

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA ÊNFASE AMBIENTAL**

RAFAEL MARTINS DE PAULA

**AVALIAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS PRESENTES EM
MATERIAIS CONSTRUTIVOS NA DEPOSIÇÃO ÚMIDA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2016

RAFAEL MARTINS DE PAULA

**Avaliação de espécies metálicas presentes em materiais
construtivos na deposição úmida**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química da
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Campus Curitiba, como requisito
parcial para aprovação na disciplina de
TCC2.

Orientadora: Profa. Dra. Danielle Caroline
Schnitzler

CURITIBA

2016

RAFAEL MARTINS DE PAULA

**AVALIAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS PRESENTES EM
MATERIAIS CONSTRUTIVOS NA DEPOSIÇÃO ÚMIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. ERIKA PEREIRA FELIX

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro 2 – PROF^a. DR^a. JOSSY BRASIL BERNARDELLI

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientador – PROF^a. DR^a. DANIELLE CAROLINE SCNITZLER

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. DANIELLE CAROLINE SCNITZLER

Curitiba, 23 de junho de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

A universidade por oferecer a estrutura laboratorial, equipamentos, suprimentos e por oferecer um programa de bolsas de fomento que concedeu uma bolsa para realização desse trabalho de conclusão de curso. Agradeço também o auxílio estudantil que durante esses anos de curso foram de grande ajuda para minha permanência e a conclusão de meu curso de graduação.

A meus professores que compartilharam os seus conhecimentos, dando além das informações dos livros, conhecimento atual e recente de produção científica na área da Química.

A Prof^a Dr^a Danielle Caroline Schnitzler, por aceitar, dividir seu conhecimento, e auxiliar na realização do projeto. E principalmente por sua paciência.

À família que incentivou nessa trajetória, deram muito apoio e suportaram momentos de explosão e nervosismo. De modo especial, agradeço a meus pais, que foram a base para minha formação e incentivo aos estudos.

RESUMO

PAULA, Rafael Martins de. Avaliação de espécies metálicas presentes em materiais construtivos na deposição úmida. 35 f. Projeto de TCC (Bacharelado em Química Tecnológica Ênfase em Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

Os metais-traço são um grande problema ambiental, para todo o ambiente atingindo até mesmo os seres humanos. Essas espécies podem bioacumular ao longo da cadeia trófica. Dentro deste contexto, os materiais construtivos são produzidos por matéria-prima mineral e, portanto, podem possuir em sua composição espécies metálicas, esses quando expostos ao ambiente, podem sofrer lixiviação ao contato com a água da chuva. A acidificação da chuva pode levar a lixiviação das espécies metálicas que podem, por sua vez, chegar aos corpos hídricos, por meio da drenagem urbana. Este tipo de poluição é de difícil acompanhamento, sendo denominada poluição difusa. Tendo colocado estas questões, no presente trabalho foram realizadas análises das espécies metálicas cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em amostras obtidas por meio da lavagem de paredes pintadas, com revestimento cerâmico, das instalações da UTFPR- campus Curitiba sede Ecoville, com coletas nos meses de setembro e outubro de 2015, com uma chuva artificial, obtida de uma solução aquosa de ácido nítrico ($18 \mu\text{mol L}^{-1}$), e sulfúrico ($18 \mu\text{mol L}^{-1}$) e cloreto de sódio ($23 \mu\text{mol L}^{-1}$), e então analisadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES). Como resultados obteve-se concentração média de Zn de $302 \mu\text{g m}^{-2}$, o cobre foi detectado na concentração de $24,7 \mu\text{g m}^{-2}$ em uma amostra em setembro, este metal foi detectado em todas as amostras de outubro podendo ser quantificado em 3 de concentrações $32,1 \mu\text{g m}^{-2}$, $45,9 \mu\text{g m}^{-2}$ e $36,3 \mu\text{g m}^{-2}$. O material que mais contribuiu com espécies metálicas foi o grafiato, pois este é um material poroso.

Palavras-chave: metais-traço. Lixiviação de metais. Espécies metálicas e construção-civil.

ABSTRACT

PAULA, Rafael Martins de Paula. Assessment of metallic species presents in constructive materials. 35 sh. Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso (Baccalaureate in Technological Chemistry Environmental Emphasis) - Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2015.

The trace metals are a great environmental problem, for all environment inclusive the human being. Those species can bio accumulate in trophic chain. At this context, the constructive materials are made by inorganic raw material and, therefore, can have in their composition metallic species, those when expose to environment, can leach with the rainwater. The acidification of the rainwater can leach the metallic species which can on the other hand arrive to water bodies by the urban drainage. This kind of pollution is of difficult monitoring called non-point pollution. With these questions in the present work analyzed the metals: cadmium (Cd), copper (Cu), lead (Pb) and zinc (Zn). In samples obtained by the wash of the building sides of the Technological Federal University of Paraná in Curitiba, Paraná Brazil, this samples was collected in September and October in the year of 2015, with a artificial rainwater prepared with a aqueous solution of nitric acid ($18 \mu\text{mol L}^{-1}$), sulfuric acid ($18 \mu\text{mol L}^{-1}$) and sodium chloride ($23 \mu\text{mol L}^{-1}$), and then analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICPOES). The obtained result for Zn was $302 \mu\text{g m}^{-2}$ at mean, the second metal commonly found was de copper detectet in 1 sample in september in the concentration of $24,7 \mu\text{g m}^{-2}$ and in all samples in october and coud be quantified in 3 samples this month in the concentration $32,1 \mu\text{g m}^{-2}$, $45,9 \mu\text{g m}^{-2}$ e $36,3 \mu\text{g m}^{-2}$. The material that contributes with more quantity of metals was wall texture, cause by the porous surface.

Keywords: Trace metals. Leaching of metals. Metallic species and civil construction.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 JUSTIFICATIVA	9
3 OBJETIVOS	12
3.1 OBJETIVO GERAL.....	12
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	12
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
4.1 URBANIZAÇÃO E IMPACTOS.....	13
4.2 ESPÉCIES METÁLICAS NAS ÁGUAS DE DRENAGEM URBANA	14
4.2.1 Construção civil	15
4.3 ESTIMATIVA DE CARGAS DE ESPÉCIES METÁLICAS.....	16
4.4 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS	16
4.4.1 A Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES)	17
5 METODOLOGIA	22
5.1 LIMPEZA DAS VIDRARIAS.....	22
5.2 REAGENTES.....	22
5.3 SOLUÇÃO SIMULADA DE ÁGUA DE CHUVA	22
5.3.1 Purificação do hidróxido de amônio.....	23
5.4 AMOSTRAGEM.....	24
5.5 INSTRUMENTAÇÃO.....	27
5.6 CURVAS DE CALIBRAÇÃO E LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO .	27
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
6.1 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	29
6.2 RESULTADOS PARA AS AMOSTRAS DE MATERIAL CONTRUTIVO	30
7 CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

1 INTRODUÇÃO

O constante aumento da população e a urbanização acelerada, feita com pouco planejamento, têm causado efeitos adversos ao meio ambiente, principalmente aos recursos hídricos. O desenvolvimento das cidades causa dois impactos ambientais de maior relevância; um deles é a alteração do ciclo hidrológico, que ocorre com a presença de áreas construídas como telhados, ruas asfaltadas, calçadas cimentadas, que reduzem a infiltração no solo, aumentando assim o escoamento superficial. Outro impacto é devido ao aporte de poluentes causado pelas ações humanas, tais como, uso do solo, atividades locais, volume de tráfego na região, entre outros (Pusch, 2007).

As fontes pontuais de poluição, tais como: efluentes industriais e domésticos, entre outras, são fontes de fácil detecção e monitoramento. Esta forma de poluição, por apresentar impactos mais visíveis, leva a um crescente desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes domésticos e industriais. Os parâmetros para avaliação dos impactos ambientais deste tipo de fonte já estão padronizados no Brasil. Atualmente, há leis que determinam as concentrações máximas permitidas de descargas de elementos traços em lençóis freáticos, córregos, rios, mares e preconizam as medidas punitivas para os infratores (Pusch, 2007). Um exemplo de resolução é a CONAMA 430/11 que estipula entre outros parâmetros, as concentrações máximas para as espécies metálicas em efluentes, tais como: 0,2 mg L⁻¹ para o cádmio; 0,5 mg L⁻¹ para o chumbo; 0,1 mg L⁻¹ para o cromo hexavalente; 1,0 mg L⁻¹ para o cromo trivalente e 5,0 mg L⁻¹ para o zinco.

Por outro lado, a poluição difusa é de difícil monitoramento e está relacionada com o que a chuva lixivia das superfícies, em que entra em contato, e transporta com o escoamento superficial (Prestes *et al.*, 2006). Outra fonte difusa é a deposição atmosférica, que acontece de duas formas; uma delas é a deposição úmida que ocorre durante a chuva, onde a mesma deposita em superfícies o material que estava em suspensão na atmosfera com as gotas de chuva, e a outra é a deposição seca que acontece em momentos em que não está chovendo e ocorre

principalmente com partículas maiores que sedimentam mais facilmente (Gunawardena *et al.*, 2013).

Estudos mostram que mesmo com o controle das fontes pontuais de poluição, os corpos hídricos, ainda continuam sendo impróprios para alguns fins de lazer e até mesmo para o uso da água. Isso mostra que as fontes difusas têm um papel importante na degradação dos corpos hídricos (PUSCH, 2007)

Birch e Rochford (2010) em seus resultados mostraram que a água da chuva é uma importante fonte de espécies metálicas para o estuário de Sidney, Austrália. Já (Fonseca *et al.* (2013) em seus estudos na cidade de Rio de Janeiro, encontraram evidências de que existe uma fonte difusa para a presença de níquel na Baía de Guanabara e que o centro de Niterói é uma importante fonte de espécies metálicas para a mesma.

É conhecido que as espécies metálicas podem ser bioacumuladas e que algumas destas espécies podem trazer malefícios às comunidades aquáticas. Por exemplo, o cádmio produz efeito tóxico à reprodução da espécie de caranguejo de água doce, *Sinopotamon henanense*. O cromo VI possui potencial genotóxico à espécie *Heteropneustes fossilis*. O peixe *Rhandia quelen* se mostrou sensível à exposição ao cobre que induz efeitos bioquímicos, morfológicos e fisiológicos nesta espécie. Testando a sensibilidade de *L. stagnalis* ao chumbo, mostrou que o crescimento do caracol foi mais afetado aos 28 dias de vida do que aos 56 dias indicando que o caracol pode se recuperar parcialmente de efeitos de estágios anteriores de sua vida. Ovos fertilizados do peixe zebra (*Danio rerio*) foram expostos ao sobrenadante de uma suspensão de ZnO e mostrou que existe um atraso na eclosão desses ovos, mas não apresentou má formação das larvas ou mortalidade (Choudri e Baawain, 2014).

Tendo colocado estas questões, neste trabalho foram realizadas determinação das espécies metálicas: cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb) e zinco (Zn) em amostras obtidas com a lavagem de paredes externas dos blocos da universidade, sendo que essas paredes eram revestidas de materiais diferentes como grafiato, bloco pintado de branco e paredes com revestimento cerâmico vermelho e azul o que trará informações sobre a UTFPR como fonte difusa de poluição e dará subsídios para melhoras na estrutura para diminuir os efeitos da mesma.

2 JUSTIFICATIVA

O assunto de poluição difusa é recente, e um dos contaminantes mais comuns, presente neste tipo de poluição, são as espécies metálicas, o que pode ocasionar um grave problema (Pusch, 2007).

Em um estudo realizado nos Estados Unidos mostrou que o Cd, por exemplo, em escoamento de uma rodovia pode estar em concentração até cinco vezes maior que a encontrada em amostras de irrigação, onde as amostras de rodovia apresentaram concentração média em torno de 0,10 ppb e as de irrigação em torno de 0,02 ppb, por causa do desgaste de freios. Amostras coletadas em rodovias e em áreas urbanas contêm a maior concentração nominal de Cu dissolvido, sendo que, freios, paredes de construções junto com seus telhados, e a deposição seca podem contribuir substancialmente com cargas deste metal (47%, 22% e 14% respectivamente). As paredes são as principais fontes de Pb e Zn, contribuindo com 79% da carga total de chumbo, e para o zinco representam, junto com os telhados, 65 % das fontes urbanas deste metal (Mckenzie e Young, 2013).

As espécies metálicas ao chegarem nos corpos hídricos podem se acumular nos organismos e biomagnificar ao longo da cadeia trófica e ainda podem precipitar nutrientes como, por exemplo, o fósforo, formando fosfatos insolúveis entre outras modificações no ambiente aquático (Pinheiro *et al.*, 2012).

Já é muito conhecida a bioacumulação de espécies metálicas e esta traz problemas ambientais incluindo, toxicidade a reprodução de espécies, genotoxicidade, efeitos fisiológicos e outros (Choudri e Baawain, 2014).

As cargas contendo espécies metálicas oriundas de regiões urbanas e de rodovias e aquelas provenientes da agricultura excedem as cargas de origem natural (Mckenzie e Young, 2013). É amplamente difundido que a poluição difusa, especialmente espécies metálicas presentes nos materiais particulados, drenados de superfícies impermeabilizadas, durante as chuvas, são transportados eficientemente para corpos hídricos das proximidades. Como consequência, a saúde ecológica e a integridade dos corpos receptores são debilitados, enquanto o uso recreacional são comprometidos (O'sullivan *et al.*, 2012). Para a bacia hidrográfica do rio Bacacheri em Curitiba-PR foram estimadas cargas anuais para as espécies

metálicas Pb, Cu e Cd as quais foram 1520, 950 e 25 kg, respectivamente (Prestes *et al.*, 2006). O estudo da poluição difusa mostra ser de grande importância. Tanto é verdade. Neste ramo, pode ser destacado o número de artigos científicos entre os anos de 2000 a 2015. Na Figura 1, tem-se o gráfico que mostra o número de publicações encontradas na base de dados *Web of Science*, entre os anos de 2000 a 2015, utilizando cinco palavras-chave sobre o tema “poluição difusa”.

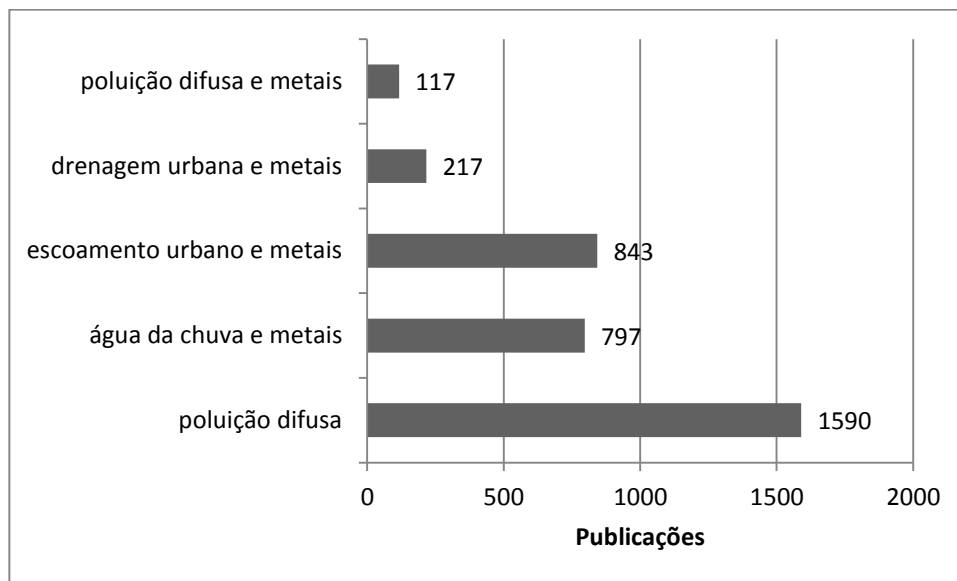


Figura 1 – Resultados de publicações encontradas no *Web of Science* para os anos de 2000 a 2015 sobre o tema “poluição difusa”.

Na Figura 2, tem-se o gráfico que mostra os resultados encontrados para os mesmos anos, 2000 a 2015, utilizando cinco palavras-chave sobre o tema “poluentes emergentes”.

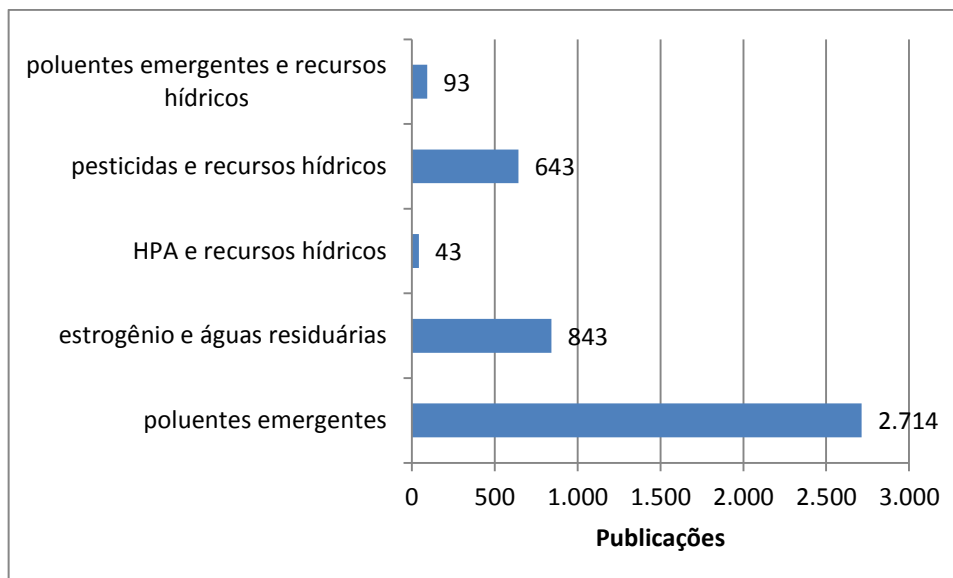


Figura 2 – Resultados de publicações encontradas no *Web of Science* para os anos de 2000 a 2015 sobre o tema “poluentes emergentes”.

Estes dois assuntos são considerados emergentes na Química Analítica, devido a necessidade de se conhecer cada vez mais, as menores concentrações, principalmente em nível traço. Nota-se nas Figuras 1 e 2 que algumas palavras-chave quase não são encontradas, sendo assim pode-se afirmar que o assunto abordado neste trabalho ainda está sendo pouco explorado.

Dentro deste levantamento destacam-se, por terem sido feitos no Brasil, 1 artigo encontrado com a palavra-chave poluição difusa e metais, 14 artigos encontrados com a palavra-chave drenagem urbana e metais, 17 para escoamento urbano e metais, 8 para água da chuva e metais e 27 para poluição difusa.

Por estes motivos e por se tratar de um assunto recente e não haver muitos trabalhos que tratam do assunto, poluição difusa, este trabalho foi realizado para avaliar a contribuição dos materiais construtivos como fonte de espécies metálicas para as águas de escoamento urbano no Campus Curitiba da UTFPR, sede Ecoville.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a presença das espécies metálicas Zn, Cu, Pb e Cd em materiais construtivos, tais como paredes externas, nos blocos de Ensino na UTFPR – Campus Ecoville, Curitiba PR na simulação de deposição úmida.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Preparar uma chuva artificial;
- Obter amostras pela lavagem das paredes com uma chuva artificial;
- Determinar as concentrações dos íons metálicos Zn, Cu, Pb e Cd nas amostras obtidas com a lavagem das paredes com água da chuva sintética;
- Comparar os diferentes materiais quanto a lixiviação dessas espécies.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 URBANIZAÇÃO E IMPACTOS

A urbanização que ocorre de forma rápida causa uma série de mudanças aos sistemas aquáticos e traz a degradação da água, desastres em enchentes e outras questões ecológicas e ambientais. Nos últimos anos o governo da China tem voltado a atenção para essas questões. Em 1999 uma enchente e em 2007 um evento de floração de cianobactérias foram o centro de notícias em todo mundo (Deng *et al.*, 2015). A floração de cianobactérias está relacionada à eutrofização que acontece com o despejo inadequado de efluentes domésticos nos rios, que elevam as concentrações de nutrientes.

Além dos sistemas aquáticos, as superfícies urbanas, ou seja, coberturas por materiais como concreto e asfalto, tem uma inércia térmica e armazenam grandes quantidades de calor. Isto leva a formação das chamadas ilhas de calor, que é um aumento na temperatura nestas áreas com uma variação de temperatura durante o dia e durante as estações. O que causa a formação dessas ilhas são as superfícies impermeabilizadas, calor de atividades antropogênicas, poluição atmosférica e a geometria tridimensional urbana (armazenamento de calor em paredes, aprisionamento de radiação e diminuição da velocidade do vento). Elas ainda podem modificar ou induzir a circulação de ar local (Han *et al.*, 2014).

É amplamente conhecido que a urbanização traz mudanças nos processos hidrológicos dentro de bacias hidrográficas, por alterar as características de infiltração da superfície. Os resultados esperados da urbanização são: redução da infiltração; do escoamento de base (que é constituído basicamente do escoamento subterrâneo); dos tempos de atraso (que são o intervalo de tempo para que o centro de massa de precipitação chegue ao pico da hidrografia resultante); aumento do volume das chuvas; do pico de descarga; da frequência de enchentes e do escoamento superficial (Du *et al.*, 2012). Outro impacto é a emissão de poluentes provenientes de atividades antropogênicas, que são atividades exercidas pelo homem, tais como, as construções, implantação de indústrias, aumento do número

de veículos automotores entre outras, sendo essas responsáveis por levar, o carbono orgânico, sedimentos erodidos, fósforo e nitrogênio, espécies metálicas, bactérias e outros, para os corpos hídricos (Goonetilleke *et al.*, 2005). Dentre estes, destaca-se neste trabalho as espécies metálicas presentes nas águas de drenagem.

4.2 ESPÉCIES METÁLICAS NAS ÁGUAS DE DRENAGEM URBANA

O escoamento urbano é considerado uma das maiores fontes de poluição difusa de águas superficiais ao longo do mundo. O nível de urbanização, bem como o grau de impermeabilização, está diretamente relacionado à concentração de poluentes no escoamento e o carreamento dos mesmos (Valtanen *et al.*, 2014).

As atividades urbanas não só afetam as concentrações das espécies metálicas, tidas como origem urbana (Cu, Pb, Sb e Zn), essas espécies podem ser encontradas naturalmente, mas o maior problema está relacionado às fontes urbanas das mesmas, como também a partição dos mesmos entre a fração dissolvida e particulada por alterarem parâmetros físico-químicos dos rios. Concentrações medidas nas galerias de águas pluviais e do escoamento são maiores do que as encontradas no rio Orge, na França, o que explica o aumento que ocorre ao longo do rio ao passar pela área urbana. As concentrações das espécies metálicas citadas tiveram um aumento ao longo do corpo hídrico, por exemplo, o cobre, no ponto acima no rio apresentou concentração de $0,46 \mu\text{g L}^{-1}$ e ao longo do rio foi aumentando e gradativamente chegando à concentração de $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses resultados demonstram a natureza difusa dos contaminantes. Além disso, o clima, e as estações do ano, influenciaram as concentrações no escoamento (Le Pape *et al.*, 2012).

Um sistema mais sustentável de drenagem foi aplicado no Brasil, em Belo Horizonte. Neste sistema foi trocado o tipo de pavimento por materiais com maior permeabilidade, construção de bacias e trincheiras de infiltração, filtros de drenos, áreas com vegetação para permeação. O sistema aplicado mostrou a capacidade de reduzir a quantidade de espécies metálicas total no efluente de águas pluviais. Para o chumbo e o níquel o sistema foi capaz de reduzir as concentrações aos níveis

permitidos na CONAMA 357 para rios de classe 2, sendo que para o chumbo o limite estabelecido é $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e para o níquel o limite é $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ (Silva *et al.*, 2010).

4.2.1 Construção civil

As construções podem ser uma fonte de espécies metálicas, pois acumulam matéria depositada sobre os telhados e produtos de intemperismo e corrosão que são lavados pelas chuvas (Zobrist *et al.*, 2000).

Podem ainda representar fontes de poluentes dependendo da construção e dos materiais expostos ao escoamento. Paredes são pouco problemáticas por causa do pequeno escoamento que elas geram, mas existem algumas pesquisas para materiais e poluentes específicos (Davis *et al.*, 2001). Os telhados e seus acessórios são fonte significativa de espécies metálicas. Folhas de Zn e de aço galvanizado são materiais comuns para este tipo de cobertura, zinco também é um material comum para calhas, juntas entre outros. O Cu também é usado em calhas e para o chumbo existem algumas aplicações, como juntas e soldas (Petrucci *et al.*, 2014).

Na simulação feita para a cidade de Sucy-em-Brie, na França, os elementos lineares (ex. calhas) foram responsáveis por 9% das fontes de cobre, 94% das emissões de chumbo foram produzidas por juntas à prova d'água. Para o zinco os materiais de construção (telhados mais elementos lineares) foram responsáveis por 70% das emissões totais deste metal (Petrucci *et al.*, 2014).

No estudo de Davis e colaboradores (2001), da universidade de Maryland, nos Estados Unidos, as paredes externas foram lavadas com chuva artificial e foram responsáveis por concentrações de Pb variando de $2,7$ a $94 \mu\text{g m}^{-2}$, para diversos materiais empregados sendo estes: madeira, vinil, tijolo, madeira pintada, concreto e metal. E o Zn apresentou as maiores concentrações variando de 52 a $1400 \mu\text{g m}^{-2}$ nos mesmos materiais analisados quanto a presença de Pb (Davis *et al.*, 2001).

4.3 ESTIMATIVA DE CARGAS DE ESPÉCIES METÁLICAS

Muitas vezes para se ter uma melhor avaliação do nível de degradação dos rios pela poluição difusa, são feitas estimativas das cargas anuais das espécies metálicas ou outros poluentes para as bacias hidrográficas.

Para a bacia hidrográfica do rio Bacacheri em Curitiba-PR foram estimadas cargas anuais para as espécies metálicas Pb, Cu e Cd de 1520, 950 e 25 kg, respectivamente (Prestes *et al.*, 2006).

Estimativas feitas para a bacia hidrográfica do rio Belém, da região da Universidade Federal do Paraná, campus Centro Politécnico, em Curitiba-PR, para os metais Cd, Cu, Pb e Zn, foram de 0,262, 13,9, 24,6 e 682 kg ano⁻¹, respectivamente (Pusch *et al.*, 2007).

As estimativas anuais, para o riacho Okeover na Nova Zelândia, do metal Pb foi de 4,5 kg ano⁻¹ em 2006 comparado 4,3 kg ano⁻¹ em 2009 mostrando que mesmo com o corte no uso de tintas contendo o metal e do combustível com chumbo tetraetila ainda há aporte deste para o riacho. A carga anual de Zn foi 46,7 kg ano⁻¹ em 2006 comparado a 40,1 kg ano⁻¹ em 2009. Para o cobre com foi 2,8 kg ano⁻¹ comparado 32,6 kg ano⁻¹ em 2009 (O'sullivan *et al.*, 2012).

As estimativas de carga se mostram muito eficientes para se conhecer o grau de degradação dos corpos hídricos, e devem ser feita para uma melhor gestão deste tipo de emissão, com a elaboração de leis, tratamentos desses efluentes pluviais.

4.4 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS

Existem algumas técnicas utilizadas para se determinar a concentração de espécies metálicas, dentre essas destacam-se as técnicas espectroscópicas, sendo estas: espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS), espectroscopia da absorção atômica com atomização eletrotérmica (GFAAS), espectrometria de

emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) entre outras (Holler *et al.*, 2009).

Em alguns trabalhos o preparo da amostra é realizado por filtração, para separar parte solúvel da insolúvel, mas em alguns casos quando se analisa o material particulado, são realizadas digestões sucessivas para separar o metal que está mais fracamente ligado ao particulado e o que está mais fortemente ligado (Mckenzie e Young, 2013).

Os trabalhos realizados sobre poluição difusa algumas vezes utilizam a simulação de chuva, ou ainda coletam a água da chuva nas galerias de águas pluviais.

4.4.1 A Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES)

A espectrometria de emissão por plasma traz muitas vantagens com relação aos métodos de absorção por chama e eletrotérmicos. Uma das vantagens é a baixa susceptibilidade a interferências químicas, devido as altas temperaturas atingidas. Outra vantagem é a obtenção de bons espectros de emissão para muitos elementos, sob mesmas condições de excitação; por consequência, espectros de dezenas de elementos podem ser registrados simultaneamente. Além disso, o plasma permite determinação de baixas concentrações, como para o Cu que o limite de detecção é $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ e o Cd que o limite de detecção é de $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$, e ainda a determinação de elementos que tendem a formar compostos refratários (isto é, compostos que são altamente resistentes à decomposição térmica, como os óxidos de boro, fósforo, tungstênio, urânio, zircônio e nióbio). E por último esses métodos possuem geralmente, um amplo intervalo de concentração de várias ordens de magnitude, ao contrário do intervalo de duas ou três décadas dos métodos de absorção (Holler *et al.*, 2009).

O aquecimento gerado pelo plasma chega a uma temperatura de 10000 K, o que leva a completa ionização e/ou atomização da maioria dos elementos presentes (Petry, 2005).

O ICPOES é uma técnica de emissão que usa o plasma para excitação de elementos traço gerando assim um sinal para determinação desses elementos. Os principais compartimentos deste equipamento são: gerador de radiofrequência (RF), sistema de introdução de amostras, sistema óptico e sistema de detecção, Figura 3 (Vanini, 2014).

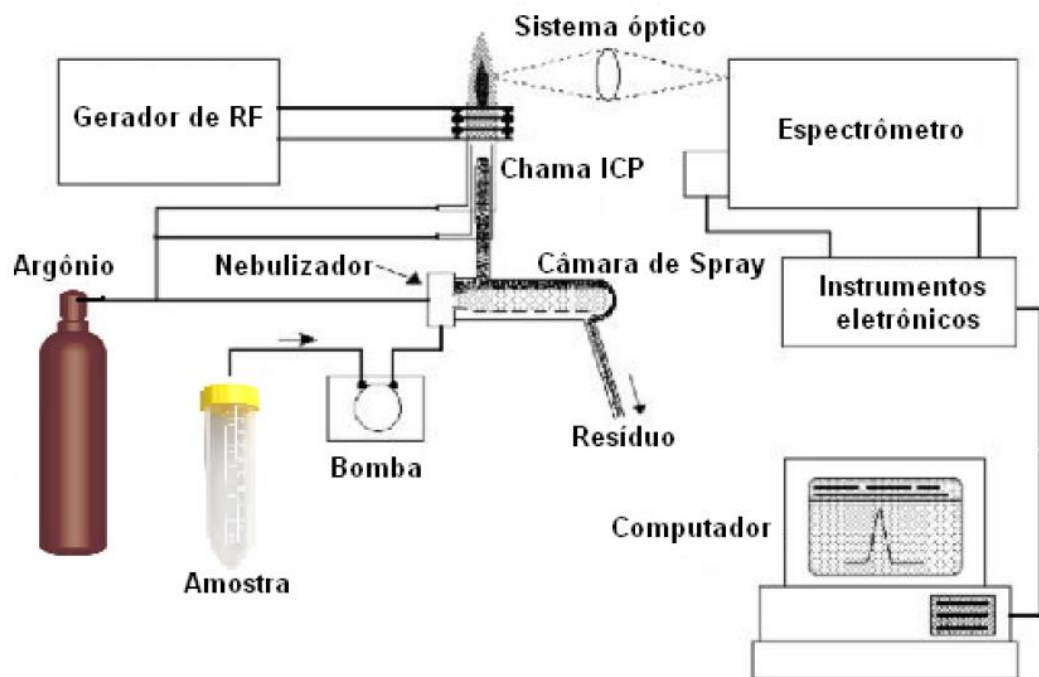


Figura 3 – Esquematização de um equipamento de ICPOES.

Fonte: Vanini, 2014.

A tocha do ICP consiste de três tubos concêntricos de quartzo, por onde passa um fluxo de argônio. O consumo de gás varia de 5 a 20 L.min⁻¹, dependendo do tipo de tocha. O tubo mais largo geralmente tem diâmetro com cerca de 2,5 cm. Na parte superior do tubo existe uma bobina de indução no entorno do mesmo, a qual é resfriada com água, que é governada por um gerador de radiofrequência, que irradia de 0,5 a 2 kW de energia em 27,12 ou 40,68 MHz. A ionização do argônio inicia-se por uma centelha de uma bobina de Tesla. Os íons resultantes, e seus elétrons associados, interagem com o campo magnético flutuante produzido pela bobina. Esta interação faz com que os íons e os elétrons que estão no interior da

bobina fluam nos caminhos anelares fechados. A resistência dos íons e elétrons a este fluxo de cargas provoca um aquecimento Ôhmico do plasma (Holler *et al.*, 2009).

A temperatura do plasma é suficientemente alta para exigir um isolamento térmico do cilindro de quartzo externo. O isolamento é obtido fluindo argônio pelas paredes do tubo. O fluxo tangencial resfria as paredes internas do tubo central e centraliza o plasma radialmente (Holler *et al.*, 2009).

A maioria dos fabricantes oferecem modelos que permitem que a tocha gire 90°, podendo ser alinhada axialmente com o sistema espectrométrico. A radiação emitida da parte central do plasma é, então, utilizada para análises (Holler *et al.*, 2009).

As amostras são introduzidas no espectrômetro de emissão óptica, com uma vazão de argônio de cerca de 1 L/min, através do tubo de quartzo central. A amostra tanto pode ser um aerossol, um vapor gerado termicamente ou um pó fino. A forma mais comum de introdução da amostra é o nebulizador de vidro concêntrico. A amostra é transportada para a ponta pelo efeito Bernoulli (aspiração). A alta velocidade do gás quebra o líquido em finas gotículas de diversos tamanhos que são, então, transportadas até o plasma (Holler *et al.*, 2009). E então no plasma são produzidas uma população de estado estacionário de moléculas, átomos e íons, como mostrado na Figura 4 (Vanini, 2014).

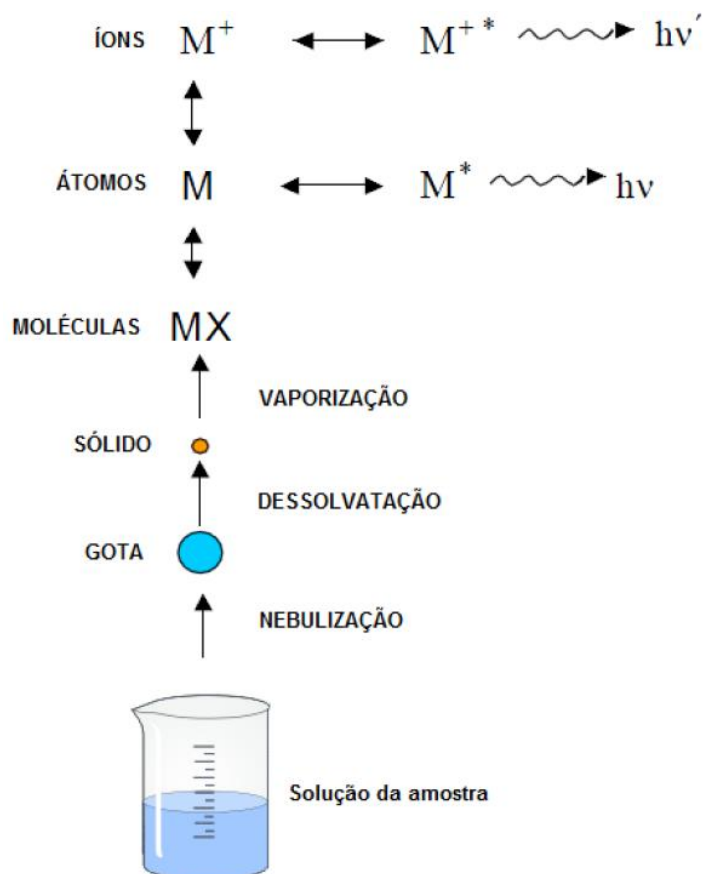


Figura 4 – Processos de geração de átomos, íons e moléculas no plasma.

Fonte: Vanini, 2014.

A Tabela 1 mostra alguns limites de detecção para as técnicas de ICPOES e FAAS. Os números presentes nessa tabela mostra que a técnica se mostra bem sensível para a determinação de elementos traço.

TABELA 1- Limites de detecção dos elementos em solução aquosa, em $\mu\text{g L}^{-1}$, para as técnicas de FAAS e ICPOES

Elemento	FAAS	ICPOES VR	ICPOES USN- VR	ICPOES VA	ICPOES USN- VA
Cd	1	3	0,45	0,4	0,04
Cu	1,8	3	0,45	0,4	0,05
Zn	2000	3	0,45	0,75	-
Pb			1,4		0,22

VR- vista radial

VA- vista axial

USN- nebulizador ultrassônico (em inglês)

Fonte: (Petry, 2005)

5 METODOLOGIA

5.1 LIMPEZA DAS VIDRARIAS

Todas as vidrarias e material de coleta das amostras foram lavados primeiramente com detergente diluído e escova. Foi feito o enxágue e deixados de em um banho de detergente diluído (5%) por um período de 24 horas. Retirado do banho de detergente, foram enxaguados novamente, primeiro com água corrente e depois com água destilada e, finalmente, deixados em banho de HNO₃ (10%) por um período de 24 horas. Foram então exaguados com água ultrapura por 3 vezes e armazenados em sacos plásticos até serem utilizados (Pusch, 2007).

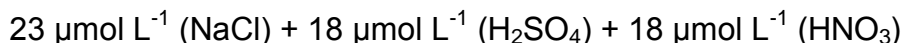
5.2 REAGENTES

A partir de soluções padrão de 1000 mg L⁻¹, foram preparadas as soluções padrão da curva analítica dos metais Cd, Cu, Pb e Zn. Todas preparadas com água ultrapura.

Utilizando os ácidos sulfúrico e nítrico, e cloreto de sódio em devidas proporções, e hidróxido de amônio para ajustar o pH, obteve-se uma solução de chuva simulada.

5.3 SOLUÇÃO SIMULADA DE ÁGUA DE CHUVA

A solução de simulação da água da chuva, denominada chuva sintética, foi sintetizada da maneira descrita por Davis et al. (2001), cujos reagentes utilizados foram H₂SO₄, HNO₃ e NaCl nas seguintes proporções:



O pH desta chuva sintética fica em torno de 4,0. Para ajustar o pH para 5,5 que é o pH aproximado das chuvas da cidade de Curitiba (Pusch, 2007).

Para o ajuste de pH foi utilizado hidróxido de amônio, previamente purificado (Campos *et al.*, 2002).

5.3.1 Purificação do hidróxido de amônio

O processo de purificação é baseado em uma destilação isotérmica, pois como o hidróxido de amônio é volátil isto foi possível. Conforme a Figura 5 ilustra, foi usado um recipiente plástico com tampa, transparente. Neste recipiente foi colocado um béquer pré-lavado com 30 mL da solução concentrada da base e outro frasco de polietileno de alta densidade de boca larga, com capacidade de 60 mL, este contendo 50 mL de água ultra-pura. Então o recipiente é tampado e ensacado, e a solução concentrada foi trocada a cada 2 dias, isso foi repetido por 3 vezes. Após 8 dias o frasco contendo a solução purificada foi então bem fechado retirado do sistema e ensacado duas vezes com sacos plásticos limpos (Campos *et al.*, 2002).

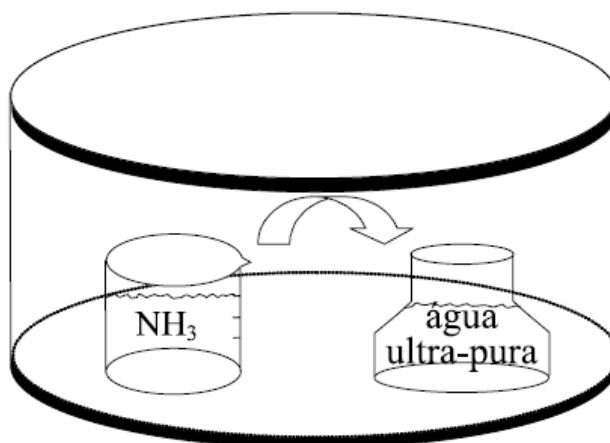


Figura 5 - Esquema da destilação isotérmica.

Fonte: Campos, Bendo e Viel, 2002.

5.4 AMOSTRAGEM

O local da amostragem foi a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Curitiba, sede Ecoville, que se localiza no bairro Campo Comprido, na cidade de Curitiba. As amostras foram obtidas a partir da lavagem das paredes do prédio da universidade. As coletas foram feitas nos blocos A, C e F. Esses blocos apresentam diferentes características externas. O bloco A e C apresentam-se com paredes contendo pastilhas e grafiato, enquanto o bloco F possui suas paredes externas pintada.

Foram realizadas coletas das amostras, nos pontos denominados: A1, A2, C1, C2, F1 e F2 em dois dias, sendo A1 e C2 paredes pastilhadas, C1 e A2 paredes com grafiato e F1 e F2 paredes pintadas de branco, uma no dia 16 de setembro de 2015 e outra no dia 21 de outubro do mesmo ano, ou seja, uma no final do inverno e outra no começo da primavera. A Figura 6 mostra o regime de chuvas nos meses em que foram coletadas as amostras, o primeiro dia de coleta foi em um período onde não houve chuvas por 3 dias seguidos. E a segunda coleta foi realizada também após três dias consecutivos sem chuva e no dia após a coleta choveu poucos milímetros, porém foram meses com muitas chuvas e muitas vezes intensas.

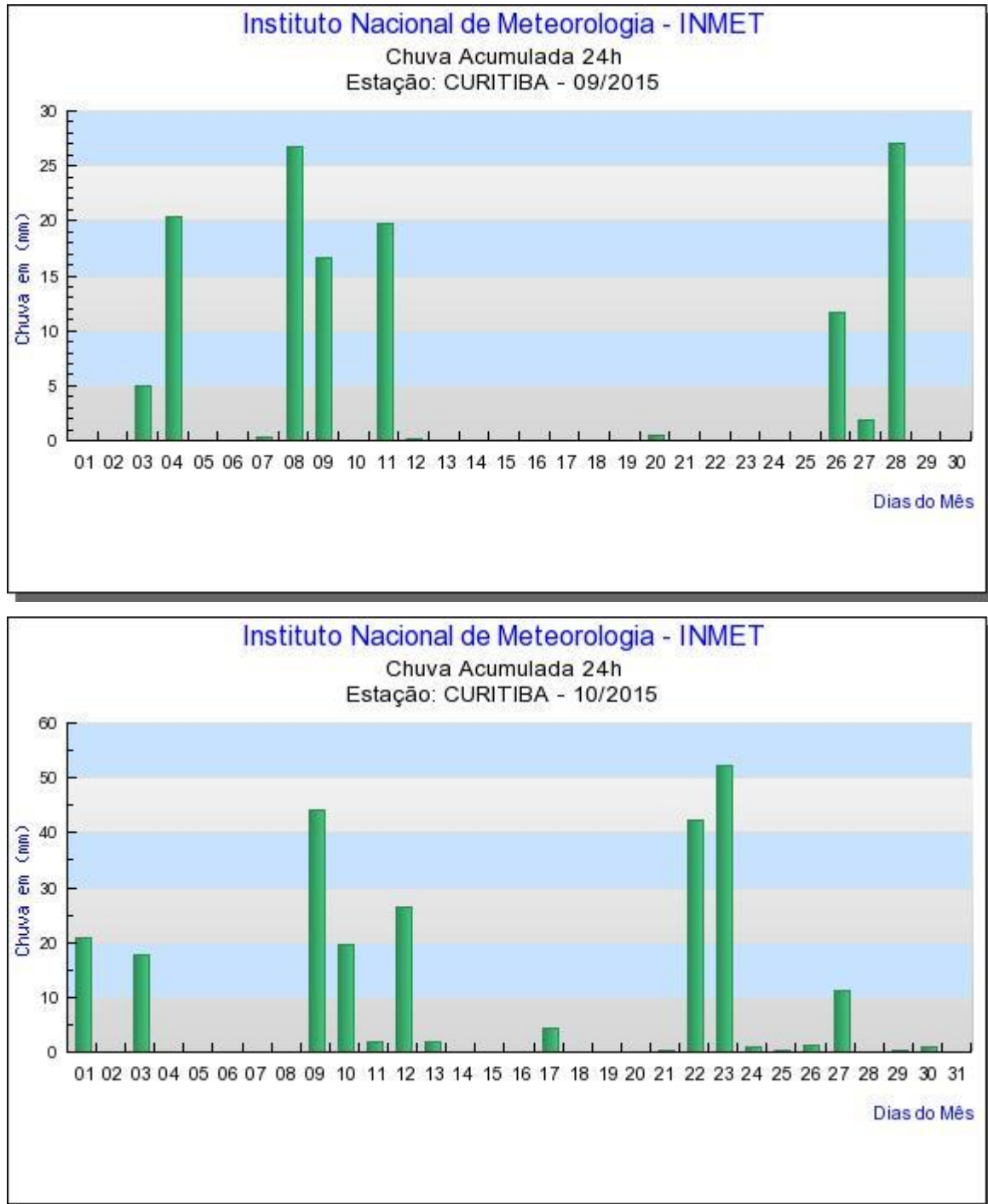


Figura 6: Chuva acumulada 24 h em Curitiba nos meses de setembro e outubro do ano de 2015

Fonte:(Systems Engineers: Victor Leite, 2016)

A Figura 7, traz a disposição dos pontos de amostragem no campus da universidade.

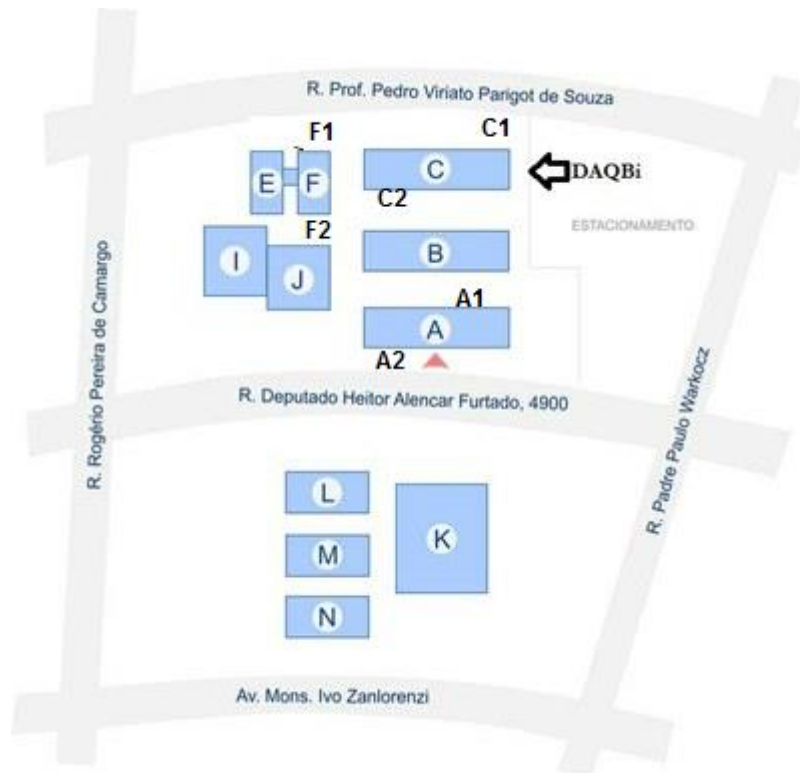


Figura 7: Disposição dos pontos de amostragem na UTFPR sendo os pontons C2 e A1 as paredes pastilhadas; os pontos C1 e A2 paredes com grafiato e os pontos F1 e F2 blocos pintados.

A amostragem foi realizada dentro da UTFPR sede Ecoville nas paredes externas de construções de laboratórios e salas de aula. Com o auxílio de um frasco borrifador, foram utilizados aproximadamente 250 mL de chuva sintética para lavar uma parte da parede, em uma área demarcada de 0,09 m², as amostras foram coletadas em frascos plásticos. No laboratório estas amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm de porosidade para remover o material particulado, e então acidificadas com HNO₃ até pH menor que 2,0. As amostras acidificadas foram armazenadas sob refrigeração a uma temperatura aproximada de 4°C até o momento das determinações dos metais (Pusch, 2007).



Figura 8: Fotos dos pontos de amostragem C1, C2 e F1 na ordem da esquerda para a direita

5.5 INSTRUMENTAÇÃO

Para as determinações das concentrações de espécies metálicas, em amostras de chuva sintética, das espécies cádmio, cobre, chumbo e zinco foi empregada a técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICPOES, *OPTIMA 8300 Perkin Elmer*. As amostras que apresentaram concentrações acima da faixa de linearidade foram diluídas proporcionalmente. As curvas analíticas foram feitas com calibração externa, as soluções padrão foram feitas em triplicata, com leitura na vista radial.

5.6 CURVAS DE CALIBRAÇÃO E LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

A Figura 9 traz as curvas analíticas preparadas para a determinação dos cátions metálicos Cd, Cu, Pb, Zn com concentrações de: 0,010 mg L⁻¹, 0,020 mg L⁻¹, 0,040 mg L⁻¹, 0,060 mg L⁻¹, 0,080 mg L⁻¹, 0,10 mg L⁻¹, 0,30 mg L⁻¹, 0,60 mg L⁻¹ e 0,80 mg L⁻¹ e um branco para a curva de todos os metais.

Os limites de detecção foram calculados utilizando a equação (1) e os limites de quantificação utilizando a equação (2), onde \bar{x}_b é a concentração média de dez brancos e s_b é o desvio padrão dos mesmos (Skoog *et al.*, 2006).

$$(1) LD = \bar{x}_b + 3s_b$$

$$(2) LQ = \bar{x}_b + 10s_b$$

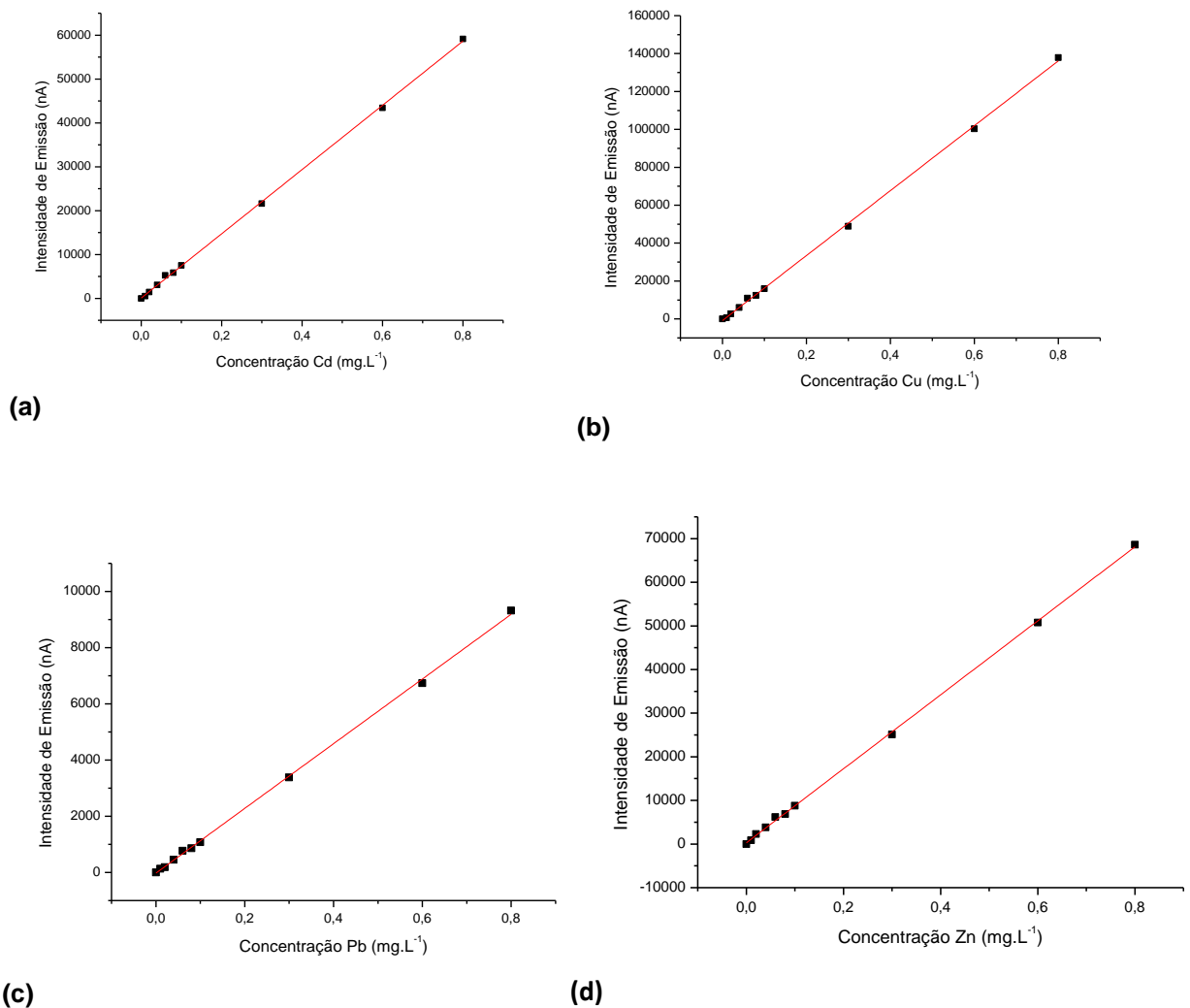


Figura 9: Curvas analíticas preparadas com concentrações de 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,10; 0,30; 0,60 e 0,80 mg L⁻¹ dos metais (a) Cd, (b) Cu, (c) Pb e (d) Zn.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Na Tabela 2 estão apresentadas as equações das curvas analíticas de cada metal e seus respectivos limites de detecção, quantificação e os coeficientes de correlação.

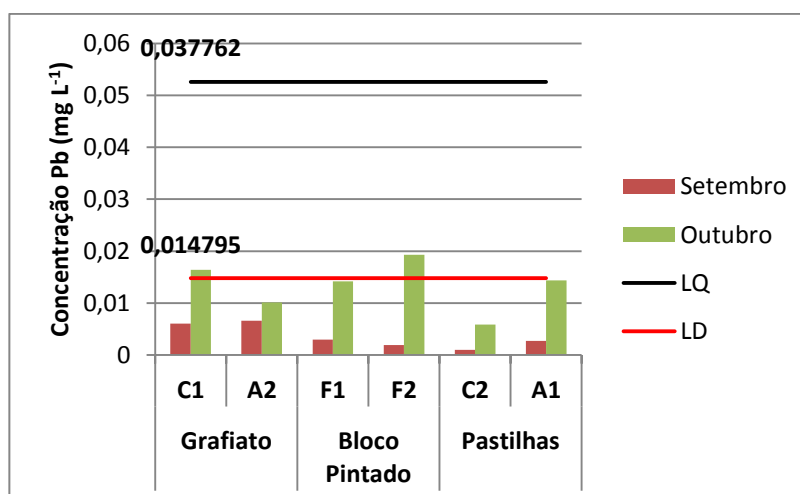
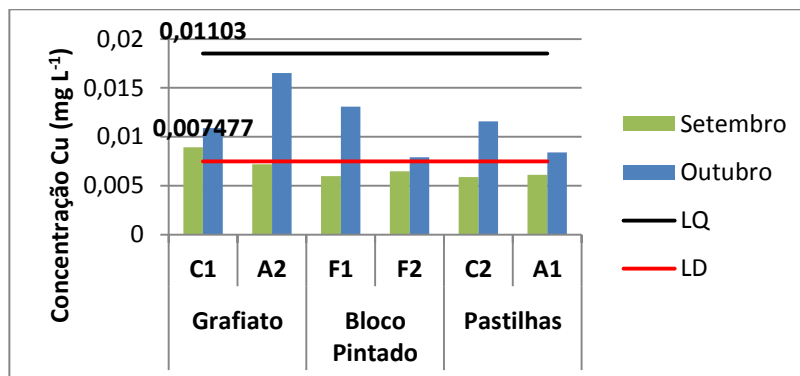
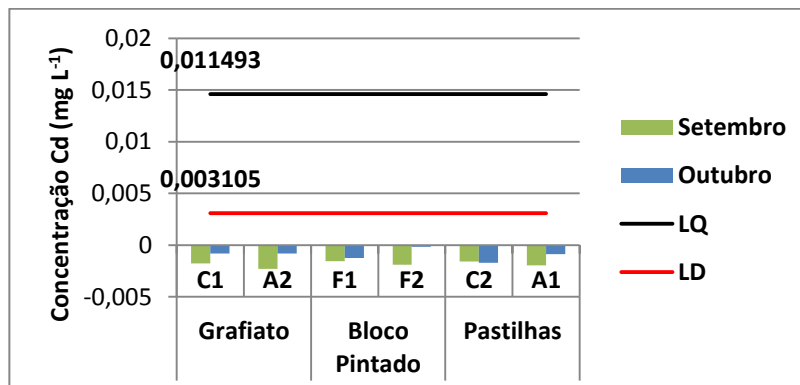
Tabela 2 - Equações de reta das curvas de calibração e seus respectivos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

			($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	METAIS	EQUAÇÃO DA RETA	R^2	LD	LQ
(1)	Cd:	$I = 73209,17454[\text{Cd}] + 66,41592$	0,99957	3,1	11
(2)	Cu:	$I = 171218,5362[\text{Cu}] - 831,65578$	0,99937	7,5	11
(3)	Pb:	$I = 11513,72311[\text{Pb}] - 23,17835$	0,99929	15	38
(4)	Zn:	$I = 84794,32784[\text{Zn}] + 278,5801$	0,99961	5,8	28

Os limites de detecção foram próximos aos colocados na Tabela 1 considerando a vista radial, sendo que para o cádmio foi uma diferença de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$; para o cobre foi 2,5 vezes maior e para o zinco 1,9 vezes maior. Na literatura existem limites bem menores, quando utilizado as melhores condições do equipamento, a literatura traz um limite 44,3 vezes menor para o cádmio, o limite calculado nesse trabalho para o cobre foi 187,5 vezes maior ao encontrado na literatura, o do chumbo foi 15 vezes maior e o zinco foi 58 vezes maior com relação aos limites de detecção mostrados na literatura (Skoog *et al.*, 2006; Holler *et al.*, 2009).

6.2 RESULTADOS PARA AS AMOSTRAS DE MATERIAL CONTRUTIVO

A Figura 10 mostra os gráficos das concentrações em mg L^{-1} , nas amostras de setembro e outubro e os limites de detecção e quantificação dos metais Cd, Cu, Pb e Zn.



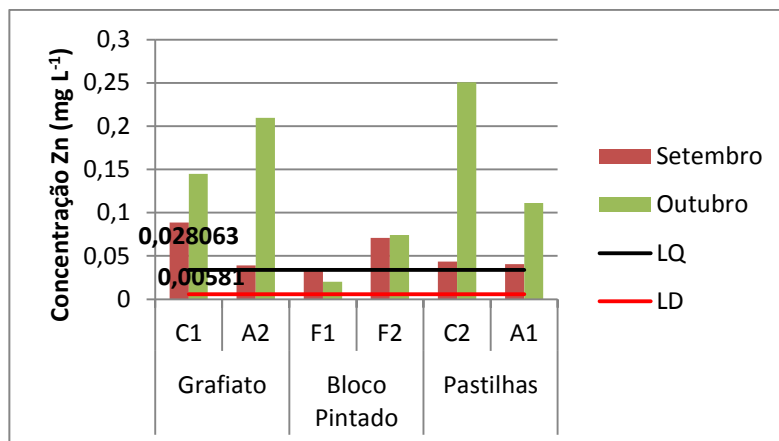


Figura 10: Gráficos das concentrações dos metais Cd, Cu, Pb e Zn em mg L⁻¹, nas amostras de setembro e outubro, e seus respectivos limites de detecção e quantificação

Na Tabela 3 encontram-se as concentrações Cd, Cu, Pb e Zn, expressas em $\mu\text{g m}^{-2}$, nas amostras de setembro, onde para chegar nessa unidade multiplica-se a concentração encontrada com a curva de calibração em mg L⁻¹ pelos 250 mL, que foi o volume de chuva sintética, e divide-se o resultado pela área de 0,09 m². E a Tabela 4 traz as concentrações dos metais nas amostras do mês de outubro do mesmo ano.

Tabela 3 – Concentrações das espécies metálicas em $\mu\text{g m}^{-2}$ das amostras coletadas no mês de setembro de 2015

		Concentrações ($\mu\text{g m}^{-2}$)			
	Ponto	Cd	Cu	Pb	Zn
Pastilhas	C2	< L.D	< L.D	< L.D	121
	A1	< L.D	< L.D	< L.D	112
Grafiato	C1	< L.D	< 31	< L.D	246
	A2	< L.D	< L.D	< L.D	108
Bloco Pintado	F1	< L.D	< L.D	< L.D	95
	F2	< L.D	< L.D	< L.D	196

Tabela 4 – Concentrações das espécies metálicas em $\mu\text{g m}^{-2}$ das amostras coletadas no mês de outubro de 2015

	Ponto	Concentrações ($\mu\text{g m}^{-2}$)			
		Cd	Cu	Pb	Zn
Pastilhas	C2	< L.D	32,1	< L.D	696
	A1	< L.D	< 30,6	< L.D	309
Grafiato	C1	< L.D	< 30,6	< 104,9	402
	A2	< L.D	45,9	< L.D	582
Bloco Pintado	F1	< L.D	36,3	< L.D	557
	F2	< L.D	< 30,6	< 104,9	206

Nas amostras, a principal espécie metálica encontrada foi o zinco estando em concentrações bem maiores que os outros metais, na média de todos os materiais testados nas amostras de setembro teve-se uma concentração de $146 \mu\text{g m}^{-2}$, bem semelhante à concentração média encontrada por (Pusch, 2007) que foi de $199 \mu\text{g m}^{-2}$, para este metal. As amostras de outubro apresentaram as maiores concentrações de lixiviado, em média apresentou $459 \mu\text{g m}^{-2}$, mais que o dobro do encontrado pelo mesmo autor. Considerando uma média dos dois meses chega-se a concentração dessa espécie $302 \mu\text{g m}^{-2}$ em média. Acredita-se que estes resultados são característicos da localização dos blocos, próximos as vias de acesso rodoviárias Prof. Pedro Viriato Parigot de Souza e Deputado Heitor Alencar Furtado podendo receber material particulado proveniente do asfalto. O cádmio não foi detectado, ficando abaixo do limite de detecção de $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Para o chumbo as concentrações encontradas nesse trabalho podem ter sido maiores, pois não foi possível quantificar, pelo menos no mês de outubro, às encontradas no trabalho desenvolvido por Pusch (2007) onde ela encontrou-se concentrações de chumbo entre 5 e $31 \mu\text{g m}^{-2}$. Posteriormente a esse trabalho foi sancionado a (Lei 11762/08 | Lei nº 11.762, de 1º de agosto de 2008, Presidência da Republica, 2016) que fixa um limite máximo para a concentração de chumbo em tintas sendo este limite de 0,06%, em peso, expresso como chumbo metálico, determinado em base seca ou conteúdo total não-volátil.

As paredes revestidas com cerâmica foram aquelas em que apresentaram as menores concentrações de metais na amostra de lixiviação. A cerâmica de coloração azul do ponto C2, apresentou maior concentração de cobre com relação a outra parede com pastilhas.. O Grafiato e a parede pintada foram as coberturas que apresentaram a maior variedade de espécies metálicas lixiviadas.

Das amostras de bloco pintado e grafiato foram detectados as maiores concentrações, mas devido ao limite de quantificação alto, de $11 \mu\text{g L}^{-1}$ para o cobre, $11,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o cádmio, $37,8 \mu\text{g L}^{-1}$ para o chumbo e $28 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Zn não se pôde quantificar muitos deles.

As grandes quantidades de Zn devem-se principalmente à constituição do cimento (Pusch, 2007). O Chumbo foi detectado em duas amostras, as amostras C1 e F2, a presença de chumbo é devido aos pigmentos contidos nas tintas como, por exemplo: o $[\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ podem ainda haver outros pigmentos como PbWO_4 (pigmento amarelo), PbCrO_4 (amarelo cromo) e outros (Pusch, 2007).

7 CONCLUSÃO

Os limites de detecção e quantificação foram altos, pois usou a leitura na vista radial da tocha, então em muitas das amostras não foi possível quantificar os metais, mas mesmo assim os metais foram detectados com exceção do cádmio, pode-se então em um próximo trabalho utilizar melhores condições do equipamento. O material que mais contribuiu com as espécies metálicas foi o grafiato, e o principal metal encontrado foi o Zn. A (Lei 11762/08 | Lei nº 11.762, de 1º de agosto de 2008, Presidência da República, 2008) traz um avanço quanto a estipulação de uma quantidade máxima de chumbo nas tintas, porém não diz respeito aos outros metais. Com isso ainda existe muito o que estudar desse assunto, poluição difusa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIRCH, G. F.; ROCHFORD, L. Stormwater metal loading to a well-mixed/stratified estuary (Sydney Estuary, Australia) and management implications. **Environ. Monit. Assess.**, v. 169, n. 1-4, p. 531-551, 2010. ISSN 0167-6369.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, v. 25, p. 808-813, 2002. ISSN 0100-4042. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000500017&nrm=iso>.

CHOUDRI, B. S.; BAAWAIN, M. Effects of Pollution on Freshwater Organisms. October 2014. Disponível em: <
<http://www.ingentaconnect.com/content/wef/wer/2014/00000086/00000010/art00033?token=0054181804da6d137e41225f4038592c3a67527d3f463e4550576b34272c5f7b3d6d3f4e4b34232cf213>>.

DAVIS, A. P.; SHOKOUHIAN, M.; NI, S. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. **Chemosphere**, v. 44, n. 5, p. 997-1009, 2001. ISSN 0045-6535.

DENG, X. et al. Impacts of Urbanization on River Systems in the Taihu Region, China. **Water**, v. 7, n. 4, p. 1340-1358, 2015.

DU, J. et al. Assessing the effects of urbanization on annual runoff and flood events using an integrated hydrological modeling system for Qinhuai River basin, China. **Journal Of Hydrology**, v. 464, p. 127-139, 2012. ISSN 0022-1694.

FONSECA, E. M. et al. Stormwater impact in Guanabara Bay (Rio de Janeiro): Evidences of seasonal variability in the dynamic of the sediment heavy metals. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 130, p. 161-168, Sep 2013. ISSN 0272-7714. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000324609600017 >.

GOONETILLEKE, A. et al. Understanding the role of land use in urban stormwater quality management. **Journal of Environmental management**, v. 74, n. 1, p. 31-42, 2005. ISSN 0301-4797.

GUNAWARDENA, J. et al. Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater. **Atmospheric Environment**, v. 68, p. 235-242, 2013.

HAN, J.-Y.; BAIK, J.-J.; LEE, H. Urban impacts on precipitation. **Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences**, p. 1-14, 2014. ISSN 19767633.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª Porto Alegre: Bookman, 2009. ISBN 978-85-7780-460-3.

LE PAPE, P.; AYRAULT, S.; QUANTIN, C. Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 472-473, p. 99-110, 2012. ISSN 0022-1694.

Lei 11762/08 | Lei nº 11.762, de 1º de agosto de 2008, Presidência da Republica. 2008. Disponível em: < <http://presrepublica.jusbrasil.com.br/legislacao/93359/lei-11762-08> >.

MCKENZIE, E. R.; YOUNG, T. M. A novel fractionation approach for water constituents - distribution of storm event metals. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 15, n. 5, p. 1006-1016, 2013. ISSN 2050-7887. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C3EM30612G> >.

O'SULLIVAN, A.; WICKE, D.; COCHRANE, T. Heavy metal contamination in an urban stream fed by contaminated air-conditioning and stormwater discharges. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 3, p. 903-911, 2012. ISSN 0944-1344. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-011-0639-5> >.

PETRUCCI, G. et al. Nonpoint source pollution of urban stormwater runoff: a methodology for source analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 17, p. 10225-10242, Sep 2014. ISSN 0944-1344. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000340620400019 >.

PETRY, C. F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. 2005. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

PINHEIRO, M. A. A. et al. Accumulation of six metals in the mangrove crab *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae) and its food source, the red mangrove *Rhizophora mangle* (Angiosperma: Rhizophoraceae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 81, p. 114-121, 2012. ISSN 0147-6513.

PRESTES, E. C. et al. Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 53-60, 2006. ISSN 0103-5053. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532006000100008&nrm=iso >.

PUSCH, P. Inventário de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição. **Campinas (SP): Dissertação de Mestrado–Universidade estadual de Campinas, faculdade de engenharia civil, arquitetura e urbanismo, Departamento de saneamento e ambiente, 2007.**

PUSCH, P. B.; GUIMARÃES, J. R.; GRASSI, M. T. Estimativa de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição urbana. **XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. São Paulo-SP, 2007.**

SILVA, A. et al. SWITCH in Belo Horizonte, Brazil: infiltration and detention systems for more sustainable stormwater control in Belo Horizonte. **Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 9, n. 1, p. 7-13, 2010.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª edição. Thomson, 2006. 0-50.

SYSTEMS ENGINEERS: VICTOR LEITE, L. M., MOISES ALMEIDA. :: INMET - Instituto Nacional de Meteorologia :: 2016. Disponível em: < <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=tempo/graficos> >.

VALTANEN, M.; SILLANPAA, N.; SETALA, H. The Effects of Urbanization on Runoff Pollutant Concentrations, Loadings and Their Seasonal Patterns Under Cold Climate. **Water Air And Soil Pollution**, v. 225, n. 6, 2014. ISSN 0049-6979.

VANINI, G. **Análise de Resíduos de Disparos de Armas de Fogo usando ICP OES: desenvolvimento de uma nova metodologia analítica**. 2014. Dissertação. Universidade Federal do Espírito Sano. 2014. 94p

ZOBRIST, J. et al. Quality of roof runoff for groundwater infiltration. **Water Research**, v. 34, n. 5, p. 1455-1462, 2000. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499002900> >.