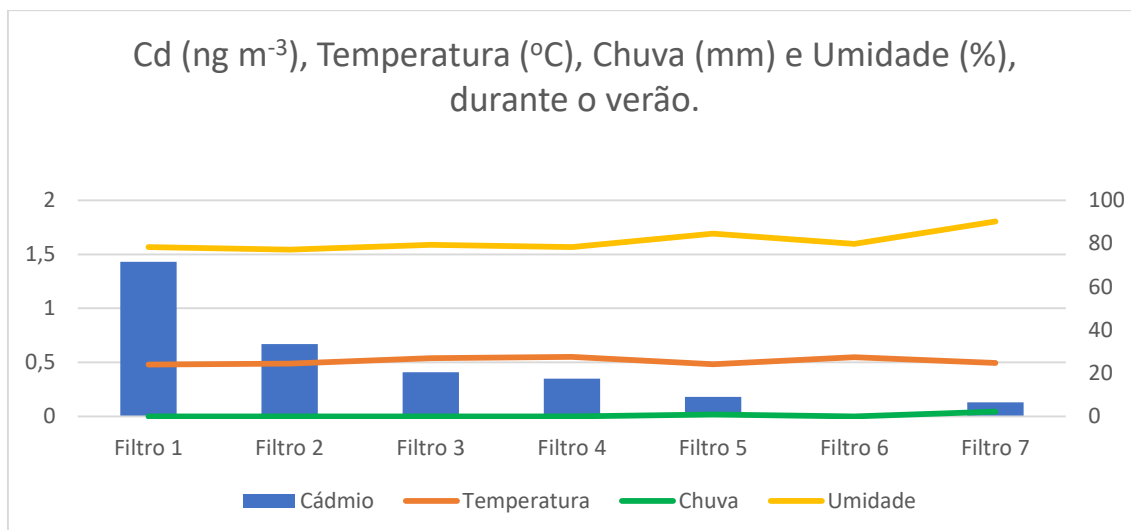


Figura 26 - Relação da concentração de Cádmio durante o verão e suas variáveis climáticas.  
Fonte: Autoria própria (2019).

Verificou-se que em ambos os períodos houve uma diminuição da concentração dos metais estudados coincidentemente nos dias em que ocorreu a precipitação, isso se deve principalmente ao fenômeno da deposição úmida das partículas como dito anteriormente, fato este que também pode ser relacionado ao aumento da umidade relativa do ar, onde verificou-se uma diminuição da concentração do material particulado nos períodos de maior umidade.

A elevação da umidade, não necessariamente está vinculada a ocorrência de chuvas, mas quando isso ocorre, as chuvas, segundo Pozza (2005) funcionam como lavadores do ar, diminuindo consideravelmente a concentração de material particulado suspenso na atmosfera.

Em outros trabalhos também é possível observar que o período de maior concentração de material particulado encontra-se em período de menor índice pluviométrico como no estudo de Goto *et al.* (2017), onde avaliou-se a qualidade do ar, em termos de material particulado, nas áreas compreendidas do Porto do Itaqui e do Terminal Marítimo de Ponta da Madeira localizadas no Distrito Industrial da cidade de São Luís no Estado do Maranhão. As maiores concentrações de partículas inaláveis e partículas totais em suspensão foram registradas no segundo semestre dos anos em estudo (entre 2014 e 2017), onde se registrou apenas 7% em média do total das ocorrências de chuvas.

## 5.5 ANÁLISE DAS CORRENTES ATMOSFÉRICAS

O levantamento das correntes atmosféricas se faz necessário para se realizar a avaliação dos níveis de material particulado e avaliação acerca das concentrações de compostos na atmosfera. Para este estudo foi utilizado o software HYSPLIT, o qual foi disponibilizado de forma on-line e gratuita.

As fontes de poluição por MP<sub>10</sub> atuantes no sítio de amostragem podem ser atribuídas principalmente a fatores locais (tráfego intenso de veículos, queimadas, agricultura, uso indiscriminado de fertilizantes, esgoto urbano entre outros). No entanto, houve indicações de que fontes adicionais são consequências do transporte das massas de ar de longo alcance.

Como exemplo disso observa-se uma relação com o grande crescimento do polo industrial localizado em *Ciudad del Leste* – Paraguai, inclusive que conta com a instalação de diversas indústrias brasileiras que buscam a menor tributação para produção e exportação de seus produtos, localizada a cerca de 11 km do sítio de amostragem, por meio do estudo sobre as correntes de ar verifica-se que as massas de ar sofrem influência direta deste polo industrial, o qual possui diversos empreendimentos, desde indústrias têxtil, produção de peças de automóveis, olarias, metalúrgicas entre outros.

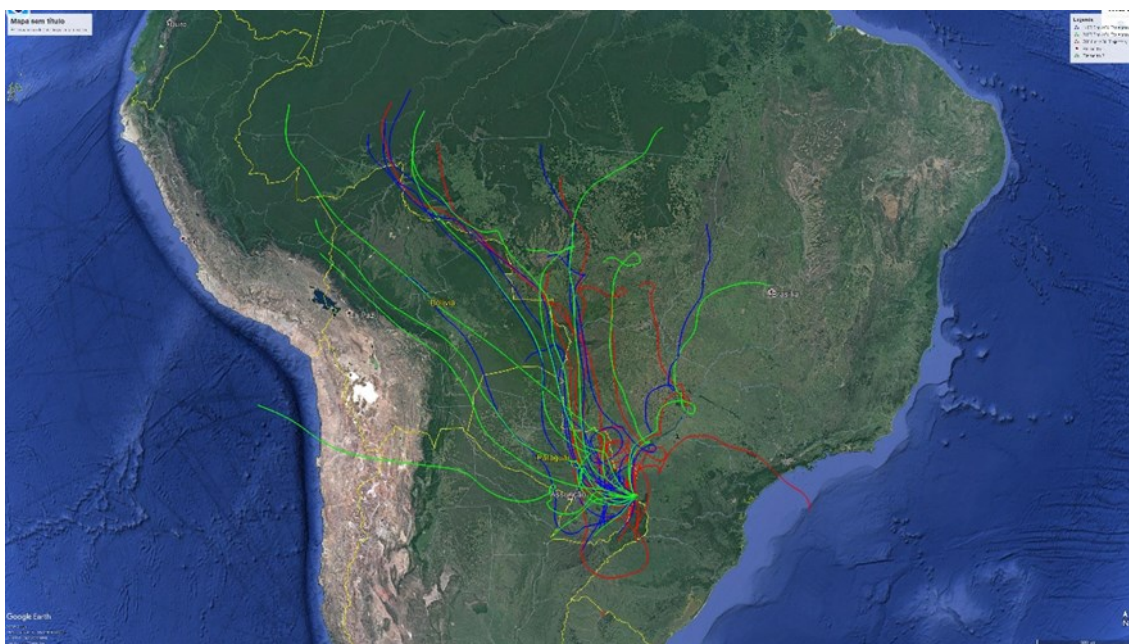
Embora *Ciudad del Este* não tenha áreas rurais, ela surge como um núcleo regional de outros centros urbanos adjacentes, como *Hernandarias*, Presidente Franco e *Minga Guazú*, os quais localizam-se em torno do município,

e possuem atividade agrícola elevada, salienta-se o uso de fertilizantes e fungicidas.

Cerca de 8 km do sítio de amostragem localiza-se uma das maiores pedreiras da região, a qual certamente impacta o material particulado amostrado no local de estudo.

Por meio da análise a respeito das massas de ar que atuam no local de estudo e suas respectivas origens, existe a possibilidade de contribuição remota para a concentrações dos metais obtidos neste estudo.

Através da análise de regressão do deslocamento de massas aéreas realizado pelo HYSPLIT (Figura 27) é possível observar que durante a amostragem de verão existe uma predominância das correntes oriundas da região amazônica, passando por territórios de outras nações, tais como Bolívia, Paraguai, Argentina, Sul do Peru e Chile.



Legenda: ■ 700 m de altitude ■ 1.400 m de altitude ■ 2.100 m de altitude

Figura 27 - Padrão acumulado de movimento das massas de ar. Período de amostragem de verão, entre 07/003/2018 à 20/03/2018.

Fonte: Autoria própria (2019).

Nos dias de precipitação as correntes de ar foram todas oriundas da região do Bioma Amazônico corroborando com os dados de autores que existe

um deslocamento das massas de ar oriundas da região amazônica para o sul do Brasil e tal fenômeno não desloca apenas partículas e gases, mas também vapores de água, os quais podem contribuir com a precipitação. E esta corrente atmosférica que se desloca para o sul, passa por territórios internacionais, tais como Bolívia e Paraguai, apresentando possibilidade de contribuição de material particulado oriundos de outras regiões.

Também foi realizado um levantamento da velocidade (Figura 28) do vento que atuou diretamente no local durante o período de amostragem.

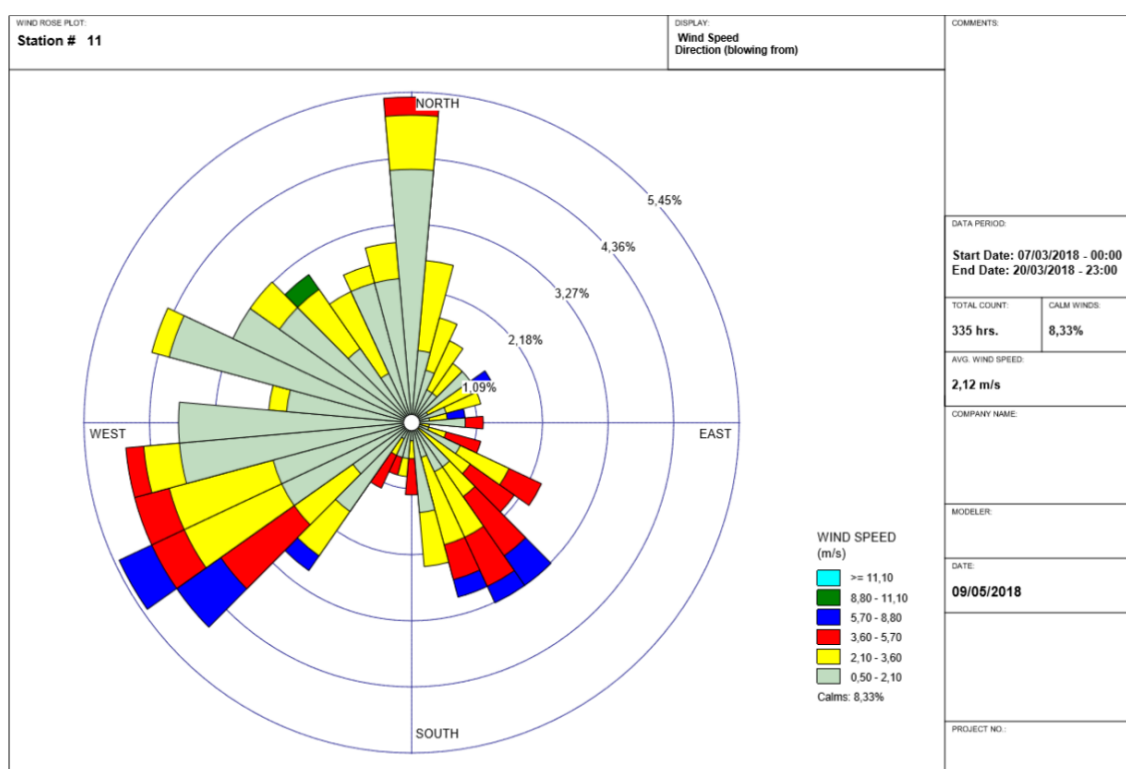
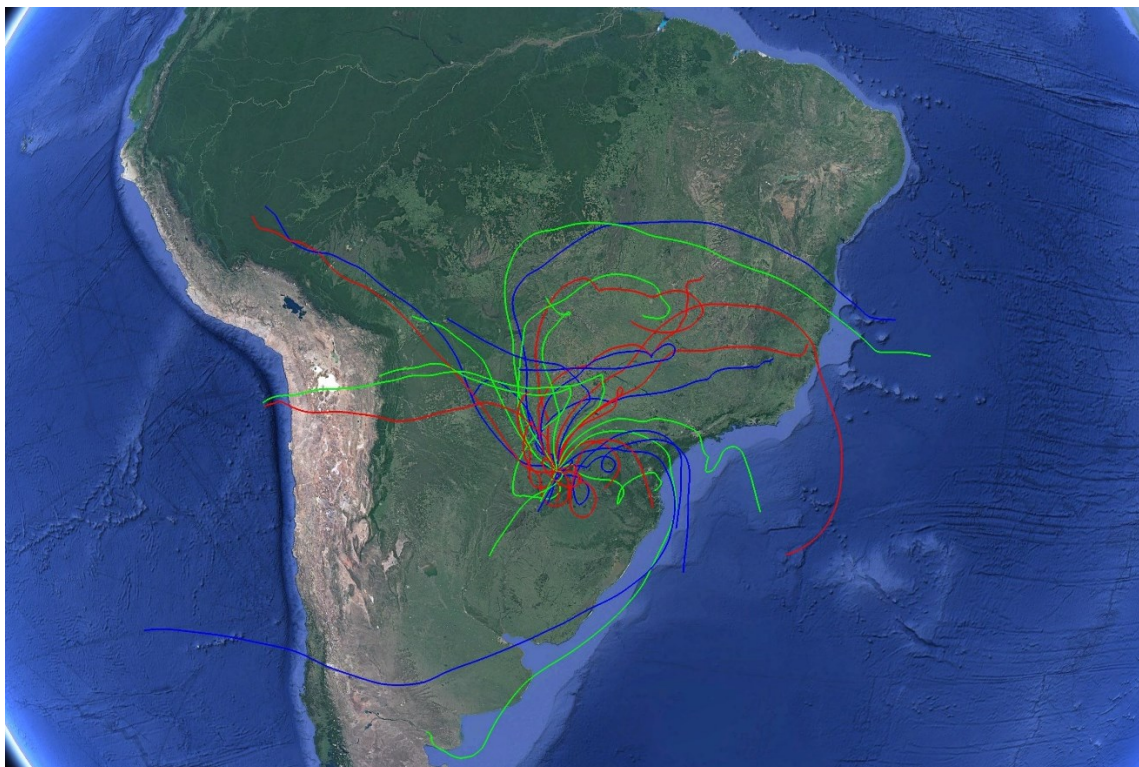


Figura 28 - Rosa dos ventos. Período de amostragem de verão, entre 07/003/2018 à 20/03/2018. Fonte: Autoria própria (2019).

Durante a amostragem de verão, foi constatado que a média da velocidade dos ventos incidentes durante o período foi de  $2,12 \text{ m s}^{-1}$  os quais segundo a escala Beaufort, estes ventos são considerados como brisa leve (CPTEC/INPE, 2016). Ventos deste perfil são considerados propícios a facilitar a acumulação de poluentes.

O mesmo estudo de regressão utilizando-se o HYSPLIT foi realizado durante a amostragem de inverno (Figura 29).



Legenda: ■ 700 m de altitude ■ 1.400 m de altitude ■ 2.100 m de altitude  
Figura 29 - Padrão acumulado de movimento das massas de ar. Período de amostragem de verão, entre 15/08/2018 à 31/08/2018.  
Fonte: Autoria própria (2019).

Durante a amostragem de inverno foi possível observar a predominância de massas de ar provenientes dos oceanos atlântico e pacífico, as massas de ar em sua maioria chegavam até a região após passar pelos estados de Minas Gerais, Bahia, São Paulo, Rio de Janeiro e Espírito santo, também foi possível observar que as massas de ar provenientes do oceano pacífico passavam por países como Peru, Chile, Argentina, Paraguai e Bolívia.

Este período caracterizou-se por ventos de maior velocidade quando em comparação com o período amostral anterior (Figura 30), sendo que a média de velocidade dos ventos durante a amostragem de inverno foi de  $3,36 \text{ m s}^{-1}$ , o que segundo a escala Beaufort, estes ventos são considerados como brisa fraca (CPTEC/INPE, 2016). Ventos com essa característica propiciam a ressuspensão de poeira do solo e a acumulação de poluentes.



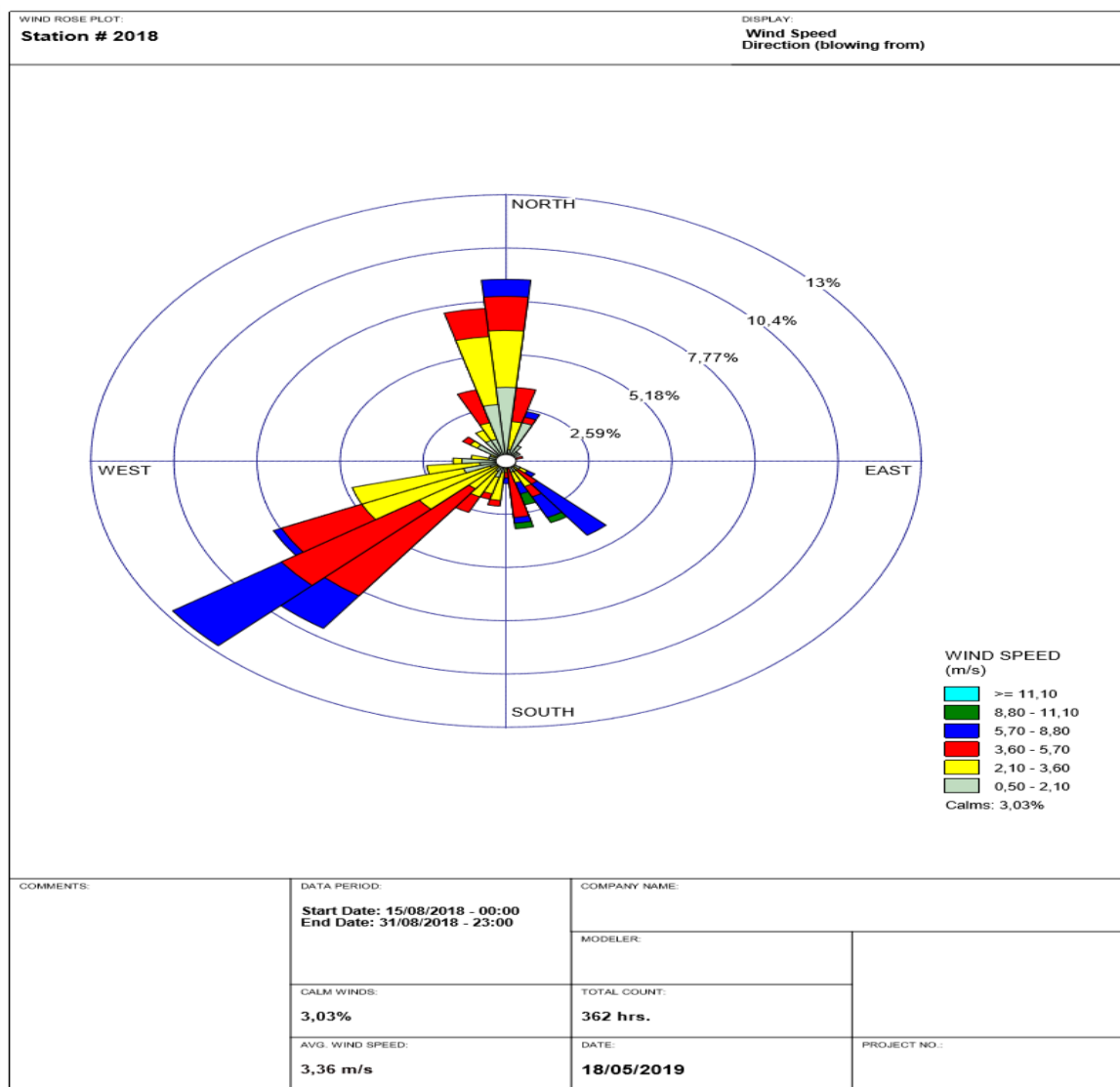


Figura 30 - Rosa dos ventos. Período de amostragem de verão, entre 15/08/2018 à 31/08/2018. Fonte: Autoria própria (2019).

## 5.6 CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA ESPÉCIES METÁLICAS E PARÂMETROS METEOROLÓGICOS

Foi realizado o teste de correlação linear de Pearson utilizando-se todas as variáveis climáticas analisadas neste estudo durante os períodos de amostragem, os resultados são apresentados nas tabelas 10 e 11 respectivamente. As seguintes abreviações são utilizadas nas tabelas 10 (verão) e 11 (inverno): T (temperatura); Tmax (temperatura máxima); Tmin (temperatura

mínima); R (chuva); AR (chuva acumulada); AH (umidade do ar); AHmax (umidade do ar máxima); AHmin (umidade do ar mínima).

Neste trabalho foi estabelecido que valores superiores a 0,7 são fortemente correlacionados estatisticamente, valores entre 0,3 e 0,7, são moderadamente correlacionados, e valores menores que 0,3 são estatisticamente não correlacionados.

Diante da presença de valores negativos isto significa que estes são inversamente correlacionados, ou seja, enquanto existe o aumento de uma variável a outra diminui, e se estes valores são positivos tratam-se de duas variáveis correlacionadas, ou seja, à medida que uma aumenta a outra consequentemente aumenta.

Tabela 10 - Coeficientes de correlação de Pearson para os elementos determinados em MP<sub>10</sub> e parâmetros meteorológicos, durante amostragem de VERÃO.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Zn
<b>Al</b>	1,00											
<b>Ca</b>	0,91	1,00										
<b>Cd</b>	0,77	0,74	1,00									
<b>Cr</b>	0,73	0,55	0,47	1,00								
<b>Cu</b>	0,53	0,55	0,89	0,14	1,00							
<b>Fe</b>	0,95	0,87	0,82	0,50	0,69	1,00						
<b>K</b>	0,33	0,41	0,66	-0,30	0,77	0,58	1,00					
<b>Mg</b>	0,61	0,33	0,24	0,38	0,01	0,62	0,18	1,00				
<b>Mn</b>	0,94	0,87	0,94	0,64	0,75	0,93	0,53	0,46	1,00			
<b>Na</b>	0,86	0,87	0,67	0,37	0,65	0,93	0,51	0,46	0,80	1,00		
<b>Pb</b>	0,63	0,65	0,78	0,05	0,91	0,82	0,82	0,25	0,74	0,85	1,00	
<b>Zn</b>	0,74	0,80	0,83	0,15	0,87	0,89	0,82	0,30	0,83	0,90	0,97	1,00
<b>T (°C)</b>	-0,13	-0,17	-0,64	0,25	-0,67	-0,32	-0,87	-0,03	-0,43	-0,13	-0,54	-0,54
<b>Tmax</b>	-0,02	-0,08	-0,56	0,21	-0,53	-0,16	-0,72	0,09	-0,33	0,07	-0,33	-0,35
<b>Tmin</b>	-0,22	-0,23	-0,69	0,26	-0,80	-0,46	-0,94	-0,11	-0,49	-0,32	-0,74	-0,69
<b>R(mm)</b>	-0,57	-0,56	-0,31	-0,60	-0,34	-0,48	0,19	-0,02	-0,44	-0,65	-0,38	-0,38
<b>AR(mm)</b>	-0,98	-0,91	-0,64	-0,68	-0,42	-0,92	-0,26	-0,62	-0,85	-0,90	-0,60	-0,71
<b>AH(%)</b>	-0,63	-0,57	-0,41	-0,45	-0,50	-0,64	-0,07	-0,20	-0,53	-0,80	-0,62	-0,59
<b>AHmax</b>	-0,76	-0,68	-0,31	-0,48	-0,26	-0,75	-0,07	-0,56	-0,55	-0,87	-0,53	-0,56
<b>Ahmin</b>	-0,47	-0,47	-0,47	-0,43	-0,62	-0,47	-0,05	0,14	-0,48	-0,62	-0,57	-0,51

Fonte: Autoria própria (2019).

A partir dessa análise da tabela 10, podemos observar que durante a primeira amostragem-verão vários elementos correlacionam-se fortemente entre

si, casos como Al e Ca (0,91), Al e Fe (0,95), Al e Mn (0,94), Al e Na (0,86), Ca e Fe (0,87), Ca e Mn (0,87), Ca e Na (0,87), Cd e Cu (0,89), Cd e Fe (0,82), Cd e Mn (0,94), Cd e Zn (0,83), Cu e Pb (0,91), Cu e Zn (0,87), Fe e Mn (0,93), Fe e Na (0,93), Fe e Pb (0,82), Fe e Zn (0,89), K e Pb (0,87), K e Zn (0,87), Mn e Zn (0,83), Na e Pb (0,85), Na e Zn (0,90), Pb e Zn (0,97). Estas correlações positivas, podem indicar que estas espécies químicas possuem uma fonte em comum, ou seja, possuem mesma fonte de emissão (BRAIT; ANTONIOSI FILHO, 2010).

Foram obtidas fortes correlações entre Fe e Mn (0,93); Mn e Zn (0,83) e Zn e K (0,85), Fe e Zn (0,89) e correlações moderadas entre Mn e K (0,53); K e Fe (0,58). Estes elementos são componentes majoritários constituintes da crosta, sugerindo como principal fonte destes elementos no material particulado a ressuspensão do solo. Analisando-se as demais correlações sugere-se que podem existir fonte adicional de Zn e Cr; assim a exaustão dos motores a diesel e biodiesel pode ser uma fonte importante de emissão para estes elementos. Fe é um dos elementos mais abundantes no diesel, biodiesel contém grande presença de Ca e Mg além desses elementos estarem presentes em lubrificantes. O Zn é usado como aditivo em combustível e óleo lubrificante para reduzir o desgaste e oxidação, portanto, a combustão de veículos é também uma fonte importante destes elementos no MP atmosférico oriundo do tráfego veicular (LIM *et al.*, 2007; LOYOLA *et al.*, 2009).

O desgaste de pneus e do freio de veículos tem sido relatados como um dos principais contribuintes de Zn em ambiente urbano (MKOMA *et al.*, 2009; THORPE; HARRISON, 2008).

A presença de Pb na análise reforça que a presença do mesmo está ligado exclusivamente a partir de emissões antrópicas, este elemento pode ser emitido a partir da queima de combustíveis, no entanto, sua emissão atmosférica tem se reduzido a partir eliminação do Pb na gasolina, sugere-se que há outras fontes predominantes em ambiente urbano, porém deve-se levar em consideração a presença de diversos veículos oriundos do Paraguai na região e que os mesmos são abastecidos com combustíveis que seguem a legislação própria do país vizinho. Atualmente, uma fonte importante de Pb no MPA oriundo do tráfego, são os pesos das rodas que são lançados nas vias de circulação a partir dos veículos em movimento e são pulverizados pelo tráfego, além de uma



concentração significativa de Pb em lonas de freios, dessa forma o desgaste de freios podem representar uma fonte significativa de Pb na atmosfera (LOUGH *et al.*, 2005; THORPE; HARRISON, 2008).

Observa-se a correlação positiva entre Pb e Cd (0,78), estas espécies químicas são emitidas por fontes antrópicas em comum, como, gases de escapamentos e também presentes em óleos lubrificantes e reforçadas por emissões industriais (MORENO-GRAU *et al.*, 2000).

As altas correlações entre Fe e Pb, Mn e Pb respectivamente, 0,82; 0,74 sugerem como fonte a exaustão dos motores através da combustão do diesel e biodiesel (HANDLER *et al.*, 2008; HUNG-LUNG; YAO-SHENG, 2009).

Partículas emitidas a partir de combustíveis fósseis, biocombustíveis, queima de resíduos domésticos e de resíduos sólidos são ricas em Zn, Cd, Pb, Cr e K, salienta-se que é prática comum em território paraguaio a queima de lixo urbano a céu aberto, assim como a queima da vegetação da margem paraguaia do rio Paraná (CHANDRA *et al.*, 2016; FERNÁNDEZ-OLMO *et al.*, 2016; PAN *et al.*, 2015; PULLES *et al.*, 2012).

A correlação negativa (inversamente correlacionados) entre precipitação (R e AR) e todos os elementos na amostragem de verão, está relacionada a redução das partículas em período chuvoso. Braga *et al.* (2005), observa um resultado semelhante, evidenciando que os elementos que caracterizaram a fonte natural (solo) ou emissões de queima mostrou uma correlação negativa com a precipitação, devido ao comportamento inversamente proporcional esperado para estas variáveis.

As gotas de chuva, promovem a adsorção e colisão do MP com a água, levando à deposição úmida das partículas (LI *et al.*, 2015b). A precipitação é um mecanismo muito eficaz para a remoção de partículas da atmosfera, em comparação com os ventos (STEINBERGA, 2011).

Tabela 11 - Coeficientes de correlação de Pearson para os elementos determinados em MP<sub>10</sub> e parâmetros meteorológicos, durante amostragem de INVERNO.

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn
<b>Al</b>	1,00										
<b>Ca</b>	0,87	1,00									
<b>Cd</b>	0,49	0,20	1,00								
<b>Cr</b>	0,60	0,86	0,11	1,00							
<b>Cu</b>	0,37	0,20	0,34	-0,01	1,00						
<b>Fe</b>	0,98	0,87	0,49	0,58	0,30	1,00					
<b>K</b>	0,88	0,80	0,63	0,57	0,21	0,93	1,00				
<b>Mg</b>	0,89	0,95	0,45	0,85	0,12	0,89	0,88	1,00			
<b>Mn</b>	1,00	0,87	0,53	0,60	0,37	0,99	0,90	0,90	1,00		
<b>Na</b>	-0,19	0,02	-0,80	-0,13	-0,40	-0,12	-0,23	-0,18	-0,22	1,00	
<b>Zn</b>	0,04	-0,21	0,08	-0,26	-0,08	0,08	0,09	-0,17	0,04	-0,16	1,00
<b>T (°C)</b>	0,62	0,36	0,77	0,37	0,08	0,55	0,54	0,57	0,63	-0,72	0,19
<b>Tmax</b>	0,35	0,12	0,66	0,26	0,07	0,24	0,21	0,32	0,35	-0,80	0,12
<b>Tmin</b>	0,79	0,54	0,80	0,44	0,09	0,77	0,78	0,74	0,80	-0,57	0,22
<b>R(mm)</b>	-0,46	-0,19	-0,92	-0,24	-0,23	-0,43	-0,56	-0,44	-0,49	0,90	-0,31
<b>AR(mm)</b>	-0,06	0,05	-0,25	0,00	0,74	-0,09	-0,13	-0,15	-0,06	0,02	-0,08
<b>AH(%)</b>	-0,23	-0,06	-0,84	0,02	-0,50	-0,27	-0,51	-0,23	-0,28	0,69	-0,04
<b>AHmax</b>	-0,38	-0,17	-0,87	-0,01	-0,43	-0,44	-0,66	-0,35	-0,43	0,58	-0,08
<b>Ahmin</b>	-0,13	0,02	-0,80	0,03	-0,54	-0,14	-0,38	-0,15	-0,18	0,75	0,03

Fonte: Autoria própria (2019).

Durante o inverno (Tabela 11), podemos observar que os elementos Al e Ca (0,87), Fe e Al (0,98), Al e Mn (1,00), Al e K (0,88), Mg e Al (0,89), Fe e K (0,93), Ca e Cr (0,86), Ca e Fe (0,87), Ca e K (0,80), Ca e Mg (0,95), Ca e Mn (0,87), Fe e Mg (0,89), Fe e Mn (0,99), K e Mg (0,88), K e Mn (0,90), e por fim Mg e Mn (0,90), correlacionam-se fortemente entre si. Todos estes são elementos majoritários presentes na composição da crosta e solos, e sua correlação indica que possuem, fora alguma ação antrópica ou contaminação externa, a mesma fonte (ressuspensão de poeira).

A alta correlação entre Ca e Mg (0,85) observada durante a amostragem de inverno indica que há fonte adicional de Ca e Mg, neste caso a emissão através da combustão do óleo do motor e também do diesel e biodiesel são fontes importantes (AGARWAL *et al.* 2011).

Elementos como Cr, Fe, Al e Mn apresentaram baixos fatores de enriquecimento e fortes correlações entre eles, sugerindo contribuição da crosta, dessa forma pode-se concluir que Cr possui origem mista. (TAHIR *et al.*, 2009).

As correlações observadas entre Al, Fe, Mg e K explicam-se por tratarem-se de elementos abundantes na crosta terrestre, e presentes na queima de biomassa, portanto possivelmente provenientes da mesma fonte de emissão.

São observadas correlações moderadas entre Cr e Mn (0,60); Cr e Fe (0,58); Cr e K (0,57), estes metais podem ser oriundos de fontes naturais e de fontes antrópicas, como da crosta terrestre, emissões veiculares e industriais, além da queima de lixo e resíduos (BILOS *et al.*, 2001).

Alguns trabalhos indicam que o Fe, Mn e Zn são potenciais marcadores de poeira ressuspensa de estrada ou de material da crosta terrestre e que podem estar presentes em atividades humanas tais como a construção civil e poeira de estrada (LIM *et al.*, 2010), fato este que coincide com as características e atividades na região, principalmente devido ao grande fluxo de veículos que ocorre no local de forma contínua.

O padrão observado na análise em questão pode ser atribuído à influência de várias fontes, tais como emissões do tubo de escape, desgaste dos freios, poeira ressuspensa entre outros. Poeira da estrada e solos à beira da estrada muitas vezes são enriquecidas com muitos elementos emitidos de fontes antropogênicas, incluindo Pb, Cu, Cd e Zn. Emissões provenientes de desgaste do freio contêm quantidades significativas de metais, principalmente Fe, Cu, Zn, Ca e Mn (THORPE; HARRISON, 2008).

A umidade correlaciona-se negativamente com todos os elementos em questão, isso se deve ao fato de o material particulado ser higroscópico. Sendo assim, quando a umidade relativa aumenta, há uma redução na concentração em massa de MP (EDIAGBONYA; UKPEBOR; OKIEMEN, 2013).

Já a correlação negativa entre a precipitação (R) e os elementos corrobora com os estudos realizados por Chithra e Nagendra (2014) e Massey *et al.* (2012), os quais concluíram que as concentrações de partículas grossas MP<sub>10</sub> são menores em dias chuvosos.

Na amostragem de inverno observa-se que quase todos os elementos se correlacionaram positivamente de maneira moderada a forte com a temperatura mínima (T<sub>min</sub>), neste período de análise evidencia-se o fenômeno da inversão térmica, onde o solo se resfria mais rapidamente. O ar quente continua a subir, mas o ar frio, que é mais denso, tende a permanecer mais próximo ao solo.

Dessa forma, a poluição também fica retida próxima a superfície consequentemente aumentando a concentração destes elementos.

Analisando-se a correlação entre os metais estudados e as condições climáticas observa-se que quase em sua totalidade os elementos são inversamente correlacionados com a presença de chuva e a umidade relativa do ar, sendo assim, pode-se afirmar que quando a umidade relativa aumenta ou ocorre a precipitação, há uma redução na concentração em massa de MP. Isto porque a adsorção de vapor d'água sobre o material particulado pode aumentar as taxas de sedimentação e deposição, o que consequentemente reduz a concentração destas espécies químicas.

## 5.7 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi aplicada com o intuito de realizar uma análise exploratória de 14 amostras de material particulado atmosférico em diferentes períodos amostragem (verão e inverno), envolvendo 15 variáveis (concentração de metais: Fe, Al, Ca, K, Mg, Mn, Zn, Cr, Cu, Cd, Pb, Na e parâmetros meteorológicos: precipitação, umidade relativa do ar e temperatura), todos os dados foram autoescalados seguindo as recomendações de Moita-Neto e Moita (1998). Em seguida, o conjunto de variáveis químicas originais das amostras foi simultaneamente sumarizado em uma única Análise de Componentes Principais.

Esta análise reduz o conjunto de variáveis originais, em um conjunto de Componentes Principais (CPs), que busca manter o máximo da variabilidade do conjunto original (CEMBRANEL *et al.* 2017).

A ACP foi realizada sobre a matriz de correlação Pearson das variáveis, o critério de retenção de CPs adotado foi o de “broken-stick”, ou seja, com autovalores maiores que os esperados ao acaso (JACKSON, 1993). A fim de interpretar o significado dos CPs retidos das variáveis originais, apenas os coeficientes de correlação de Pearson maiores de 60% foram considerados.

A Figura 31 apresenta o gráfico de escores, com os pesos das variáveis em função das PC1 e da PC2.

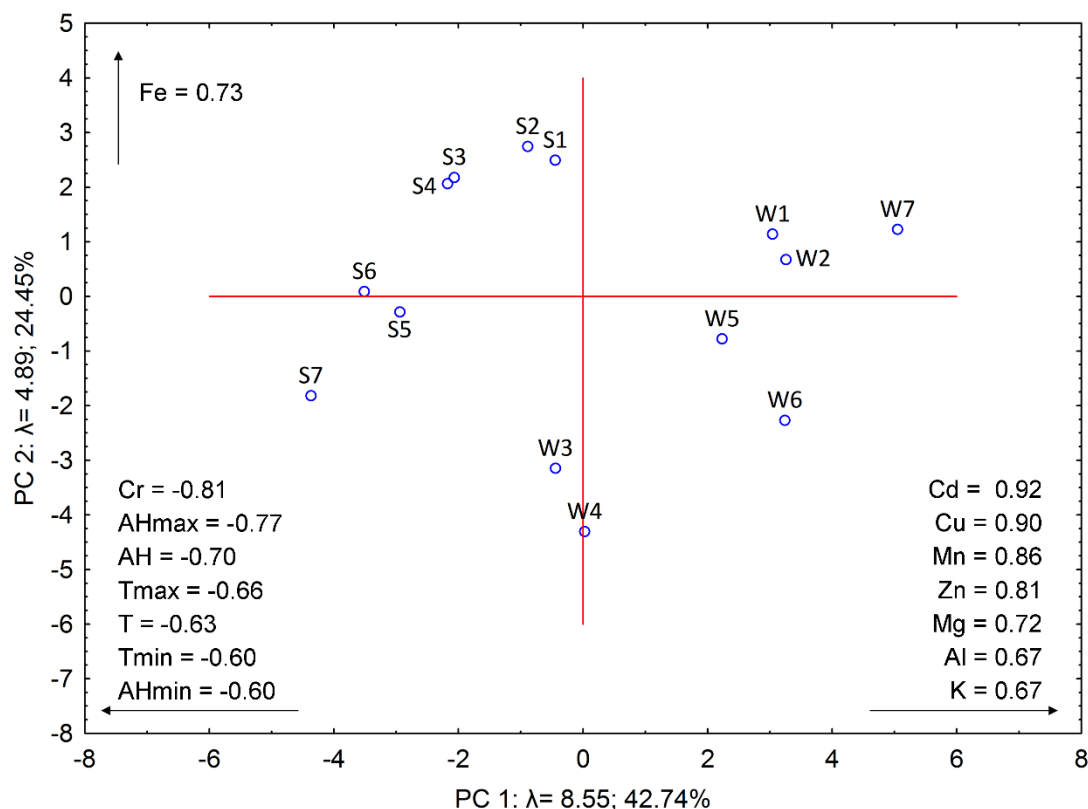


Figura 31 - Gráfico de escores da Análise de Componente Principal de metais em material particulado amostrados no período de verão (S) e inverno (W).  
 Fonte: Autoria própria (2019).

Na análise de componente principal, segundo o critério de “*broken-stick*”, o qual trata-se do critério de retenção de eixos, dois eixos foram considerados aptos a serem interpretados, PC1 e PC2, sendo que o PC1 divide o conjunto de amostras em dois grupos, sendo o primeiro no quadrante negativo do eixo X composto pelas amostras coletadas no verão, e o segundo no quadrante positivo do eixo X, composto pelas amostras coletadas no inverno.

As amostras coletadas no período de inverno apresentaram maiores teores de Ca, Cu, Mn, Zn, Mg, Al e K. Em contrapartida essas amostras apresentaram menores teores de Cr, as menores umidades máximas, as menores umidades, os menores índices de temperaturas máximas, as menores temperaturas, os menores índices de temperatura mínima e umidade mínima.

Já o grupo composto pelas amostras coletadas no verão, elas apresentam as maiores concentrações de Cr, as maiores temperaturas máximas, maiores

Índices de umidade do ar máxima, umidade do ar, maiores índices de temperatura máxima, temperatura, temperatura mínima, e umidade mínima, em consequência apresentam também as menores concentrações dos metais Ca, Cu, Mn, Zn, Mg, Al e K.

Na análise da PC2, o elemento Fe, apresentou significativo efeito sobre as coletas realizadas no verão (S1 a S4) que apresentaram maiores concentrações deste elemento.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da análise do material particulado MP<sub>10</sub> na região da Ponte internacional da amizade, comprovou a presença de diversas espécies metálicas.

Sua determinação foi realizada em distintos períodos, verão (úmido), e inverno (seco). Foram objeto de enfoque deste estudo as espécies metálicas de acordo com sua faixa de concentração Fe > Al > Ca > K > Na > Mg > Zn > Cr > Cu > Pb > Mn > Cd.

A partir da análise verificou-se que as espécies estudadas se apresentaram em concentrações totais entre 1,43 – 1.047,51 ng m<sup>-3</sup> na amostragem realizada durante o verão e 2,84 - 1.274,48 ng m<sup>-3</sup> para o período de inverno.

Os resultados obtidos a partir das Correlações de Pearson e na Análise de Componentes Principais revelaram que o MP atmosférico da região de estudo tem sua composição fortemente atrelada a fontes naturais, porém sofre influência diretamente de fontes antrópicas. A presença de Pb e Cd após a aplicação do Fator de Enriquecimento demonstra que a sua incidência no material particulado encontrado é emitida por fontes exclusivamente de origem antrópica.

Foi possível inferir que a composição do material particulado na região sofre influência direta da presença do intenso tráfego diário de automóveis no local, sendo que a presença de algumas espécies metálicas nas amostras está intimamente relacionada a emissões ocorridas em motores movidos a diesel, os quais são bastante presentes na região, assim como processos industriais.

Observou-se significativa variação da concentração das espécies metálicas em decorrência da sazonalidade, sendo que assim como encontrado em literatura o período seco apresentou as maiores concentrações, acreditamos estar influenciada diretamente pela ressuspensão de poeira do solo, apesar de não ter ocorrido em nenhum dos períodos grandes diferenças de incidência de chuvas, foi possível observar que durante os dias em que ocorreram precipitações pontuais as concentrações diminuem consideravelmente, podendo correlacionar esse fato com o fenômeno da deposição úmida.

As trajetórias de massas de ar demonstram que a região sofre influência direta de polos industriais localizados na região e até mesmo de outros Estados, analisando-se as origens das massas de ar estas nos mostram que espécies podem ter sido emitidas nestas localidades e carreadas para a região de estudo via transporte de massa de ar.

As concentrações dos metais determinados apresentaram valores inferiores ao máximo permitido para as espécies que possuem regulamentação nas agências internacionais, porém salienta-se a presença de Cd, o qual chegou próximo  $4,0 \text{ ng m}^3$  em, pelo menos, umas das campanhas, próximo ao limite máximo estabelecido pelas agências reguladoras. Embora Cd tenha sido encontrado em concentrações abaixo do limite estabelecido pela EPA, WHO e União Europeia, ainda assim merece destaque a sua presença por se tratar de um elemento tóxico.



## REFERÊNCIAS

ABDELGHANI, N. T.; ELCHAGHABY, G. A. Influence of operating conditions on the removal of Cu, Zn, Cd and Pb ions from waste water by adsorption. **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, v. 4, n. 4, p. 451–456, 2007.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grandes volumes: NBR-9547, 1997.

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

AKHTAR, U. S. et al. The combined effects of physicochemical properties of sizefractionated ambient particulate matter on in vitro toxicity in human A549 lung epithelial cells. **Toxicology Reports**, v. 1, p. 145–156, 2014.

ALBUQUERQUE, J.L.C. Limites e paradoxos da cidadania no território fronteiro: o atendimento dos brasiguaios no sistema público de saúde em Foz do Iguaçu (Brasil). **Geopolítica**, vol. 3, núm. 2, p. 185-205, 2012.

ALLEN, A. G.; NEMITZ, E.; SHI, J. P.; HARRISON, R. M.; GREENWOOD, J. C.; Size distribution of trace metals in atmospheric aerosols in the united kingdom. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4581-4591, 2001.

ALMEIDA, I. T. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. Dissertação de mestrado. 1999. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

ALVES, C.M., **Modelos Estocásticos para Tratamento da Dispersão de Material Particulado na Atmosfera**, 2006. Tese (Doutorado. Doutorado em Modelagem Computacional), LNCC, Rio de Janeiro, 2006.

ANDRADE, H. **A qualidade do ar em Lisboa, valores médios e situações extremas**. In: FINISTERRA XXXI, 61, 1996, Lisboa, p. 43-66.

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

ARTIOLA, J. F.; PEPPER, I. L.; BRUSSEAU, M. **Environmental Monitoring and Characterization**, 1ª edição, San Diego: Elsevier, 2004.

ARRUDA, M. A. Z. Notas de aula apresentadas na disciplina QP 413-Tópicos Especiais em Química Analítica. **Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Instituto de Química (IQ)**. 2014.

ASSMANN, Bruna Raquel; CAPELLESSO, Elivane Salete; DARIVA, Giamarco. Efeito de borda na concentração de alumínio e chumbo em líquens em área urbana, rural e industrial. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 10, n. 6, 2017.

ASSUNÇÃO, J. V. **Poluição atmosférica**. In: CASTELLNO E,G., Ed. Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias. São Paulo: Academia de Ciências do estado de São Paulo, 1998, p. 271-308.

BAIRD, C. Química Ambiental. Porto Alegre: **Bookman**, 2002.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. 4. ed. New York- USA: Clancy Marshall, 2008.

BARLIER, F. Observations of the Earth's atmosphere: Introductory remarks. **Comptes Rendus - Geoscience**, v. 342, n. 4–5, p. 301–311, 2010.

BARDOUKI, H.; LIAKAKOU, H.; ECONOMOU, C.; SCIARE, J.; SMOLIK, J.; ZDÍMAL, V.; ELEFThERiADiS, K.; LAZARiDiS, M.; DYE, C.; MIHALOPOULOS, N. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 195-208, out. 2003.

BEAL, Alexandra. Avaliação inorgânica de material particulado atmosférico inalável na região norte do Paraná. Tese de Mestrado, **Programa de pós-graduação em engenharia ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná**. 2015.

BECKER, J. S. Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 3, 2005

BILOS, C. *et al.* Sources , distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area , Argentina. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 149–158, 2001.

BOUROTTE, C.; FORTI, M. C.; MELFI, A. J.; LUCAS, Y. Morphology And Solutes Content Of Atmospheric Particles In An Urban And A Natural Area Of São Paulo State, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution** v.170, p. 301–316, 2006.

BOUROTTE, C. L. M. *et al.* Chemical Composition of Atmospheric Particulate Matter Soluble Fraction and Meteorological Variables in São Paulo State, Brazil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 26, n. 3, p. 419–432, 2011.

BRAGA, B. Introdução a engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável. 2. ed. **São Paulo: Pearson Prentice Hall**, 2005.

BRAGA, B. *et al.* Introdução à Engenharia Ambiental. **São Paulo: Prentice Hall**, 2002.

BRAGA, C. F.; TEIXEIRA, E. C.; MEIRA, L.; WIEGAND, F.; YONEAMA, M. L.; DIAS, J. F. Elemental composition of PM10 and PM2.5 in urban environment in South Brazil. **Atmospheric Environment**, 39, 1801–1815. 2005.

BRAIT, C. H. H. Monitoramento ambiental de metais utilizando biomonitores e sistema passivo de coleta de poluentes. Tese de Doutorado, **Programa de Doutorado em Ciências Ambientais, Universidade Federal de Goiás**. 2008.

BRAIT, C. H. H.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Desenvolvimento de um sistema passivo de coleta de poluentes atmosféricos para monitoramento de Cd, Cr, Pb, Fe, Mn, Zn e particulados totais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 7–13, 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA n°. 018, de 06 de maio de 1986. **Diário Oficial da União**, Brasília, de 17/06/86, p. 8792-8795, Seção I.

BRASIL. Resolução CONAMA n°. 264, de 26 de agosto de 1999. **Diário Oficial da União**, Brasília, de 20/03/00, p. 80-83, Seção I.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 316, de 29 de outubro de 2002. **Diário Oficial da União**, Brasília, de 20/11/2002.

BRASIL. Resolução CONAMA n°. 382, de 26 de dezembro de 2006. **Diário Oficial da União**, Brasília, de 02/01/07, p. 131-137, Seção I.

BROOK, R. D. *et al.* Air Pollution and Cardiovascular Disease: A Statement for Healthcare Professionals From the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association. **Journal of the American Heart Association**, v. 109, n. 21, p. 2655–2671, 2004.

BROOK, R. D. *et al.* Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association. **Circulation**, v. 121, n. 21, p. 2331–2378, 2010.

BROWN, J.S.; GORDON, T.; PRICE, O.; ASGHARIAN, B. Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment. **Particle and Fibre Toxicology**, V. 10, p. 1-12, 2013.

BRUM, D. R. Estudo da composição química do material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) em Porto Alegre e Belo Horizonte. Dissertação (Mestrado em Ciências Atmosféricas) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. **Departamento de Ciências Atmosféricas**, Universidade de São Paulo, p. 77, 2010.

BUCCO, M. V. S. **Construção e testes de validação de amostradores passivos para dióxido de nitrogênio e ozônio**. Dissertação (Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial/Meio Ambiente Urbano e Industrial), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CADLE, S. H.; MULAWA, P. A.; BALL, J.; DONASE, C.; WEIBEL A.; SAGEBIEL, J. C.; KNAPP, K. T.; SNOW, R. Particulate emission rates from in use high emitting vehicles recruited in Orange Country, California. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 3405-3412, 1997.

CAPASSO, L.; LONGHIN, E.; CALONI, F.; CAMATINI, M.; GUALTIERI, M. Synergistic inflammatory effect of PM<sub>10</sub> with mycotoxin deoxynivalenol on human lung epithelial cells. **Toxicol** 104: 65–72. 2015.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos. **Série Cadernos de Referência Ambiental** v.6. 1.ed. Salvador: Centro de Recursos Ambientais. 121p. 2001.

CARNEIRO, P.C. **Fronteiras irmãs: transfronteirizações na Bacia do Prata**. Editora Ideograf, Porto Alegre, p.273, 2016.

CASTRO, H. A.; GOUVEIA, N.; ESCAMILA-CEJUDO, J. A. (2003). **Questões metodológicas para a investigação dos efeitos da poluição do ar na saúde**. Revista Brasileira de Epidemiologia. 6 (2).

CAVALCANTI, P. M. P. S. **Modelo de gestão da qualidade do ar – abordagem preventiva e corretiva**. 2010. Tese (Doutorado. Planejamento Energético) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CEMBRANEL, A.S., SAMPAIO, S.C., REMOR, B.R., GOTARDO, J.T., DALLA-ROSA, P.M. **Geochemical Background in an Oxisol**. 2017.

CHITHRA, V. S.; NAGENDRA, S. M. S. Urban Climate Impact of outdoor meteorology on indoor PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> concentrations in a naturally ventilated classroom. **Urban Climate**, p. 1–15, 2014.

CHIFFLET, S.; AMOUROUX, D.; BÉRAIL, S.; BARRE, J. Origins and discrimination between local and regional atmospheric pollution in Haiphong (Vietnam), based on

metal(loid) concentrations and lead isotopic ratios in PM10. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB) - **Evolução das concentrações de níquel, cádmio, arsênio e chumbo no material particulado na atmosfera de São Paulo (estação Cerqueira César)**. Disponível em: < <http://ar.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/37/2013/12/relatorio-evolucao-metals.pdf/>>. Acesso em: 22 ago. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Disponível em: < <http://ar.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 07 ago. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade do ar no estado de São Paulo**. (Série relatórios) 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB a), **Efeitos da poluição atmosférica na vegetação**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/solo/efeitos-da-poluicao/>>. Acesso em: 23 ago. 2017.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução N°003/1990, Disponível em:<[www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br)> Acesso em: 07 set 2019.

CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução N° 491/2018, Disponível em:<[www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br)> Acesso em: 18 ago 2017. – Data da legislação: 28/06/1999 – Publicação DOU: 22/08/90, Seção I, p. 15.937 a 15.939.

CONTINI, D.; BELOSI, F.; GAMBARO, A.; CESARI, D.; STORTINI, A.M.; BOVE, M.C. Comparison of PM10 concentrations and metal content in three different sites of the Venice Lagoon: An analysis of possible aerosol sources. **Journal of Environmental Sciences**, 2012.

CPTEC/INPE. **Escala de velocidade dos ventos**. Disponível em: <<http://www.cptec.inpe.br/noticias/noticia/22557>>. Acesso em: 15 set. 2018.

CURY, M.J.F. Territorialidades Transfronteiriças do Iguassu (TTI): Interconexões, Interdependências e Interpenetrações nas Cidades da Tríplíce Fronteira - Foz Do Iguaçu (Br), Ciudad Del Leste (Py) E Puerto Iguazú (Ar). 2010. 234 f. (Tese de Doutorado em Geografia) Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2010.

DAPPER, Steffani Nikoli; SPOHR, Caroline; ZANINI, Roselaine Ruviano. Poluição do ar como fator de risco para a saúde: uma revisão sistemática no estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, v. 30, n. 86, p. 83-97, 2016.

DAS, R.; KHEZRI, B.; SRIVASTAVA, B.; DATTA, S.; SIKDAR, P.K.; WEBSTER, R.D.; WANG, X. Trace element composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> from Kolkata—A heavily polluted Indian metropolis. **Atmos. Pollut. Res.** 6: 742-750. 2015.

DAWSON, J. P.; ADAMS, P. J.; PANDIS, S. N. Sensitivity of PM<sub>2.5</sub> to climate in the Eastern US: a modeling case study. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Patra, v. 7, p. 4295-4309, ago. 2007.

DELLASALA, D. A. Atmospheric Sciences and Global Change: All I Need is the Air That I Breathe. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, p. 1–3, 2013.

DRAXLER, R. *et al.* HYSPLIT4 User's Guide. Disponível em: <[http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit\\_user\\_guide.pdf](http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit_user_guide.pdf)>. Acesso em: 5 abr. 2018.

DOU, Y. G. *et al.* Distribution, enrichment and source of heavy metals in surface sediments of the eastern Beibu Bay, South China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 67, n. 1–2, p. 137–145, 2013.

DUONG, T.T.T.; LEE, B.K. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. **Journal of Environmental Management**. Vol. 92, p. 554-562, 2011.

EDIAGBONYA, T. F.; UKPEBOR, E. E.; OKIEMEN, F. E. The Influence of Meteorological Parameters on Respirable and Inhalable Particle During wet Season. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 17, n. 4, p. 441–448, 2013.

ENERGÉTICA. AGV MP10. Disponível em: <[http://www.energetica.ind.br/wp/env1/wpcontent/uploads/2016/01/env1\\_manual-mp10\\_rev\\_11.pdf](http://www.energetica.ind.br/wp/env1/wpcontent/uploads/2016/01/env1_manual-mp10_rev_11.pdf)>. Acesso em: 05 abr. 2018.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA Disponível em: <<http://www.cnpf.embrapa.br/pesquisa/efb/clima.htm>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

EPA (2011). Air and radiation. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/basic.html>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

EU – European Union. Air Quality Standards. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm.pdf>>. Acesso em: 27 set. 2017.

FELLENBERG, G. Introdução aos problemas da poluição ambiental. São Paulo: EPU, 2012.

FIGUEIREDO FILHO, D.B.; SILVA JÚNIOR, J.A. (2009) Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**, v. 18, n. 1, p. 115-46. Disponível em: <<http://www.ufpe.br/politica hoje/index.php/politica/article/view/6/6>>. Acesso em: 13 mai. 2019.

FRIEDLANDER, S. K. Smoke, dust, and haze – **Fundamentals of aerosol dynamics**. 2 ed. Oxford University Press. EUA. p. 432, 2000.

FREITAS, Adriana de M. e SOLCI, Maria C. Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. Departamento de Química, **Centro de Ciências Exatas**, Universidade Estadual de Londrina, Disponível em: <[http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No7\\_1750\\_12-AR08369.pdf?agreq=pm10&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq](http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No7_1750_12-AR08369.pdf?agreq=pm10&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq)>. Acesso em: 18 ago. 2018.

GARG, B. D.; CADLE, S. H.; MULAWA, P. A.; GROBLICKI, P.J.; LAROO, C.; PARR, G. A. Brake wear particulate matter emissions. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 75-83, 2000.

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

GIODA, Adriana. Evaluation of air quality in Volta Redonda, the main metallurgical industrial city in Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society** (2004).

GOTO, Mário Masao; COSTA, Vitor Otoni; COLOGNA, Felipe de Souza; ARAÚJO, Francisco Evaldo da Silva. A qualidade do ar e materiais particulados nos Portos do Itaqui e Ponta da Madeira–São Luís (MA). **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 21, n. 41, p. 31-44, 2017.

GRANTZ, D. A.; GARNER, J. H. B.; JOHNSON, D. W. Ecological effects of particulate matter. **Environment international**, v. 29, n. 2–3, p. 213–39, 2003.

GUARIEIRO, A. L.N. Estudos das propriedades físicas, química e toxicológicas de nanopartículas emitidas por motor diesel utilizado misturas biodiesel/diesel. Tese Doutorado em Química. **Instituto de Química**, Universidade Federal da Bahia, 2011.

GUARNIERI, M.; BALMES, J. R. **The Lancet**, v. 383, n. 9928, p. 1581–1592, 2014.

GUNAWARDENA, J.; EGODAWATTA, P.; AYOKO, G. A.; GOONETILLEKE. Role of traffic in atmospheric accumulation of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Atmospheric Environment**. Vol. 54, p. 502-510, 2012.

GUPTA, S.; NAYEK, S.; BHATTACHARYA, P. Effect of air-borne heavy metals on the biochemical signature of tree species in an industrial region, with an emphasis on anticipated performance index. **Chemistry and Ecology**, v. 27, n. 4, p. 381–392, 2011.

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

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

HERRINGTON, J. S. Ambient Air Sampling with Whole-Air, In-Field Concentration and Particulate Matter (PM) Methodologies. In: FORBES, P. B. C. (Ed.). **Comprehensive Analytical Chemistry**. Netherlands: Elsevier, 2015. v. 70 p. 3–372.

HEUVEL, R. VAN DEN *et al.* Identification of PM10 characteristics involved in cellular responses in human bronchial epithelial cells (Beas-2B). **Environmental Research**, v. 149, p. 48–56, 2016.

HOLLOWAY, A. M.; WAYNE, R. P. **Atmospheric Chemistry**. Royal Society, Chemistry. p. 271, 2010.

HOLLER, F.J; SKOOG, D.A.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6° ed. Bookman. São Paulo. p. 1056, 2009.

HONDULA, D. M. *et al.* A back-trajectory and air mass climatology for the Northern Shenandoah Valley, USA. **International Journal of Climatology**, v. 30, n. 4, p. 569–581, 2010.

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

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Disponível em:< <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=410830>> Acesso em: 25 ago 2017.

JACKSON, D.A. Stopping Rules in Principal Components Analysis: A comparison of heuristical and statistical approaches. **Ecology**, v.74, n.8, p.2204-2214, dez. 1993.



KARAR, K. *et al.* Seasonal variations of PM<sub>10</sub> and TSP in residential and industrial sites in an urban area of Kolkata, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 118, p. 369–381, 2006.

KELLY, Frank J.; FUSSELL, Julia.C. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. **Atmospheric Environment**, 2012.

KIM, K. E.; CHO, D.; PARK, H. J. **Life Sciences**, v. 152, p. 126–134, 2016.

KRUG, Francisco J.; Nogueira. Ana R.; Flores. Érico M. M.; Knapp. G; Nóbrega. Joaquim A.; Barin. Juliano S. Métodos de Decomposição de Amostras.V **Workshop sobre Preparo de Amostras**. São Paulo. 2004.

LEWIS, S. W.; LIM, K. F. Spectroscopy: Basic Principles. **Encyclopedia of Forensic Sciences**, p. 635-640, 2013.

LI, N. *et al.* A work group report on ultrafine particles (American Academy of Allergy, Asthma & Immunology): Why ambient ultrafine and engineered nanoparticles should receive special attention for possible adverse health outcomes in human subjects. **The Journal of allergy and clinical immunology**, p. 1–11, 2016.

LI, Z. *et al.* Zincon-modified activated carbon for solid-phase extraction and preconcentration of trace lead and chromium from environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 133–137, 2009.

LI, Y. *et al.* Variations in PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1.0</sub> in an urban area of the Sichuan Basin and their relation to meteorological factors. **Atmosphere**, v. 6, p. 150–163, 2015b.

LIM, M. C. H.; AYOKO, G. A.; MORAWSKA, L.; RISTOVSKI, Z. D.; JAYARATNE, E. R.; The effects of fuel characteristics and engine operating conditions on the elemental composition of emissions from heavy duty diesel buses. **Fuel**, 86, 1831. 2007. Disponível em:<<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.425.2214&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 22 jun. 2019.

LIM, J. M. *et al.* Airborne PM<sub>10</sub> and metals from multifarious sources in an industrial complex area. **Atmospheric Research**, v. 96, n. 1, p. 53–64, 2010.

LIMA, Y.L.; FARIAS, F.F; LIMA, A.M L; ELISA, M. Poluição atmosférica e clima: refletindo sobre os padrões de qualidade do ar no brasil, **Revista Geonorte**, Edição Especial 2, V.2, N.5, p.555 – 564, 2012. Disponível em:<<http://www.periodicos.ufam.edu.br/revista-geonorte/article/view/2515/2323>>. Acesso em: 14 ago. 2017.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. **Metais pesados no ensino de química**. Química nova na escola. 33 (4): p.199-205, 2011. Disponível em:<[http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33\\_4/199-CCD-7510.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_4/199-CCD-7510.pdf)>. Acesso em: 02 abr. 2018.

LISBOA, H. M. Efeitos causados pela poluição atmosférica. In: LISBOA, H. M. **Controle da poluição atmosférica**. Montreal: ENS/UFSC, p. 2-33, 2007.

LOPES Fábio; APPOLONI Carlos R.; NASCIMENTO FILHO, Virgílio F. Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera de Londrina empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF). **LFNATEC – Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada**, Londrina, v. 08, n. 8, p. 1-58, jul. 2004.

LÓPEZ, J. M.; CALLÉN, M. S.; MURILLO, R.; GARCÍA, T.; NAVARRO, M. V.; DE LA CRUZ, M. T. Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain). **Environmental Research**, 99, 58–67. 2005.

LOPEZ-AVILA, V; CASTRO, M. D. L. Microwave-Assisted Extraction. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, p. 1–17, 2014.

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

LOVETT, G.M., TEAR, T.H., EVERS, D.C., FINDLAY, S.E.G., COSBY B.J., DUNSCOMB, J.K., DRISCOLL, C.T., WEATHERS, K.C. Effects of Air Pollution on Ecosystems and Biological Diversity in the Eastern United States. *The Year in Ecology and Conservation Biology*, N.Y. Acad. Sci. 1162: p. 99–135, 2009.

LOYOLA, J. et al. Concentration of airborne trace metals in a bus station with a high heavyduty diesel fraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 7, p. 1343– 1350, 2009.

LUCAS, D. D. *et al.* Impact of meteorological inflow uncertainty on tracer transport and source estimation in urban atmospheres. **Atmospheric Environment**, v. 143, p. 120–132, 2016.

MAGALHÃES, L. C. **Estudo do material particulado atmosférico e metais associados as partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2005.

MAKKONEN, U.; HELLÉN, H.; ANTTILA, P.; FERM, M. Size distribution and chemical composition of airborne particles in south-eastern Finland during different seasons and wildfire episodes in 2006. **Science of the Total Environment**. Vol. 408, p. 644–651, 2010.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino do Petróleo. Tese de Mestrado. **Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <<http://ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/jbmariano.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2019.

MARQUES, Rodrigo; SANTOS, Emerson S. Inhalable particulate matter network monitoring, law and health hazards. **Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde**, v. 8, p. 115-128, jun. 2012.

MARQUEZINI, A.C.T. Circuitos Espaciais de fronteira: cidades gêmeas de Foz do Iguaçu e Cidade do Leste. **Entre-Lugar**, Dourados, MS, ano 1, n. 2, 2010.  
MASSOUD, R.; SHIHADDEH, A. L.; ROUMIÉ, M.; YOUNESS, M.; GERARD, J.; SALIBA, N.; ZAAROUR, R.; FARAH, W.; SALIBA, N. A. Intraurban variability of PM10 and PM2.5 in an Eastern Mediterranean city. **Atmospheric Research**. Vol. 101, p. 893– 901, 2011.

MASSEY, D. et al. Seasonal trends of PM10, PM5.0, PM2.5 & PM1.0 in indoor and outdoor environments of residential homes located in North-Central India. **Building and Environment**, v. 47, p. 223-231, 2012.

MATEUS, V. L.; MONTEIRO, I. L.G.; ROCHA, R. C. C.; SAINT' PIERRE, T. D.; GIODA, A. Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta**. Vol. 86, p. 131–136, 2013.

MELCHERT, W. R.; CARDOSO, A. A. Construção de amostrador passivo de baixo custo para determinação de dióxido de nitrogênio. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 365–367, 2006.

MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; GUARNIERI, R. A. Microwave Heating. In: FLORES, É. M. DE M. (Ed.). **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Oxford, UK: Elsevier, 2014. p. 59–75.

MISHRA, M. K.; RAJEEV, K.; THAMPI, B. V.; NAIR, A. K. M. Annual variations of the altitude distribution of aerosols and effect of long-range transport over the southwest Indian Peninsula. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 51-59, 2013.

MICHALKE, B.; FERNSEBNER, K. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology **New insights into manganese toxicity and speciation**. v. 28, p. 106–116, 2014.

MKOMA, S. L. *et al.* Atmospheric particle dry deposition of major ions to the South Atlantic coastal area observed at Baía de Todos os Santos, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n. 1, p. 37–55, 2014.

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

MOITA-NETO, J. M.; MOITA, G. C.; **Quim. Nova** 1998, 21, 467.

MORENO, T. *et al.* Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6791–6803, 2006.

MORENO-GRAU, S. *et al.* Particulate matter and heavy metals in the atmospheric aerosol from Cartagena, Spain. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 5161–5167, 2000.

MUKHTAR, A.; LIMBECK, A. Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 774, p. 11–25, 2013.

NEWTON, S. *et al.* Comparisons of indoor active and passive air sampling methods for emerging and legacy halogenated flame retardants in Beijing, China offices. **Emerging Contaminants**, v. 2, p. 80–88, 2016.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S. Sample Dissolution For Elemental Analysis: Microwave Digestion. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, p. 1–14, 2013.

OLIVEIRA, M.G. As cidades gêmeas Ponta Porã-Pedro Juan Caballero e Foz do Iguaçu-Ciudad Del Este diante da desarticulação regional sul-americana. 255 f. (Tese de Doutorado em Geografia) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

OVALLE, A. R. C.; ARAGON, G. T. **Dinâmica da Terra**. Consórcio CEDERJ- centro de educação superior do estado do Rio de Janeiro. Disponível em:< <https://canalcederj.cecierj.edu.br/012016/c1932e2f50c9f6c2016eee1cb55ddf52.pdf>> Acesso em: 08 mar. 2019.

PÉREZ, I. A. *et al.* Applications of Air Mass Trajectories. **Hindawi**, v. 2015, p. 1–20, 2015.

PERRONE, M. G. *et al.* Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells. **Environmental Pollution journal**, v. 176, p. 215–227, 2013.

POTTS, P. J. Principles of Atomic Spectroscopy. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, v. 15, p. 171-180, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01411-X>> Acesso em: 21 ago. 2017.

POZZA, S. A. Identificação das Fontes de Poluição Atmosférica na Cidade de São Carlos – SP. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, **Centro de Ciências Exatas e Tecnologia Universidade Federal de São Carlos**. 2005.

PRYOR, S. C.; CRIPPA, P.; SULLIVAN, R. C. Atmospheric Chemistry. In: Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications, **Physics of Earth and Space Environments**. Colorado, USA: Elsevier Inc., 2015. p. 597.

QUEIROZ, P. G. M. **Estudos da poluição do ar do município de Sete Lagoas, MG utilizando técnicas nucleares**. Dissertação de Mestrado, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2006.

QUEIROZ, Paula G.M.; JACOMINO, Vanusa M.F. e MENEZES, Maria A.de.B.C. **Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de sete lagoas, minas gerais**. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear, 2007. Disponível em: <[http://www.http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No5\\_1233\\_34-AR06354.pdf?agreq=pm10&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq](http://www.http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No5_1233_34-AR06354.pdf?agreq=pm10&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq)>. Acesso em: 21 ago. 2017.

QUITÉRIO, S. *et al.* Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro. **Atmospheric Environment** 38 (2004) p. 321-331.

RAASCHOU-NIELSEN, O.; ANDERSEN, Z.J.; BEELEN, R.; SAMOLI, E.; STAFOGGIA, M.; WEINMAYR, G.; HOFFMANN, B.; FISCHER, P.; NIEUWENHUIJSEN, M.J.; *et al.* Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: Prospective analyses from the European study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). **The Lancet Oncology**, v. 14, p.813-822, 2013.

RAI, P. K. Impacts of particulate matter pollution on plants: Implications for environmental biomonitoring. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 129, p. 120–136, 2016.

RANA, S. V. S. **Environmental Pollution: Health And Toxicology, 1ª edição**, Oxford: Alpha Science International Limited, 2006.

REID, J.S; KOPPMANN, R.; ECK, T.F; ELEUTERIO, D.P; A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, p. 799-825, 2005.

ROCHA, Gisele O.; VASCONCELLOS, Pérola C.; ÁVILA, Simone G.; SOUZA, Davi Z.; REIS, Eduardo A. O.; OLIVEIRA, Pedro V.; SANCHEZ-CCOYLLO, Odon. Seasonal distribution of airborne trace elements and water-soluble ions in São Paulo megacity, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 10, p.1915-1924, out. 2012

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2º ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROSINI, Fabiana.; MATOS, Wladiana. O.; SANTOS, Mirian. C.; NÓBREGA, Joaquim A. Resolução CONAMA No 357 e técnicas espectroanalíticas: Meios adequados aos fins? **Revista Analytica**, v. 22, p. 74-85, 2006.

SALVADOR, P.; ALMEIDA, S.M.; CARDOSO, J.; ALMEIDA-SILVA, M.; NUNES, T.; CERQUEIRA, M.; ALVES, C.; REIS, M.A.; CHAVES, P.C.; ARTINANO, B.; PIO, C. Composition and origin of PM10 in Cape Verde: Characterization of long-range transport episodes. **Atmospheric Environment**, 2015.

SCHNEIDEMESSER, E. *et al.* Toxic metals in the atmosphere in Lahore, Pakistan. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 1640–1648, 2010.

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

SEGURA, A. La Tierra vista como exoplaneta. **Revista Mexicana de Ciências Geológicas**, v. 27, n. 2, p. 374–385, 2010.

SEINFELD, Jhon H. Urban air pollution: **State of the science**. Science 243 (1989) p.745-752.

SEINFELD, Jhon H.; PANDIS, Spyros N. Atmospheric chemistry and physics. New York: Jonh Wiley & Sons, Inc., 2006. SHAPIRO, S. S. e WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, p.591-611, 2006.

SILVA, M.A. **Breve história de Foz do Iguaçu**. Editora Epígrafe. Foz do Iguaçu, 2014.

SILVA, M. F.; Emissão de Metais por Veículos Automotores e seus Efeitos à Saúde Pública, MSc Dissertation, Faculdade de Saúde Pública, **Universidade de São Paulo**,

São Paulo, Brasil. 2007. Disponível em:<  
[http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6134/  
tde-08112007-152445/en.php](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6134/tde-08112007-152445/en.php)>. Acesso em: 19 ago. 2018.

STEINBERGA, I. Variations of Particulate Matter Concentrations and Particle-Associated Substances in Latvia. **Scientific Journal of Riga Technical University**, v. 7, p. 113–118, 2011.

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

SWEET, C. W.; VERMETTE, S. J.; LANDSBERG, S. Sources of toxic trace elements in urban air in Illinois. **Environmental Science and Technology**, 27, 2502–2510. 1993.

TAHIR, N. M. et al. Determination of trace metals in airborne particulate matter of Kuala Terengganu, Malaysia. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 83, p. 199–203, 2009.

THORPE, A.; HARRISON; R. M.; Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. **Science of The Total Environment**. 400,282. 2008. Disponível em:<  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896970800658X?via%3Dihub>>. Acesso em: 24 jun. 2019.

TOLEDO, V. E.; DE ALMEIDA JÚNIOR, P. B.; QUITERIO, S. L.; ARBILLA, G.; MOREIRA, A.; ESCALEIRA, V.; MOREIRA, J. C. Evaluation of levels, source and distribution of toxic elements in PM 10 in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. **Environ Monit Assess**, v.139 , p.49-59, 2008.

TORRES, Fillipi. T. P.; MARTINS, Luiz. A.; Fatores que influenciam na concentração do material particulado inalável na cidade de juiz de fora (MG) **Caminhos de Geografia** 2005, disponível em:<<http://www.seer.ufu.br/index.php/caminhosdegeografia/article/download/15403/8701>>. Acesso em: 10 ago. 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Air quality criteria for particulate matter**. Vol. I Estados Unidos: US EPA ,2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (on line) disponível em:<<http://www.epa.gov>>. Acessos diversos em março e abril de 2018.

URBESCO, J.; SALVADOR, E. Química: volume único. 5. ed. Saraiva, São Paulo. p.672, 2002.

US EPA – United States Environmental Protection Agency. Guidance for siting ambient air monitors around stationary lead sources. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/000033L7.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1991>> Thru 1994&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&To c Entry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp = 0&ExtQFieldOp=>. Acesso em: 4 jun. 2018.

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

VALLERO, D. A. Fundamentals of Air Pollution. In: 2. **The Earth's Atmosphere**. 4o ed. London, UK: Elsevier, 2008. p. 52–60.

VAN DINGENEN *et al.* A European Aerosol Phenomenology. **Atmospheric Environment** 38 (2004) p. 2561-2577.

WANG, S. *et al.* **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 17, p. 2823–2828, 2009.

WANG, J.; HU, Z.; CHEN, Y.; CHEN, Z.; XU, S. Contamination characteristics and possible sources of PM10 and PM2.5 in different functional areas of Shanghai, China. **Atmospheric Environment**. Vol. 68, p. 221–229, 2013.

WANG, J. *et al.* Spatial variation, environmental assessment and source identification of heavy metals in sediments of the Yangtze River Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 93, p. 250–258, 2015.

WHO – World Health Organization. **Air Quality Guidelines**. Disponível em: <[http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0005/74732/E71922.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf)>. Acesso em: 23 jun. 2016d.

XU, F. *et al.* Trace metals in the surface sediments of the intertidal Jiaozhou Bay, China: Sources and contamination assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, p. 371–378, 2016.

YUSÀ, V. *et al.* Sampling and analysis of pesticides in ambient air. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 15, p. 2972–2983, 2009.

ZHANG, K.; CHAI, F.; ZHENG, Z.; YANG, Q.; LI, J.; WANG, J. ZHANG, Y. Characteristics of atmospheric particles and heavy metals in winter in Chang-Zhu-Tan city clusters, China. **Journal of Environmental Sciences**. Vol. 26, p. 147–153, 2014.



ZHAO, Y.; ZHAO, C. Concentration and Distribution Analysis of Heavy Metals in Total Suspended Particulates along Shanghai-Nanjing Expressway. **Procedia Environmental Sciences**. Vol. 13, p. 1405-1411, 2012.

ZÚÑIGA, J.; TARAJIA, M.; HERRERA, V.; URRIOLOA, W.; GÓMEZ, B.; MOTTA, J. Assessment of the possible association of air pollutants PM10, O3, NO2 with an increase in cardiovascular, respiratory, and diabetes mortality in Panama City: A 2003 to 2013 data analysis. **Medicine** **95**: e2464. 2016.