



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**JOÃO VICTOR DA SILVA SANTOS**

**ESTUDO DE ESPÉCIES METÁLICAS PRESENTES NO  
MATERIAL PARTICULADO EMITIDO POR MOTOR DE  
COMBUSTÃO OPERANDO COM DIESEL E BIODIESEL E  
NA ATMOSFERA NA ÁREA DA BAÍA DE TODOS OS  
SANTOS**

**SALVADOR  
2012**

**JOÃO VICTOR DA SILVA SANTOS**

**ESTUDO DE ESPÉCIES METÁLICAS PRESENTES NO  
MATERIAL PARTICULADO EMITIDO POR MOTOR DE  
COMBUSTÃO OPERANDO COM DIESEL E BIODIESEL E  
NA ATMOSFERA NA ÁREA DA BAÍA DE TODOS OS  
SANTOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Linha de pesquisa: Química Atmosférica

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade

**SALVADOR  
2012**

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Santos, João Victor da Silva.

Estudo de espécies metálicas presentes no material particulado emitido por motor de combustão operando com diesel e biodiesel e na atmosfera na área da Baía de Todos os Santos / João Victor da Silva Santos. - 2013.

130 f. : il.

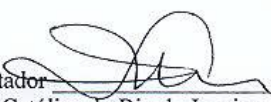
Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade.

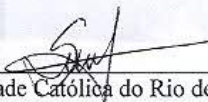
TERMO DE APROVAÇÃO

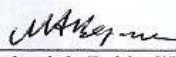
JOÃO VICTOR DA SILVA SANTOS

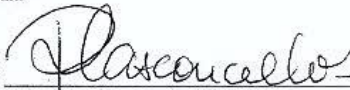
Estudo de espécies metálicas presentes no material particulado emitido por motor de combustão operando com diesel e biodiesel e na atmosfera na área da Baía de Todos os Santos

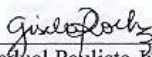
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade – Orientador   
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (PUC-RJ)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira -   
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (PUC-RJ)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Profª. Dra. Perola de Castro Vasconcelos   
Doutorado em Química Analítica, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade de São Paulo

Profª. Dra. Gisele Olimpio da Rocha   
Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, (UNESP)  
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 14 de dezembro de 2012

**Aos meus pais, José Carlos e Maria da Conceição, minha irmã Mel, minha avó Nicinha (em memória), minha namorada Mooana, meu tio João e toda minha família. Além, é claro, de todos os meus amigos, em especial a Neto, Robson, Cris, Marcelo, Ana Carla e Joselito.**

**“Sonho que se sonha só  
É só um sonho que se sonha só  
Mas sonho que se sonha junto é realidade”**

***Raul Seixas***

## **Agradecimentos**

À minha família, por ter apoiado minhas decisões.

Ao meu Orientador Professor Dr. Jailson Bittencourt de Andrade, pela dedicação, amizade e conhecimento, fundamentais na realização deste trabalho.

À professora Dra. Gisele Rocha, pelo conhecimento e amizade, fundamentais para a realização deste trabalho.

A todos os professores e servidores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA, em especial ao professor Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira.

Ao professor Dr. Adilson Curtius (em memória), por ter disponibilizado seu laboratório na UFSC.

A Luciano Tormen, pela amizade e dedicação na realização do trabalho no laboratório da UFSC.

A Tatiane Maranhão, pela amizade e carinho durante a realização do trabalho na UFSC.

Aos amigos do Laboratório 210-IQ-UFBA, pela colaboração, paciência e pelos grandes momentos vividos neste período de estudos, farras, congressos e almoços no 36, Portinha, Tampinha, dentre outros restaurantes de “luxo”.

Aos amigos do IF Baiano, pelo apoio e compreensão durante a realização deste trabalho.

Às minhas alunas de iniciação científica Malu, Juliana, Jaqueline e Marina.

Aos amigos da república, Macieira (Rafael), Daniel, Bernardinho (Robson), Luciano, Raimundo, Geovane, Neto, Saulo e Rauldenes.

Aos servidores do Instituto de Química da UFBA.

Aos meus amigos e professores da UESC, em especial a Raildo, Rosenira, Sirlene, Mikeias, Luciano, Fábio Alan, Érik, Geórgia e Tiago.

À CAPES, pelo auxílio financeiro essencial na realização deste trabalho.

A todas as pessoas que torceram pelo meu sucesso.

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Processos de formação, composição, solubilidade, fontes, tempo de vida e alcance das partículas.....	24
Tabela 2 - Fontes dominantes e compostos presentes nas partículas da moda de nucleação, acumulação e grossa [30].....	27
Tabela 3 - Recuperação das espécies metálicas presentes em material de referência certificado, utilizando o método proposto .....	43
Tabela 4 - Resultado das recuperações das espécies metálicas obtidas a partir de um material de referência certificado, utilizando o método proposto.....	44
Tabela 5 - Parâmetros instrumentais do ICP-MS .....	45
Tabela 6 - Programa de aquecimento do forno .....	47
Tabela 7 - Valores certificados, valores encontrados e recuperações .....	47
Tabela 8 - Limites de detecção e quantificação .....	48
Tabela 9 - Principais características do motor diesel .....	53
Tabela 10 - Algumas especificações dos combustíveis (B4 e B100). .....	55
Tabela 11 - Limites de detecção e quantificação em $\text{ng m}^{-3}$ .....	75
Tabela 12 - Concentrações das espécies metálicas, concentração gravimétrica e relação MP 2,5/MP 10 .....	76
Tabela 13 - Comparativo dos sítios estudados com dados da literatura .....	85
Tabela 14 - Fator de enriquecimento dos elementos .....	92
Tabela 15 - Fluxo de deposição seca para as amostras de MP 10.....	95
Tabela 16 - Fluxo de deposição para as amostras de MP 2,5 .....	96
Tabela 17 - Correlação de Pearson .....	99
Tabela 18 - Análises de componentes principais (PCA), dos dados de Base Naval (BN), Botelho (BOT) e Itaparica (ITA) .....	106



## Lista de Figuras

Figura 1 - Distribuição de tamanho de partículas na atmosfera .....	22
Figura 2 - Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório .....	25
Figura 3 - Constituintes químicos de uma partícula .....	28
Figura 4 - Componentes de um amostrador de grande volume .....	31
Figura 5 - Desenho esquemático de um forno microondas .....	42
Figura 6 - Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado. ....	45
Figura 7 - Forno de microondas ETHOS PLUS.....	46
Figura 8 - Resumo do procedimento analítico.....	49
Figura 9 - Composição típica da partícula de um motor diesel avaliado em um ciclo transiente de veículos pesados.....	51
Figura 10 - Sistema dinamométrico utilizado.....	53
Figura 11 - Amostrador utilizado. ....	54
Figura 12 - Consumo dos combustíveis.....	56
Figura 13 - Fator de emissão da massa de particulado emitido.....	57
Figura 14 - Fator de emissão para o manganês.....	58
Figura 15 - Fator de emissão para o ferro.....	58
Figura 16 - Fator de emissão para o Cobre.....	59
Figura 17 - Fator de emissão para o Zinco.....	59
Figura 18 - Fator de emissão para o chumbo.....	59
Figura 19 - Fator de emissão para o bário. ....	60
Figura 20.- Fator de emissão para o cromo. ....	60
Figura 21 - Percentual de variação do B50 e do B100 em relação ao B4.....	61
Figura 22 - Concentração total das espécies metálicas estudadas.....	62
Figura 23 - Percentual das espécies estudadas na composição do particulado emitido; onde A: B4; B: B50 e C: B100. ....	63
Figura 24 - Mapa da região Metropolitana de Salvador, bem como da BTS, onde estão distribuídos os três sítios de amostragem no entorno da BTS. 1 - Botelho, Ilha de Maré (12°47'07,8" S e 38°30'59,3" W); 2 - Base naval de Aratu (12°48'19,0"S e 38°29'53,8"W); 3 - Itaparica (12°52'45,9"S e 38°41'7,1"W).....	66
Figura 25 - Amostrador do tipo <i>Hi Vol</i> utilizado na amostragem. ....	67
Figura 26 - Variação dos índices pluviométricos; onde A: Base Naval; B: Botelho; C: Itaparica.....	70
Figura 27 - Variação da intensidade solar; onde A: Base Naval; B: Botelho; C: Itaparica.....	71
Figura 28 - Variação da temperatura; onde: A: Base Naval; B: Botelho; C: Itaparica. ....	72
Figura 29 - Variação da Umidade; onde A: Base Naval; B: Botelho; C: Itaparica. ....	73
Figura 30 -Variação da velocidade dos ventos, onde A: Base Naval; B: Botelho e C: Itaparica.....	74

Figura 31 - Concentração das espécies metálicas; onde A: Fração MP 10 e B: Fração MP 2,5. Observação: As concentrações de Fe, Cu, Mn e Zn estão representadas nestes gráficos divididas por 10. ....	78
Figura 32 - Média das concentrações gravimétricas para a fração MP 10 (A) e MP 2,5 (B). ....	80
Figura 33 - Percentual de cada espécie metálica no MP 10 nos sítios de Base Naval, Botelho e Itaparica. ....	82
Figura 34 - Percentual de cada espécie metálica no MP 2,5 nos sítios de Base Naval, Botelho e Itaparica. ....	83
Figura 35 - Trajetórias de massas de ar para 96 h antes do início da coleta de cada amostra, a uma altitude de 500 m do nível do mar, obtidas com o HYSPLIT. ....	88
Figura 36 - Comparação dos níveis das espécies metálicas em relação às trajetórias de massa de ar apresentadas nos sítios; onde A: Botelho na fração 10; e B: Botelho na fração 2,5. Observação: as concentrações de Mn, Fe, Cu e Zn estão divididas por 10. ....	89
Figura 37 - Comparação dos níveis das espécies metálicas em relação às trajetórias de massa de ar apresentadas nos sítios, onde A: Itaparica na fração 10; e B: Itaparica na fração 2,5. Observação: as concentrações de Mn, Fe, Cu e Zn estão divididas por 10. ....	90
Figura 38 - Gráficos PC1XPC2 para as amostras de MP 10, onde A: Gráfico das amostras. B: Gráfico de pesos das variáveis. ....	109
Figura 39 - Gráficos PC3XPC4 para as amostras de MP 10, onde A: Gráfico das amostras. B: Gráfico de pesos das variáveis. ....	110
Figura 40 - Gráficos PC1XPC2 para as amostras de MP 2,5, onde A: Gráfico das amostras. B: Gráfico de pesos das variáveis. ....	111
Figura 41 - Gráficos PC3XPC4 para as amostras de MP 2,5. Onde A: Gráfico das amostras. B: Gráfico de pesos das variáveis. ....	112
Figura 42 - Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), utilizando método de Ward e distância Euclidiana, onde A: 39 amostras e 19 variáveis, amostras de MP 10. B: 40 amostras e 19 variáveis, amostras de MP 2,5.....	114
Figura 43 - PC 1X PC2 para o comparativo das amostras de MP 10, onde A: Gráfico das amostras e B: Gráfico de pesos das variáveis.....	117
Figura 44 - PC 1X PC2 para o comparativo das amostras de MP 2,5, onde A: Gráfico das amostras e B: Gráfico de pesos das variáveis.....	118
Figura 45 - Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), utilizando método de Ward e distância Euclidiana, onde A: Amostras de MP 10 B: Amostras de MP 2,5. ....	119

## Lista de Siglas e Abreviaturas

AGV - Amostradores de Grande Volume

BTS - Baía de Todos os Santos

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

COV - Compostos Orgânicos Voláteis

CVS - *Constant Volume Samplig* (Diluição a Volume Constante)

HCA - *Hierarchical Cluster Analysis* (Análise de Agrupamento Hierárquico)

HPA - Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares

IARC - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

ICP-MS - Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia

MO - Material Orgânico

MPA - Material Particulado Atmosférico

MP - Material Particulado

OMS - Organização Mundial de Saúde

PCA - *Principal Component Analysis* (Análise de Componentes Principais)

PCI - Produto de Combustão Incompleta

PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

PTS - Partículas Totais em Suspensão

## Resumo

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente, com financiamento do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico); e do projeto intitulado: “Estudo Multidisciplinar da Baía de Todos os Santos”, com financiamento da FAPESB (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia). O objetivo foi determinar espécies metálicas presentes em MP emitido por motor estacionário do ciclo diesel acoplado a um sistema de dinamômetro, utilizando misturas de diesel/biodiesel, e também, em amostras ambientais coletadas em três localidades da Baía de Todos os Santos (BTS): Base Naval, Botelho e Itaparica. A quantificação das espécies metálicas foi realizada através de um Espectrômetro de massas com fonte de plasma (ICP-MS), em duas etapas: a extração assistida por microondas e a análise do extrato. Os parâmetros analíticos, como o limite de detecção, quantificação e precisão, se mostraram adequados para o propósito. A exatidão do método foi avaliada utilizando material de referência certificado *NIST 1649<sup>a</sup>* (poeira urbana). As recuperações obtidas alcançaram valores entre 74 a 104%. Para a coleta do MP<sub>2,5</sub> oriundo do motor diesel, foram utilizados os seguintes combustíveis: B4, B50 e B100. As amostras foram coletadas em triplicata para cada combustível e as espécies Mn, Fe, Cu, Zn, Ba, Pb e Cr analisadas. Os resultados podem ser divididos em dois grupos. Um formado pelos elementos que reduziram suas concentrações com a adição do biodiesel (Mn, Fe, Cu, Zn e Pb) e outro formado pelos elementos que aumentaram sua concentração com a adição de biodiesel (Cr e Ba). Considerando o somatório das concentrações de todas as espécies estudadas, observa-se uma redução, à medida que mais biodiesel é adicionado à mistura. A redução foi de 26% quando comparado B50 com B4 e de 36 %, quando comparados B100 e B4. Nos sítios da BTS as amostras foram coletadas utilizando dois Hi-Vol (MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>) e V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, Ba, Cr e Pb foram quantificados. As concentrações das espécies metálicas analisadas nos sítios da BTS apresentaram valores inferiores ao máximo permitido para as espécies que possuem regulamentação na fração MP<sub>10</sub> (Cd, Co, Cr, Mn, Ni e Pb). Sendo assim, as mesmas não representam risco iminente para a saúde humana. A comparação dos resultados obtidos para os sítios da BTS com outras localidades demonstram que os níveis tanto para a concentração das espécies metálicas, quanto para a massa de MP estão entre os menores encontrados na literatura. No entanto, as análises estatísticas (PCA e HCA) e de parâmetros como o fator de enriquecimento demonstraram que boa parte das concentrações dessas espécies está relacionada a fontes antrópicas, podendo representar riscos futuros, à medida que a intensidade das emissões aumente.

**Palavras Chaves:** Material Particulado, Espécies Metálicas, Biodiesel e Baía de Todos os Santos.

## Abstract

This work was developed under the National Institute of Energy and Environment, with funding from CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) and the project entitled "Multidisciplinary Study of the Todos os Santos Bay", with resources FAPESB (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia). The aim was to determine the metal species present in the PM emitted from a stationary Diesel cycle engine coupled in a dynamometer system using diesel/biodiesel blends, as well as environment samples collected in three different sites in the Todos os Santos Bay (BTS) – Base Naval, Botelho and Itaparica. Metals quantification species were performed in a Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), in two steps: a microwave assisted extraction and extract analysis. The analytical parameters as detection, quantification and precision limit were appropriate for the proposal. The extraction accuracies was done using a NIST 1649a certified reference material (urban dust). The recoveries obtained values reached between 74 and 104%. PM<sub>2.5</sub> samples from diesel engine were collect using the follow blends: B4, B50 and B100. Samples were collected in triplicate for each fuel and metals species Mn, Fe, Cu, Zn, Ba, Pb and Cr analysed. The results showed two groups, a reduction of elements concentration with biodiesel addiction (Mn, Fe, Cu, Zn, and Pb) and another with an increase of elementals concentration with biodiesel addiction (Cr and Ba). Considering the sum of species concentrations studied we find a reduction with biodiesel addiction to the blends. The percentage reduction were 26% when B50 and B4 were compared, and 36% when B100 and B4 were compared as well. In the BTS sites samples were collected using Hi-vol (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) and V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, Ba, Cr and Pb were quantified. Metal species concentrations analysed in the BTS site presented smaller values to the maximum extent permitted by PM<sub>10</sub> regulation (Cd, Co, Cr, Mn, Ni and Pb). Thus, these samples do not represents hazards to the human health. Results comparison to BTS site to others locations show that the metals species concentration and the PM mass are among the lowest found in the literature. However, statistical analysis (PCA and HCA) and enrichment parameters factor showed that much of the concentrations are related to anthropogenic sources, it can represents future hazards as emission increases.

**Keywords:** Particulate Matter, Metals Species, Biodiesel and Todos os Santos Bay



## Sumário

1 Introdução.....	16
1.1 Objetivo .....	18
1.1.1 Objetivo Geral .....	18
1.1.2 Objetivos específicos .....	18
2 Revisão de Literatura .....	19
2.1 Atmosfera.....	19
2.2 Poluente atmosférico.....	19
2.3 Material particulado .....	20
2.3.1 Classificação por tamanho.....	21
2.3.2 Formação.....	21
2.3.3 Efeitos à saúde .....	24
2.3.4 Composição química .....	26
2.4 Legislação .....	28
2.5 Amostragem do material particulado .....	29
2.6 Fontes e características das espécies metálicas estudadas .....	31
2.6.1 Bário .....	31
2.6.2 Cádmio .....	32
2.6.3 Chumbo.....	33
2.6.4 Cobalto .....	33
2.6.5 Cobre.....	34
2.6.6 Cromo.....	34
2.6.7 Ferro .....	35
2.6.8 Manganês .....	36
2.6.9 Molibdênio .....	36
2.6.10 Níquel .....	37
2.6.11 Selênio .....	37
2.6.12 Vanádio.....	38
2.6.13 Zinco.....	38
3 Método de determinação de espécies metálicas presentes em MP .....	40
3.1 As Técnicas utilizadas para quantificação .....	40
3.1.1 ICP-MS.....	40





3.2 Extração dos metais do MP .....	41
3.2.1 Microondas .....	41
3.3 Trabalhos na literatura .....	42
3.4 O Método desenvolvido .....	44
3.4.1 Instrumentação .....	45
3.4.2 Reagentes .....	46
3.4.3 Otimização da extração.....	46
3.4.4 Os Limites de detecção, quantificação e precisão .....	47
3.5 Procedimento .....	48
4 Determinação de espécies metálicas em amostras de MP gerado pela combustão de misturas de diesel/biodiesel.....	50
4.1 A Composição das emissões diesel .....	50
4.2 Biodiesel.....	51
4.3 Coleta das amostras .....	52
4.3.1 Combustíveis utilizados.....	54
4.4 Resultados .....	55
4.4.1 Consumo dos combustíveis.....	55
3.4.2 Fator de emissão (FE) .....	56
4.4.2.1 Fator de emissão para massa de MP 2,5 .....	57
4.4.2.3 Fator de emissão para as espécies metálicas .....	57
4.4.4 Concentração total das espécies metálicas .....	61
4.4.4.1 Percentual das espécies metálicas na massa de particulado .....	62
5 Determinação de espécies metálicas em amostras coletadas em sítios localizados na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.....	65
5.1 Baía de Todos os Santos .....	65
5.1.2 Sítios de amostragem.....	65
5.2 Amostragem .....	67
5.3 Dados meteorológicos .....	68
5.4 Análises do material particulado coletado .....	75
5.4.1 Percentual das espécies metálicas na massa do MP .....	81
5.4.2 Comparativo dos resultados obtidos com os dados da literatura .....	84
5.4.3 Caracterizações das trajetórias de massas de ar associadas às concentrações das espécies .....	87
5.4.3 Fator de enriquecimento.....	91



5.4.5 Processos de remoção.....	93
5.5 Correlação de Pearson.....	97
5.6 Análise exploratória multivariada .....	102
5.6.1 Análise de componentes principais ( <i>Principal Components Analysis-PCA</i> ).....	102
5.6.2 Análise de agrupamentos hierárquicos ( <i>Hierarchical Clusters Analysis-HCA</i> ) .....	102
5.6.3 Aplicação do PCA e HCA.....	103
5.6.3.1 PCA - Base Naval .....	103
5.6.3.2 PCA - Botelho .....	104
5.6.3.3 PCA - Itaparica .....	104
5.6.3.4 PCA - Todos os sítios.....	107
5.6.4 Análise de grupamentos hierárquicos.....	113
5.6.5 PCA e HCA com dados da literatura.....	115
Considerações Finais .....	120
Referências .....	122

## 1 Introdução

A poluição ambiental tem recebido cada vez mais destaque e despertado a preocupação da sociedade como todo, que exige mais políticas públicas para mitigar seus efeitos e reduzir suas causas. Ela 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 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 [1]. A atmosfera também vem sendo constantemente afetada por este tipo de poluição, devido principalmente ao aumento desordenado das emissões veiculares e industriais.

São vários os poluentes presentes na atmosfera que podem afetar o equilíbrio e causar danos à saúde. Dentre eles, destaca-se o material particulado (MP). A exposição dos seres humanos ao mesmo causa sérias consequências ao sistema respiratório, que são agravadas, à depender da sua composição química e do tempo de exposição dos indivíduos [2]. O MP compõe-se de partículas de materiais sólidos ou líquidos que ficam suspensas no ar nas formas de fumaça, poeira, neblina, dentre outras, cujo diâmetro aerodinâmico pode ser de até 100 micrometros ( $\mu\text{m}$ ). As partículas inaláveis (MP 10) possuem diâmetro aerodinâmico inferior a 10  $\mu\text{m}$ , enquanto as poeiras respiratórias (MP 2,5) são partículas com diâmetros aerodinâmico menores que 2,5  $\mu\text{m}$ . Quanto menor o tamanho da partícula maior será o seu efeito à saúde, pois os alvéolos pulmonares podem ser alcançados e as mesmas depositadas no aparelho respiratório [3].

A composição química do MP varia de acordo às fontes emissoras e ao tamanho. 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 [4]. A distribuição, concentração e composição são importantes para avaliar seu comportamento toxicológico. Muitos dos efeitos à saúde humana, como inflamações celulares, redução da função pulmonar, redução de peso ao nascer, formação de radicais livres em fluídos

pulmonares, são decorrentes da inalação de MP de diferentes tamanhos contendo metais em sua composição [5,6].

As fontes de metais no ambiente estão relacionadas a processos naturais (ressuspensão do solo, vulcanismo, *spray* marinho) e processos antrópicos (emissões industriais, tráfego de veículos, mineração) [7]. Por exemplo, As, Ni, Cd e Cu estão relacionados com fontes de emissões de indústrias metalúrgicas [8]. O Ni e Zn, estão relacionados com a exaustão de veículos diesel [4], enquanto Fe e Mn, estão relacionados com processos industriais ou ressuspensão do solo [8].

As espécies metálicas estão presentes em concentrações muito baixas no material particulado, em alguns casos representam menos de 1% da massa total. Neste sentido, os métodos de extração e quantificação destes metais devem ser bastante sensíveis, e são constantemente objeto de estudo da química analítica. A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), associada à extração utilizando uma mistura de ácido nítrico, clorídrico e fluorídrico, assistido por microondas ou ultrassom, têm sido a base das estratégias mais utilizadas nos últimos anos [9].

Diante dos riscos que as espécies metálicas presentes no MP representam para a saúde, dos poucos trabalhos encontrados na literatura e de mudanças na matriz energética Brasileira e mundial, como a introdução do biodiesel, é necessária a realização de estudos que contribuam para a elucidação da composição química do MP. Tais estudos devem avaliar tanto o MP já presente na atmosfera, quanto os que serão emitidos, através de fontes pontuais, tais como a queima de combustíveis fósseis e de biomassa.

## **1.1 Objetivo**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho teve como objetivo a determinação de espécies metálicas presentes no material particulado gerado pela combustão de misturas de diesel/biodiesel em um motor do ciclo diesel, acoplado a um sistema de diluição a volume constante (CVS) e em amostras coletadas em três importantes localidades da Baía de Todos os Santos, Salvador, Bahia.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- ❖ Desenvolver um método utilizando a extração assistida por microondas e ICP - MS para quantificação das espécies metálicas no MP.
- ❖ Caracterizar os efeitos do aumento da proporção de biodiesel na mistura diesel/biodiesel, na emissão de espécies metálica, no consumo e na massa de MP emitida.
- ❖ Comparar as concentrações das espécies metálicas e a massa de MP emitida nas três localidades da Baía de Todos os Santos (BTS), com os padrões estabelecidos em regulamentações nacionais e internacionais.
- ❖ Comparar as concentrações das espécies metálicas e a massa de MP emitida nas três localidades da BTS, com os valores encontrados em trabalhos da literatura.
- ❖ Identificar fontes de emissão de espécies metálicas, nos sítios localizados na BTS.

## **2 Revisão de Literatura**

### **2.1 Atmosfera**

A atmosfera 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 e, ou antrópicas [10, 11].

Esta pode ser considerada um grande reator, que contém diversos compostos orgânicos e inorgânicos, os quais podem atuar como reagentes ou catalisadores, tendo a radiação solar como fonte de energia. Entre essas substâncias, destaca-se o oxigênio, devido a sua alta reatividade [12].

A mesma vem sofrendo com a poluição gerada principalmente nas grandes cidades e locais de alta industrialização. A poluição gerada nas cidades é resultado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, como, por exemplo, carvão mineral e os derivados de petróleo (gasolina e diesel). A queima destes produtos tem lançado grandes quantidades de monóxido e dióxido de carbono na atmosfera, além de outros tipos de poluentes [12].

Diante disto, existe uma necessidade cada vez maior de caracterização e de entendimento do comportamento dos compostos presentes na atmosfera. A origem, a classificação, os efeitos sobre a saúde humana e ao meio ambiente e a composição química são as principais questões a serem estudadas.

### **2.2 Poluente atmosférico**

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade ou em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os padrões estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à

fauna e flora, prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade [13].

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como primários ou secundários. Os primários são aqueles emitidos diretamente à atmosfera, como é o caso do ácido sulfúrico, carbono orgânico e carbono inorgânico, e são, na sua maioria, aglomerados submicrométricos, da fase sólida e materiais carbonáceos. Esses aglomerados podem conter cinza metálica, hidrocarbonetos e compostos de enxofre, adsorvidos ou condensados [14].

A formação das partículas secundárias em várias faixas de tamanho através de reações químicas na atmosfera pode ocorrer através de numerosos mecanismos. Estes incluem três tipos principais de processos físicos e, ou químicos: (1) reações em fase gasosa para formar produtos de baixa pressão de vapor, (2) reações de condensação de gases sobre superfícies de partículas preexistentes, (3) reações químicas dentro da fase aquosa, em neblinas, nuvens ou aerossóis, (4) nucleação, (5) coagulação, (6) conversão gás-partícula e (7) reações fotoquímicas nas superfícies de partículas [14].

### **2.3 Material particulado**

Material Particulado (MP), ou do inglês *Particulate Matter* (PM), é o nome dado para o que se caracteriza como uma mistura de partículas sólidas e gotas de líquidos encontrados na atmosfera e de gases dissolvidos nesse filme líquido. Algumas são grandes, escuras e, portanto, visíveis, tais como a fumaça ou a fuligem. Outras são tão pequenas que somente podem ser vistas através de um microscópio. O MP é produzido por diversas fontes de emissão, possuem tamanhos variados, propriedades físico-químicas diferenciadas, diferentes graus de toxicidade, classificados como primários. No entanto, o mesmo pode conter espécies químicas que produzem poluentes secundários [15].

As fontes de emissão são classificadas de acordo com a origem em: antrópicas ou naturais. As antrópicas são oriundas de processos realizados pelo homem, como queima de combustíveis, exaustão de processos industriais, fumaça de cigarros, queima de biomassa, agricultura, queimadas, entre outros. Entretanto as naturais são provenientes de processos provocados pela natureza, como



emissões marinhas, erupções vulcânicas, destroços botânicos, processos minerais, entre outros [16, 17].

### **2.3.1 Classificação por tamanho**

Para o entendimento da divisão das partículas por tamanho, é fundamental que se defina o Diâmetro aerodinâmico ( $D_a$ ) como sendo o diâmetro de uma esfera com unidade de densidade igual a  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ , de modo que tenha a velocidade de deposição final considerada. Este diâmetro efetivo é particularmente importante, pois ele determina o tempo de residência no ar e também reflete a variação setorial do sistema respiratório no qual a partícula de diferente diâmetro será depositada [18].

O material particulado pode ser dividido em grosso, fino e ultrafino ou nanométrico. Partículas com  $D_a$  maior que  $2,5 \mu\text{m}$  são denominadas partículas grossas; aquelas com o  $D_a$  menor que  $2,5 \mu\text{m}$  são denominadas de partículas finas; e partículas com o  $D_a$  menores que  $100 \text{ nm}$ , são denominadas de nanopartículas [18]. Essa classificação é fundamental para se entender a dinâmica das partículas na atmosfera, tendo em vista que as frações de diâmetros aerodinâmicos diferentes possuem propriedades físicas e químicas distintas [18].

### **2.3.2 Formação**

As partículas grossas, finas e principalmente as ultrafinas, uma vez liberadas na atmosfera, sofrem processos físicos e químicos, mudando continuamente a distribuição de tamanho. Dessa forma, conjuntos de partículas de diferentes fontes misturam-se em pequenas escalas, por difusão e coagulação, e em grandes escalas por processos de mistura atmosférica. A distribuição de tamanho das partículas é geralmente dividida em quatro modas: de nucleação, de Aitken, de acumulação e grossa (Figura 1).

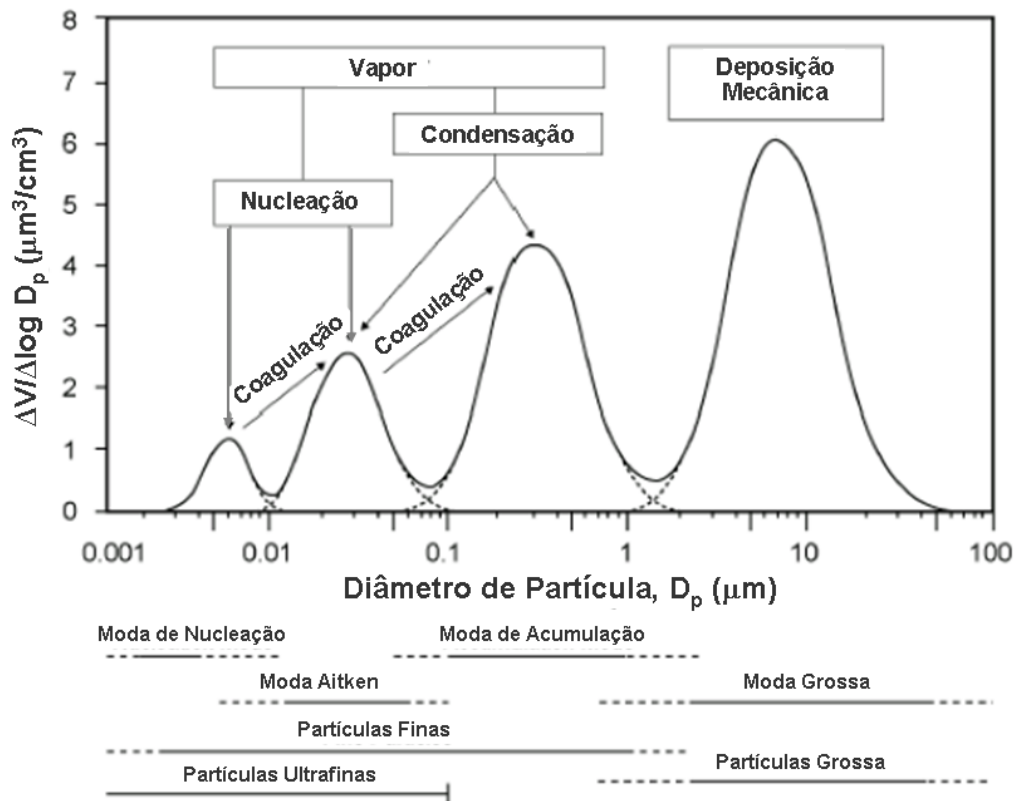


Figura 1 - Distribuição de tamanho de partículas na atmosfera [19].

As partículas grossas são, em geral, aerossóis gerados mecanicamente, que envolvem ventos com poeira, aerossóis marinhos, vulcões e poluição industrial, dando origem a partículas nesta faixa de tamanho. Estas partículas possuem baixas concentrações e tamanhos maiores. Nessas condições, normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies podem misturar-se a elas por meio de troca de massa com a fase gasosa [20]. Em função de seu tamanho, estas partículas grossas são rapidamente retiradas da atmosfera, por processos de remoção, tais como deposição seca e úmida. Sua composição química reflete a sua origem, predominando os compostos inorgânicos, como os sais marinhos [20].

Por outro lado, as nanopartículas se encontram na faixa de partículas ultrafinas, onde estão envolvidos diversos processos de formação e crescimento destas, como formação de partículas primárias, através da condensação de vapores pouco voláteis, formação de agregados de partículas secundárias, através de coagulação e formação de núcleos de condensação e gotículas, através de nucleação homogênea e conversão química de vapores voláteis. As partículas pertencentes à moda dos núcleos de Aitken têm curto tempo de vida no ambiente

devido à sua alta reatividade. Os componentes desta moda são incorporados em partículas da moda de acumulação, sendo os processos de combustão as principais fontes dos núcleos de Aitken [21].

As modas de nucleação e acumulação apresentam partículas de diâmetro inferior a 2,5  $\mu\text{m}$  e estão associadas aos mecanismos de formação de partículas a partir de componentes gasosos (conversão do gás em partícula). Os mecanismos de formação são: condensação, nucleação e coagulação [18].

A condensação ocorre pós-processo de combustão. Ao serem liberadas, as emissões sofrem uma variação brusca de temperatura, e, ao entrar em contato com a atmosfera, dão origem a partículas primárias. Fatores como temperatura ambiente, umidade relativa e, principalmente, pressão de vapor, área superficial e os constituintes dos gases influenciam neste processo [21].

Na nucleação, os núcleos ou átomos de partículas primárias, reagem formando novas partículas, ou partículas secundárias. Os gases interagem para formar aerossóis maiores e, uma vez formados, os aerossóis podem crescer ainda mais pelo processo de coagulação, no qual as partículas são bombardeadas umas às outras (movimento browniano) e passam a crescer juntas. Uma consequência deste processo é o aumento de tamanho ou crescimento das partículas e a diminuição da área superficial [22].

Já no processo de acumulação, as partículas se acumulam, não obrigatoriamente formando novas partículas. Esse processo é característico das partículas primárias e está associado à condensação. Uma consequência importante desse acúmulo é o aumento da área superficial, que é preocupante quando se trata de interação destas partículas com o organismo humano [14].

A Tabela 1 resume os processos de distribuição e formação das partículas na atmosfera, abordando aspectos da composição, solubilidade em água, fontes, tempo de vida e alcance.

Tabela 1 - Processos de formação, composição, solubilidade, fontes, tempo de vida e alcance das partículas

	Partículas Finas	Partículas Grossas
Formação	Reações químicas Nucleação Condensação Coagulação Processo nuvens/fog	Quebra mecânica Suspensão de poeiras
Composição	Sulfato Nitrato Amônio Carbono elementar Carbono orgânico Água Metais	Poeiras ressuspensão Cinza de óleo e carvão Elementos do solo CaCO <sub>3</sub> , NaCl Pólen, esporos, fungos Pneus
Solubilidade	Higroscópico, solúvel	Insolúvel e não higroscópico
Fontes	Combustão Conversão gás partícula	Ressuspensão de poeira industrial e solo Construção/demolição Aerossol marinho
Tempo de vida	Dias e semanas	Minutos
Alcance	100 s a 1000 s Km	< 10 s Km

### 2.3.3 Efeitos à saúde

O MP é o poluente atmosférico mais associado a efeitos adversos à saúde humana. A toxicidade do mesmo depende da composição e diâmetro aerodinâmico. A composição química das partículas ambientais revela a presença de espécies químicas com potencial para a promoção de agravos à saúde humana. Este é um aspecto que merece atenção, visto que a legislação ambiental estabelece padrões de qualidade do ar somente em termos de sua concentração em massa. No entanto, há de se considerar que partículas de emissão diesel apresentam potencial tóxico significativamente maior do que as de aerossol marinho, por exemplo [23].

Diversos estudos relacionados aos efeitos da poluição na saúde mostram que a exposição ao particulado mais fino pode causar mortes prematuras e problemas respiratórios, pois é esta a fração que atinge as vias respiratórias inferiores (nível alveolar), onde os mecanismos de expulsão destes poluentes não são eficientes. Contudo, o particulado grosso é preocupante, uma vez que tende a se acumular nas vias respiratórias superiores, agravando problemas como o da asma [15].

O tamanho das partículas está diretamente associado ao seu potencial em causar problemas à saúde, sendo que, quanto menores elas são, maiores são os efeitos provocados na saúde humana [24]. Neste sentido, as partículas podem ser classificadas de acordo com o seu tamanho em: inaláveis, torácicas e respiráveis (Figura 2).

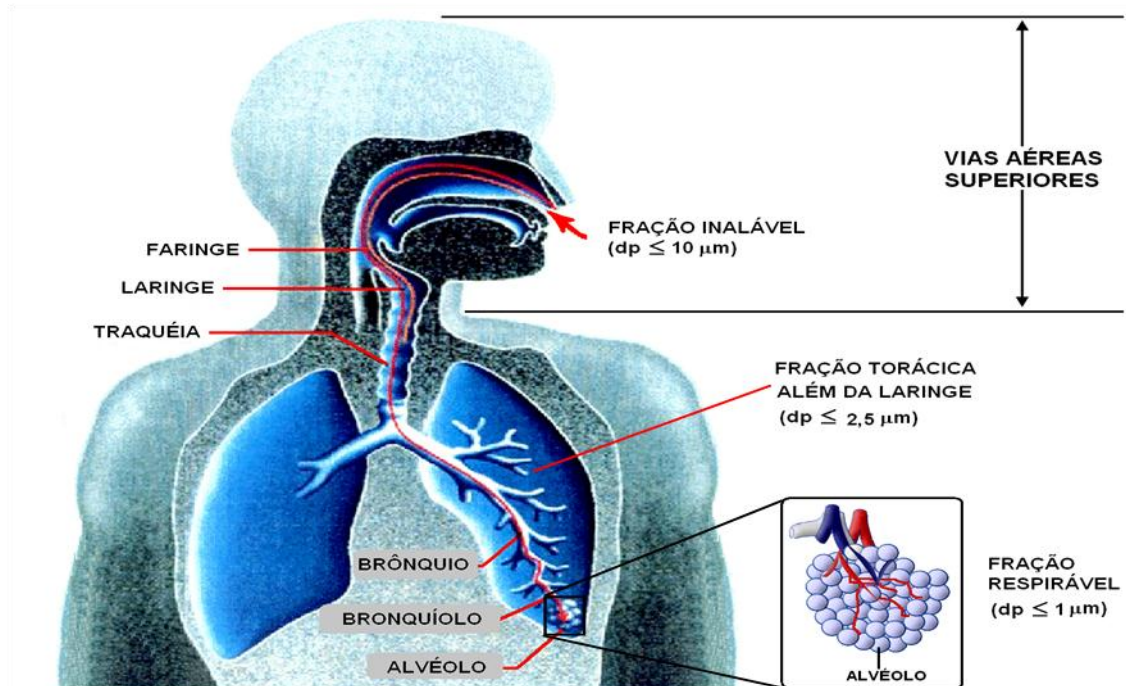


Figura 2 - Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório [25].

- Inaláveis: partículas com diâmetros aerodinâmicos ( $D_a$ ) menores que  $10\mu\text{m}$ : são capazes de penetrar pelo nariz e pela boca (vias aéreas superiores);
- Torácicas ( $D_a < 2,5\mu\text{m}$ ): são capazes de penetrar além da laringe; e
- Respiráveis ( $D_a < 1\mu\text{m}$ ): são capazes de penetrar até a região alveolar.

Os principais efeitos à saúde relatados na literatura são [26, 27, 28]:

- ❖ Aumento de sintomas respiratórios;
- ❖ Redução da função pulmonar;
- ❖ Redução do peso ao nascer;
- ❖ Maior incidência de doenças pulmonares obstrutivas;
- ❖ Aumento da frequência de abortamentos;

- ❖ Maior incidência de neoplasias pulmonares;
- ❖ Diminuição dos anos de vida por doenças cardiorrespiratórias.

#### 2.3.4 Composição química

A composição química das partículas é bastante complexa, e depende de sua fonte, bem como de seu processo de formação. Os constituintes químicos de um aerossol atmosférico são basicamente: carbono orgânico e elementar, íons inorgânicos, sulfatos, nitratos, amônio, água, compostos carbonáceos e sais marinhos [29].

Existe também uma fração de traços de metais associada a partículas como metais do solo (Al, Si, Ti, Ca, Fe) e metais potencialmente mais tóxicos (Pb, Zn, Cu, V, Ni, Cd, Cr, outros). Os compostos carbonáceos são hoje reconhecidos como componentes mais abundantes em massa de um aerossol urbano. Os carbonáceos são constituídos pelo carbono orgânico e o elementar. O primeiro é emitido diretamente por fontes ou é resultado de condensação atmosférica de gases de baixa volatilidade; o segundo, também conhecido como *Black Carbon* (Carbono Negro), é emitido por processos de combustão incompleta [29].

A Tabela 2 apresenta um resumo dos processos de formação e de transformação para os constituintes do aerossol atmosférico nas diferentes modas de nucleação, acumulação e grossa, bem como as fontes que estão diretamente ligadas a esses elementos [30]. Nota-se a grande variedade de compostos que são emitidos e liberados no ar, sendo as emissões por queima de combustíveis fósseis e biomassa responsáveis por grande parte do material orgânico (MO), carbono negro (BC) e metais presentes no aerossol das modas de nucleação e acumulação, onde estão presentes, em grande parte, as nanopartículas [29].

Tabela 2 - Fontes dominantes e compostos presentes nas partículas da moda de nucleação, acumulação e grossa [30]

<b>Moda de Nucleação</b>	<b>Moda de acumulação</b>	<b>Moda grossa</b>
<b>Nucleação</b>	<b>Emissões por combustíveis fósseis</b>	<b>Emissões pelo spray marinho</b>
H <sub>2</sub> O(aq), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	BC, MO*, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Fe, Zn	H <sub>2</sub> O, Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , MO
<b>Emissões por combustíveis fósseis</b>	<b>Emissões por queima de biomassa</b>	<b>Emissões por poeira do solo</b>
BC, MO, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Fe, Zn	BC, MO, K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	Si, Al, Fe, Ti, P, Mn, Co, Ni, Cr, Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , MO
<b>Emissões por queima de biomassa</b>	<b>Emissões industriais</b>	<b>Cinza da queima de biomassa, cinza das emissões industriais, partículas emitidas por pneus</b>
BC, MO, K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	BC, MO, Fe, Al, S, P, Mn, Zn, Pb, Ba, Sr, V, Cd, Cu, Co, Hg, Sb, As, Sn, Ni, Cr, H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
<b>Condensação / dissolução</b>	<b>Condensação / dissolução</b>	<b>Condensação / dissolução</b>
H <sub>2</sub> O(aq), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , MO	H <sub>2</sub> O(aq), SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , MO	H <sub>2</sub> O(aq), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	<b>Coagulação de todos os componentes da moda de nucleação</b>	<b>Coagulação de todos os componentes das modas menores</b>

Obs: "\*" MO refere-se ao Material Orgânico.

As partículas primárias, geradas através de processos de combustão, consistem principalmente de fuligem, a qual é formada pela queima de combustíveis tais como os hidrocarbonetos. Os constituintes químicos majoritários das partículas secundárias em centros urbanos são: ácido sulfúrico, sulfato de amônio, outros compostos de amônio e nitratos, e compostos orgânicos (Figura 3).

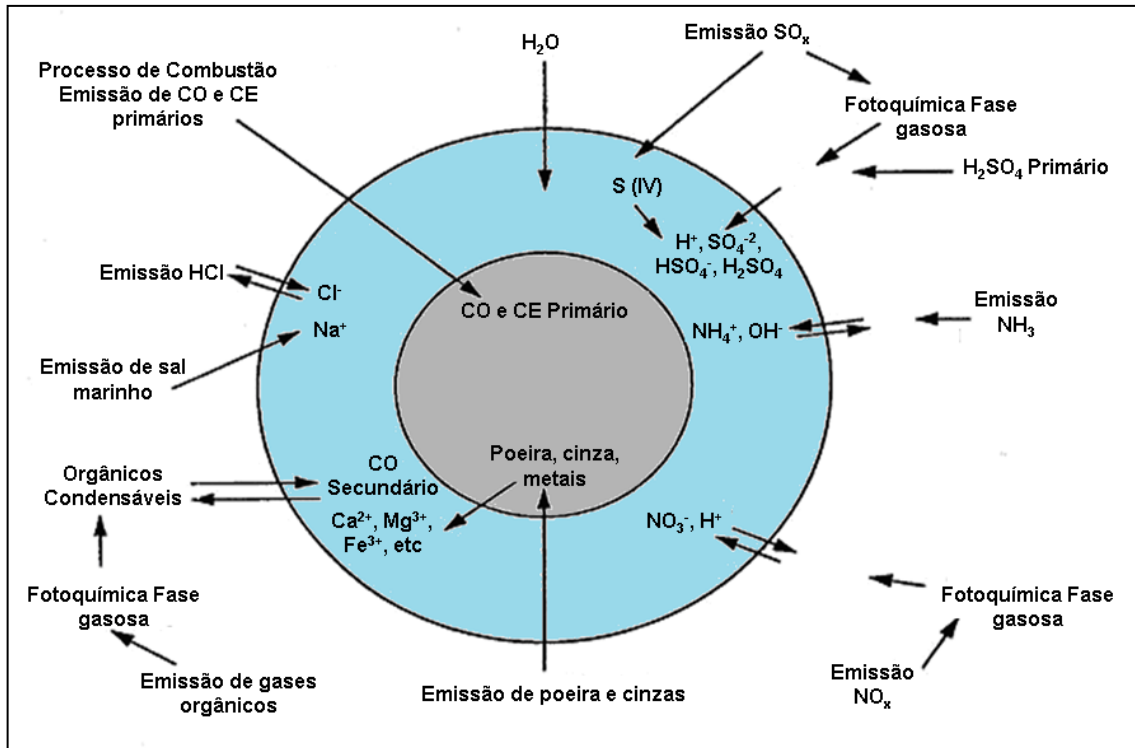


Figura 3 - Constituintes químicos de uma partícula [14].

## 2.4 Legislação

Os padrões de qualidade do ar definem legalmente o limite máximo para a concentração de um determinado poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e o bem-estar das pessoas. Os governos estaduais e suas agências ambientais vêm regulamentando as emissões de uma variedade de fontes de degradação. Na maioria dos casos, as legislações nacionais e estaduais estabelecem critérios de qualidade do ar considerando apenas a concentração e a granulometria do material particulado sem, no entanto, considerar a sua composição química [31].

Inicialmente, regulamentações e guias orientadores foram estabelecidos por métodos de medições de concentração de material particulado não específico quanto ao tamanho de corte das partículas, como as partículas totais em suspensão (PTS) nos Estados Unidos da América (EUA), e fumaça preta na Europa [31]. Em 1987, os EUA promulgaram um padrão para o material particulado de tamanho (diâmetro aerodinâmico) menor que 10  $\mu\text{m}$ . Em 1997, foi incluído um novo padrão de MP para partículas de diâmetro aerodinâmico menor que 2,5  $\mu\text{m}$ . Em 2005, a



Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou um novo documento com novos valores orientadores para o MP, incluindo o MP 2,5 [31].

No Brasil, embora os primeiros padrões para MP fossem estabelecidos em 1976 para o Estado de São Paulo, com a adoção do parâmetro PTS, e em 1990, para o material particulado inalável (MP 10) e fumaça para todo o Brasil, não houve avanços na adoção de novos padrões, como para o material particulado fino inalável (MP 2,5) [31].

O CONAMA tem a responsabilidade de estabelecer padrões e métodos ambientais em todo o território brasileiro. Na região metropolitana de São Paulo, a gravidade do estado de poluição provocada por veículos automotores levou a CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental), órgão vinculado à Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, a desenvolver a base técnica que, posteriormente, deu origem à Resolução 18/86 do CONAMA, que, por sua vez, estabeleceu o PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) em nível nacional. Esse programa inclui a fiscalização da fumaça preta em veículos a diesel em uso na Região Metropolitana, abrangendo desde inspeções, treinamento e orientação às transportadoras, até a aplicação de multas aos veículos em circulação [32].

Os limites de emissão de material particulado para veículos a diesel estão estabelecidos na Portaria nº 100/1980 do Ministério do Interior, sendo que, em altitudes acima de 500 m, utiliza-se o limite de emissão nº 3 do método Ringelmann (60%) e, abaixo de 500 m e para frotas com circulação restrita à área urbana em qualquer altitude, o limite é o Ringelmann nº 2 (40%). Para veículos leves comerciais (até 1700 kg), a legislação data de 01/01/98, com limite máximo de  $0,128 \text{ g km}^{-1}$ , enquanto que, para veículos pesados, a legislação data de 01/01/2000, com limite de  $0,25 \text{ g km}^{-1}$ [32].

## 2.5 Amostragem do material particulado

O material particulado atmosférico (MPA) geralmente é coletado em amostradores de grande volume (AGV), também conhecidos como *Hi-Vol* (do inglês, *High Volume*). Por meio de sucção, com vazão entre de  $1,10 - 1,20 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ , esse sistema utiliza um filtro que pode ser de fibra de quartzo, de teflon ou de fibra de

vidro, para a retenção do MPA. Os amostradores de grande volume que coletam partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  e 2,5  $\mu\text{m}$  funcionam com o chamado “ponto de corte”, que é obtido em função da geometria da cabeça de separação do amostrador e da vazão imprimida pelo aparelho. A separação é importante para estudos sobre a distribuição do MP por tamanho aerodinâmico, sobre as fontes de emissões e, também, sobre as propriedades e a composição de aerossóis atmosféricos por tamanho de partícula [12].

Nos amostradores de grande volume, o ar ambiental, aspirado para a cabeça de separação, é evacuado da zona de amortecimento e direcionado, através de nove boqueiras de aceleração, para câmaras de impactação, onde as partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$ , no caso do amostrador MP 10, e maiores que 2,5  $\mu\text{m}$ , no caso do amostrador MP 2,5, são geralmente impactadas contra uma placa. A Figura 4 detalha os componentes de uma amostrador de grande volume [33].

O ar contendo a fração MP 10 ou MP 2,5 é então direcionado para o meio filtrante. Os jatos de aceleração têm diâmetros críticos e testados de modo a promover a velocidade necessária para o fracionamento correto dos tamanhos de partículas dentro da câmara de impactação. Os amostradores de grande volume são recomendados pelo CONAMA para amostragem de partículas totais em suspensão (AGV-PTS) e para partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 e 2,5  $\mu\text{m}$  [33].

A quantidade de ar a ser amostrada depende da concentração da espécie a ser quantificada, sendo que geralmente utiliza-se um período de 24 horas para amostras ambientais. Este tipo de amostrador geralmente é utilizado para determinação da massa de particulado (Concentração Gravimétrica), análises de poluentes orgânicos, extraindo-se os poluentes do filtro por meio de solventes orgânicos em solução aquosa e análise de metais por meio de extração obtida ou outras técnicas [12, 33].

Existem, ainda, os amostradores de baixo volume ( $< 10 \text{ L min}^{-1}$ ), também conhecidos como *Low-Vol*, (do inglês, *Low Volume*). Estes são utilizados na coleta de amostras, onde há a necessidade de uma vazão de amostragem menor. Geralmente são utilizados em amostragem direta de emissões veiculares em sistemas do tipo dinamômetro ou para amostragem da fase gasosa [12].

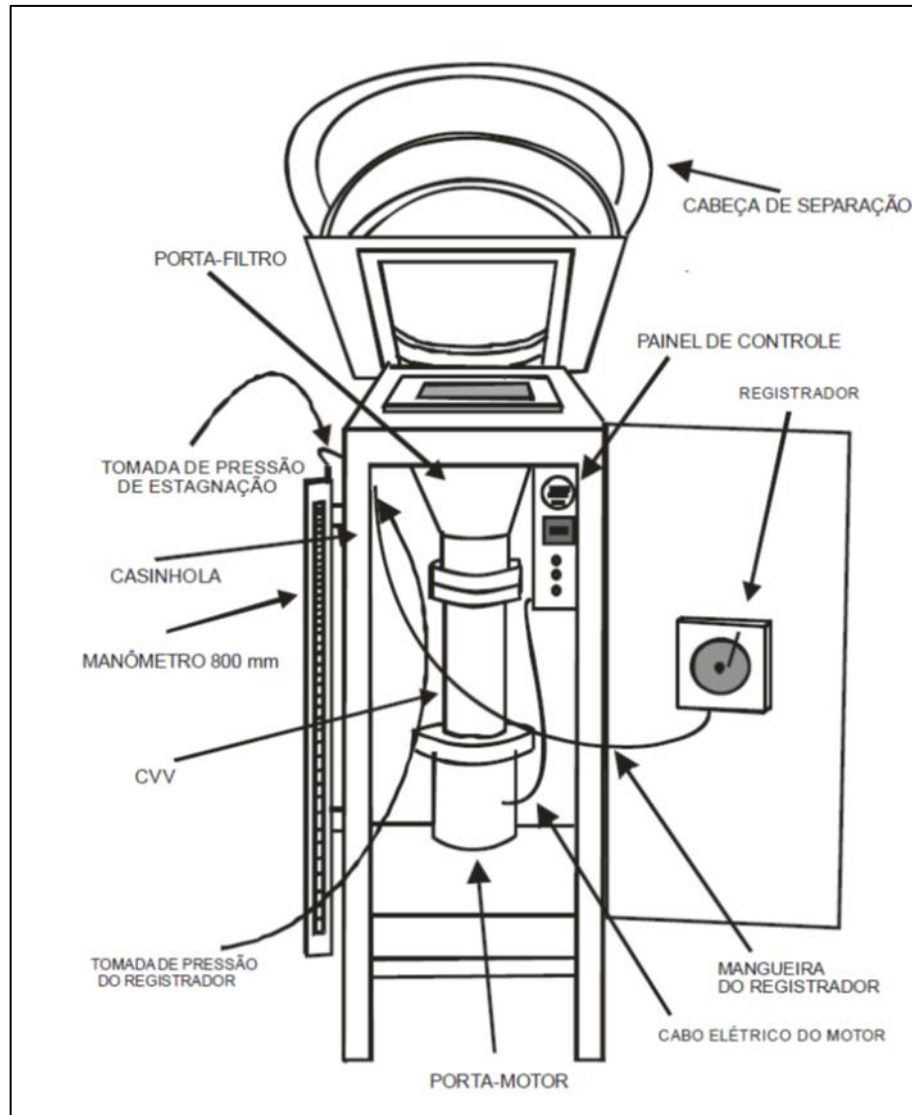


Figura 4 - Componentes de um amostrador de grande volume [33].

## 2.6 Fontes e características das espécies metálicas estudadas

### 2.6.1 Bário

A principal fonte de obtenção é a barita (sulfato de bário). Este elemento é usado na fabricação de diversos produtos industriais, como plásticos, vidros, cerâmicas, eletrônicos, têxteis, lubrificantes, ligas metálicas, sabão e borracha. Este elemento também é encontrado em quantidades-traço em rochas ígneas e sedimentares [34].

O bário não é um elemento essencial ao ser humano. A ingestão de pequenas quantidades de bário em curtos períodos de tempo pode provocar vômito,

diarreia, dificuldade respiratória e alteração da pressão sanguínea. A ingestão de altas quantidades de compostos de bário solúveis em água ou no conteúdo estomacal pode causar alterações no ritmo cardíaco e paralisia [34].

A principal fonte de bário no ar atmosférico é a emissão industrial, particularmente combustão de carvão e óleo diesel e incineração de resíduos. A concentração do metal no ar geralmente é menor que  $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ , com relato de valores entre  $0,00015$  a  $0,95 \mu\text{g m}^{-3}$  [34].

### 2.6.2 Cádmio

Geralmente está associado a minérios de zinco, cobre e chumbo. As principais utilizações são: anticorrosivo em aço galvanizado, pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, em componentes eletrônicos e reatores nucleares [35].

A atividade vulcânica, a erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e os incêndios florestais, são as principais fontes naturais de Cd na atmosfera. As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos) e as fontes consideradas “inadvertidas”, onde o cádmio é constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo e gás), cimento e fertilizantes fosfatados [36].

A contaminação por via respiratória pode levar à pneumonite química e ao edema pulmonar. A inalação de  $5 \text{ mg de Cd m}^{-3}$  por curto prazo causa destruição das células epiteliais do pulmão, ocasionando edema, traqueobronquite e pneumonite em seres humanos e animais. Os principais efeitos observados na exposição crônica são doença pulmonar crônica obstrutiva e enfisema, além de distúrbio crônico dos túbulos renais [36].

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (*IARC*) classifica o cádmio e seus compostos como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1), com base em

evidência de tumores pulmonares em trabalhadores e animais expostos por via inalatória [36, 37].

### **2.6.3 Chumbo**

A principal fonte primária de obtenção deste elemento é o mineral galena (Sulfeto de Chumbo). Também pode ser encontrado associado a outros minérios, principalmente, os de zinco. O Pb pode ser utilizado na forma de metal, puro ou ligado a outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos. O chumbo metálico é empregado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente em soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva, revestimento de cabos e está presente em várias ligas. Os óxidos de chumbo são usados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha [38, 39].

O chumbo é liberado ao ambiente por atividade antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias [39]. As principais vias de exposição da população geral ao chumbo são orais e inalatórias. Mais de 80% do chumbo que ingressa diariamente no organismo é oriundo da ingestão de alimentos, sujeiras e poeiras contendo o metal. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos, sendo o sistema nervoso central mais sensível, tanto em crianças quanto em adultos. Os principais efeitos da exposição ao chumbo inorgânico são: fraqueza, irritabilidade, astenia, náusea, dor abdominal com constipação e anemia [40].

A IARC classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2A), com base em estudos com animais que apresentaram tumores renais quando expostos a altas concentrações desses compostos na dieta. O chumbo é classificado no Grupo 2B – possível cancerígeno; e os compostos orgânicos de chumbo no Grupo 3 – não classificáveis quanto à oncogenicidade [37, 39].

### **2.6.4 Cobalto**

É um elemento pouco comum na natureza, geralmente estar associado a minérios de prata, chumbo e cobre. A principal utilização é na produção de ligas

metálicas. Vários sais de cobalto, como acetato de cobalto II ou III, naftenato e octanato, são usados como pigmentos na indústria de vidro e de cerâmica e como agente secante de tintas e vernizes. Os óxidos são utilizados como catalisadores nas indústrias químicas e de óleos [41].

As principais fontes naturais de cobalto na atmosfera são vulcões e incêndios florestais. As fontes antropogênicas incluem queima de combustíveis fósseis, uso de biossólidos e fertilizantes fosfatados, mineração e fundição de minérios contendo cobalto e processos industriais que utilizam compostos de cobalto. A exposição aguda a altos níveis de cobalto no ar resulta em efeitos respiratórios, como diminuição da função ventilatória, congestão, edema e hemorragia dos pulmões [42]. A IARC classifica o cobalto e seus compostos no Grupo 2B – possíveis cancerígenos para o ser humano [37, 41].

### **2.6.5 Cobre**

Este elemento é abundante na natureza, presente na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. No seu estado puro, é um metal maleável muito utilizado na fabricação de moedas, fios elétricos, tubulações e encanamentos de água quente, e em combinação com outros metais para a produção de ligas e chapas metálicas. Os compostos de cobre são usados na agricultura, no tratamento da água para controle de algas (sulfato de cobre pentahidratado), na preservação de madeira, couro e tecido e como aditivo em alimentos [43].

Ocorre naturalmente na atmosfera por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. As principais fontes antropogênicas do metal são: mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia e incineração de resíduos municipais. O cobre é um elemento essencial aos organismos vivos em pequenas quantidades. Pessoas expostas a fumos e poeiras de cobre podem apresentar irritação no nariz, boca e olhos, cefaleia, náusea, vertigem e diarreia [43].

### **2.6.6 Cromo**

Este elemento pode ser tóxico para o ser humano, dependendo da sua forma de oxidação. As formas oxidadas encontradas são: cromo (0), cromo (III) e cromo

(VI). O cromo (III) é natural no meio ambiente, o cromo (VI) e cromo (0) são geralmente produzidos por processos industriais, principalmente, na fabricação de ligas metálicas [44].

A maioria do cromo (VI) existente no meio ambiente é derivada de fontes antrópicas. As principais são: emissões decorrentes da fabricação do cimento, construção civil, resíduos provenientes do cimento, soldagem de ligas metálicas, fundições, manufatura do aço e ligas, indústria de galvanoplastia, lâmpadas, minas, lixos urbano e industrial, incineração de lixo, cinzas de carvão, curtumes, preservativos de madeiras, fertilizantes [45].

Os principais mecanismos de contaminação ambiental são através da difusão por ar, água e solo. Os sais solúveis de cromo (VI) são altamente tóxicos por inalação ou ingestão, podem causar envenenamento sistemático, danos nos rins, fígados e no trato respiratório e até asma [45].

### **2.6.7 Ferro**

Amplamente distribuído na natureza, este elemento é encontrado, principalmente, na forma de óxido de ferro III, minério conhecido como hematita. Na indústria é utilizado em vários processos, como a fabricação de imãs, tintas, pigmentos e catalizador de reações químicas. No entanto, o principal uso é a fabricação de ligas metálicas, principalmente o aço, que serve de matéria prima para as mais diversas indústrias [46].

Este elemento pode estar associado à contaminação natural ou antrópica. Em relação aos processos naturais, destacam-se o desgaste natural das rochas contendo minérios de ferro, meteoritos e escoamento superficial do metal. Entre as fontes antropogênicas, destaque para as atividades de mineração, fundição, soldagem, polimento de metais e uso de compostos de ferro como agente antidetonante de gasolina [47].

As concentrações de ferro no ar tendem a serem maiores em áreas urbanas comparativamente às áreas rurais. Nas áreas urbanas, próximas às atividades de mineração e próximo às indústrias do ferro e aço, as concentrações tendem a ser superiores àquelas encontradas em locais afastados dessas atividades [47].

### 2.6.8 Manganês

Pode ser encontrado em várias formas e estados de oxidação (0 a +7), formando vários compostos. É o metal de transição mais abundante após o ferro e titânio. Aproximadamente 90% de sua produção mundial é utilizada para fabricação de ligas ferromanganês e ferrosilíciomanganês. Tais ligas são amplamente utilizadas em metalúrgicas, predominantemente para a fabricação de aço, onde o manganês atua como agente dessulfurante e redutor, aumentando também a rigidez e durabilidade do produto. Outras utilizações são: pilhas secas; cerâmica; fertilizantes; fungicidas e rações; ligas de níquel e cobre [48].

As concentrações de atmosféricas de Manganês oriundas de fontes naturais são baixas. Segundo a OMS, o Mn tem sido encontrado em muitas amostras de material particulado atmosférico [49]. A média anual em ambientes não poluídos e áreas rurais varia de 0,01 a 0,07  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Todavia, em áreas industriais, as médias anuais podem ser maiores que 0,5  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Aproximadamente 80% do Mn no material particulado está associado a partículas que têm diâmetro menor que 5  $\mu\text{m}$ , favorecendo a introdução no sistema respiratório [48].

### 2.6.9 Molibdênio

Este elemento é muito importante para as indústrias químicas e de lubrificantes. O molibdênio tem usos como catalisadores, pigmentos de tintas, inibidores de corrosão, retardadores de fumo e chamas, lubrificante seco (bissulfeto de molibdênio) em veículos espaciais e resistentes a cargas e temperaturas elevadas. Das aplicações, destaque para a fabricação do aço, tornando-o mais forte e altamente resistente ao calor, porque o molibdênio tem uma temperatura de fusão alta [50].

A toxicidade do molibdênio e de seus compostos é considerada como pequena na literatura, apesar do considerável uso deles na indústria. Os compostos insolúveis têm baixa toxicidade, contudo o trióxido de molibdênio é um irritante dos olhos e das membranas mucosas. Casos de intoxicação humana por molibdênio são raros. A principal via de penetração é a respiratória, depois o molibdênio ganha a corrente sanguínea, sendo distribuído para diversos tecidos. Não é armazenado, devido à sua rápida eliminação pelos rins, retornando os níveis anteriores à



exposição após 72 horas. Os estudos não mostraram até então toxicidade na exposição em longo prazo. Não foram encontrados indícios de mutagenicidade, carcinogênese (potencial para desenvolver câncer), distúrbios internos do organismo e dermatite [50].

#### **2.6.10 Níquel**

É utilizado principalmente na fabricação de aço inoxidável, por ser um elemento resistente à ação corrosiva de muitos ácidos, álcoois e sais, na galvanoplastia do cromo para conferir adesão do cromo ao ferro e como catalisador em algumas reações de hidrogenação, como na fabricação da margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas. Também é usado na produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias [51].

A principal via de exposição ocupacional é a respiratória e o metal é inalado principalmente na forma de poeiras de compostos insolúveis. As atividades mais comuns que acarretam exposição ocupacional ao níquel são a mineração, a moagem e a fundição dos minérios, a partir de sulfetos e óxidos, e a utilização de produtos primários de níquel, tanto na produção de aço inoxidável e de ligas quanto em fundições [51].

Efeitos graves, como bronquite crônica, diminuição da função pulmonar e câncer nos pulmões e seios nasais, foram observados em trabalhadores de refinarias e indústrias de processamento de níquel. A IARC classifica o níquel metálico e ligas como possíveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2B) e os compostos de níquel como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1) [51].

#### **2.6.11 Selênio**

Este elemento é muito comum em rochas ígneas, além disso, está associado com vários tipos de rochas sedimentares. A principal fonte de obtenção de selênio são os minérios de cobre, dos quais é recuperado como subproduto através do processo de refino eletrolítico. Os compostos de selênio são liberados para o ar e água sob a forma de gases e cinzas durante a combustão de carvão e petróleo,

durante a fundição e o refino de metais como cobre, chumbo e zinco, o fabrico de cerâmicas e vidro, e por incineradores de rejeito [52].

Na forma orgânica, o selênio pode substituir o enxofre em aminoácidos e proteínas. Essas últimas são essenciais na transcrição genética, e alterações ocorridas aqui podem levar ao desenvolvimento de má formação ocorrido por mutações genéticas. Quando inalado, em concentrações elevadas, pode provocar náuseas [52].

### **2.6.12 Vanádio**

É encontrado em rochas fosfáticas e determinados minérios, carvão e petróleo bruto. É utilizado na indústria, principalmente em metalúrgicas, onde é adicionado a ligas para obtenção de aços especiais. O metal é combinado com cromo, níquel, manganês, boro, tungstênio e outros elementos para a produção de aços de carbono com alta resistência. Ligas de vanádio com metais não ferrosos, como o alumínio, o titânio e o cobre, são amplamente utilizadas na indústria de energia atômica, construção de aeronaves e tecnologia espacial. Os compostos de vanádio também são usados como catalisadores em reações químicas [53].

A concentração do metal no ar atmosférico está entre 0,001 e 3 ng m<sup>-3</sup> em áreas remotas, de 7 a 200 ng m<sup>-3</sup> em áreas urbanas e de 10 a 70 ng m<sup>-3</sup> em áreas industriais. As principais fontes de emissão do metal são as indústrias de ligas de aço e a queima de combustíveis fósseis com altas concentrações do elemento [53].

A IARC classifica o pentóxido de vanádio como possível carcinógeno humano, com base em evidências inadequadas de carcinogenicidade para o ser humano e evidências suficientes de carcinogenicidade em animais de experimentação [37,53].

### **2.6.13 Zinco**

É abundante na natureza, presente na atmosfera, solo, água e está presente em todos os alimentos. Um uso comum para o zinco é revestimento de aço e ferro, bem como outros metais, para impedir a ferrugem e a corrosão; este processo é chamado de galvanização. O zinco metálico é também misturado com outros metais

para formar ligas, tais como latão e bronze. Além disto, é usado em baterias de células secas. Compostos de zinco são muito utilizados para fazer tintas brancas, cerâmica e outros produtos [54].

O zinco entra no ar, água e solo como resultado de ambos os processos naturais e antrópicos. A maioria do zinco entra no ambiente como resultado da mineração, purificação de zinco, chumbo, cádmio e minérios, a produção de aço, queima de carvão, e de resíduos. No ar, o zinco está presente principalmente adsorvido por partículas de poeira fina [54].

A inalação de grandes quantidades de zinco (como pó de zinco ou fumos de fundição ou de solda) pode causar uma doença em curto prazo, chamada febre dos fumos metálicos, que geralmente é reversível quando a exposição ao zinco cessa [54].

### **3 Método de determinação de espécies metálicas presentes em MP**

#### **3.1 As Técnicas utilizadas para quantificação**

As técnicas instrumentais empregadas na análise de amostras ambientais, tais como a determinação de espécies metálicas presentes no MP, deve apresentar elevada sensibilidade para a maioria dos elementos químicos, além de viabilizar medidas rápidas e confiáveis. A química analítica dispõe de algumas técnicas espectroanalíticas para a análise inorgânica, tais como a espectrometria de absorção atômica com vaporização eletrotérmica (ETAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) [1].

A ETAAS permite a quantificação em baixas concentrações (devido ao baixo LD), no entanto, é uma técnica monoelementar, lenta e sujeita a uma série de interferências nem sempre fáceis de corrigir. A ICP OES é uma técnica relativamente rápida, no entanto, os limites de detecção são relativamente altos comparado com a ETAAS e ICP-MS. A ICP-MS merece destaque porque combina a rapidez e a capacidade analítica da ICP OES com a sensibilidade da ETAAS, permitindo obterem-se limites de detecção da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  [55].

##### **3.1.1 ICP-MS**

Uma das grandes vantagens do uso da ICP-MS para análise multielementar é que, em uma única varredura, é possível estimar a concentração de praticamente todos os elementos da tabela periódica. A ionização com fonte de plasma ocorre à pressão atmosférica, com energia de 15,7 eV, a qual é suficiente para dessolvatar a amostra e ionizar praticamente todos os elementos químicos. No plasma de argônio, a maioria dos elementos atinge grau de ionização superior a 90%, com exceção de alguns semi-metals e halogênios. O plasma produz, predominantemente, cátions monovalentes e, em menor proporção, cátions divalentes e íons moleculares. Os íons gerados no plasma são transferidos para uma região de alto vácuo através de uma interface contendo cones metálicos com orifícios diminutos. Os íons são

focalizados empregando lentes iônicas e direcionados para o espectrômetro de massas visando à separação em função da razão massa/carga. A seguir, os íons atingem um detector, que amplifica o sinal gerado [1].

No entanto, esta técnica apresenta um aspecto crítico, que é a ocorrência de interferências, que exige criteriosa seleção de condições de calibração. Entretanto, sua capacidade multielementar, associada à sua alta sensibilidade, possibilita elevado desempenho para análises de rotina. Gradativamente, essa técnica se consolidou como uma das alternativas mais importantes para a avaliação da poluição ambiental [1].

### **3.2 Extração dos metais do MP**

A maioria dos métodos de extração de metais de material particulado é baseada em via úmida envolvendo uma mistura de ácidos e peróxido de hidrogênio. As misturas ácidas mais comuns são: ácido clorídrico e nítrico, em proporções para formar uma água régia comum ou invertida, podendo estar associado ou não à utilização de ácido fluorídrico para solubilizar os silicatos e ácido bórico para dissolver precipitados de fluoreto [56, 57, 58, 59, 60]. Ultimamente os métodos que utilizam radiação microondas para extração tem-se tornado bastante comum e representam um grande percentual dos trabalhos publicados na literatura.

#### **3.2.1 Microondas**

As microondas são ondas eletromagnéticas e, como tal, são portadoras de energia. A faixa de frequência no espectro eletromagnético varia de 300 a 300.000 MHz. De acordo com os regulamentos internacionais, somente quatro frequências são permitidas para o uso industrial, científico e doméstico, que são:  $915 \pm 25$ ;  $2450 \pm 13$ ;  $5800 \pm 74$ ;  $22925 \pm 125$ . Geralmente os fornos de microondas comerciais fabricados para uso domésticos ou de laboratórios empregam microondas de 2450 MHz. A potência gerada por um forno de microondas doméstico ou analítico cobre uma faixa de 600 a 700 W [61].

A interação dessas ondas com as soluções dos ácidos usados nos processos de extração provocam um aumento considerável na temperatura. Este aumento, por sua vez, favorece a extração das espécies de interesse em um tempo consideravelmente menor. O aumento da temperatura é provocado pela interação

da radiação eletromagnética com os íons dissolvidos e com o solvente, provocando a migração iônica e rotação dipolos [61].

Um forno de microondas com cavidade para propósitos analíticos consta fundamentalmente de seis componentes, que são: magnetron; guia para microondas; distribuidor de ondas; cavidade; frasco de reação; e bandeja rotatória ou rotor (Figura 5). A radiação produzida pelo magnetron é transportada através do guia das microondas para a cavidade, onde é distribuída pelo distribuidor e circula em direções específicas, que permitem uma maior irradiação da zona próxima ao centro de cavidade [61].

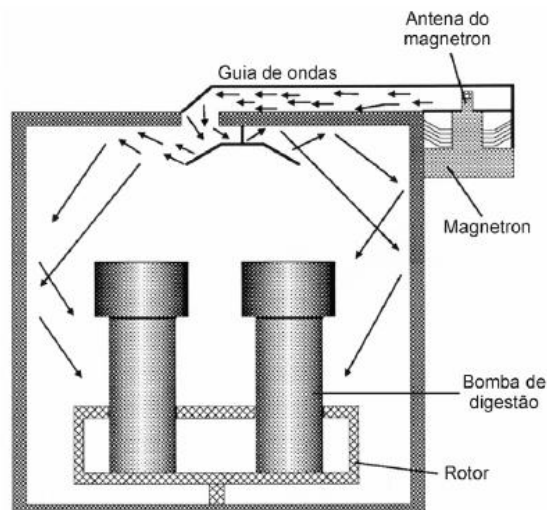


Figura 5 - Desenho esquemático de um forno microondas [61].

### 3.3 Trabalhos na literatura

Um método que apresentou bom desempenho baseou-se em duas etapas. Na primeira, o MP era submetido a uma extração utilizando uma mistura de ácido nítrico e clorídrico e extração assistida por microondas. Na segunda etapa, era adicionado ácido fluorídrico, para eliminação de silicatos, e, em seguida, ácido bórico, para eliminar o excesso de ácido fluorídrico. Este método apresentou boas recuperações comparando as concentrações obtidas com as de um material de referência certificado [62]. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3 - Recuperação das espécies metálicas presentes em material de referência certificado, utilizando o método proposto

Elementos	Valor certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor obtido	Recuperação (%)
V	127 $\pm$ 7	106	83
Mn	786 $\pm$ 17	743	93
Ni	82 $\pm$ 3	72	88
Cu	609 $\pm$ 27	569	93
Zn	4760 $\pm$ 140	4567	96
As	115 $\pm$ 10	123	107
Cd	75 $\pm$ 7	76	102
Pb	6550 $\pm$ 80	6269	96

A combinação de ácido nítrico, fluorídrico e bórico, combinado com extração assistida por microondas e determinação por ICP-MS, possibilitou a determinação de uma grande quantidade de espécies: Na, Mg, Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Cd, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Pb, Th e U, em concentrações ultra-baixas [63]. Foi realizado paralelamente um estudo das recuperações obtidas utilizando diferentes combinações dos ácidos nítrico, fluorídrico e bórico, utilizando o material de referência *NIST 2787*. A Tabela 4 mostra os resultados deste estudo. Observa-se que a combinação de ácido nítrico, fluorídrico e bórico melhorou a recuperação para Na, Mg, K, Ti, Cr, Rb e Cr, quando comparados com a utilização isolada de ácido nítrico ou a utilização de nítrico com fluorídrico.

Tabela 4 - Resultado das recuperações das espécies metálicas obtidas a partir de um material de referência certificado, utilizando o método proposto

Elementos	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) ( $\text{HNO}_3$ + HF+ $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	% Recuperação (3ml de $\text{HNO}_3$ )	% Recuperação (3ml de $\text{HNO}_3$ + 0,3 ml de HF)	% Recuperação (3ml de $\text{HNO}_3$ + 0,3 ml de HF + 2,4 mL de $\text{H}_3\text{BO}_3$ )
$^{23}\text{Na}$	0,921	77	86	88
$^{24}\text{Mg}$	0,398	94	81	101
$^{27}\text{Al}$	4,025	82	105	104
$^{39}\text{K}$	7,632	65	95	95
$^{47}\text{Ti}$	4,065	77	111	107
$^{51}\text{V}$	0,051	101	103	101
$^{52}\text{Cr}$	0,363	56	74	81
$^{55}\text{Mn}$	0,021	92	91	96
$^{57}\text{Fe}$	3,246	93	88	98
$^{59}\text{Co}$	0,012	101	91	98
$^{60}\text{Ni}$	0,124	99	89	98
$^{63}\text{Cu}$	0,062	87	88	91
$^{68}\text{Zn}$	1,026	100	94	101
$^{75}\text{As}$	0,019	104	94	109
$^{82}\text{Se}$	0,245	103	108	107
$^{85}\text{Rb}$	0,035	77	91	104
$^{111}\text{Cd}$	0,035	109	111	112
$^{121}\text{Sb}$	0,026	89	87	86
$^{133}\text{Cs}$	0,003	110	95	100
$^{137}\text{Ba}$	0,436	113	95	110
$^{139}\text{La}$	0,001	66	76	98
$^{140}\text{Ce}$	0,001	72	69	107
$^{208}\text{Pb}$	0,086	99	104	108

### 3.4 O Método validado

A validação do método utilizado neste trabalho baseou-se em duas etapas: a primeira foi a otimização da extração das espécies metálicas do Material Particulado utilizando uma mistura de ácidos e forno microondas; a segunda foi a determinação das espécies metálicas utilizando ICP-MS.



### 3.4.1 Instrumentação

Neste trabalho, foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, *Perkin-Elmer SCIEX*, modelo ELAN 6000 (Thornhill, Canadá) (Figura 6) e gás argônio fornecido pela *White Martins* (São Paulo, Brasil), com pureza mínima de 99,996%. Utilizou-se um nebulizador de fluxo cruzado e câmara de nebulização de dupla passagem que é original do instrumento. Na Tabela 5, são mostradas as condições experimentais do instrumento em cada estudo.



Figura 6 - Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado.

Tabela 5 - Parâmetros instrumentais do ICP-MS

Vazão amostra	1,4 mL min <sup>-1</sup>
Vazão do gás nebulizador	0,95 L min <sup>-1</sup>
Potência de RF	1100 W
Cone amostrador e eskimer	Platina
Lente iônica modo Auto Lens	on
Modo de medida	Peak Hopping
Dwell time	25 ms
Varreduras por leitura	40
Leituras por replicata	1
Replicatas	3

O processo de extração foi realizado usando um forno de microondas ETHOS PLUS adquirido de *Milestone* (Soriso, Itália) (Figura 7).



Figura 7 - Forno de microondas ETHOS PLUS.

### 3.4.2 Reagentes

No preparo de todas as soluções, foi utilizada água destilada e deionizada com resistividade de 18 m $\Omega$  cm, produzida por um sistema de purificação de água Milli-Q<sub>plus</sub> adquirido de *Millipore* (Beadford, EUA). Foi utilizado ácido nítrico 65% v/v e ácido clorídrico 37% v/v, adquirido de *Merck* (Darmstadt, Alemanha). Na preparação dos padrões, foi utilizada solução multielementar Multi-Element Calibration Standard 3, *Perkin Elmer* (Norwalk, EUA). Como padrão interno, foi usada solução monoelementar de Rh adquirida de *Perkin-Elmer* (Norwalk, EUA).

### 3.4.3 Otimização da extração

A combinação de 3 mL de ácido nítrico, 1 mL de ácido clorídrico e 4 mL de água, foi testada com o objetivo de gerar uma acidez residual baixa, que permitisse a leitura no ICP-MS, sem efetuar grandes diluições, devido às baixas concentrações das espécies metálicas no MP. A eficiência da extração desta combinação de reagentes foi verificada através da análise do material de referência certificado (MRC), o *NIRST 1649a*. Estes reagentes foram adicionados a cerca de 30 mg do MRC, e submetidos ao programa de aquecimento do forno de microondas proposto pelo fabricante do equipamento para este tipo de amostra (Tabela 6).

Tabela 6 - Programa de aquecimento do forno

Etapa	Rampa (min)	Permanência (min)	Temperatura (°C)
1	2	--	85
2	11	-	210
3	-	25	210

Os resultados para a exatidão do processo estão expressos na Tabela 7. As recuperações apresentaram valores em níveis bastante aceitos pela literatura. Não foi necessária a utilização de outros reagentes ou outras proporções dos reagentes utilizados.

Tabela 7 - Valores certificados, valores encontrados e recuperações

Elemento	Valor Certificado	Valor encontrado	Recuperação (%)
<sup>51</sup> V	345 ±13	318± 10	92
<sup>55</sup> Mn	237± 8	256 ±12	108
<sup>57</sup> Fe	29800 ±700	25032 ±910	84
<sup>59</sup> Co	16,4 ±0,4	12,2 ±0,6	74
<sup>60</sup> Ni	166 ±7	147,7 ±11	89
<sup>63</sup> Cu	223 ±7	218,5± 9	98
<sup>66</sup> Zn	1680 ±40	1294 ±70	77
<sup>82</sup> Se	25,6 ±0,7	23,5 ±0,9	92
<sup>98</sup> Mo	13,5 ±0,9	13,4± 1,3	99
<sup>111</sup> Cd	22	23 ±0,3	104
<sup>138</sup> Ba	569 ±21	432 ±32	76
<sup>208</sup> Pb	1240 ±400	12152 ±520	98
<sup>52</sup> Cr	211 ±6	203 ±14	96

#### 3.4.4 Os Limites de detecção, quantificação e precisão

Os limites de detecção e quantificação além da precisão (RSD) estão expressos na Tabela 8. O método apresentou valores compatíveis para a determinação das espécies em Material Particulado.

Tabela 8 - Limites de detecção e quantificação

Elementos	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	RSD(%)
<sup>51</sup> V	0,8	2,7	0,5
<sup>55</sup> Mn	0,006	0,02	0,3
<sup>57</sup> Fe	1,2	4,0	0,5
<sup>59</sup> Co	0,002	0,007	2
<sup>60</sup> Ni	0,004	0,13	0,5
<sup>63</sup> Cu	0,02	0,07	4
<sup>66</sup> Zn	0,05	0,17	1
<sup>82</sup> Se	0,4	1,3	1,3
<sup>98</sup> Mo	0,07	0,23	1,4
<sup>111</sup> Cd	0,003	0,001	8
<sup>138</sup> Ba	0,01	0,03	0,2
<sup>52</sup> Cr	0,1	0,3	0,5
<sup>208</sup> Pb	0,005	0,02	1

### 3.5 Procedimento

As amostras de Material Particulado foram colocadas em um frasco PTFE junto com 3 mL de HNO<sub>3</sub> e 1 mL de HCl e 4mL de H<sub>2</sub>O, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de temperatura indicado na Tabela 6. Após serem submetidos ao programa de temperatura, os frascos foram abertos, cada amostra foi filtrada em filtro com membrana de celulose regenerada de polos 0,45 $\mu\text{m}$  marca HexiS e posteriormente a solução foi armazenada em frascos de polipropileno e avolumadas para 50 mL. Antes da leitura, foi adicionada a cada solução, um padrão interno de Rh para concentração final de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Um resumo do procedimento pode ser visualizado na Figura 8.

Para a realização das curvas de calibração, padrões nas concentrações de 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  em HNO<sub>3</sub> 1% v/v foram preparados junto com Rh na concentração final de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  como padrão interno.

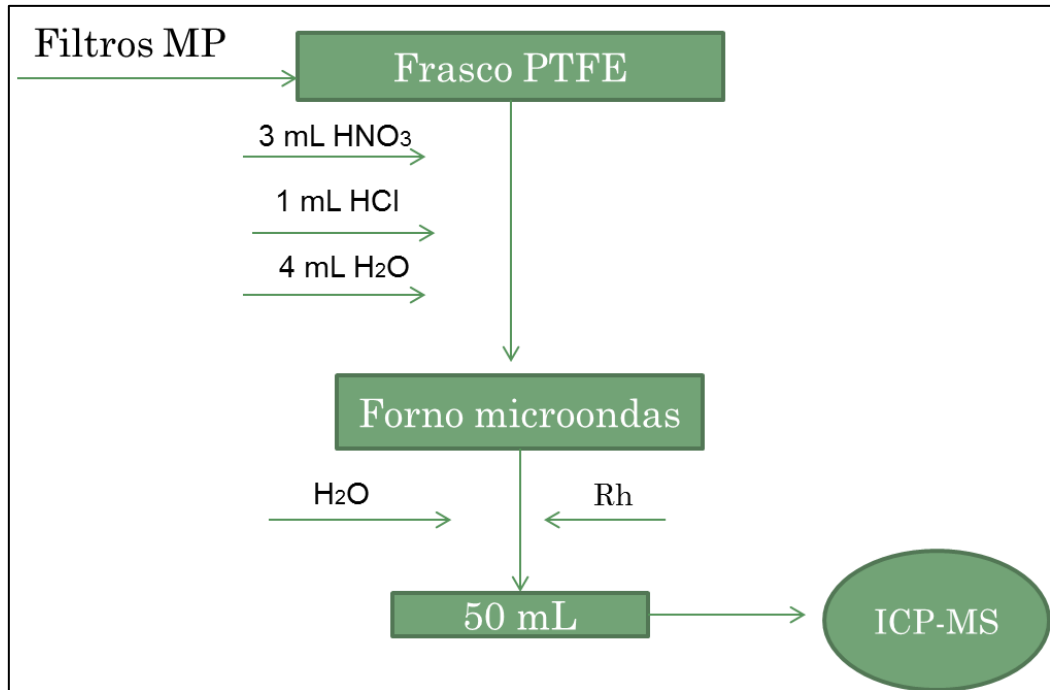


Figura 8 - Resumo do procedimento analítico.

## 4 Determinação de espécies metálicas em amostras de MP gerado pela combustão de misturas de diesel/biodiesel

### 4.1 A Composição das emissões diesel

Estas emissões podem ser classificadas em dois tipos: os que não causam danos à saúde, ou seja, oxigênio, dióxido de carbono, água e nitrogênio; e os que apresentam perigos à saúde, sendo esses subdivididos em compostos cuja emissão está regulamentada, que são: monóxido de carbono, os hidrocarbonetos, os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e material particulado (MP); e aqueles que ainda não estão sob regulamentação: aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) e espécies metálicas [64].

As partículas oriundas de processos de combustão do óleo diesel são constituídas principalmente de grandes aglomerados de compostos carbonáceos sólidos, compostos de enxofre e compostos orgânicos voláteis (COV). Uma pequena fração do combustível evaporado é atomizado, juntamente com a oxidação emitida do óleo lubrificante, é descrita como COV, os quais se encontram adsorvidas sobre os núcleos carbonáceos, e são constituídos de forma geral de hidrocarbonetos aromáticos, quinonas, compostos orgânicos etc., condensados no filme líquido da superfície das partículas. Estes são considerados como constituintes minoritários. Uma parte do enxofre presente nos combustíveis é oxidada para  $\text{SO}_2$  e uma pequena fração é oxidada para  $\text{SO}_3$ , a qual leva a formação de ácido sulfúrico e sulfatos nas partículas provenientes da exaustão [65].

Compostos metálicos presentes em combustíveis e óleos lubrificantes podem levar à formação de pequenas quantidades de cinzas inorgânicas. Estas podem ter elevado potencial mutagênico, principalmente arsênio, cromo, cádmio, chumbo, cobre, zinco e vanádio.

A Figura 9 ilustra a composição típica do material particulado oriundo de um motor diesel avaliado em um ciclo transiente de veículos pesados dos EUA. As frações de ácido sulfúrico e sulfato são proporcionais ao teor de enxofre do combustível. Os constituintes minoritários se encontram incluídos no item “outros”. A

fração associada ao combustível e óleo não queimados varia com o tipo e condições de operação do motor [66].

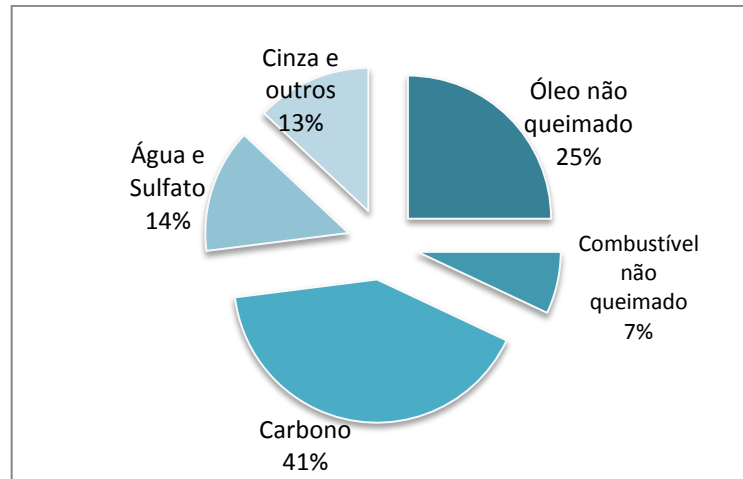


Figura 9 - Composição típica da partícula de um motor diesel avaliado em um ciclo transiente de veículos pesados [66].

A composição das partículas vai depender da fonte emissora, de onde e como elas são coletadas. Como a exaustão é diluída e resfriada, ocorrem transformações de adsorção, condensação e nucleação dos materiais voláteis para partículas sólidas e líquidas. O processo de diluição e resfriamento determina a quantidade relativa de material adsorvido ou condensado para formação de partículas e núcleos que darão origem a novas formas de partículas [67].

## 4.2 Biodiesel

O biodiesel pode ser utilizado como substituto ao diesel de petróleo, com desempenho muito próximo, não exigindo modificações nos motores, desde que atendam a certos parâmetros de qualidade. O mesmo pode ser definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos. Estes ésteres são derivados de fontes biológicas como plantas e animais, o que caracteriza seu caráter renovável. A forma de obtenção mais comum é pela transesterificação de triglicerídeos, usando geralmente catalisadores alcalinos [68]. O mesmo vem sendo comercializado

misturado ao diesel seguindo a nomenclatura de indicar o percentual de biodiesel na mistura. Por exemplo, o B5 (5% de biodiesel e 96% de diesel).

Alguns estudos vêm sendo realizados para avaliar as emissões de motores movidos a diesel, biodiesel e misturas de diesel e biodiesel. A diferença entre as emissões de diesel e biodiesel variam de acordo com o combustível, as condições do motor e o tipo de óleo utilizado para fabricação do biodiesel [69].

### **4.3 Coleta das amostras**

Utilizou-se, para todos os testes e coleta de amostras, um sistema de dinamômetro estacionário acoplado a um túnel de diluição - CVS (*Constant Volume Sampling*), disponível no Laboratório de Motores da Escola Politécnica – UFBA. Este sistema trabalha a volume constante, coletando produtos de combustão incompleta (PCI), incluindo compostos em fase gasosa e particulada, contidos na exaustão de motores veiculares (motores do ciclo Otto ou motores do ciclo diesel), montados sobre dinamômetro de bancada, que possibilita uma amostragem com menor perda dos compostos da exaustão por impactação, principalmente, a perda da fase particulada [70].

O sistema CVS proporciona a medição do volume dos PCI e do volume de ar de diluição antes de estes entrarem no túnel de diluição. O túnel de diluição possui 6.000 mm de comprimento, 120 mm de diâmetro, quatro pontos de coleta de amostras localizados a 1, 2, 3 e 4 m de distância da mistura de emissão (ar de diluição/exaustão) para os pontos de coletas A, B, C e D respectivamente (Figura 10).



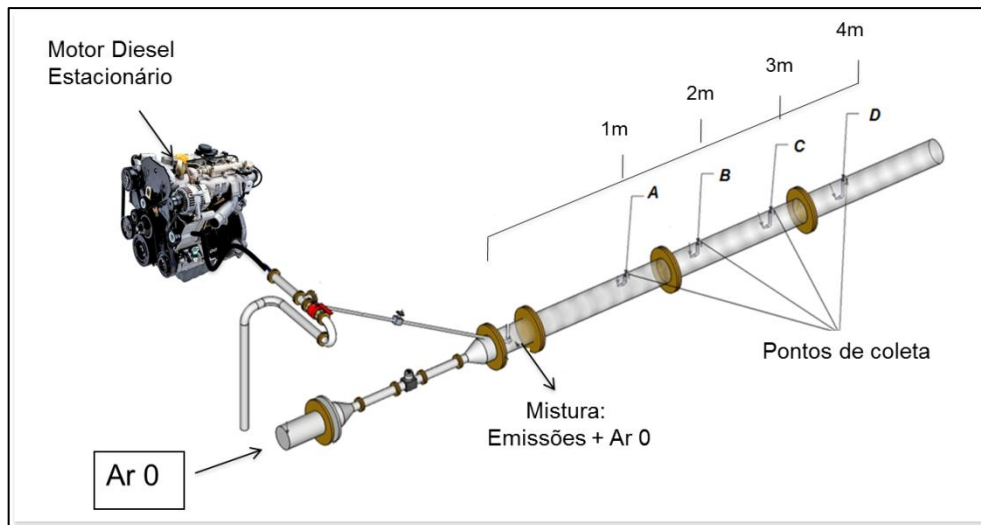


Figura 10 - Sistema dinâmico utilizado.

O motor utilizado no sistema de dinamômetro foi um motor estacionário marca Agrale®, modelo M85, 10 HP, do qual as características principais estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Principais características do motor diesel

Características	Motor
	Diesel
Potência NF (NBRISO 1585) Cv/kW/rpm	30/22/3000
Torque Máximo (NBRISO 1585) daNm/rpm	7.0/2500
Número de Cilindros	2 verticais
Diâmetro do Cilindro (mm)	90
Cilindrada (cm <sup>3</sup> )	1272
Curso de Pistão (mm)	100
Capacidade do Cáter (L)	6
Taxa Compressão	18:01
Consumo de Combustível (g/kWh)	272
Sistema de Injeção	Direta
Refrigeração do Motor	Ar

A diluição foi realizada com ar filtrado (Ar 0) para todos os testes em uma proporção de 15:1 para ar de diluição: exaustão do motor, em uma vazão de  $30 \text{ L min}^{-1}$ , para garantir uma boa mistura emissão/ar de diluição. Utilizou-se um filtro HEPA (filtro de alta eficiência para partícula, do inglês *High efficiency particle filter*) na entrada do sistema de diluição do ar para certificar que o ar ambiente utilizado estava livre de MP e outros tipos de contaminações e, ou superestimações, e o fluxo de ar foi utilizado em sistema laminar para evitar perda de MP para as paredes do túnel.

A coleta do MP 2,5 foi realizada utilizando-se amostrador do tipo ciclone (*low-Vol*) (Figura 11). Os filtros utilizados foram de membrana de PTFE de 47 mm de diâmetro e  $1 \mu\text{m}$  de poro. O amostrador foi disposto no segundo ponto (ponto B) do túnel de diluição (Figura 10). A sucção do ar de exaustão foi feita com o auxílio de uma bomba de vácuo, onde foi utilizado um fluxo de  $10 \text{ L min}^{-1}$ . As amostras foram coletadas em triplicata para cada uma das misturas combustíveis.



Figura 11 - Amostrador utilizado.

#### 4.3.1 Combustíveis utilizados

Os combustíveis utilizados nos testes foram B04, B50 e B100. O B04 foi adquirido em um posto da companhia BR Petrobrás (Companhia Petrobrás Distribuidora Brasil na Cidade de Salvador – Bahia - Brasil). O biodiesel (B100) foi

produzido pela Planta Piloto de biodiesel situada na Escola Politécnica da UFBA, produzido através da rota metálica. O B 50 foi obtido a partir da mistura do B04 e do B100. O biodiesel (B100) utilizado foi feito a partir de óleos residuais (OR) recolhidos em pontos de coleta na cidade de Salvador.

As características dos combustíveis B04 e B100, como massa específica ( $\text{kg m}^{-3}$  20°C), corrosividade ao cobre, viscosidade, ponto de fulgor, ponto de entupimento, teor de água, índice de acidez, conversão em mono, di e triglicerídeo, enxofre total e destilação, segundo as especificações regidas pelas normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*), são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Algumas especificações dos combustíveis (B4 e B100).

Especificação	Valores encontrados		Método	
	B4	B100	B4	B100
Massa específica a ( $\text{kg m}^{-3}$ 20°C)	828,00	892,00	ASTM D 4052	ASTM D 4052
Corrosividade ao cobre 3h a 50°C	1a	1a	ASTM D 130	ASTM D 130
Viscosidade ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	3,57	6,57/6,40	ASTM D 445	ASTM D 445
Ponto de fulgor (°C)	162,00	170,00	ASTM D 93	ASTM D 93
Ponto de entupimento (°C)	—	3,00	—	ASTM D 6371
Teor de Água (ppm)	—	750	—	EM ISSO 12937
Índice de acidez ( $\text{mgKOH g}^{-1}$ )	—	0,47	—	ASTM D 664
Conversão (%)	—	98	—	—
Monoglicerídeo	—	0,05	—	ASTM D 6584
Diglicerídeo	—	0,004	—	ASTM D 6584
Triglicerídeo	—	0,005	—	ASTM D 6584
Enxofre total ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	0,00812	—	EN ISSO 20846	—
Destilação (°C) 10%	182,2	—	—	—
50%	289,5	—	—	—
85%	347,5	—	ASTM D86-07a	—
90%	361,6	—	—	—

## 4.4 Resultados

### 4.4.1 Consumo dos combustíveis

Após as coletas, o consumo de combustível era aferido utilizando o método gravimétrico. Os resultados para a massa de B4, B50 e B100 consumida durante a amostragem, estão apresentados na Figura 12.

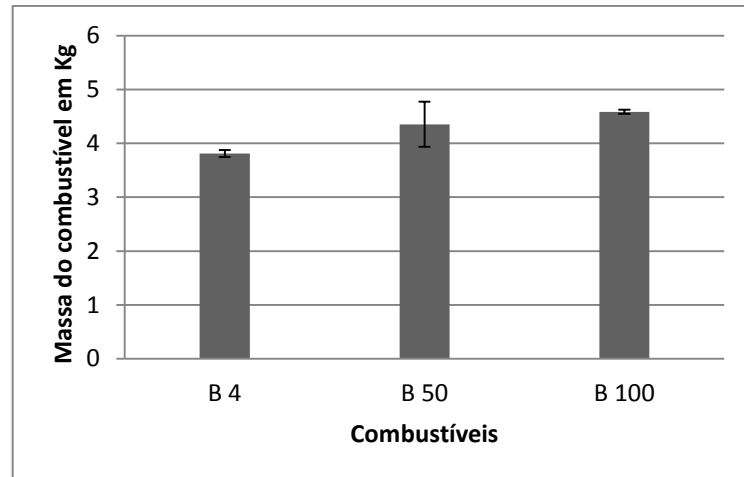


Figura 12 - Consumo dos combustíveis.

A Figura 12 sugere que a adição de biodiesel no diesel promove um aumento do consumo de combustível pelo motor. Este aumento foi respectivamente de 6,5% e 15% para B50 e B100, quando comparado com o consumo do B4. Isto demonstra que, nas condições de trabalho utilizadas, a queima do combustível fornece menor poder calorífico e de explosão, uma vez que estes fatores estão diretamente relacionados com a eficiência de queima e produção de energia do motor [71].

### 3.4.2 Fator de emissão (FE)

Para expressar os resultados de massa de particulado (MP 2,5) e das espécies metálicas estudadas, foi proposto por este trabalho um fator de emissão, relacionando a massa do elemento no material particulado coletado ou de MP 2,5, com a quantidade de combustível queimado (**Equação 1**):

$$FE = m_1 / m_2 \text{ (Equação 1)}$$

Onde:

$m_1$ : Massa do elemento no material particulado coletado em ng; ou massa de MP 2,5 em mg.

$m_2$ : Massa do combustível queimado em Kg.

#### 4.4.2.1 Fator de emissão para massa de MP 2,5

A massa de particulado foi determinada por pesagem dos filtros antes e após a amostragem, utilizando uma balança micro-analítica (*Mettler Toledo AX26*). Antes da pesagem, os filtros brancos e amostrados eram equilibrados durante 24 horas a umidade constante  $50\pm 5\%$  e temperatura entre 15 e 30° C. O fator de emissão para o MP 2,5 apresentou uma diminuição à medida que a proporção de biodiesel aumentou na mistura. Esta redução foi de 15,7% quando comparados B04 e B50 e de 20,3% quando comparados B04 e B100 (Figura 13). Esta redução provavelmente está relacionada com a presença de oxigênio na molécula de biodiesel, contribuindo para uma queima mais completa [72].

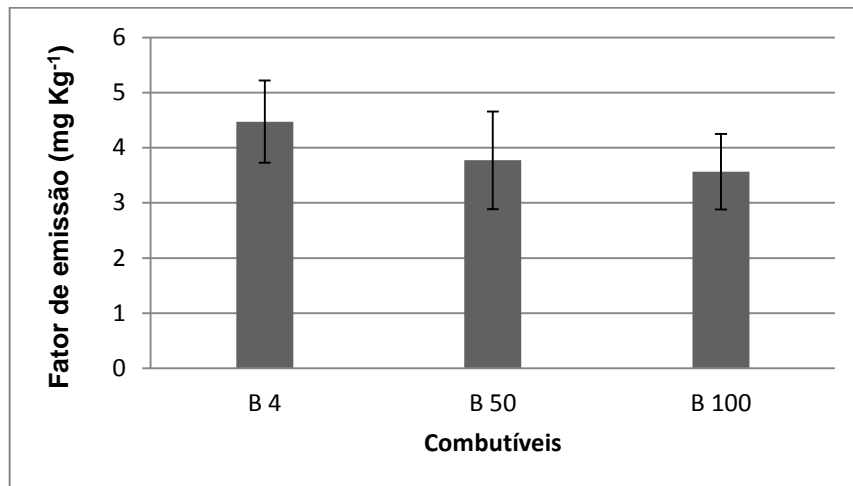


Figura 13 - Fator de emissão da massa de particulado emitido.

#### 4.4.2.3 Fator de emissão para as espécies metálicas

As amostras de material particulado coletadas foram submetidas ao procedimento descrito na seção 3, no item 3.4. Foram realizadas determinações dos seguintes elementos: V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, Ba, Cr e Pb. No entanto, os elementos que tiveram concentrações acima do limite de quantificação do método foram: Mn, Fe, Cu, Zn, Ba, Pb e Cr. O número de amostras foram: B4 (n=3); B50 (n=2); e B100 (n=3).

Os resultados para os elementos estudados podem ser divididos em dois grupos: um formado pelos elementos que reduziram suas concentrações com a adição do biodiesel, que são: Mn (Figura 14), Fe (Figura 15), Cu (Figura 16), Zn

(Figura 17) e Pb (Figura 18); o outro formado pelos elementos que aumentaram sua concentração com a adição de biodiesel, que foram o Ba (Figura 19) e o Cr (Figura 20).

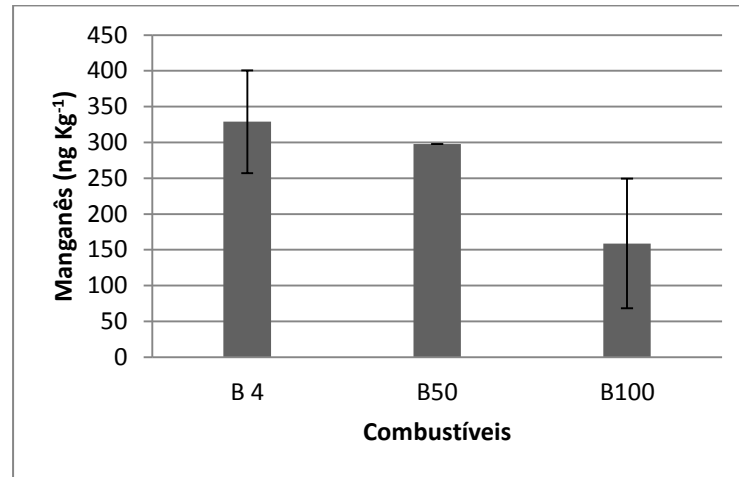


Figura 14 - Fator de emissão para o manganês.

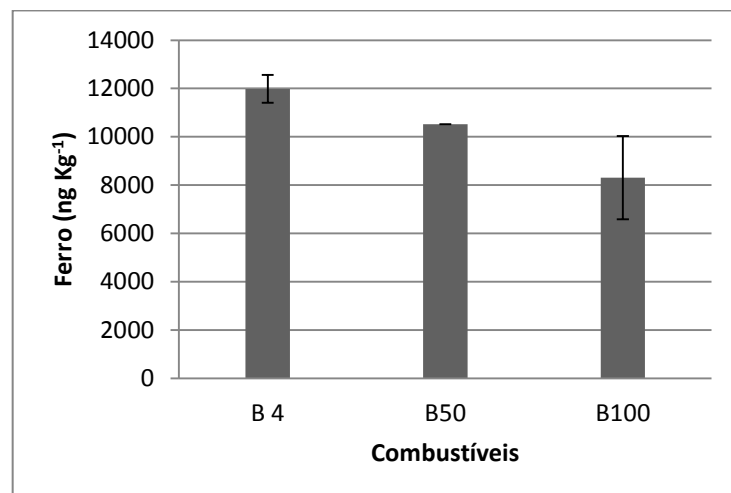


Figura 15 - Fator de emissão para o ferro.

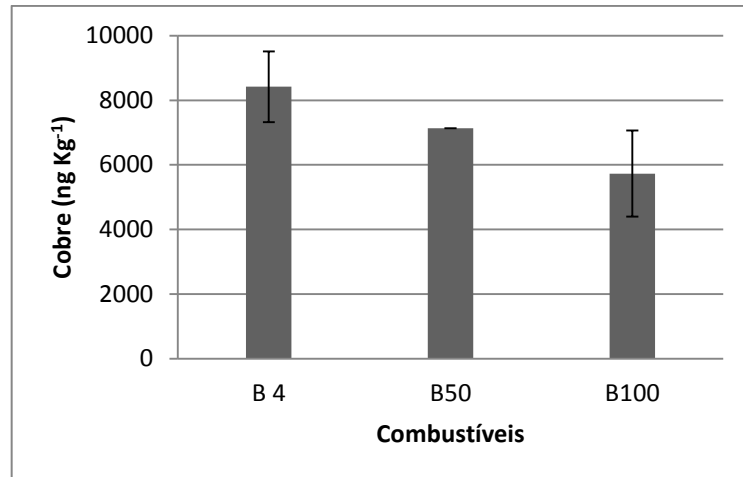


Figura 16 - Fator de emissão para o cobre

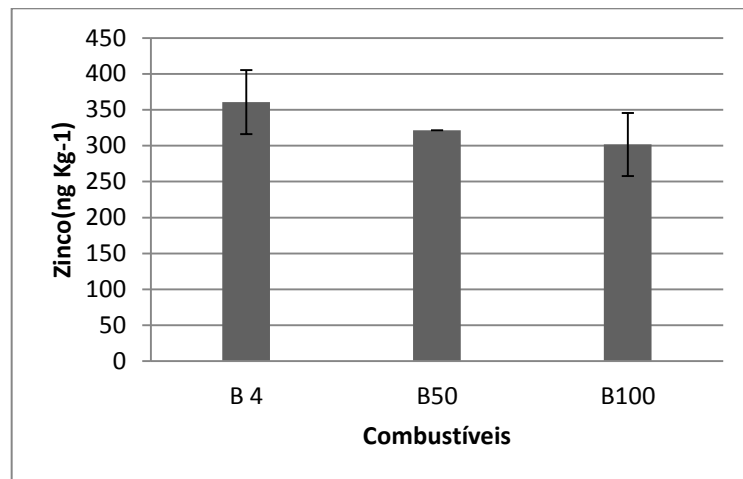


Figura 17 - Fator de emissão para o zinco.

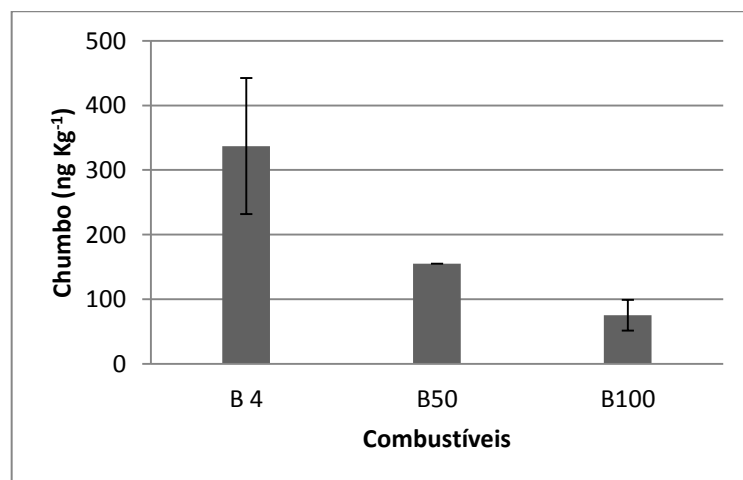


Figura 18 - Fator de emissão para o chumbo.

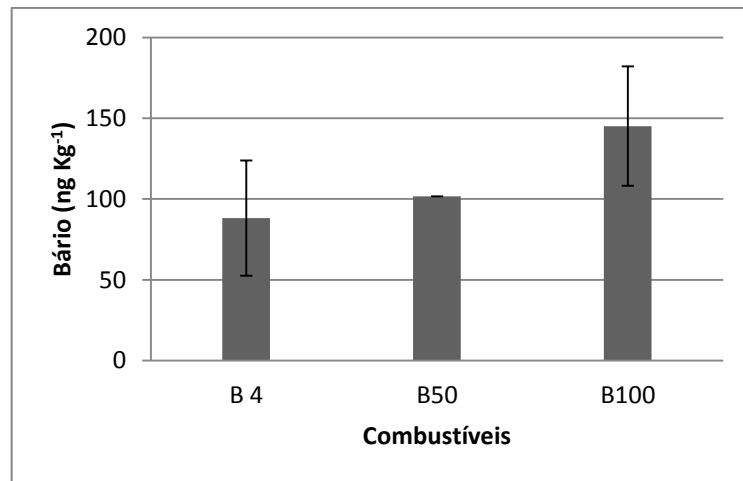


Figura 19 - Fator de emissão para o bário.

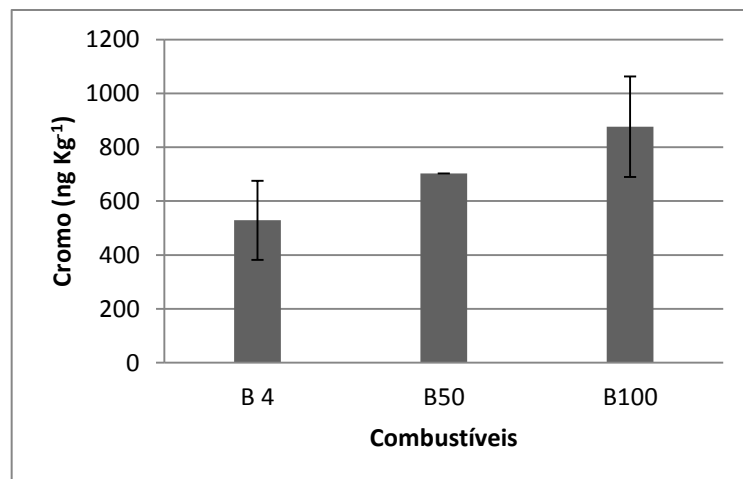


Figura 20.- Fator de emissão para o cromo.

O percentual das variações de B50 e de B100 em relação ao B4 estão representados na Figura 21. As reduções para Mn, Fe, Cu, Zn e Pb foram respectivamente de 9,5%, 12,2%, 15,2%, 10,7% e 53,9%, quando comparados os valores de B4 com os de B50. Quando a comparação é B4 com B100, as reduções foram respectivamente de: 51,7%, 30,7%, 31,9%, 16,3% e 77,6% para Mn, Fe, Cu, Zn e Pb. Analisando este grupo de elementos, observa-se que o Fe e o Zn podem ser adicionados ao diesel pelo processo de estocagem e transporte. O fato de o biodiesel utilizado não ter sofrido transporte e ter sido estocado por pouco tempo, pode explicar esta redução. O cobre é adicionado ao diesel durante o processo de destilação e refinamento. O chumbo pode estar relacionado com a própria origem do



diesel, bem como pode ser adicionado a ele nos vários processos como transporte, armazenamento, destilação e refinamento. Já para o Mn, pode estar relacionado com os aditivos do diesel [29].

Os aumentos foram de 15,2% e 32,7% para Ba e Cr, quando comparados B4 com B50 e de 64,5%, e 65,6%, quando comparados B4 com B100. Os mecanismos que levaram a estes resultados precisam ser melhor investigados, pois não foram encontrado na literatura possíveis motivos para estes aumentos.

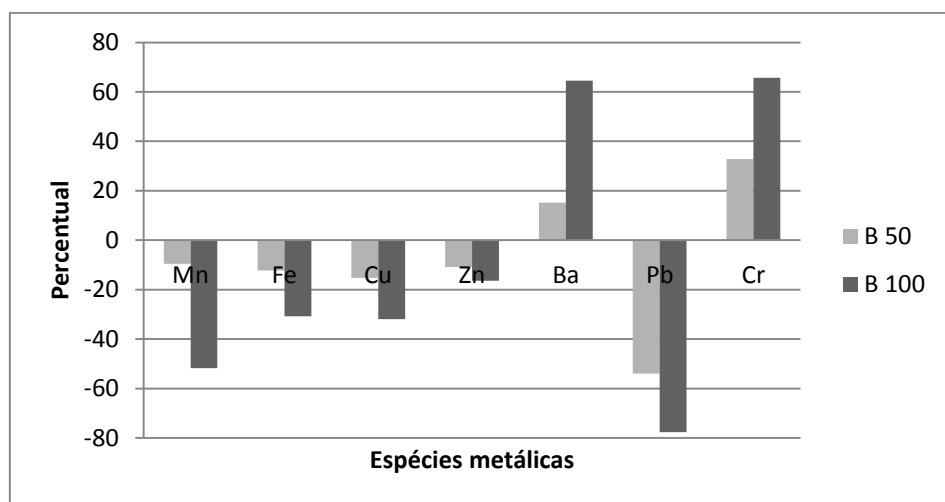


Figura 21 - Percentual de variação do B50 e do B100 em relação ao B4.

#### 4.4.4 Concentração total das espécies metálicas

As concentrações totais das espécies metálicas estudadas estão expressas na Figura 22. Observa-se uma redução na concentração total de metais à medida que o Biodiesel é adicionado à mistura. Essa redução foi de 26%, quando comparado B50 com B4, e de 36%, quando comparados B100 e B4. Essa redução é um fator positivo para o biodiesel, já que essas espécies representam um risco à saúde humana. Este resultado está de acordo com os obtidos em estudos de importantes agências como a *EPA*.

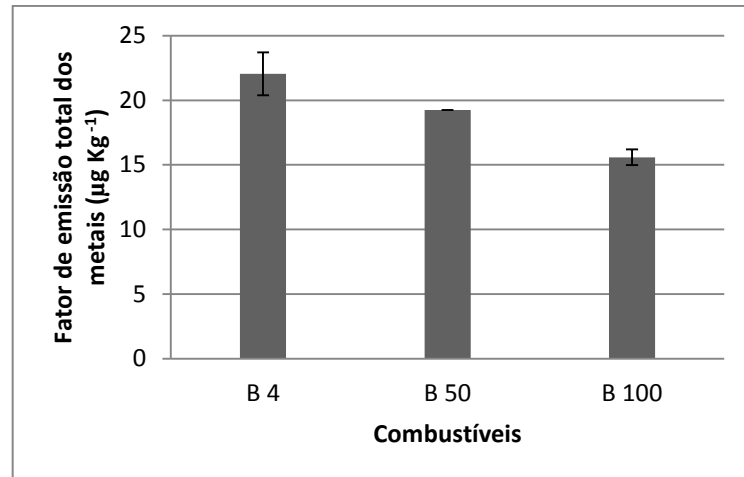


Figura 22 - Concentração total das espécies metálicas estudadas.

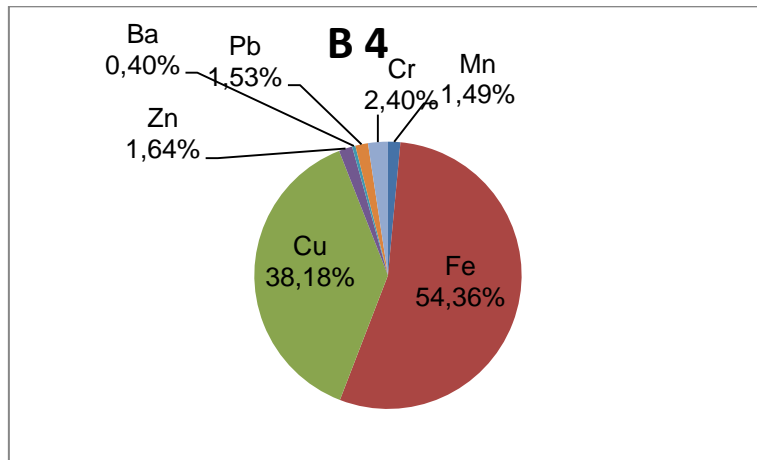
#### 4.4.4.1 Percentual das espécies metálicas na massa de particulado

O percentual de metais na massa total de particulado coletado foi calculado. Para o B4, B50 e B100, este percentual foi de 0,49%, 0,51% e 0,43% respectivamente. Estes percentuais estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura, que geralmente ficam abaixo de 1% [29].

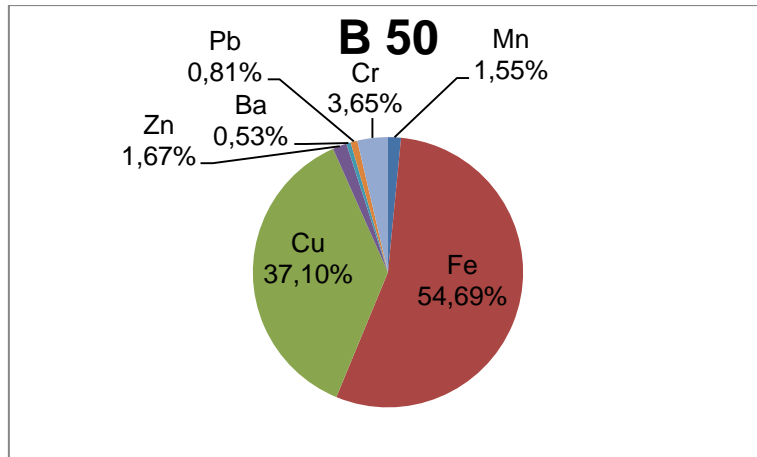
O percentual de todas as espécies metálicas na composição do particulado emitido foi calculado para os combustíveis testados (B04, B50 e B100) (Figura 23). O ferro apresentou valores de 54,3%, 55% e 53,2% respectivamente para B4, B50 e B100. O cobre apresentou valores de 38,2%, 37,3% e 36,8% respectivamente para B4, B50 e B100. O cromo apresentou valores de 2,4%, 3,7% e 5,6% respectivamente para B4, B50 e B100. O zinco apresentou valores de 1,6%, 1,7% e 1,9% respectivamente para B4, B50 e B100. O manganês apresentou valores de 1,5%, 1,6% e 1,0% respectivamente para B4, B50 e B100. O chumbo apresentou valores de 1,5%, 0,8% e 0,5% respectivamente para B4, B50 e B100. O bário apresentou valores de 0,4%, 0,5% e 0,9% respectivamente para B4, B50 e B100.

Os elementos Fe, Cu e Zn apresentaram pouca variação em relação ao percentual na composição do material particulado. O Cr e o Ba apresentaram uma variação elevada em relação ao B4, com a tendência de aumento à medida que o percentual de biodiesel aumentou na mistura diesel/biodiesel. Mn e Pb também

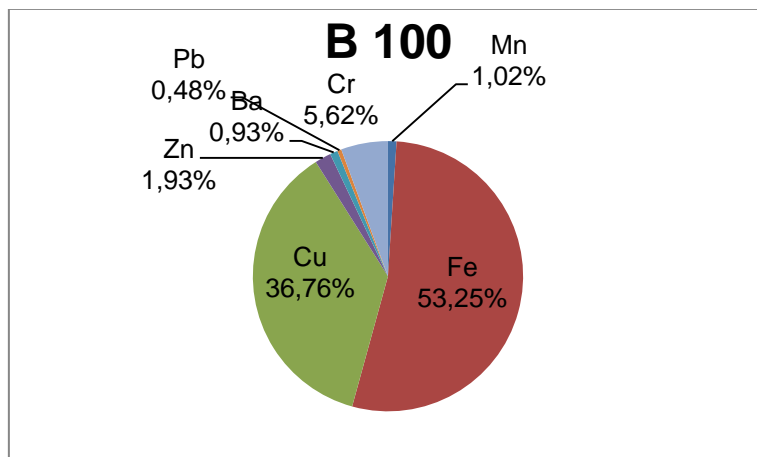
apresentaram uma variação elevada, mas com tendência de queda a medida que percentual de biodiesel na mistura aumentava.



(A)



(B)



(C)

Figura 23 - Percentual das espécies estudadas na composição do particulado emitido; onde A: B4; B: B50 e C: B100.

Os efeitos da substituição do diesel por biodiesel vêm sendo avaliada por diversos trabalhos. Não há consenso sobre muitos aspectos que envolvem a emissão de poluentes. No entanto, alguns estudos demonstram que o biodiesel B100 (100% de biodiesel) reduz a emissão de material particulado, carbono orgânico e elementar, metais, HPAs e VOCs, comparando com a utilização de diesel e biodiesel [73]. Segundo a EPA, a utilização de biodiesel B100 diminui a emissão de MP, CO e HC. No entanto, há um aumento nas emissões de NOx [74].

Os resultados de uma comparação entre as emissões diesel e B20 mostraram similaridades entre as concentrações das espécies estudadas. Dos elementos determinados, foi observado diferença apenas pela presença de Ti, V e Ca nas emissões diesel [75]. Em outro trabalho, comparando diesel e B20, os resultados demonstraram que as concentrações de silício (Si), cobre (Cu) e magnésio (Mg) estão em maior concentração nas partículas coletadas utilizando o diesel. Já sódio (Na), cálcio (Ca), ferro (Fe), chumbo (Pb), magnésio (Mg) e Cromo (Cr) estão presente em maior concentração em partículas coletadas utilizando o biodiesel B20 [76].

Nesta mesma linha, estudos demonstraram a redução da concentração da massa de material particulado (MP 2,5) quando comparados os valores de B20 e diesel [77]. Outro estudo comparou as emissões do diesel com o biodiesel (B100), mostrando a redução significativa da massa de particulado emitido quando comparados os valores de B100 e diesel. Em relação às espécies metálicas, elementos como Al, Ca, Fe, S, Ni, Cd e Pb apresentaram maiores valores nas emissões diesel. Já Mg, Na, P, K, V, Co e Cu apresentaram maiores valores nas emissões do biodiesel. Zn, Cr e Mn apresentaram valores similares para ambos os combustíveis [78].

Neste sentido, os resultados obtidos mostram-se concordantes com a maioria dos trabalhos realizados até o momento, principalmente em relação à redução da massa de particulado à medida que mais biodiesel é acrescentado à mistura. Em relação às espécies metálicas, não há um consenso na literatura em relação ao comportamento individual das espécies.

## **5 Determinação de espécies metálicas em amostras coletadas em sítios localizados na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**

### **5.1 Baía de Todos os Santos**

A Baía de Todos os Santos (BTS) é a segunda maior Baía do Brasil, centrada entre a latitude de 12° 50'S e longitude de 38° 38'W, apresentando uma área total de 1.233 Km<sup>2</sup>. No entorno da BTS, há uma contingente populacional superior a três milhões de habitantes, incluída a 3ª maior cidade do Brasil, Salvador [79]. Nesta Baía, encontram-se aproximadamente 55 ilhas e ilhotas de tamanhos variáveis. Entre elas, a maior é conhecida como Ilha de Itaparica, com cerca de 35 quilômetros de comprimento por cerca de 10 quilômetros de largura, e ilhotas de apenas 500 metros quadrados [80]. Esta região concentra grandes terminais portuários, um canal de entrada naturalmente navegável e importantes empreendimentos industriais. Na área industrial, há destaque para o maior polo petroquímico do hemisfério sul. Na BTS, ainda existem três emissários submarinos localizados na plataforma continental adjacente, ao norte da desembocadura da Baía, sendo dois destinados a efluentes industriais e um destinado ao esgotamento doméstico [80].

#### **5.1.2 Sítios de amostragem**

Para a realização deste trabalho, foram escolhidos três sítios de amostragem: Base Naval, Botelho e Itaparica. Os sítios de amostragem estão distribuídos na BTS de forma que se obtenham informações importantes sobre os principais focos de emissão. Os três pontos situados no entorno da BTS foram distribuídos conforme a Figura 24.

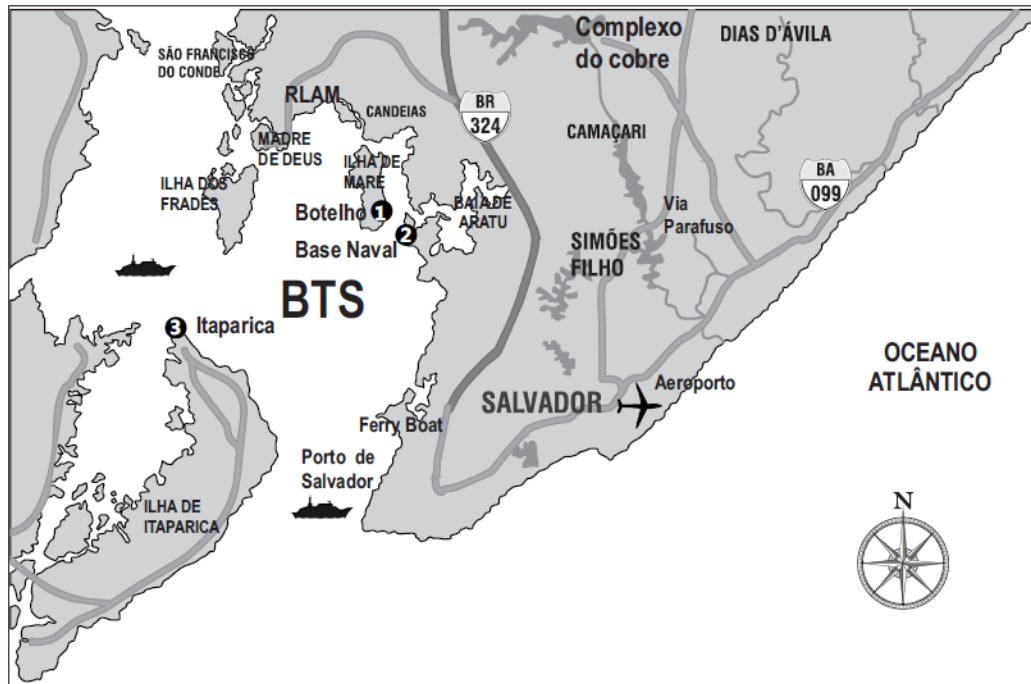


Figura 24 - Mapa da região Metropolitana de Salvador, bem como da BTS, onde estão distribuídos os três sítios de amostragem no entorno da BTS. 1 - Botelho, Ilha de Maré ( $12^{\circ}47'07,8''$  S e  $38^{\circ}30'59,3''$  W); 2 - Base naval de Aratu ( $12^{\circ}48'19,0''$ S e  $38^{\circ}29'53,8''$ W); 3 - Itaparica ( $12^{\circ}52'45,9''$ S e  $38^{\circ}41'7,1''$ W).

Os sítios de Base Naval e Botelho ficam próximos ao Centro Industrial de Aratu (CIA) e do Porto de Aratu. Este porto fica localizado na enseada de Caboto, região nordeste da Baía de Todos os Santos, próximo à entrada do canal de Cotegipe, em frente à costa leste da Ilha de Maré. Oferece suporte ao CIA e ao Polo Petroquímico de Camaçari, e possui terminais para produtos gasosos, líquidos e granéis sólidos. O porto de Aratu é tipicamente granoleiro, constituído de terminais especializados na movimentação de granéis sólidos (capacidade de 1,8 milhão de toneladas/ano), líquidos (capacidade de 1,380 toneladas/ano) e gasosos (capacidade de 780 mil toneladas/ano) [81].

Na região, encontram-se importantes empreendimentos nas seguintes áreas: química, metal-mecânico, calçadista, alimentos, metalurgia, minerais não metálicos, plásticos, fertilizantes, eletroeletrônicos, bebidas, logística, moveleiro, têxtil, serviços e comércio [82]. As principais indústrias localizadas no CIA são: Cromex Bahia, Gerdau Aços Longos S/A, IPB - Indústria de Produtos de Borracha LTDA, Madepar Lâminas S/A, Pluriquímica Indústria e Comércio LTDA, Química Amparo LTDA e Vale Manganês SA [83].

## 5.2 Amostragem

As amostras foram coletadas por dois amostradores de grande volume do tipo *Hi-Vol* (Figura 25). O modelo utilizado foi o AGV MP 10 e MP 2,5 (Energética), equipado com separador de partículas Thermo Andersen 10 e 2,5  $\mu$  Inlet™ (*Thermo Electron Corp*) para coleta de MPA com diâmetro aerodinâmico  $< 10$  e  $2,5 \mu\text{m}$ , horômetro, programador de tempo (timer), regulador de vazão (tipo venturi) e medidor de pressão. O AGV MP 10 e 2,5 opera a uma vazão média de  $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ . Foram utilizados filtros de fibra de quartzo de alta pureza (UP),  $22,8 \times 17,7 \text{ cm}$ , ref.2500 QAO-UP (Pallflex Products Corp, EUA.).

As amostragens foram realizadas nos seguintes períodos no ano de 2010: Botelho (19 de julho a 2 de agosto de 2010), Base Naval (16 a 28 de setembro de 2010), Itaparica (16 a 30 de novembro de 2010). O fluxo de amostragem era de aproximadamente  $1,1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ . O período de amostragem era de 24 h.

Os filtros coletados eram envoltos em papel manteiga e colocados em sacos plásticos com vedação. Os sacos ficaram protegidos dentro de recipientes plásticos e armazenados em geladeiras em temperaturas inferiores a  $4^\circ \text{C}$  até a realização das análises.



Figura 25 - Amostrador do tipo *Hi Vol* utilizado na amostragem, em destaque o filtro após amostragem.

### 5.3 Dados meteorológicos

Segundo os dados da estação meteorológica de Ondina, Salvador, localizada na entrada da BTS, do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), a BTS caracteriza-se pelo clima tropical-úmido com marcante ciclo sazonal. As médias anuais de temperatura do ar na superfície, umidade relativa do ar na superfície, precipitação e evaporação na superfície são, respectivamente, 25,2°C, 80%, 2.100 mm e 1.002 mm, sendo que as maiores temperaturas ocorrem em janeiro, fevereiro e março, e ficam em torno de 30°C. Estas temperaturas ocorrem devido à maior incidência de radiação solar durante o verão do Hemisfério Sul. As menores temperaturas ocorrem em julho, agosto e setembro, entre 21°C e 22°C, associadas à menor quantidade de radiação incidente e à entrada de frentes frias, ou seus vestígios, provenientes do sul. A umidade relativa possui pouca variabilidade sazonal, atingindo o máximo de 83% aproximadamente em maio [84].

A variação sazonal de umidade relativa está diretamente associada à precipitação. A estação chuvosa na BTS ocorre em abril, maio e junho com precipitação ao redor de 300 mm mês<sup>-1</sup> e define o período mais úmido. Nesses meses, chove aproximadamente 40% do total acumulado no ano. Nos outros meses do ano, a precipitação é bem menor e bem distribuída com valores maiores que 120 mm mês<sup>-1</sup>, de forma que não há um período seco com ausência de chuvas como encontrado em regimes semi-áridos.

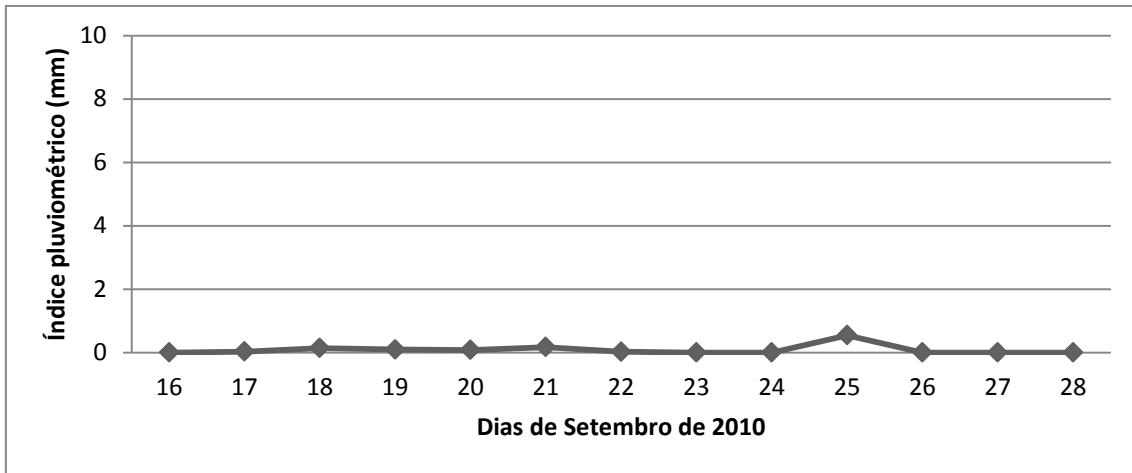
Os dados meteorológicos foram coletados nos três sítios de amostragem. Para isto, foi utilizada uma miniestação meteorológica (HOBO-U30) equipada com armazenamento de dados por *datalogger* e sensores de velocidade do vento, direção do vento, temperatura do ar, umidade relativa do ar, radiação total, pressão barométrica e precipitação, sendo feitas coletas dos dados em períodos a cada 10 minutos, durante todo o período da amostragem para cada sítio.

Os resultados para incidência de chuvas podem ser visualizados na Figura 26. Base Naval foi caracterizada por baixos índices (0 a 0,5 mm); Botelho foi caracterizado por chuvas em praticamente todos os dias de amostragem com variação de (0,8 a 9,8 mm); em Itaparica, praticamente não houve chuva, entretanto, um dia apresentou índice elevado de 21,2 mm e a variação foi de 0 a 21,2 mm.

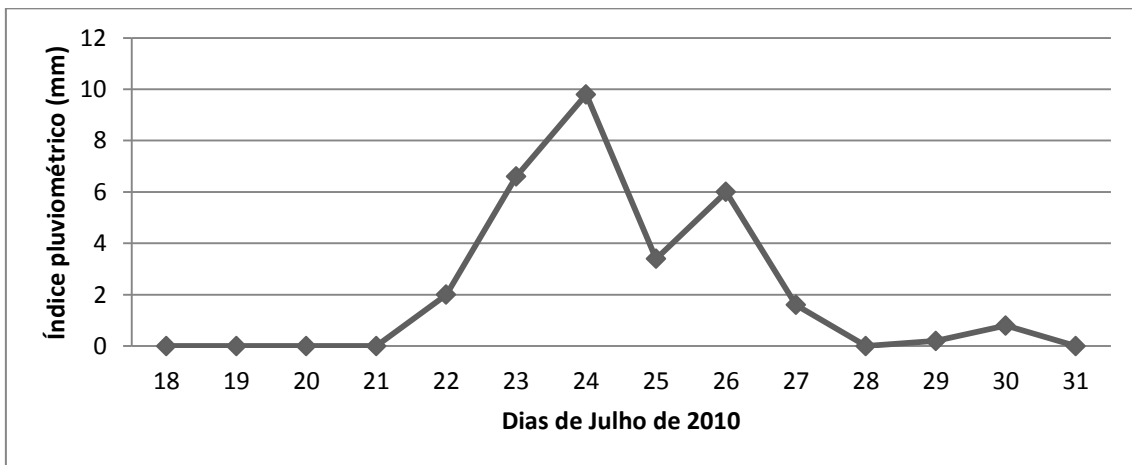


Com relação à intensidade solar, a variação foi de 144,5 – 340,3  $\text{wm}^{-2}$  para Base Naval; 111,7 – 510,8  $\text{wm}^{-2}$  para Botelho; e de 80,5 – 509,6  $\text{wm}^{-2}$  para Itaparica (Figura 27). A temperatura variou de 22,5 a 24,9°C para Base Naval; de 20,7 a 25,4°C para Botelho; e de 23,5 a 28,6°C para Itaparica (Figura 28). A umidade relativa variou de 72,0 a 84,2% para Base Naval; de 72,8 a 88,2% para Botelho; e de 69,9 a 89,4% para Itaparica (Figura 29). A variação da velocidade dos ventos para Base Naval foi de 3,9 a 8,0  $\text{m s}^{-1}$ ; de 1,5 a 6,2  $\text{m s}^{-1}$  para Botelho; e de 1,4 a 5,4  $\text{m s}^{-1}$  para Itaparica (Figura 30).

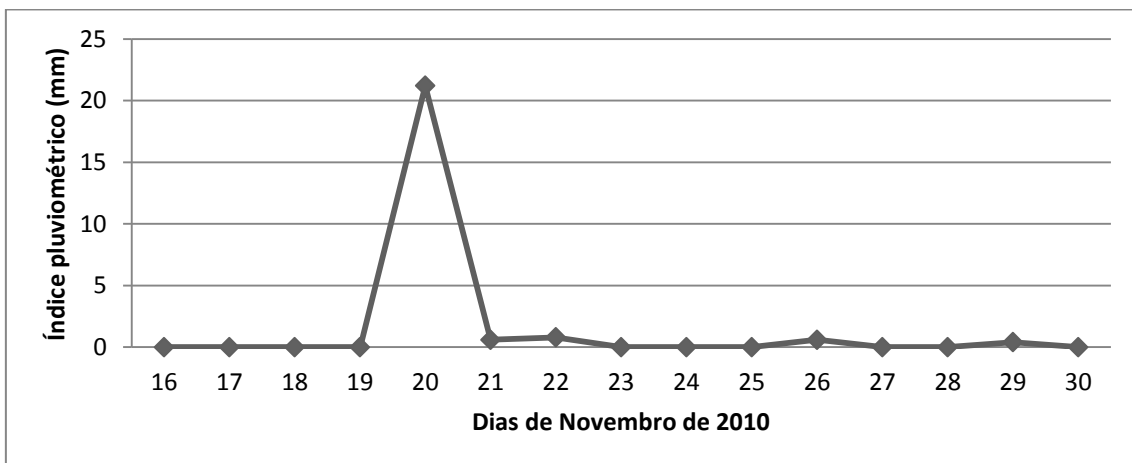
Fazendo uma análise geral, tem-se que Base Naval registrou as maiores velocidades dos ventos, fator que certamente influenciou na concentração de alguns analitos. Botelho apresentou maior nível de ocorrência de precipitação e registrou as maiores umidades relativas. Itaparica apresentou índices de radiação solar maiores e conseqüentemente as maiores temperaturas.



(A)

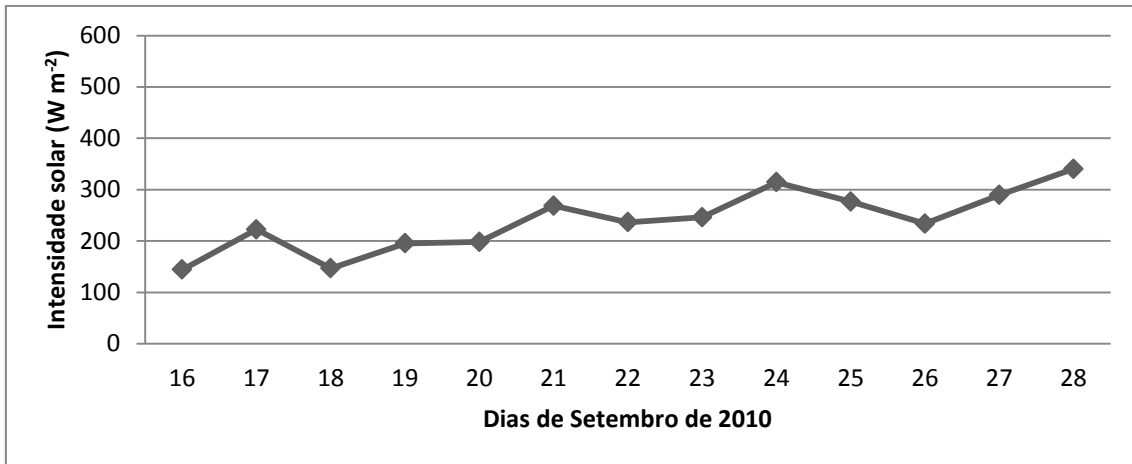


(B)

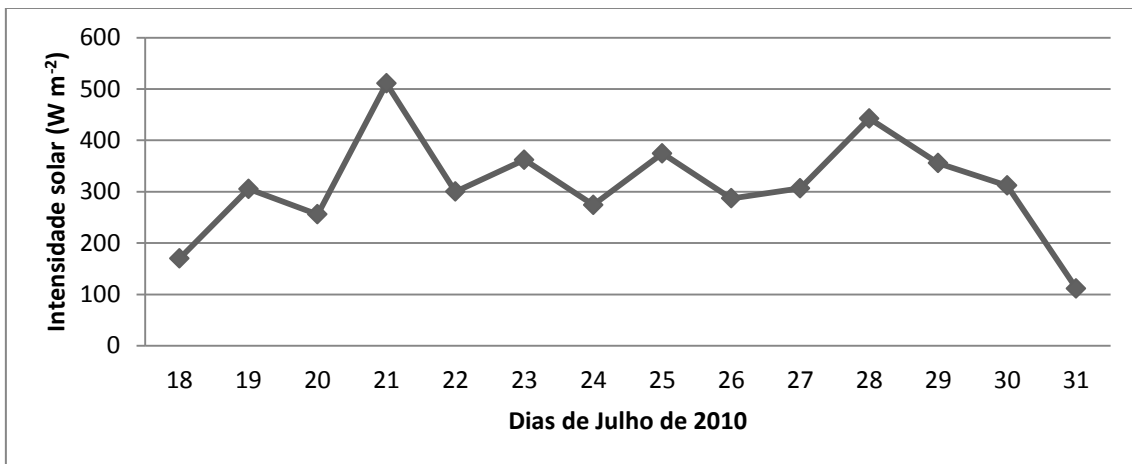


(C)

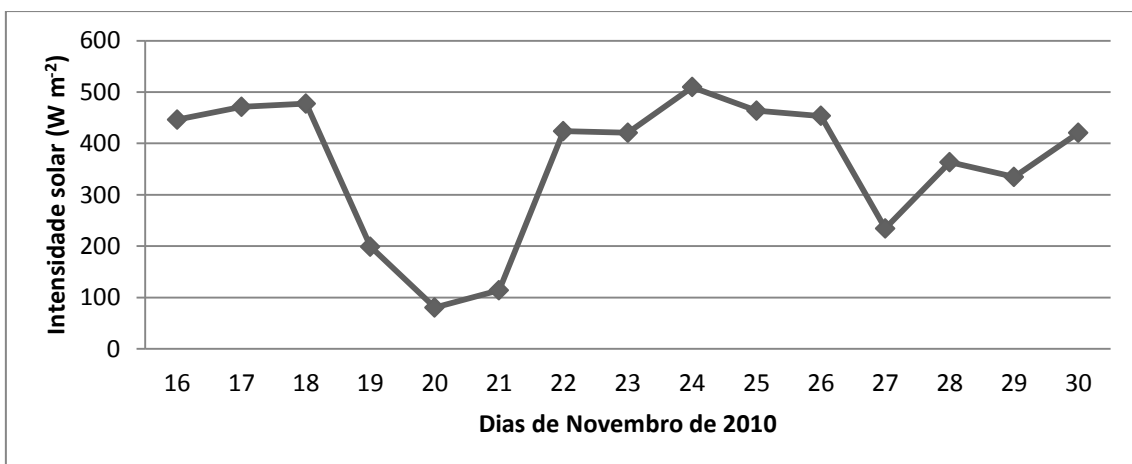
Figura 26 - Variação dos índices pluviométricos; onde A: Base Naval; B: Botelho; C: Itaparica.



(A)

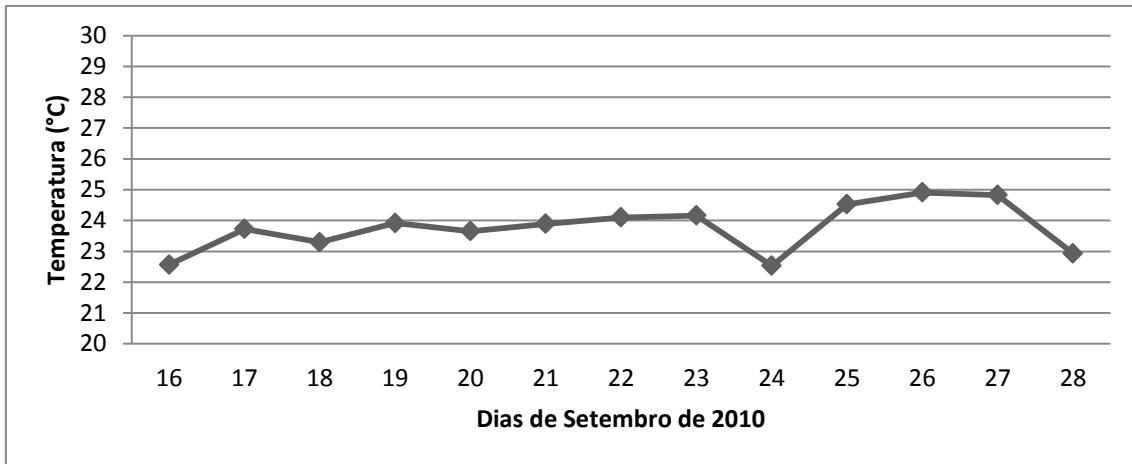


(B)

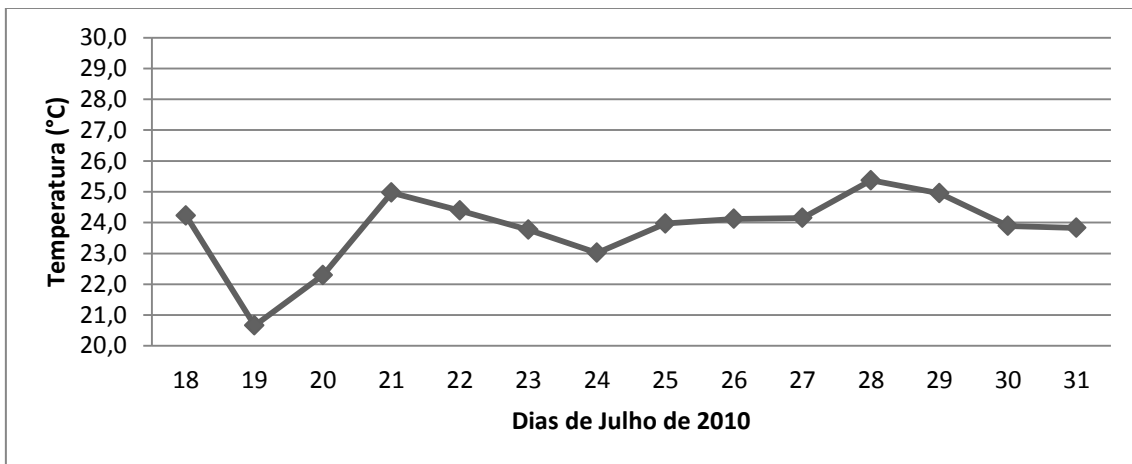


(C)

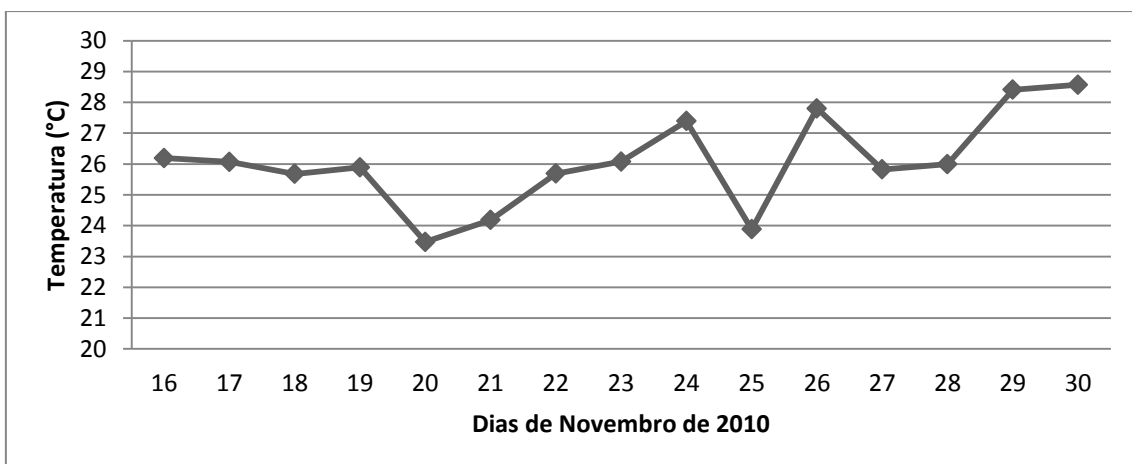
Figura 27 - Variação da intensidade solar; onde A: Base Naval; B: Botelho; C: Itaparica.



(A)

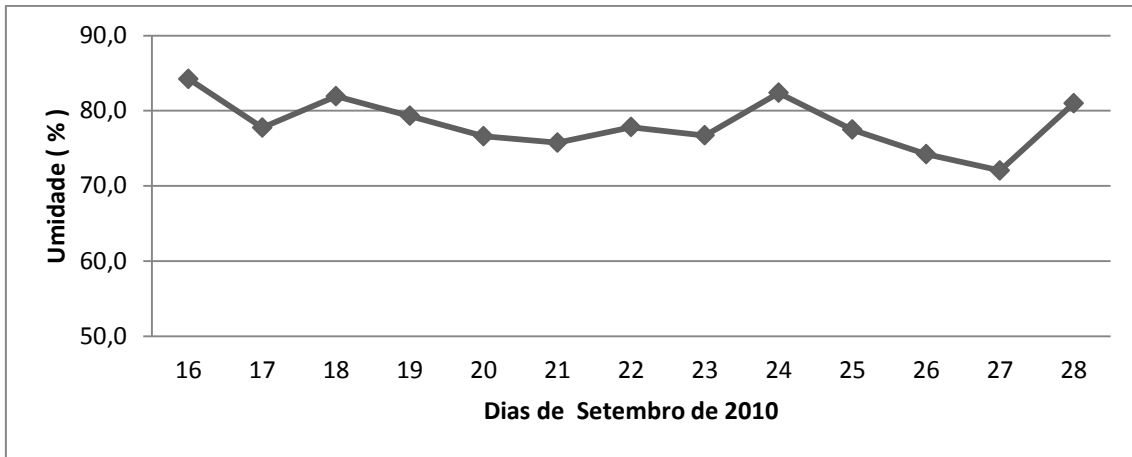


(B)

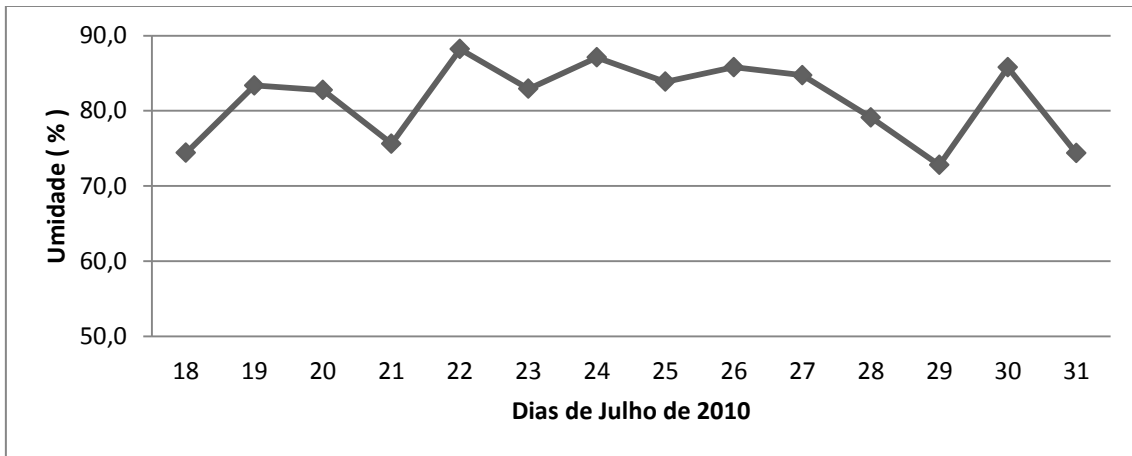


(C)

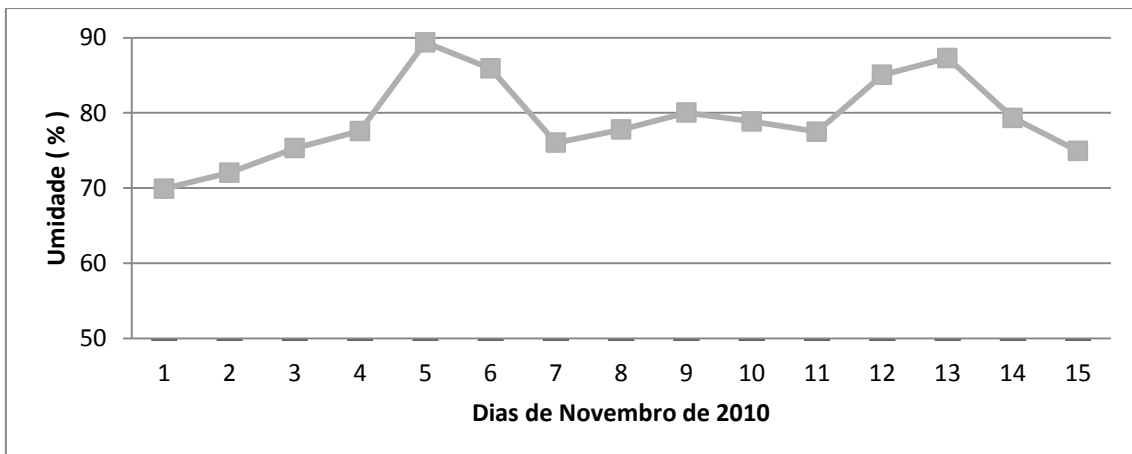
Figura 28 - Variação da temperatura; onde: A: Base Naval; B: Botelho; C: Itaparica.



(A)

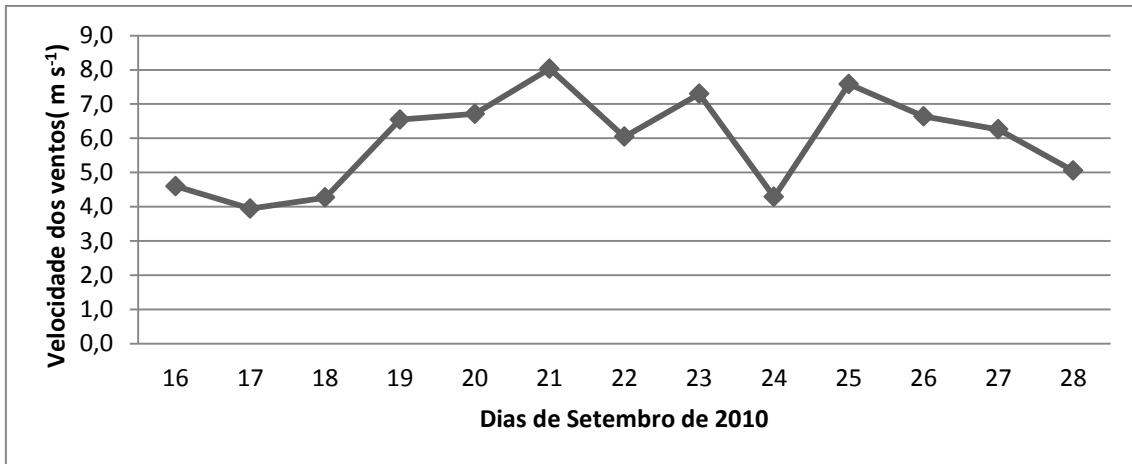


(B)

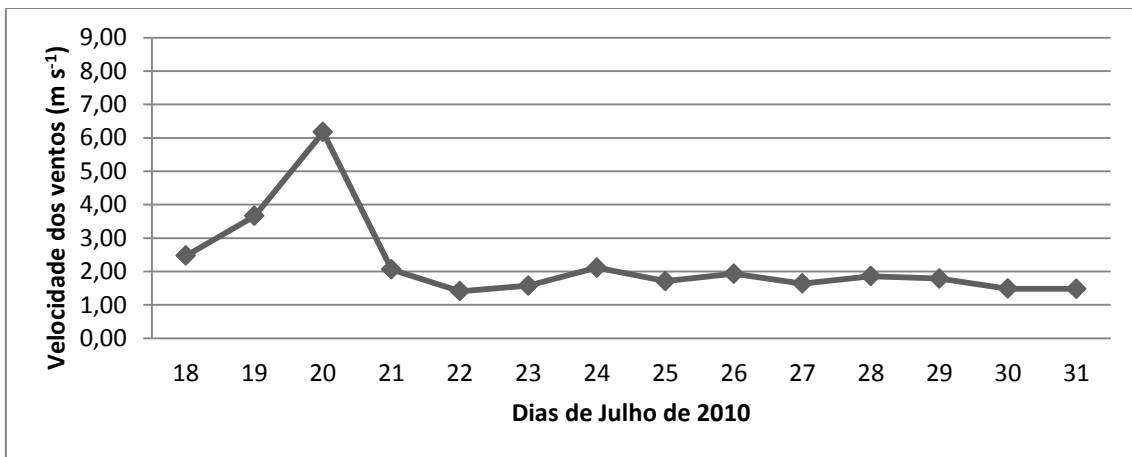


(C)

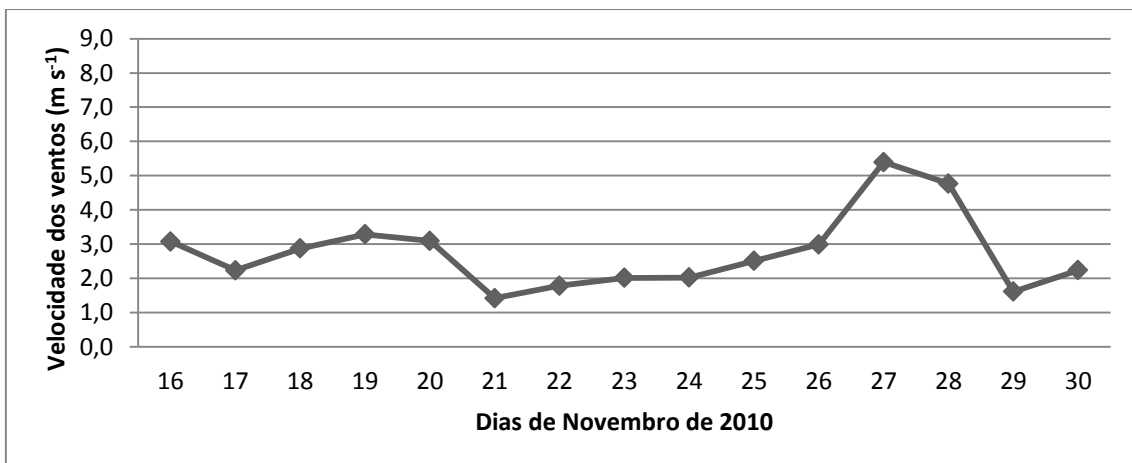
Figura 29 - Variação da Umidade; onde A: Base Naval; B: Botelho; C: Itaparica.



(A)



(B)



(C)

Figura 30 -Variação da velocidade dos ventos, onde A: Base Naval; B: Botelho e C: Itaparica.

#### 5.4 Análises do material particulado coletado

As amostras foram submetidas aos procedimentos descritos na seção 3 desta tese, no item 3.4. As espécies metálicas foram determinadas utilizando o método baseado na extração assistida por microondas e determinação por ICP-MS. As concentrações gravimétricas foram determinadas utilizando o procedimento gravimétrico. A massa de particulado foi determinada por pesagem dos filtros antes e após a amostragem, utilizando uma balança analítica. Antes da pesagem, os filtros brancos e amostrados eram equilibrados durante 24 horas a umidade constante  $50\pm 5\%$  e temperatura entre 15 e  $30^{\circ}$  C. Os limites de detecção e quantificação considerando as mesmas unidades usadas para as determinações das espécies metálicas estão expressos na Tabela 11.

Tabela 11 - Limites de detecção e quantificação em  $\text{ng m}^{-3}$

Elementos	LD $\text{ng m}^{-3}$	LQ $\text{ng m}^{-3}$
V	0,36	1,2
Mn	0,003	0,009
Fe	0,5	1,8
Co	0,0009	0,003
Ni	0,02	0,06
Cu	0,01	0,03
Zn	0,02	0,07
Se	0,01	0,04
Mo	0,002	0,007
Cd	0,0001	0,0003
Ba	0,005	0,015
Cr	0,003	0,01
Pb	0,002	0,007

Os resultados das concentrações das espécies estudadas e das concentrações gravimétricas, com os valores da média, desvio padrão, mínimo e máximo, estão expressos na Tabela 12.

Tabela 12 - Concentrações das espécies metálicas em  $\text{ng m}^{-3}$ , concentração gravimétrica em  $\mu\text{g m}^{-3}$  e a relação MP 2,5/MP 10 em %

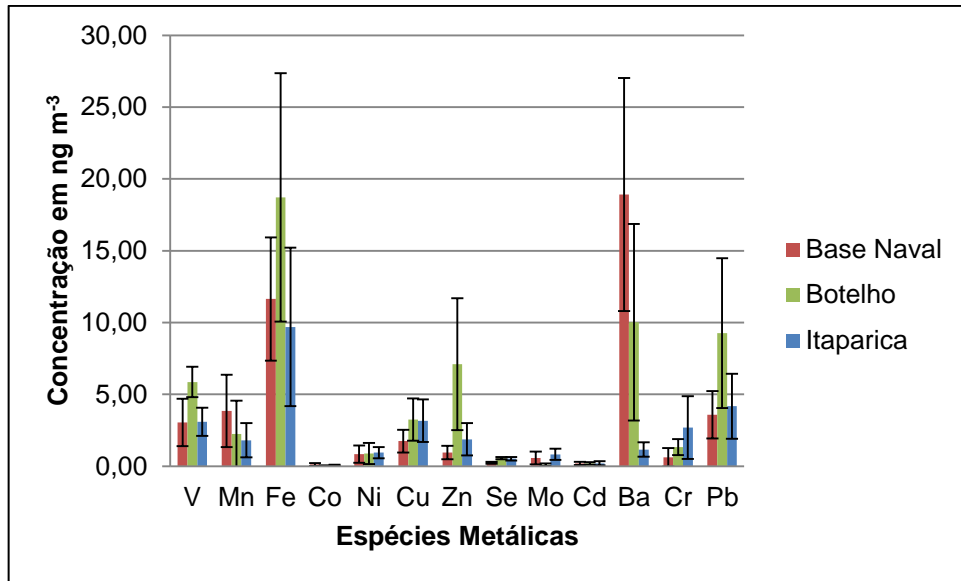
<b>Base Naval</b>									
	MP 10				MP 2,5				(%) MP <sub>2,5</sub> /MP <sub>10</sub>
	Média	SD	Max	Min	Média	SD	Max	Min	
V	3,0	1,6	5,5	0,4	2,75	1,0	4,5	1,4	90,5
Mn	38,5	25,0	91,0	11,0	24,0	10,7	48,1	9,5	62,6
Fe	116,5	43,0	196,0	56	44,2	27,6	124,8	9,8	38,0
Co	0,12	0,1	0,3	0,02	0,06	0,05	0,2	0,01	50,0
Ni	0,84	0,6	1,9	0,18	0,6	0,6	1,8	0,03	77,4
Cu	17,5	7,8	37	8,0	15,4	2,3	22,0	13,0	88,2
Zn	9,5	4,7	20,0	4,0	9,0	6,1	20,0	1,4	95,0
Se	0,2	0,07	0,4	0,15	0,2	0,2	0,8	0,07	95,7
Mo	0,6	0,4	1,7	0,1	0,3	0,2	0,7	0,04	46,6
Cd	0,2	0,1	0,4	0,0	0,2	0,15	0,5	0,01	95,0
Ba	19,0	8,1	27,5	2,5	6,3	4,6	14,0	0,1	33,5
Cr	0,6	0,6	2,1	0,2	0,4	0,2	0,8	0,1	69,8
Pb	3,6	1,6	6,6	0,9	3,0	1,3	5,1	0,8	83,8
MP	23,5	3,3	31,0	17,8	14,0	3,3	17,2	8,5	59,1
<b>Botelho</b>									
	MP 10				MP 2.5				(%) MP <sub>2,5</sub> /MP <sub>10</sub>
	Média	SD	Max	Min	Média	SD	Max	Min	
V	5,9	1,06	8,0	3,9	4,3	1,1	6,7	1,54	73,6
Mn	22,0	23,0	90,0	3,1	15,0	3,5	50,0	4,1	64,4
Fe	187,0	86,0	379,0	69,0	97,0	58,0	257,1	30,8	52,0
Co	0,04	0,03	0,1	0,01	0,02	0,01	0,05	0,01	50,0
Ni	0,9	0,7	3,6	0,4	0,5	0,3	1,2	0,2	58,4
Cu	32,5	15,0	69,0	19,0	25,0	9,4	49,0	10,9	76,7
Zn	71,0	46,0	163,0	7,3	54,0	37,0	125,0	5,2	76,2
Se	0,6	0,1	0,8	0,4	0,21	0,03	0,26	0,16	35,6
Mo	0,1	0,1	0,3	0,004	0,07	0,03	0,12	0,03	70,0
Cd	0,2	0,1	0,4	0,02	0,13	0,07	0,31	0,01	68,4
Ba	10,0	7,9	20,5	3,3	2,3	2,4	7,2	0,49	22,5
Cr	1,3	0,6	2,2	0,14	0,6	0,43	1,35	0,08	47,0
Pb	9,3	5,2	20,0	1,2	7,5	4,4	15,0	0,94	81,1
MP	39,0	11	64,0	23,0	22,0	4,7	30,0	13,0	56,3
<b>Itaparica</b>									
	PM10				PM2,5				(%) MP <sub>2,5</sub> /MP <sub>10</sub>
	Média	SD	Max	Min	Média	SD	Max	Min	
V	3,1	0,98	4,3	1,75	1,6	0,19	1,9	1,34	50,3
Mn	18,0	12,0	48,0	3,8	7,2	6,0	17,6	0,3	39,7
Fe	97,0	55,1	202,5	14,6	61,0	52,4	169,4	16,7	62,6
Co	0,07	0,04	0,16	0,02	0,04	0,03	0,09	0,01	57,1
Ni	0,95	0,40	1,7	0,19	0,78	0,45	1,4	0,03	82,1
Cu	32,0	15,0	67,0	14,0	23,0	8,1	35,0	11,9	74,1
Zn	19,0	11,0	43,0	3,5	13,0	8,9	36,0	3,0	69,3
Se	0,58	0,13	0,76	0,4	0,52	0,28	1,2	0,4	89,6
Mo	0,87	0,40	1,5	0,3	0,83	0,37	1,4	0,21	95,4
Cd	0,2	0,14	0,57	0,01	0,19	0,14	0,5	0,01	95,0
Ba	1,2	0,5	2,0	0,41	1,1	0,53	2,0	0,44	93,0
Cr	2,7	2,2	7,1	0,24	1,9	1,5	5,3	0,19	70,0
Pb	4,2	2,3	8,7	1,6	3,8	2,6	7,6	0,22	89,2
MP	29,0	9,0	47,0	13,0	12,5	2,2	15,0	9,6	43,0



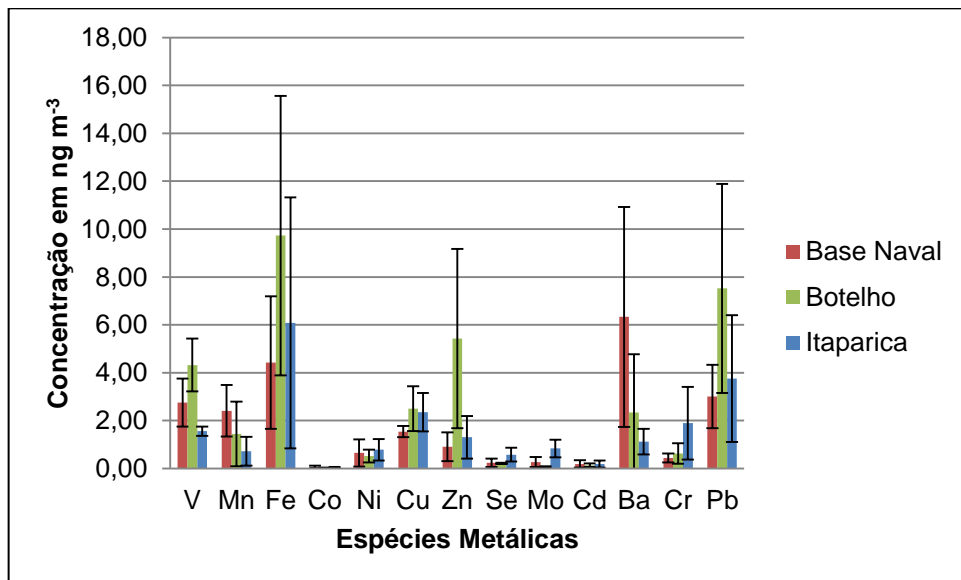
Os elementos majoritários em todos os sítios estudados foram Fe, Mn, Cu e Zn. Base Naval apresentou maiores médias para as espécies Mn, Co e Ba em relação aos outros sítios. Para o MP 10, as médias foram de 38,5, 0,12 e 18,9  $\text{ng m}^{-3}$  respectivamente para Mn, Co e Ba. Já no MP 2,5, as médias foram de 24,1, 0,12 e 18,9  $\text{ng m}^{-3}$  respectivamente para as mesmas espécies. Botelho apresentou as maiores médias para V, Fe, Cu, Zn e Pb, quando comparado com os outros sítios. Para o MP 10, as médias foram 5,9, 187, 32,5, 71 e 9,3  $\text{ng m}^{-3}$  respectivamente para V, Fe, Cu, Zn e Pb. Já no MP 2,5, as médias foram de 4,3, 97,3, 24,9, 54,2 e 7,5  $\text{ng m}^{-3}$  respectivamente para V, Fe, Cu, Zn e Pb. Itaparica apresentou as maiores médias em relação aos outros sítios para Mo e Cr. No MP 10, as médias foram de 0,9 e 2,7  $\text{ng m}^{-3}$  respectivamente para Mo e Cr. No MP 2,5, os valores foram de 0,83 e 1,9  $\text{ng m}^{-3}$  respectivamente para Mo e Cr.

Fazendo um comparativo entre as frações 10 e 2,5 do material particulado, observa-se que, para muitos elementos, a relação MP 2,5/MP 10 é elevada. Isto indica que boa parte da massa das espécies determinadas está na fração 2,5. Este fato é preocupante para a saúde humana, uma vez que as partículas menores conseguem atingir regiões mais sensíveis do sistema respiratório.

Para melhor compreensão e visualização, as médias e seus respectivos desvios padrão foram colocados na forma de gráfico fazendo os comparativos entre os sítios (Figura 31). Fazendo uma análise dos gráficos, observa-se que, considerando os desvios padrão apresentados, as espécies que apresentam diferenças significativas são V, Fe, Zn, Pb, Mn, Ba e Cr. Base Naval tem concentração significativamente maior para Mn e Ba; Botelho, para V, Fe, Zn e Pb; Itaparica, para Cr.



(A)



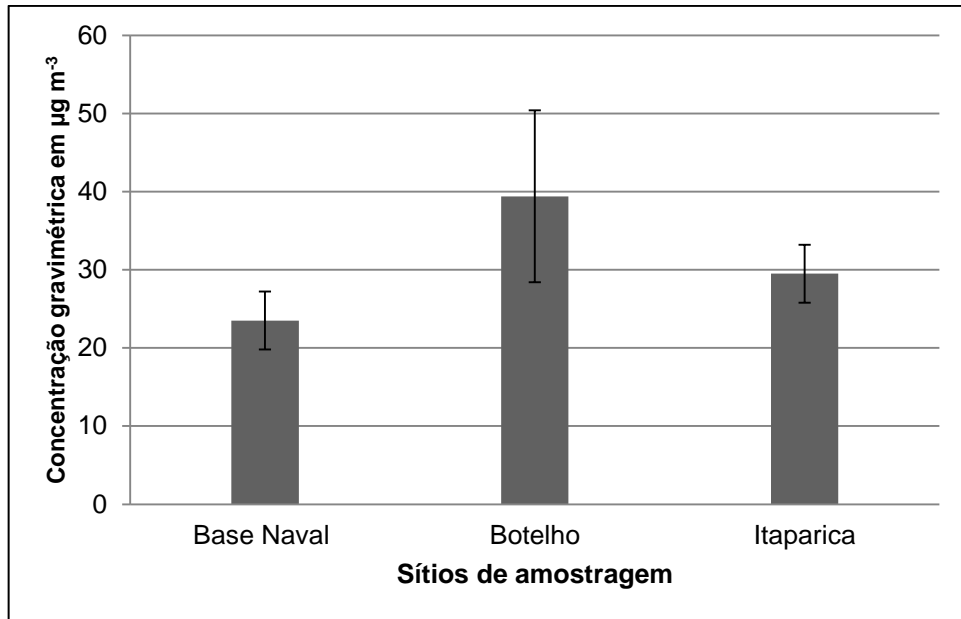
(B)

Figura 31 - Concentração das espécies metálicas; onde A: Fração MP 10 e B: Fração MP 2,5. Observação: As concentrações de Fe, Cu, Mn e Zn estão representadas nestes gráficos divididas por 10.

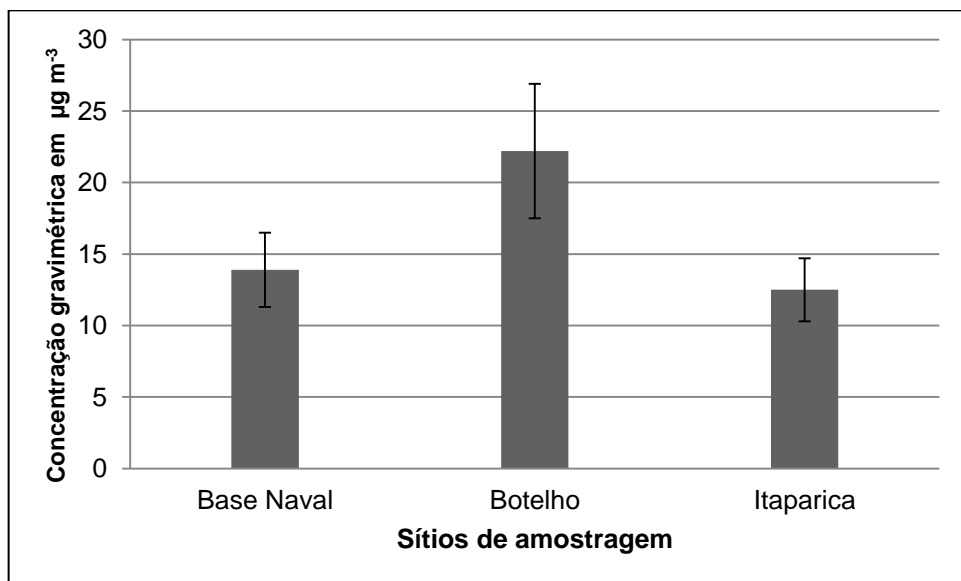
O Brasil não dispõe de legislação que regulamente os limites das concentrações das espécies metálicas no material particulado menor que  $10\mu\text{m}$  (Particulado inalável). A Organização Mundial de Saúde (OMS) ou do inglês *WHO* e a *EPA* (Agência de Proteção Ambiental Federal Norte-Americana) dispõem de regulamento para algumas espécies no MP 10, considerando a média anual. Estes valores e as respectivas espécies são: Cd ( $5\text{ ng m}^{-3}$ ), Co ( $5\text{ ng m}^{-3}$ ), Cr ( $20\text{ ng m}^{-3}$ ), Mn ( $150\text{ ng m}^{-3}$ ), Ni ( $20\text{ ng m}^{-3}$ ) e Pb ( $500\text{ ng m}^{-3}$ ) [85]. As concentrações determinadas neste trabalho estão abaixo do permitido pelos limites regulamentados, ou seja, não oferecem riscos para a saúde humana.

Os resultados para as concentrações gravimétricas estão expressos na forma de gráfico (Figura 32). O sítio que apresenta concentrações significativamente maiores em ambas as frações é Botelho. Os níveis de concentração para material particulado permissíveis pela legislação Brasileira estão baseados nos padrões e recomendações internacionais (Organização Mundial de saúde) para o MP 10. São considerados aceitáveis à saúde humana os valores médios de concentração de até  $150\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$  para níveis ambientais diários (amostragem 24h) e de até  $50\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$  para níveis ambientais anuais, de acordo com a resolução CONAMA N° 3 de 28/06/1990 [13].

A legislação brasileira não prevê padrões de qualidade do ar para a concentração de partículas inferiores a  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  (MP 2,5). No entanto, as normas e os padrões visando à proteção do meio ambiente e ao controle da poluição do ar, estabelecidas pela *EPA*, determinam concentração máxima de exposição ao MP 2,5 na atmosfera de até  $15\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$  (para a média anual) e de até  $65\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$  de concentração média diária (exposição de 24 horas), como níveis ambientais seguros à saúde humana. Nos sítios estudados, não houve casos onde as concentrações ultrapassassem os limites de exposição diários (24 horas), estabelecidos pelo CONAMA no caso do MP 10 e pela *EPA* no caso do MP 2,5.



(A)



(B)

Figura 32 - Média das concentrações gravimétricas para a fração MP 10 (A) e MP 2,5 (B).

#### 5.4.1 Percentual das espécies metálicas na massa do MP

Este estudo teve como objetivo calcular o percentual correspondente às espécies metálicas na massa total de particulado. Para isto, foram utilizados os valores médios das massas de particulado e os valores médios das massas das espécies metálicas. O percentual na fração MP 10 foi, para Base Naval, (0,9%), Botelho, (0,9%) e Itaparica, (0,6%). Na fração 2,5 foi, para Base Naval, (0,8%), Botelho, (0,9%) e Itaparica, (0,9%).

Depois de calcular o percentual das espécies metálicas na massa total do particulado, foi calculado o percentual correspondente de cada espécie na composição metálica do particulado (Figura 33 e Figura 34). O elemento com maior percentual em todos os sítios e frações foi o Fe, com percentual mínimo de 41,4% em Base naval MP 2,5 e máximo em Botelho MP 10. Em Base Naval, as espécies de maior proporção depois do ferro no MP 10 foram: Mn (18,3%), Ba (9%), Cu (8,3%) e Zn (4,5%). No MP 2,5, foram: Mn (22,6%), Cu (14,4%), Zn (8,5%), e Ba (6,0%). Neste sítio, chama a atenção o alto percentual de Bário quando comparado com os outros sítios. Em Botelho, as espécies de maior proporção depois do Fe são para MP 10: Zn (20,8%), Cu (9,5%) e Mn (6,6%). Para o MP 2,5 são: Zn (26,2%), Cu (12,1%) e Mn (7,0%). Em Itaparica, as espécies de maior proporção depois do Fe são, para MP 10: Cu (17,7%), Zn (10,5%), Mn (10,1%). Para o MP 2,5, são: Cu (20,4%), Zn (11,3%), Mn (6,3%).

Ocorreu um aumento significativo do percentual de Pb e Cd quando comparado à fração MP 10 e 2,5. O percentual de Pb para Base Naval aumentou de 1,7% MP 10 para 2,8 MP 2,5. Em Botelho, de 2,7% MP 10 para 3,6% MP 2,5. Em Itaparica, de 2,3% MP 10 para 3,3 % MP 2,5. O cádmio só não apresentou aumento no sítio de Botelho. Em base Naval e Itaparica, esse percentual dobrou, passando de 0,1% no MP 10 e 0,2% no MP 2,5. Este fato ratifica que a massa de muitas das espécies que trazem mais transtornos para a saúde está concentrada nas frações de particulado menor, atingindo regiões mais sensíveis do sistema respiratório.

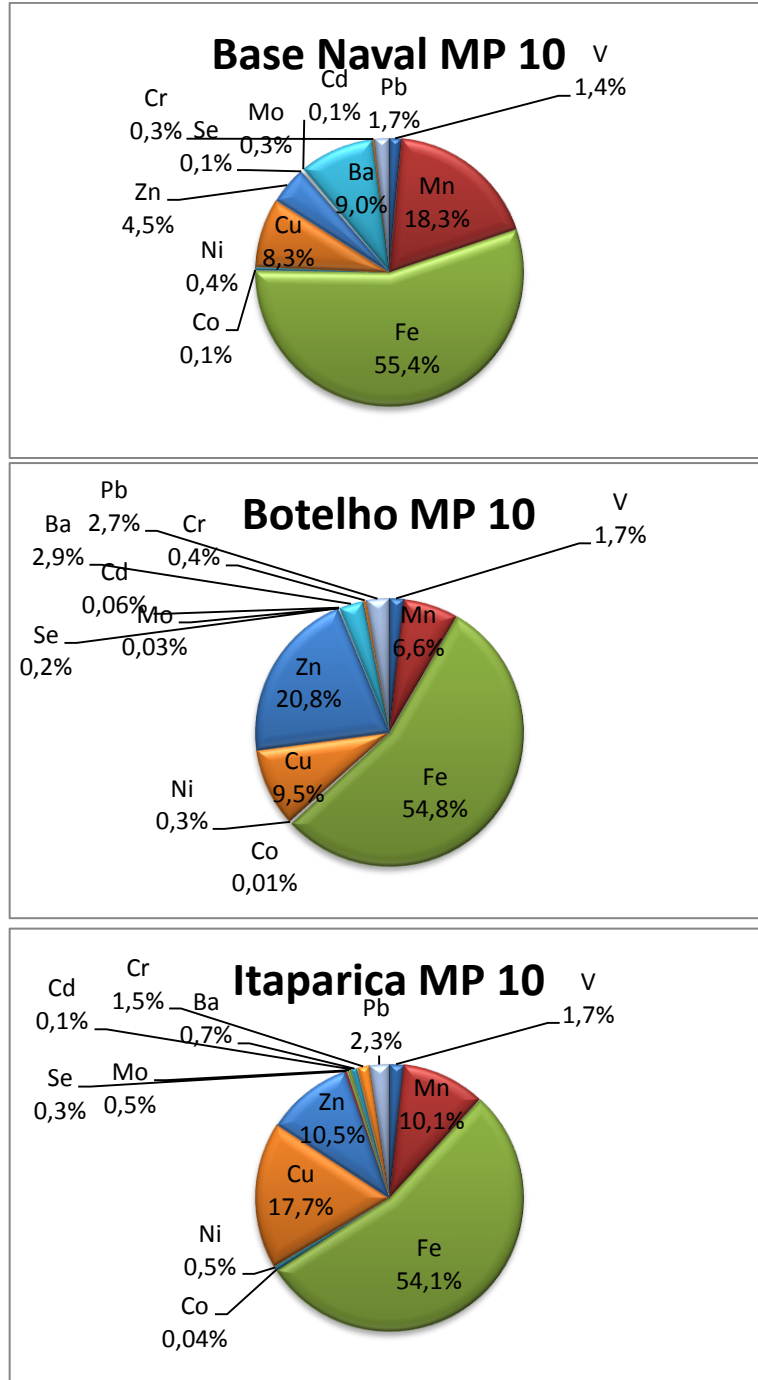


Figura 33 - Percentual de cada espécie metálica no MP 10 nos sítios de Base Naval, Botelho e Itaparica.

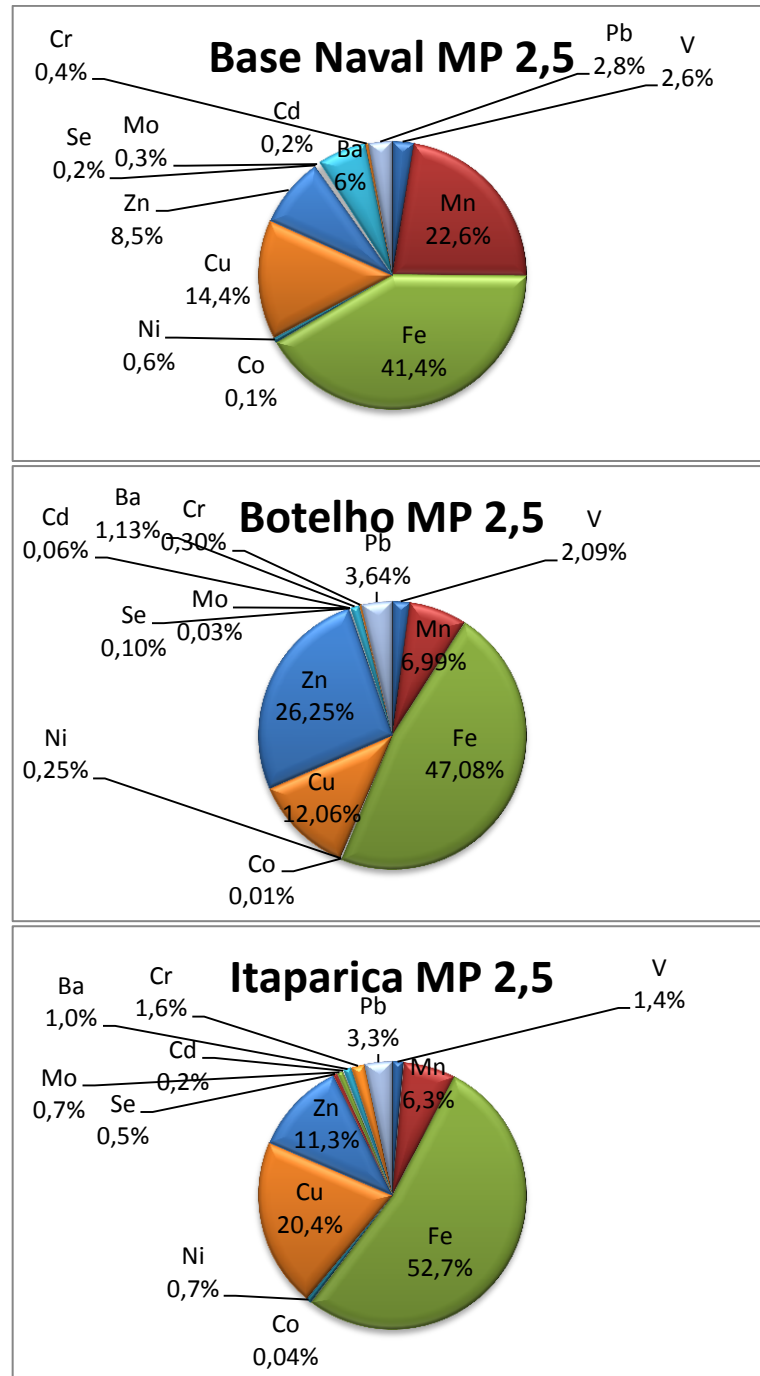


Figura 34 - Percentual de cada espécie metálica no MP 2,5 nos sítios de Base Naval, Botelho e Itaparica.

#### 5.4.2 Comparativo dos resultados obtidos com os dados da literatura

Os resultados obtidos foram comparados com outros trabalhos da literatura, e estão expressos na Tabela 13. As faixas de concentração considerando o mínimo e o máximo foram para MP 10 em  $\text{ng m}^{-3}$ : V (0,01-61); Mn (2,3-404); Fe (80-4083); Co (0,04-45); Ni (0,26-17.4); Cu (0,06-80); Zn (0,95-2124); Se (0,2-2.3); Mo (0,1-2,1); Cd (0,2-10); Ba (0,1-19); Cr (0,3-50); Pb (0,76-146); para MP 2,5 em  $\text{ng m}^{-3}$ : V ( 0,01-54); Mn (0,7-333); Fe (14,4-1706); Co (0,04-45); Ni (0,24-20); Cu (0,07-44.9); Zn (0,64-661); Se (0,21-0.58); Mo (0,07-0.83); Cd (0,1-4.3); Ba (0,04-7.2); Cr (0,3-33.5); Pb (0,55-283.1).

Somente os elementos Cu e Mo apresentaram valores que se aproximaram do valor intermediário aos reportados nestes trabalhos em ambas as frações. Os outros elementos apresentaram valores que ficam mais próximos ao mínimo, nas faixas apresentadas em ambas as frações. As concentrações gravimétricas tiveram faixa de: MP 10 ( $14\text{-}274 \mu\text{g m}^{-3}$ ) e MP 2,5 ( $7,1\text{-}174 \mu\text{g m}^{-3}$ ), os valores encontrados ficaram mais próximos do mínimo em ambas as frações.

Na Tabela 13, uma comparação importante tem que ser feita com a localidade de Aratu, Salvador-BA, que fica localizada na mesma região dos sítios de Base Naval e Botelho. Comparado às concentrações publicadas em 2007 com as obtidas neste trabalho, observa-se um aumento considerável nas concentrações de Zn, Cu e Mn. Este fato é preocupante e deve servir de alerta para um monitoramento constante dessas espécies; haja vista o grande número de metalúrgicas na região.



Tabela 13 - Comparativo dos sítios estudados com dados da literatura

Locais	Concentração em ng m <sup>-3</sup>														Referência
	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Mo	Cd	Ba	Cr	Pb	MP( μg m <sup>-3</sup> )	
	PM 10														
Base Naval	3,0	38	116	0,1	0,8	18	10	0,2	0,6	0,2	19	0,6	3,6	23,5	Este estudo
Botelho	5,9	23	187	0,04	0,9	33	71	0,6	0,1	0,19	10	1,3	9,3	39,4	Este estudo
Itaparica	3,1	18	97	0,07	0,9	32	19	0,5	0,8	0,2	1,2	2,7	4,2	29,1	Este estudo
Aratu, Salvador, Brasil, 2007	---	9,68	149	---	---	1,87	5,8	---	---	---	---	---	---	64,6	[86]
Rio de Janeiro, Brasil, 2005	---	16	775	0,9	2,1	22	2124	---	---	0,4	---	2,4	15,9	-----	[7]
Barra Mansa, Brasil, 2005	---	88	1668	5	2	65	488	---	---	1	---	4	14	-----	[87]
Singapore, 2005	61	8,9	367	1,8	17,4	9,6	77	---	---	0,7	---	36	15,7	-----	[88]
Edinburgh, Reino Unido, 2000, Região costeira	1,1	2,9	183	---	3,4	4,9	13,3	---	---	0,34	---	1,6	14,1	14,2	[89]
Santander, 2009, Espanha. Região costeira	1,2	41,1	--	--	1,2	4,8	--	---	0,4	0,3	---	5,0	6,5	14	[90]
Aceguá, 2004, Brasil. Região Urbana-Industrial	7,8	2,3	80,6	45,0	1,5	2,7	2,9	---	---	---	---	1,3	---	15,3	[91]
Yeosu, 2007, Korea, Região costeira-industrial	---	16,0	958	0,6	5,5	---	544	2,3	---	0,5	---	12	146	-----	[92]
Zabrze, 2008, Poland, Região Industrial	---	50	1706	---	1,7	45	---	---	---	7	---	50	---	39,5	[93]
Montagney, França, 2006, Rural	1,5	3,8	105	0,04	1,5	4,5	23	0,7	0,8	0,25	2,2	1,2	9,7	-----	[94]
Dunkerque, França, Região industrial	16	99	1752	0,3	9,4	15,6	131	1,8	2,1	1,3	6,1	5,0	34	-----	[94]
Tianjin, China. Região costeira	0,01	404	4483	---	0,26	0,06	0,95	---	---	---	0,1	0,3	0,76	274,2	[95]
São Paulo, Brasil. Vários tipos de fontes	10	30	1860	---	10	80	240	---	---	10	---	10	10	116,0	[96]
	PM 2,5														
Base Naval	2,8	24	44,2	0,06	0,65	15,4	9,0	0,2	0,3	0,2	6,3	0,4	3,01	13,9	Este estudo
Botelho	4,3	14,5	97,3	0,02	0,5	24,9	54	0,2	0,1	0,1	2,3	0,6	7,5	22,2	Este estudo
Itaparica	1,6	7,2	60,8	0,04	0,8	23,5	13	0,6	0,8	0,2	1,1	1,9	3,75	12,5	Este estudo
Barcelona, Espanha (2004-2005) urban	3	--	200	0,1	1,3	35	53	---	---	0,3	---	1,8	44	-----	[97]
Kanazawa, Japão (2003) coasteira/urbana	24	9,4	147	0,4	---	11,3	661	---	---	0,3	---	---	3,7	-----	[98]
New York, USA, 1999	9,2	---	160	---	10	17	29	---	---	0,3	---	2,7	7,9	-----	[99]

costeira/urbana																
Singapore, 2005	54	10,1	256	1,2	5,9	2,5	48	---	---	0,5	---	28,8	15,1	-----	[88]	
Edinburgh, Reino Unido, 2000	0,7	0,7	27,6	---	0,97	1,39	7,5	---	---	0,4	---	0,5	13,6	7,1	[89]	
Santander, Espanha, Costa	0,8	18,2	--	---	0,7	1,9	--	--	0,3	0,1	---	2,4	3,5	14,0	[90]	
Taichung, Industrial	---	19,1	163	---	11,8	11,5	178	---	---	4,3	---	33,5	283,1	42,8	[100]	
Aceguá, 2004, Urbana-Industrial	3,9	2,1	14,4	11,2	2,1	3,6	3,5	---	---	---	---	1,9	---	-----	[91]	
Zabrze, 2008, Industrial	---	4-89	380-1479	---	---	16-95	---	---	---	1-15	---	11-41	---	41,16	[93]	
Tianjin, China, costa	0,01	333	1706	0,01	0,24	0,07	0,64	---	---	---	0,04	0,29	0,55	174,1	[95]	
Ulsan, Korea, 2008 Urbano, residencial	---	10,2	302	---	20,0	44,9	189	---	---	3,8	---	8,1	6,1	32,0	[101]	
Mene, Bélgica, 2006, Industrial	5,5	7,3	112	---	2,7	4,8	45	---	---	---	---	1,1	24	17,0	[102]	
Buenos Aires, Argentina, 2007, residencial e veicular	---	26,3	827	----	---	12,8	181	---	---	---	7,2	12,8	20,9	-----	[103]	

### 5.4.3 Caracterizações das trajetórias de massas de ar associadas às concentrações das espécies

As trajetórias foram obtidas através do software HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) [104]. Os dados foram coletados 96 horas antes do início da coleta de cada amostra. Quatro tipos principais de trajetórias de massas de ar foram encontradas: trajetória 1: oceânica; trajetória 2: misto oceânica e região NE do Brasil; trajetória 3: misto oceânica e região S da América do Sul; e trajetória 4: continental proveniente da região N do Brasil (Figura 35).

Na Base Naval, todos os dias de amostragem tiveram trajetória 1 do tipo oceânica. Em Botelho, entre os dias 19/07 a 02/08, as trajetórias de massa de ar que chegaram ao ponto de amostragem foram do tipo 1 (trajetória oceânica), apenas o dia 21/07 apresentou massas de ar segundo a trajetória 4 (continental, proveniente da região N do Brasil). Já em Itaparica, a trajetória 1 (oceânica) ocorreu para todos os dias de coleta, exceto para o dia 29/10, em que ocorreu a trajetória 2 (mista oceânica e região NE do Brasil), e para os dias 21-22/10, em que ocorreu a trajetória 3 (mista oceânica e região S da América do Sul).

Com o objetivo de verificar se há influência significativa do tipo de trajetória da massa de ar nas concentrações das espécies estudadas, foram realizadas comparações das diferentes trajetórias apresentadas nos sítios de Botelho (Figura 36) e Itaparica (Figura 37).

No sítio de Botelho, não foram observadas diferenças significativas nos valores das concentrações das espécies para a fração MP 10 quando comparadas as trajetórias 1 e 4, com exceção do Pb, que apresentou valor cerca de 30% maior para a trajetória 4. Na fração MP 2,5, as espécies V, Mn e Ba apresentaram concentrações maiores para a trajetória 1. As concentrações das outras espécies não apresentaram diferenças significativas.

Em Itaparica, a fração MP 10 foi marcada por aumentos significativos das concentrações de V, Mn, Fe, Cu, Zn, Se e Pb na trajetória 2, quando comparadas as trajetórias 1 e 3. Na fração MP 2,5, houveram aumentos significativos das concentrações de Mn, Ni, Zn e Pb para a trajetória 2. A trajetória 1 foi marcada pelo aumento das concentrações de Cr. A trajetória 3 teve um aumento para Fe e Cu.

Avaliando este parâmetro, fica clara a influência dessa variável nas concentrações de tais espécies, no entanto, não é possível afirmar o porquê dessa variação.

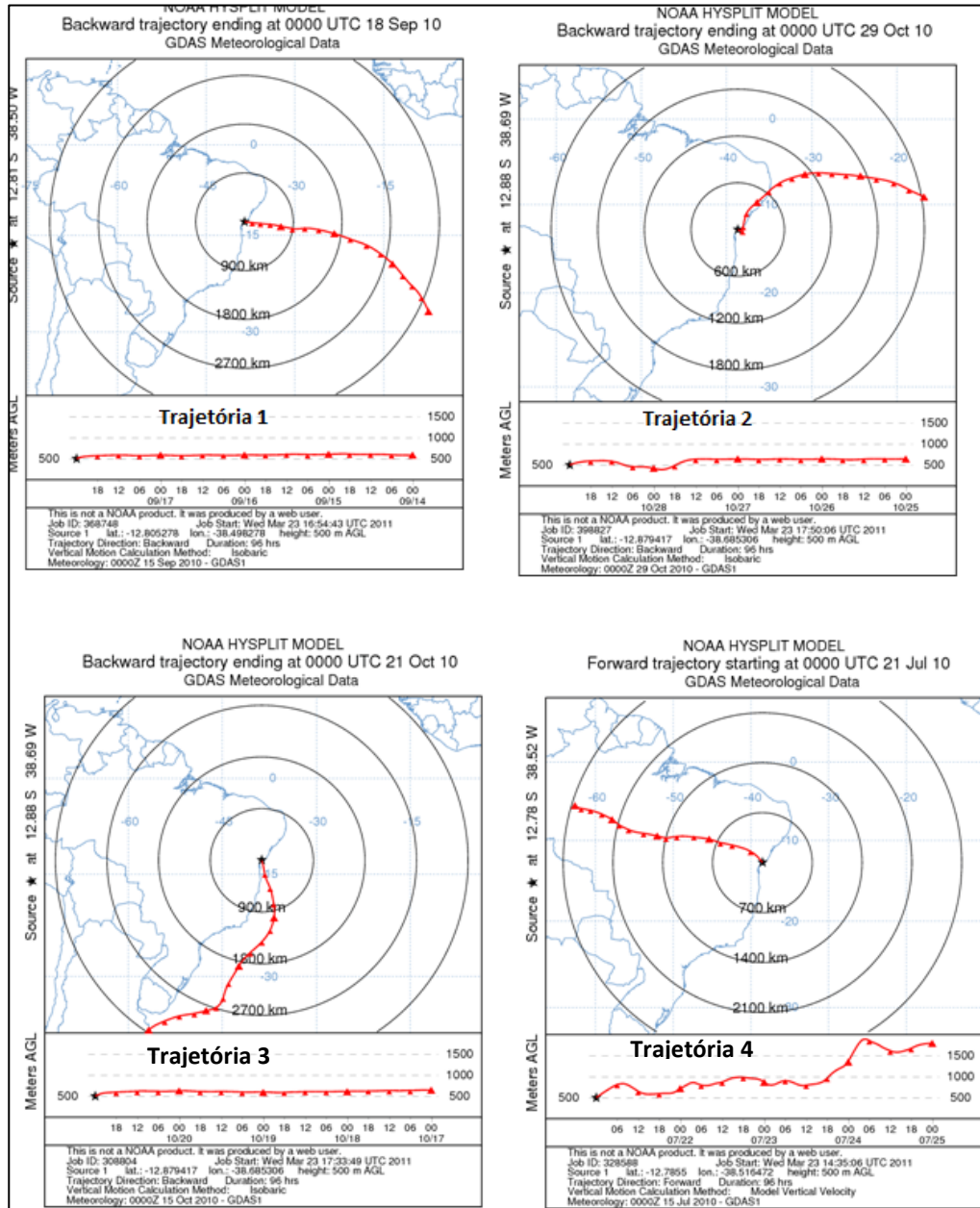
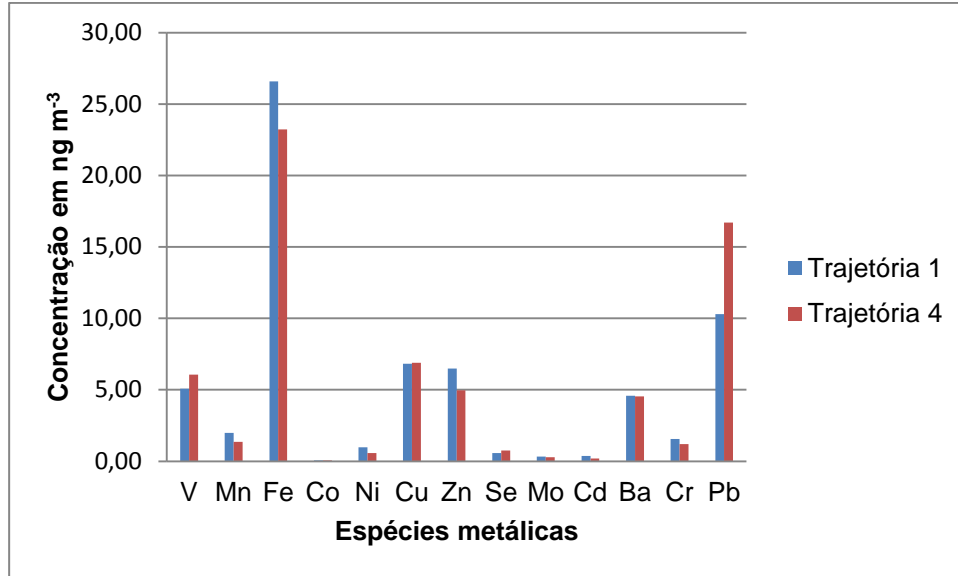
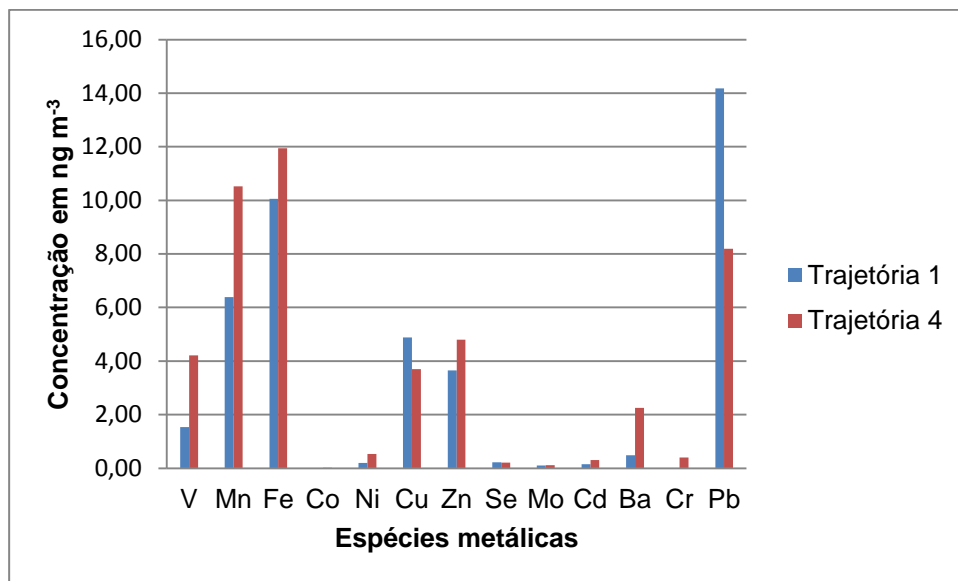


Figura 35 - Trajetórias de massas de ar para 96 h antes do início da coleta de cada amostra, a uma altitude de 500 m do nível do mar, obtidas com o HYSPLIT.

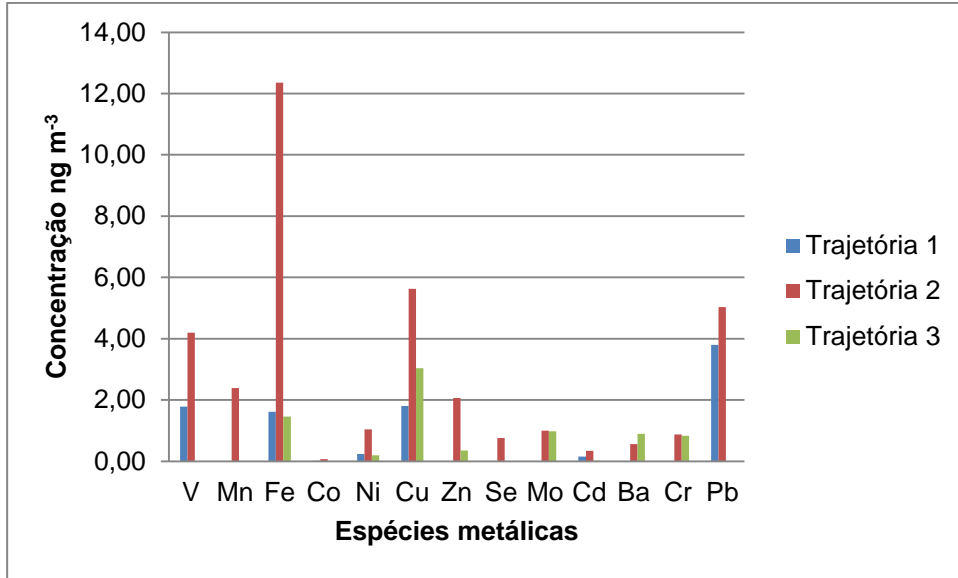


(A)

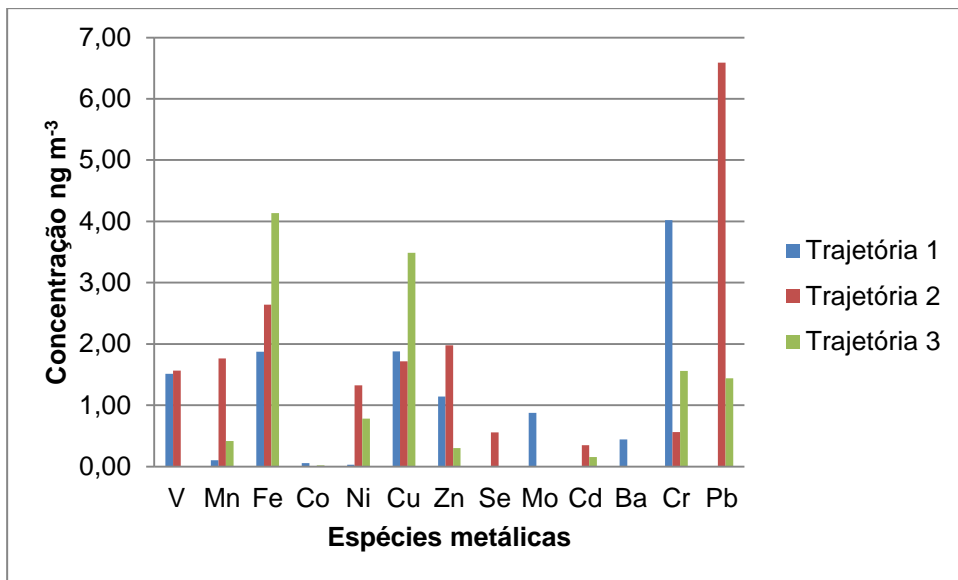


(B)

Figura 36 - Comparação dos níveis das espécies metálicas em relação às trajetórias de massa de ar apresentadas nos sítios; onde A: Botelho na fração 10; e B: Botelho na fração 2,5. Observação: as concentrações de Mn, Fe, Cu e Zn estão divididas por 10.



(A)



(B)

Figura 37 - Comparação dos níveis das espécies metálicas em relação às trajetórias de massa de ar apresentadas nos sítios, onde A: Itaparica na fração 10; e B: Itaparica na fração 2,5. Observação: as concentrações de Mn, Fe, Cu e Zn estão divididas por 10.

### 5.4.3 Fator de enriquecimento

O Fator de Enriquecimento (FE) é um parâmetro utilizado para avaliar se uma determinada espécie metálica está relacionada com processos antrópicos ou naturais e tem sido largamente utilizado por trabalhos da literatura [86, 90, 93]. Para calcular este parâmetro, são utilizadas como referências as concentrações de ferro ou alumínio. O cálculo é feito fazendo uma relação entre a concentração do elemento de referência (Fe ou Al) com a espécie desejada, considerando a relação da abundância dos mesmos na crosta terrestre e a relação encontrada nas determinações (Equação 2).

$$FE = (C_xP/C_{Fe}P)/(C_xC/C_{Fe}C) \text{ (Equação 2)}$$

Onde  $C_xP$  e  $C_{Fe}P$  é a concentração do elemento em questão e do ferro no particulado, e  $C_xC$  e  $C_{Fe}C$ , as concentrações do elemento e do ferro na crosta. Por convenção, com valores de  $FE \leq 10$ , o elemento em questão é considerado não enriquecido, ou seja, provavelmente oriundo de processos naturais. Para valores de  $FE \geq 10$ , o elemento é considerado enriquecido, ou seja, muito provavelmente de origem antrópica.

Os fatores de enriquecimento com relação ao ferro dos elementos determinados estão expressos na Tabela 14. O vanádio apresentou  $FE \geq 10$  em todos os sítios, o que pode ser indício de fontes de emissões antrópicas que tenham como base a combustão de óleos e, ou carvão mineral. Os maiores valores foram encontrados em Base Naval, onde é esperada uma contribuição por estas fontes, principalmente a queima de combustíveis. O manganês só não apresentou  $FE \geq 10$  nas amostras de Botelho MP 10 e Itaparica MP 2,5, apresentando valores maiores nas amostras de Base Naval MP 2,5. As fontes antrópicas a que este elemento pode estar associado são a produção da indústria química ou metalúrgica.

Cobalto e níquel não apresentaram  $FE \geq 10$ , indicando sua relação com fontes naturais. O cobre apresentou FE elevado, o maior valor foi encontrado em amostras de Itaparica MP 2,5. Este elemento está associado a fontes antrópicas, como emissões de mineração, queima de carvão e incineração de resíduos urbanos (lixo). O zinco também apresentou valores de FE elevados, em todos os sítios, sendo que

o maior valor foi encontrado em amostras de Botelho MP 2,5. Este elemento muito provavelmente está associado a processos como a produção de ligas metálicas, principalmente aço e bronze. Das espécies estudadas, o Se foi o que apresentou os maiores valores de FE. Este elemento pode estar associado à fundição e ao refino de metais como cobre, chumbo e zinco, além de ser muito utilizado no fabrico de cerâmica e vidro. O Mo apresentou índices de FE elevados para todas as amostras. Este elemento é utilizado na produção de ligas metálicas de alta resistência e como catalizador da indústria petroquímica. Além disso, é um subproduto da mineração do cobre.

O cádmio apresentou elevado FE em todos os sítios estudados. O mesmo pode estar associado a fontes antrópicas, como a fabricação de baterias, ligas metálicas de baixo ponto de fusão, solda e semicondutores. O bário apresentou  $FE \geq 10$  apenas nas amostras de Base Naval. Este elemento tem com principal fonte antrópica a fabricação de vidros e inseticidas, além dos fogos de artifício, foguetes pirotécnicos e lâmpadas fluorescentes. O cromo não apresentou  $FE \geq 10$  em qualquer dos sítios estudados e provavelmente suas concentrações no particulado estejam ligadas a processos naturais. O chumbo apresentou FE elevado e pode estar associado a várias fontes antrópicas, como a produção de ligas como bronze e latão, a fabricação e recuperação de baterias, a fabricação de PVC e outros plásticos e incineração de borrachas.

Tabela 14 - Fator de enriquecimento dos elementos

Elementos	F.E.					
	BN 10	BN 2.5	BOT 10	BOT 2.5	ITA 10	ITA 2.5
V	12	26	14	20	14	10
Mn	19	32	23	9	11	7
Co	2	3	1	1	1	1
Ni	5	9	3	3	6	8
Cu	137	318	158	234	298	352
Zn	67	167	310	455	158	177
Se	2450	6728	3514	2677	5503	8158
Mo	257	292	28	37	443	697
Cd	666	1665	394	518	720	1211
Ba	26	23	9	4	2	3
Cr	3	5	4	3	14	16
Pb	148	323	236	369	206	290



#### 5.4.5 Processos de remoção

Os mecanismos de deposição podem ser divididos em deposição seca e úmida. A deposição úmida consiste na remoção de partículas e gases da atmosfera através da chuva, neblina ou neve. A deposição seca engloba todos os processos de transferência de partículas e gases para todos os tipos de superfície (plantas, rochas, água, e materiais) na ausência de chuvas [105].

No presente estudo, não foi possível estimar o fluxo de deposição úmida, pois não foram determinados os níveis das espécies estudadas na água da chuva e, portanto, foram feitas apenas as estimativas para o fluxo de deposição seca.

O fluxo de deposição seca ( $F_d$ ) foi calculado multiplicando-se a média geométrica da espécie de interesse ( $i$ ) presente nas frações MP 10 e MP 2,5 pela velocidade de deposição seca ( $V_d$ ), conforme segue:

$$F_d = C_i \times V_d \text{ (Equação 3)}$$

Apesar de o termo  $V_d$  variar de acordo com o tamanho da partícula (principalmente devido à velocidade gravitacional de partículas grandes e à difusão mais pronunciada de partículas pequenas) e de ser dependente das condições físicas e climatológicas da troposfera, especialmente em regiões costeiras, no presente estudo, foram considerados valores disponíveis em literatura para estimar o fluxo de deposição seca ( $F_d$ ).

Para Mn e Fe, foram utilizados valores de  $2,0 \text{ cm s}^{-1}$  [106]. Os valores para Ni, Co, Cr, Zn e Pb foram respectivamente: 1,0; 1,0; 1,0; 0,1; 0,1; e  $0,1 \text{ cm s}^{-1}$  [107]; já para V e Ba foram respectivamente: 0,2 e  $1,0 \text{ cm s}^{-1}$  [108]. O valor para Cd foi  $1,0 \text{ cm s}^{-1}$  [109]. Não foram encontrados valores de  $F_d$  para Se e Mo.

Os resultados estão expressos na Tabela 15 para MP 10 e Tabela 16 para MP 2,5. O sítio de Base Naval apresentou fluxos maiores para Mn e Ba. Os valores para a fração MP 10 foram de 53,6 e  $17,7 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  e na fração MP 2,5 foram de 33,6 e  $3,0 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  respectivamente para Mn e Ba. Botelho apresentou os maiores fluxos para V, Fe, Cu, Zn e Pb. Para a fração MP 10, os valores foram: 1,0; 288,6; 2,6; 4,6; e  $0,6 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  respectivamente para V, Fe, Cu, Zn e Pb. Para a fração MP 2,5, esses valores ficaram: 0,71; 143,4; 2,01; 3,4; e  $0,4 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  respectivamente para V, Fe, Cu, Zn e Pb. Itaparica apresentou maiores fluxos para o

Cr. Os valores foram de 1,6 e 1,1  $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$  respectivamente para a fração MP 10 e MP 2,5.

Tabela 15 - Fluxo de deposição seca para as amostras de MP 10

Espécies	Velocidade ( $V_d$ ) ( $\text{cm s}^{-1}$ )	Base Naval		Botelho		Itaparica	
		Média Geométrica ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Fluxo de deposição seca ( $F_d$ ) ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ )	Média Geométrica ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Fluxo de deposição seca ( $F_d$ ) ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ )	Média Geométrica ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Fluxo de deposição seca ( $F_d$ ) ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ )
V	0,2	2,40	0,4	5,70	1,0	2,93	0,5
Mn	2,0	31,00	53,6	15,60	27,0	14,43	24,9
Fe	2,0	110,00	190,1	167,00	288,6	75,05	129,7
Co	1,0	0,09	0,1	0,03	0,03	0,05	0,04
Ni	1,0	0,64	0,6	0,75	0,6	0,82	0,7
Cu	0,1	16,21	1,4	30,08	2,6	28,70	2,5
Zn	0,1	8,46	0,7	53,00	4,6	15,40	1,3
Se	---	0,23	---	0,52	---	0,40	---
Mo	---	0,43	---	0,06	---	0,73	---
Cd	1,0	0,17	0,1	0,17	0,1	0,15	0,1
Ba	1,0	15,90	13,7	7,96	6,9	1,04	0,9
Cr	1,0	0,46	0,4	1,16	1,0	1,80	1,6
Pb	0,1	3,12	0,3	7,40	0,6	3,63	0,3

Tabela 16 - Fluxo de deposição para as amostras de MP 2,5

Espécies	Velocidade ( $V_d$ ) ( $\text{cm s}^{-1}$ )	Base Naval		Botelho		Itaparica	
		Média Geométrica ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Fluxo de deposição seca ( $F_d$ ) ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ )	Média Geométrica ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Fluxo de deposição seca ( $F_d$ ) ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ )	Média Geométrica ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Fluxo de deposição seca ( $F_d$ ) ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ )
V	0,2	2,56	0,4	4,10	0,71	1,55	0,3
Mn	2	19,44	33,6	10,70	18,49	4,03	7,0
Fe	2	37,05	64,0	83,00	143,42	44,27	76,5
Co	1	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
Ni	1,0	0,38	0,3	0,50	0,43	0,52	0,4
Cu	0,1	15,25	1,3	23,30	2,01	22,10	1,9
Zn	0,1	6,87	0,6	39,75	3,43	5,60	0,5
Se	---	0,20	---	0,21	---	0,32	---
Mo	---	0,20	---	0,01	---	0,72	---
Cd	1,0	0,12	0,1	0,10	0,09	0,13	0,1
Ba	1	3,53	3,0	1,50	1,30	0,99	0,9
Cr	1	0,37	0,3	0,50	0,43	1,32	1,1
Pb	0,1	2,60	0,2	5,90	0,51	2,34	0,2

## 5.5 Correlação de Pearson

Quando se toma as variáveis duas a duas, pode-se verificar o que se sucede a uma variável  $x$ , quando outra variável  $y$  varia. A intensidade da associação linear existente entre as variáveis pode ser quantificada através do chamado coeficiente de correlação de Pearson [110].

A correlação de Pearson ( $r$ ) é uma medida da variância compartilhada entre duas variáveis. O coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) varia de -1 a 1. O sinal indica a direção positiva ou negativa do relacionamento e o valor sugere a força da relação entre as variáveis. Quanto mais perto de 1 (independente do sinal), maior é o grau de dependência estatística linear entre as variáveis [110].

As correlações de Pearson para as variáveis estudadas foram calculadas, e os resultados estão expressos na Tabela 17. Nesta tabela, foram utilizadas as seguintes abreviações: I.C. (Intensidade de Chuvas); I.S. (Intensidade Solar); V.V. (Velocidade dos Ventos); T. (Temperatura); U (Umidade) e D.V. (Direção dos Ventos). Neste estudo, valores de correlação entre 0,70 - 1,0 foram considerados como sendo correlação forte, valores entre 0,50 - 0,69, como sendo correlações moderadas, e correlações abaixo de 0,49, como sendo fracas.

No sítio de Base Naval, na fração MP 10, algumas correlações são muito fortes, como as do Zn e Fe (0,6); Zn e Pb (0,9); Zn e Cd (0,9); Cd e Pb (0,7); e Mn e Zn (0,6). Estas pode ser uma evidência de contaminação antrópica contínua provocada por processos industriais, principalmente os que têm como matéria-prima o zinco. Na fração MP 2,5, as correlações elevadas são as do V e Ni (0,6); Cd e Pb (0,7); Cu e Ba (0,7); e Cu e Mn (0,7). Estas chamam a atenção para uma fonte de emissão veicular, devido a elementos característicos deste tipo de emissão, com o V, Ni, Cu e Pb.

No sítio de Botelho, têm-se correlações fortes, principalmente entre Zn e Fe (0,6); Zn e Cr (0,9); Zn e Pb (0,8); Fe e Cd (0,7); Fe e Cr (0,7); e Cd e Pb (0,5). Mais uma vez, as correlações do Zn podem estar associadas a fontes industriais que têm este elemento como matéria-prima. Na fração MP 2,5, as correlações entre Zn e Fe (0,8); Zn e Cr (0,7); Zn e Pb (0,8); e Cd e Pb (0,6) também são elevadas, reforçando a possibilidade de uma fonte antrópica pontual cujo elemento principal seja o Zn.

Em Itaparica, a fração 10 é marcada por coeficientes elevados para as correlações entre Mn e Fe (0,7); Mn e Co (0,8); Mn e Ni (0,6); e Mn e Pb (0,7), muito

provavelmente estas correlações estejam associadas a fontes naturais, como a ressuspensão do solo. Outras correlações fortes ocorrem entre Zn e Cr (0,9); Zn e Pb (0,6); e Zn e Ni (0,7). Na fração MP 2,5, têm-se correlações fortes entre Mn e Ni (0,8); Mn e Zn (0,7); Mn e Se (0,7); Mn e Cd (0,7); Mn e Pb (0,9); e Mn e velocidade dos ventos (0,7). Zn e Se (0,9); Zn e Pb (0,7); Zn e velocidade dos ventos (0,7). Cd e Mo (0,7); Mo e Pb (0,7); e Pb e Cd (0,8).

Em relação à correlação das variáveis climáticas com as espécies metálicas, observa-se, no sítio de Base Naval, que a intensidade solar foi a que apresentou as correlações mais fortes, principalmente com V, Co, Ni, Zn, Se, Cd e Pb. A única correlação moderada entre as variáveis climáticas neste sítio foi apresentada entre velocidade dos ventos e chuva. No sítio de Botelho, a radiação solar também foi a variável climática que apresentou mais correlação com as espécies estudadas, principalmente V, Co, Ni, Zn, Se, Mo, Cd, Ba e Pb. Em relação às correlações entre as variáveis climáticas, há destaque para a forte relação entre a intensidade solar, a temperatura e a incidência de chuvas. Em Itaparica, o destaque na fração 10 é entre o Mo e a umidade. Na fração MP 2,5, há destaque para as fortes relações positivas entre a velocidade dos ventos com Mn, Cd, Pb e Zn.

Em relação aos resultados apresentados, observa-se que Zn, Cd, Pb e Cu estabelecem correlações fortes ou moderadas, sendo um forte indício de emissões industriais, principalmente oriundas de metalúrgicas.

Tabela 17 - Correlação de Pearson

	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Mo	Cd	Ba	Cr	Pb	I.C.	I.S.	V.V.	T	U	D.V.
<b>Base Naval PM 10</b>																			
V	1,0																		
Mn	-0,3	1,0																	
Fe	0,1	0,2	1,0																
Co	0,2	0,0	0,0	1,0															
Ni	<b>0,7</b>	0,1	0,1	<b>0,6</b>	1,0														
Cu	0,1	0,3	-0,1	-0,1	0,4	1,0													
Zn	0,4	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	-0,1	1,0												
Se	0,2	0,4	0,2	0,3	<b>0,5</b>	-0,2	<b>0,8</b>	1,0											
Mo	0,1	-0,2	-0,4	0,0	0,3	0,2	-0,1	0,3	1,0										
Cd	0,1	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	0,4	-0,3	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	-0,2	1,0									
Ba	0,1	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	-0,1	0,1	0,1	0,3	-0,1	<b>-0,6</b>	0,3	1,0								
Cr	0,4	-0,1	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	<b>-0,5</b>	<b>-0,5</b>	0,0	<b>-0,5</b>	0,4	1,0							
Pb	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	0,1	<b>0,9</b>	<b>0,5</b>	-0,2	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>	-0,2	1,0						
I. C.	-0,4	<b>-0,7</b>	<b>-0,5</b>	0,4	-0,2	-0,1	-0,3	0,0	0,6	-0,3	<b>-0,9</b>	<b>-0,5</b>	<b>-0,5</b>	1,0					
I. S.	<b>0,8</b>	0,1	0,3	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	-0,1	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	-0,2	<b>0,7</b>	0,2	-0,1	<b>0,9</b>	-0,1	1,0				
V. V.	0,1	0,2	-0,4	<b>0,5</b>	0,3	<b>0,5</b>	-0,2	-0,4	-0,1	-0,2	-0,1	0,4	0,1	0,3	0,4	1,0			
T.	0,3	0,2	0,0	0,1	0,1	0,3	-0,3	<b>-0,5</b>	0,0	<b>-0,5</b>	-0,2	<b>0,7</b>	0,1	0,2	0,2	<b>0,7</b>	1,0		
U.	-0,3	-0,1	-0,2	<b>-0,5</b>	-0,3	-0,3	0,0	0,3	0,1	0,2	0,2	<b>-0,9</b>	-0,3	-0,3	-0,5	<b>-0,7</b>	<b>-0,9</b>	1,0	
D. V.	-0,1	0,1	0,3	<b>0,6</b>	0,3	0,1	0,4	0,0	-0,7	<b>0,5</b>	0,4	0,0	0,4	-0,2	0,4	0,3	-0,3	0,0	1,0
<b>Base Naval PM 2,5</b>																			
V	1,0																		
Mn	<b>-0,5</b>	1,0																	
Fe	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>	1,0																
Co	<b>0,6</b>	-0,4	0,1	1,0															
Ni	<b>0,6</b>	0,2	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	1,0														
Cu	<b>-0,6</b>	<b>0,7</b>	0,2	-0,4	0,1	1,0													
Zn	0,3	0,1	0,2	0,3	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	1,0												
Se	<b>0,6</b>	0,2	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	-0,2	0,3	1,0											
Mo	<b>0,5</b>	0,1	0,3	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	0,0	-0,1	<b>0,6</b>	1,0										
Cd	0,3	0,4	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	0,1	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	0,2	1,0									
Ba	<b>-0,6</b>	<b>0,6</b>	0,1	-0,1	0,0	<b>0,7</b>	0,2	-0,2	0,1	0,1	1,0								
Cr	0,1	<b>0,0</b>	<b>0,5</b>	0,3	0,3	-0,1	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	-0,5	<b>0,6</b>	0,0	1,0							
Pb	-0,1	0,3	0,4	-0,2	0,3	0,2	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	0,1	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>	0,1	1,0						
I. C.	-0,3	-0,2	-0,3	0,0	-0,3	0,4	0,0	-0,1	-0,3	-0,1	<b>0,6</b>	<b>-0,8</b>	<b>-0,8</b>	1,0					
I. S.	0,2	-0,2	0,3	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	0,4	0,3	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	0,2	<b>0,5</b>	0,2	1,0				
V. V.	<b>-0,7</b>	-0,1	-0,4	0,1	-0,2	<b>0,8</b>	-0,3	-0,2	-0,2	-0,1	0,3	0,3	-0,2	<b>0,4</b>	0,3	1,0			
T.	<b>-0,8</b>	0,0	<b>-0,6</b>	-0,3	-0,5	0,2	<b>-0,6</b>	-0,1	<b>-0,5</b>	0,0	0,4	<b>0,7</b>	0,2	0,3	0,2	<b>0,7</b>	1,0		
U.	<b>0,6</b>	0,2	<b>0,5</b>	0,2	0,2	-0,3	0,4	0,0	0,4	0,0	-0,1	<b>-0,9</b>	-0,3	-0,1	-0,4	<b>-0,7</b>	<b>-0,9</b>	1,0	
D. V.	0,2	-0,2	-0,1	0,1	0,0	<b>0,5</b>	0,4	-0,2	-0,2	-0,1	<b>-0,5</b>	0,0	-0,4	-0,1	-0,2	0,2	-0,3	0,0	1,0

Tabela 17 - Correlação de Pearson (Continuação)

Botelho PM 10																			
	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Mo	Cd	Ba	Cr	Pb	I.C.	I.S.	V.V.	T	U	D.V.
V	1,0																		
Mn	-0,3	1,0																	
Fe	0,2	0,1	1,0																
Co	0,0	<b>0,5</b>	<b>0,8</b>	1,0															
Ni	-0,2	0,0	-0,2	-0,2	1,0														
Cu	-0,3	0,0	0,3	0,4	0,0	1,0													
Zn	0,3	0,3	<b>0,6</b>	0,3	0,0	-0,1	1,0												
Se	0,4	0,0	0,4	<b>0,5</b>	-0,3	0,4	0,2	1,0											
Mo	-0,1	0,2	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	-0,2	<b>0,9</b>	0,1	<b>0,5</b>	1,0										
Cd	0,0	0,3	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>	-0,1	<b>0,5</b>	0,4	0,2	<b>0,7</b>	1,0									
Ba	0,2	<b>0,8</b>	0,2	0,2	<b>0,5</b>	-0,4	<b>0,5</b>	-0,3	-0,1	0,3	1,0								
Cr	<b>0,5</b>	0,2	<b>0,7</b>	0,4	0,0	0,0	<b>0,9</b>	0,2	0,2	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	1,0							
Pb	0,2	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	0,4	-0,1	0,3	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	0,4	<b>0,7</b>	1,0						
I. C.	-0,3	0,2	-0,4	-0,3	<b>0,7</b>	-0,1	0,1	-0,3	-0,2	-0,1	<b>0,7</b>	0,0	0,0	1,0					
I. S.	<b>-0,5</b>	0,0	0,4	0,3	0,0	<b>0,5</b>	0,1	0,2	0,4	0,1	-0,3	0,0	0,2	0,0	1,0				
V. V.	0,0	-0,2	0,1	0,2	-0,2	<b>0,6</b>	-0,4	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	0,0	-0,4	<b>0,5</b>	0,1	-0,3	<b>0,5</b>	1,0			
T.	-0,1	0,3	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>	-0,1	0,4	<b>0,5</b>	0,1	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,2</b>	0,0	<b>0,6</b>	-0,1	0,4	0,0	1,0		
U.	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	-0,1	0,3	0,3	0,0	-0,1	0,4	0,3	0,3	0,4	0,2	0,0	0,3	1,0	
D. V.	-0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0	0,2	0,2	0,1	-0,4	0,0	0,1	0,0	0,1	0,2	0,2	0,0	1,0
Botelho PM 2,5																			
	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Mo	Cd	Ba	Cr	Pb	I.C.	I.S.	V.V.	T	U	D.V.
V	1,0																		
Mn	0,1	1,0																	
Fe	-0,3	0,2	1,0																
Co	0,3	0,3	<b>0,6</b>	1,0															
Ni	<b>0,7</b>	0,2	0,1	0,4	1,0														
Cu	-0,6	0,2	0,1	<b>-0,5</b>	-0,3	1,0													
Zn	0,0	0,3	<b>0,8</b>	0,4	0,3	0,0	1,0												
Se	-0,4	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	-0,1	0,2	<b>0,7</b>	1,0											
Mo	-0,3	0,0	-0,1	-0,2	-0,2	<b>0,7</b>	-0,3	-0,1	1,0										
Cd	-0,1	0,3	0,4	-0,3	0,3	<b>0,5</b>	0,4	0,4	<b>0,7</b>	1,0									
Ba	0,1	<b>0,9</b>	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,3	0,0	0,2	1,0								
Cr	-0,1	0,3	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>	0,4	-0,4	<b>0,7</b>	0,4	0,0	0,3	0,2	1,0							
Pb	-0,4	0,4	<b>0,6</b>	0,0	0,0	<b>0,5</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	0,2	<b>0,6</b>	0,4	<b>0,6</b>	1,0						
I. C.	0,3	0,4	-0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	-0,1	-0,2	-0,1	<b>0,9</b>	0,1	0,1	1,0					
I. S.	-0,2	0,0	0,1	-0,3	0,1	<b>0,5</b>	-0,2	-0,2	0,0	0,1	-0,1	0,0	0,1	0,0	1,0				
V. V.	-0,2	-0,1	0,0	-0,2	-0,1	0,3	-0,3	-0,1	<b>0,7</b>	0,4	-0,1	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	1,0			
T.	-0,1	0,0	0,2	-0,1	0,3	-0,1	0,2	0,1	-0,5	0,2	0,0	<b>-0,6</b>	0,3	-0,1	0,4	<b>-0,6</b>	1,0		
U.	0,1	0,2	0,3	0,2	-0,2	0,1	0,4	0,1	-0,4	0,0	<b>0,6</b>	-0,4	0,1	<b>0,6</b>	0,0	0,0	-0,4	1,0	
D. V.	0,0	0,0	0,4	-0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,0	0,2	-0,5	<b>0,6</b>	0,1	0,2	0,0	1,0



Tabela 17 - Correlação de Pearson (Continuação)

Itaparica PM 10																			
	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Mo	Cd	Ba	Cr	Pb	I.C.	I.S.	V.V.	T	U	D.V.
V	1,0																		
Mn	0,1	1,0																	
Fe	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	1,0																
Co	0,3	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	1,0															
Ni	0,3	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	1,0														
Cu	-0,1	0,2	0,1	0,0	0,4	1,0													
Zn	0,4	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	0,4	<b>0,7</b>	0,2	1,0												
Se	<b>0,5</b>	0,2	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	0,4	0,2	1,0											
Mo	0,0	0,3	0,4	<b>0,6</b>	0,3	0,3	0,3	<b>0,5</b>	1,0										
Cd	-0,2	0,4	0,4	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>	0,4	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	1,0									
Ba	-0,2	-0,7	-0,1	-0,3	0,1	0,0	-0,2	-0,2	<b>0,5</b>	0,0	1,0								
Cr	0,4	<b>0,5</b>	0,4	0,4	<b>0,6</b>	-0,1	<b>0,9</b>	0,0	0,2	<b>0,5</b>	-0,2	1,0							
Pb	-0,2	<b>0,7</b>	0,3	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	0,2	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	-0,2	<b>0,6</b>	1,0						
I. C.	-0,2	0,2	0,2	0,1	-0,2	-0,3	-0,3	-0,1	-0,4	-0,2	<b>-0,5</b>	-0,2	-0,2	1,0					
I. S.	0,0	-0,4	-0,2	0,0	0,2	0,4	-0,1	0,0	0,2	0,1	0,5	<b>-0,6</b>	0,1	-0,6	1,0				
V. V.	<b>0,5</b>	-0,1	0,4	0,2	<b>0,5</b>	-0,1	0,4	0,4	-0,2	0,2	-0,4	-0,2	-0,1	0,1	-0,2	1,0			
T.	<b>0,6</b>	-0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	-0,1	0,3	-0,1	-0,2	<b>-0,5</b>	<b>0,5</b>	-0,1	1,0		
U.	0,0	-0,1	-0,1	-0,4	-0,2	-0,4	-0,1	-0,1	<b>-0,7</b>	-0,2	<b>-0,5</b>	<b>-0,5</b>	-0,4	<b>0,5</b>	<b>-0,7</b>	0,4	<b>-0,5</b>	1,0	
D. V.	<b>-0,6</b>	-0,3	-0,3	0,2	-0,1	0,1	<b>-0,5</b>	-0,3	0,3	0,0	0,4	<b>-0,6</b>	0,2	-0,2	<b>0,6</b>	-0,4	-0,1	<b>-0,6</b>	1,0
Itaparica PM 2,5																			
	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Mo	Cd	Ba	Cr	Pb	I.C.	I.S.	V.V.	T	U	D.V.
V	1,0																		
Mn	-0,2	1,0																	
Fe	-0,1	0,4	1,0																
Co	<b>-0,6</b>	0,1	<b>0,8</b>	1,0															
Ni	-0,3	<b>0,8</b>	0,2	-0,2	1,0														
Cu	0,2	0,0	0,0	-0,2	0,1	1,0													
Zn	0,0	<b>0,7</b>	0,4	0,4	<b>0,5</b>	0,3	1,0												
Se	0,0	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>	0,3	<b>0,6</b>	0,3	<b>0,9</b>	1,0											
Mo	0,1	0,3	0,4	0,3	-0,1	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	0,4	1,0										
Cd	0,1	<b>0,7</b>	-0,1	-0,2	0,4	0,4	<b>0,5</b>	0,4	<b>0,7</b>	1,0									
Ba	0,4	0,1	-0,3	<b>-0,6</b>	0,3	<b>0,5</b>	-0,2	<b>0,5</b>	-0,1	<b>0,5</b>	1,0								
Cr	-0,4	<b>-0,5</b>	-0,3	0,3	<b>-0,5</b>	0,0	-0,1	0,0	0,0	-0,4	<b>-0,6</b>	1,0							
Pb	-0,2	<b>0,9</b>	0,4	0,1	<b>0,7</b>	0,0	<b>0,7</b>	-0,4	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>	-0,1	-0,4	1,0						
I. C.	<b>0,5</b>	<b>-0,6</b>	-0,4	0,0	<b>-0,7</b>	-0,1	-0,2	<b>0,7</b>	-0,2	-0,3	-0,2	<b>-0,5</b>	<b>-0,5</b>	1,0					
I. S.	0,1	0,0	-0,1	-0,4	0,1	-0,1	-0,4	-0,4	-0,1	-0,2	<b>0,5</b>	-0,4	-0,3	-0,4	1,0				
V. V.	-0,2	<b>0,7</b>	0,4	0,1	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	-0,3	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	0,2	0,1	<b>0,8</b>	<b>-0,6</b>	0,1	1,0			
T.	0,4	0,2	0,3	0,0	0,2	-0,3	-0,1	<b>0,8</b>	-0,1	-0,2	0,3	-0,2	-0,1	-0,2	0,2	-0,2	1,0		
U.	-0,1	-0,4	<b>-0,6</b>	0,0	-0,4	0,3	0,0	0,2	-0,3	-0,1	-0,3	<b>-0,5</b>	-0,4	<b>0,4</b>	<b>-0,6</b>	-0,3	<b>-0,5</b>	1,0	
D. V.	0,3	-0,1	-0,4	<b>-0,7</b>	-0,1	0,2	-0,2	-0,2	0,3	0,3	0,3	-0,3	0,0	-0,1	<b>0,7</b>	0,1	-0,1	-0,3	1,0

## 5.6 Análise exploratória multivariada

Os métodos matemáticos são utilizados com o objetivo de se retirar o máximo de informações dos resultados, que, muitas vezes, são de interpretação complexa devido à grande quantidade de variáveis e amostras. A aplicação desses métodos permite uma simplificação, diminuindo o espaço dimensional.

Os métodos quimiométricos podem ser aplicados em dados multivariados com propósito qualitativo (Análise exploratória e reconhecimento de padrões) e quantitativo (Calibração). As análises exploratórias utilizadas foram a Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis-PCA*) e Análise de Agrupamentos Hierárquicos (*Hierarchical Cluster Analysis-HCA*) [111].

### 5.6.1 Análise de componentes principais (*Principal Components Analysis-PCA*)

A PCA fundamenta-se na manipulação matemática de uma matriz de dados, e tem como objetivo reduzir a dimensionalidade original da mesma. Variáveis que apresentam grande redundância entre si são colineares e a alta colinearidade é um forte indicativo de que é possível encontrar novas bases que melhor representem as informações presentes nos dados que aquela definida pelas medidas [111].

A alta colinearidade entre as variáveis também implica em que os dados residam em um subespaço do espaço total definido pelas medidas. Na construção de um novo conjunto de vetores de base, cria-se um conjunto de novas variáveis linearmente independentes para descrever estes dados. Cada novo vetor base é expresso em termos da combinação linear das antigas variáveis. Estes novos eixos, representados pelas chamadas componentes principais, são ortogonais entre si e ordenados em termos da quantidade de variância explicada pelos dados, sendo que o primeiro vetor encontra-se na direção de maior variância [111].

### 5.6.2 Análise de agrupamentos hierárquicos (*Hierarchical Clusters Analysis-HCA*)

As técnicas de agrupamento são utilizadas com o objetivo de investigar as relações existentes dentro de um conjunto multivariado, em que, *a priori*, nenhuma caracterização é conhecida. Cada amostra é considerada inicialmente um grupo e,

de acordo com suas semelhanças, elas vão sendo agrupadas em subgrupos, até que todas elas formem um único grupo [111].

A HCA é uma técnica aglomerativa não supervisionada que examina as distâncias interpontuais entre todas as amostras do conjunto de dados e representa essa informação na forma de um gráfico bidimensional chamado dendrograma. Por meio do dendrograma, pode-se visualizar os agrupamentos e similaridade entre as amostras e, ou variáveis [111].

### **5.6.3 Aplicação do PCA e HCA**

Foram realizados estudos utilizando a Análise de Componentes Principais com o objetivo de identificar fontes de contaminação para os sítios estudados. Para isto, os estudos foram realizados considerando cada sítio isoladamente e dividindo-os em frações de tamanho de partícula (MP 10 e MP 2,5). Os dados foram auto escalonados.

#### **5.6.3.1 PCA - Base Naval**

O modelo ajustado apresentou quatro componentes para as amostras de MP 10 e três componentes para as amostras de MP 2,5 e explicam 72,5% e 78,1% respectivamente para MP 10 e MP 2,5 (Tabela 18). Nas amostras de MP 10, a componente 1 explica 23,2% e possui altos pesos para Fe, Se e Ni. Esta componente pode ser formada pela contribuição de vários tipos de emissões industriais. A componente 2 explica 20,4% e possui altos pesos para Zn e Cd. O Zn e o Cd geralmente estão associados à produção de ligas metálicas. A componente 3 explica 15,9% e possui altos pesos para radiação solar e Cu. O Cu frequentemente está associado à mineração, fundição e incineração de lixo. A componente 4 explica 13,1 % e possui altos pesos para Mo e Cr. Os elementos que formam esta componente estão associados à produção de ligas metálicas.

Nas amostras de MP 2,5, a componente 1 explica 41% e possui altos pesos para intensidade solar, V, Mn, Ni, Zn, Cd, Pb e Cr. Esta componente pode ser formada pela contribuição de emissões industriais diversas. A componente 2 explica 21,7% e possui altos pesos para velocidade dos ventos, temperatura e umidade. Esta componente está associada a fatores climáticos e evidencia a forte influência

meteorológica nas concentrações das espécies estudadas. A componente 3 explica 15,4% e possui altos pesos para Se, Mo e intensidade de chuvas. Se e Mo podem estar relacionados à queima de combustíveis derivados do petróleo.

### **5.6.3.2 PCA - Botelho**

O modelo ajustado apresentou três componentes para as amostras de MP 10 e quatro componentes para as amostras de MP 2,5, que explicam 61,2% e 69,4% para as amostras de MP 10 e 2,5 respectivamente (Tabela 18). Nas amostras de MP 10, a componente 1 explica 28,4% e possui altos pesos para direção dos ventos, Fe, Cu, Mo, Cd, e Pb. Esta componente é de origem antrópica, formada por contribuições industriais diversas e, ou veicular. A componente 2 explica 18,9 % e possui altos pesos para umidade, Zn, Ba e Cr. Os elementos que constituem esta componente estão associados no processo de produção e fundição de ligas metálicas. A componente 3 explica 13,9% e possui altos pesos para intensidade das chuvas e Ni. O Ni frequentemente é associado a processos de incineração de lixo e combustão de petróleo.

Nas amostras de MP 2,5, a componente 1 explica 30% e possui altos pesos para direção dos ventos, Fe, Zn, Se, Cd , Pb ,Ba, Co e Mo. Esta componente é de origem antrópica formada por contribuições industriais diversas. A componente 2 explica 16,2% e possui altos pesos para intensidade de chuvas, umidade e V. Esta componente é formada por emissões veiculares, fortemente influenciadas por fatores climáticos. A componente 3 explica 13,1% e possui altos pesos para o Ni. A mesma consideração para as amostras de MP 10 servem para MP 2,5. O fator 4 explica 10,2% e possui pesos elevados para velocidade dos ventos e temperatura. Esta componente é formada por fatores climáticos.

### **5.6.3.3 PCA - Itaparica**

O modelo ajustado apresentou três componentes, que explicam 62,5% e 62,2% para as amostras de MP 10 e 2,5 respectivamente (Tabela 18). Nas amostras de MP 10, a componente 1 explica 31,1% e possui altos pesos para V, Mn, Co, Ni, Se e Pb. Esta componente é formada por contribuição antrópica, muito

provavelmente por emissões veiculares e, ou industriais. A componente 2 explica 19,8% e possui altos pesos para radiação solar, umidade, Cu e Ba. Estas espécies estão presentes em lubrificantes automotivos e podem estar relacionadas a emissões veiculares, principalmente de veículos pesados, a mesma é fortemente influenciada por fatores climáticos. A componente 3 explica 11,5% e possui altos pesos para intensidade de chuvas, temperatura e Mo. O Mo está associado a indústrias que trabalham com o beneficiamento de ferro e produção de aço, sendo que sua concentração sofre grande influência climática.

Nas amostras de MP 2,5, a componente 1 explica 28,8% e possui altos pesos para intensidade das chuvas, umidade, Se, Cd e Pb. Esta componente representa uma contribuição antrópica, provavelmente oriunda de processos de queima de combustíveis fósseis e, ou emissões industriais. A componente 2 explica 19,2% e possui altos pesos para radiação solar e direção dos ventos. Esta componente evidencia a grande influência climática na concentração das espécies. A componente 3 explica 14,1% e possui altos pesos para Co e Zn. Esta componente provavelmente tem origem em produção, transporte e, ou beneficiamento de ligas metálicas.

Tabela 18 - Análises de componentes principais (PCA), dos dados de Base Naval (BN), Botelho (BOT) e Itaparica (ITA)

	BN PM <sub>10</sub>			BN PM <sub>2.5</sub>			BOT PM <sub>10</sub>			BOT PM <sub>2.5</sub>			ITA PM <sub>10</sub>			ITA PM <sub>2.5</sub>			
	PC 1	PC2	PC 3	PC4	PC 1	PC2	PC 3	PC 1	PC2	PC 3	PC 1	PC2	PC 3	PC 1	PC2	PC 3	PC 1	PC2	PC 3
V	0,4	-0,4	-0,5	-0,3	0,8	0,1	-0,1	-0,0	-0,4	0,6	0,4	-0,7	0,6	-0,9	0,0	0,1	-0,3	-0,5	-0,1
Mn	-0,4	0,4	-0,5	-0,4	0,8	0,2	0,3	-0,4	-0,2	-0,2	-0,4	-0,4	-0,2	-0,7	-0,3	0,1	-0,7	-0,4	-0,1
Fe	0,9	0,2	0,1	-0,0	0,2	0,3	0,2	-0,9	-0,0	0,0	-0,7	-0,2	-0,1	0,8	0,2	0,0	-0,4	-0,3	-0,5
Co	-0,4	-0,4	-0,2	-0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	-0,4	0,5	0,8	-0,2	-0,2	-0,9	0,1	0,2	0,2	0,3	-0,7
Ni	0,6	0,2	0,6	-0,3	0,8	0,2	-0,4	0,2	-0,2	-0,7	-0,3	-0,4	0,8	-0,7	-0,1	-0,1	-0,8	-0,3	0,1
Cu	-0,0	0,0	0,6	-0,4	-0,1	0,0	-0,3	-0,6	0,5	-0,1	-0,4	0,4	-0,5	0,2	0,7	-0,2	0,1	0,2	0,5
Zn	0,1	0,8	-0,5	-0,1	0,9	0,1	-0,2	-0,6	-0,7	-0,0	-0,6	-0,6	-0,2	-0,2	-0,3	-0,0	0,2	0,2	-0,9
Se	0,7	0,6	0,2	-0,1	0,3	0,2	0,7	0,4	-0,0	-0,5	-0,7	-0,2	-0,4	-0,7	-0,4	-0,3	0,7	0,3	-0,1
Mo	-0,5	-0,1	0,2	-0,7	0,2	0,3	0,8	-0,8	0,4	-0,0	0,9	-0,1	-0,2	0,2	-0,5	-0,6	-0,2	0,4	0,5
Cd	0,5	0,8	-0,1	-0,0	0,9	0,1	0,3	-0,8	-0,0	-0,0	-0,7	-0,0	0,0	0,5	0,5	0,0	0,8	-0,4	0,1
Ba	0,3	0,4	-0,8	-0,0	0,0	0,1	-0,7	0,4	-0,7	-0,1	0,7	-0,3	-0,1	-0,2	-0,7	-0,5	-0,2	0,5	-0,3
Cr	-0,5	0,4	-0,1	-0,7	-0,8	-0,2	0,2	-0,7	-0,7	0,0	0,1	0,7	-0,2	-0,5	-0,1	0,1	-0,3	-0,8	-0,2
Pb	0,3	-0,1	-0,4	0,5	1,0	0,3	0,1	-0,8	-0,4	0,0	-0,8	-0,2	-0,4	-0,9	0,1	0,2	0,8	-0,5	0,1
I. Chuva	-0,3	0,0	0,1	0,6	0,1	0,2	0,6	0,2	-0,3	-0,8	0,2	-0,6	-0,3	0,3	-0,4	0,7	0,8	0,1	-0,4
I. Solar	0,2	0,6	0,7	0,0	0,9	0,1	0,2	-0,4	0,5	-0,4	-0,4	0,3	0,3	-0,4	0,7	-0,4	-0,5	0,8	0,1
V. Ventos	-0,6	0,4	0,3	0,4	0,2	-0,9	0,3	-0,8	-0,2	-0,2	-0,1	0,4	-0,1	0,5	-0,2	-0,1	-0,7	-0,4	-0,2
Temp	-0,7	0,6	-0,1	0,2	0,1	-0,9	0,0	-0,2	-0,3	-0,4	-0,3	0,0	0,3	-0,1	0,3	-0,7	-0,5	0,3	0,3
Umidade	0,6	-0,6	-0,1	-0,1	0,2	0,9	0,1	-0,3	0,7	0,1	-0,1	-0,6	-0,4	0,2	-0,9	0,2	0,8	-0,3	0,3
D. Ventos	-0,0	-0,2	0,2	0,3	0,1	0,0	0,2	-0,3	0,1	-0,2	-0,6	0,2	0,5	-0,6	0,6	0,3	-0,2	0,7	-0,1

#### 5.6.3.4 PCA - Todos os sítios

Foram realizadas as análises de componentes principais para as amostras de MP 10 e 2,5 para todos os sítios estudados. Para MP 10, o modelo ajustado apresentou quatro componentes e explica 59,5%. A PC1 explica 23,20% e possui pesos elevados para V (-0,9) , Co (-0,8) , Ni (-0,7), Pb (-0,9) e Se (-0,6). Esta componente provoca pouca separação no grupo de amostras, demonstrando similaridade das amostras quanto às concentrações dessas espécies (Figura 38).

A PC2 explica 15% e possui pesos elevados para as seguintes variáveis: intensidade solar (-0,7), Cu (-0,7) e direção dos ventos (-0,6). Esta componente provoca a separação de dois grupos de amostras. O primeiro formado por amostras com maior teor de cobre, maior incidência de radiação solar, contendo amostras de Botelho e Itaparica. O segundo formado por amostras de característica opostas à do primeiro, formado por amostras dos três sítios. Este grupo tem como característica relevante o agrupamento de todas as amostras de Base Naval (Figura 38).

A PC3 explica 11,3% e possui pesos elevados para as variáveis Zn (-0,8) e velocidade dos ventos (0,6). Esta componente provoca a separação das amostras de Botelho, que têm maiores concentrações de zinco, das amostras de Base Naval, onde foram registradas as maiores velocidades dos ventos (Figura 39).

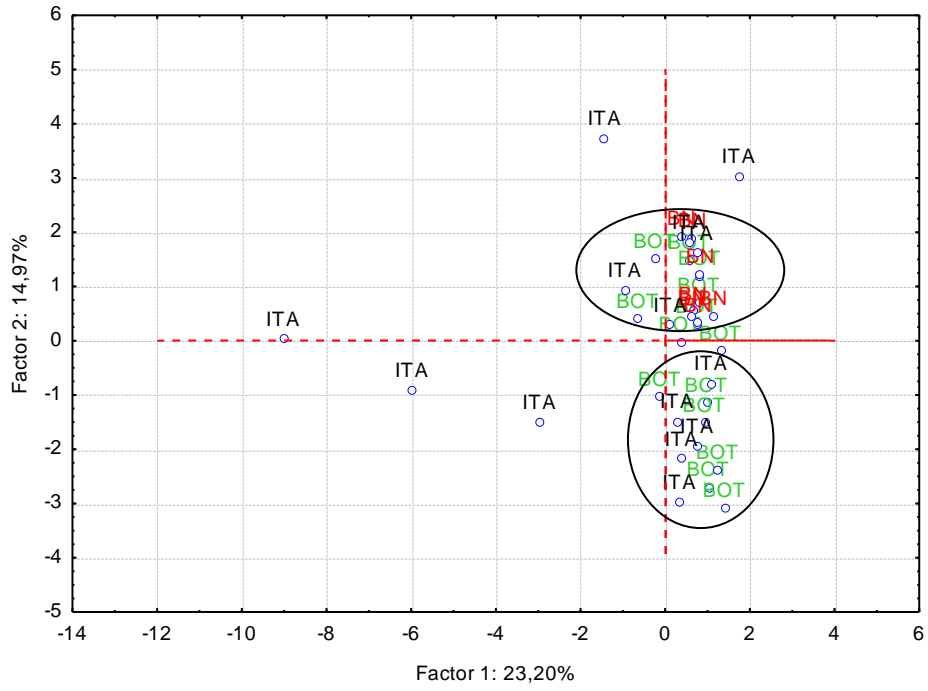
A PC4 explica 10% e pesos elevados para as variáveis temperatura (0,7) e Mo (0,8). Esta componente separa as amostras de Itaparica devido às mesma terem apresentado as maiores temperaturas e a maior média para o molibdênio (Figura 39).

Em relação às amostras de MP 2,5, o modelo ajustado apresentou quatro componentes principais, que explicam 53% da variância total. A PC 1 explica 16,1% e possui pesos elevados para intensidade solar (-0,7), Fe (-0,6), Zn (-0,5) e direção dos ventos (-0,6). Esta componente provoca o surgimento de um grupo formado por amostras de Base Naval, devido a este sítio ter registrado as maiores velocidades dos ventos em relação aos outros sítios. Esta mesma componente separa amostras de Botelho que apresentaram maiores concentrações de Zn e Fe (Figura 40).

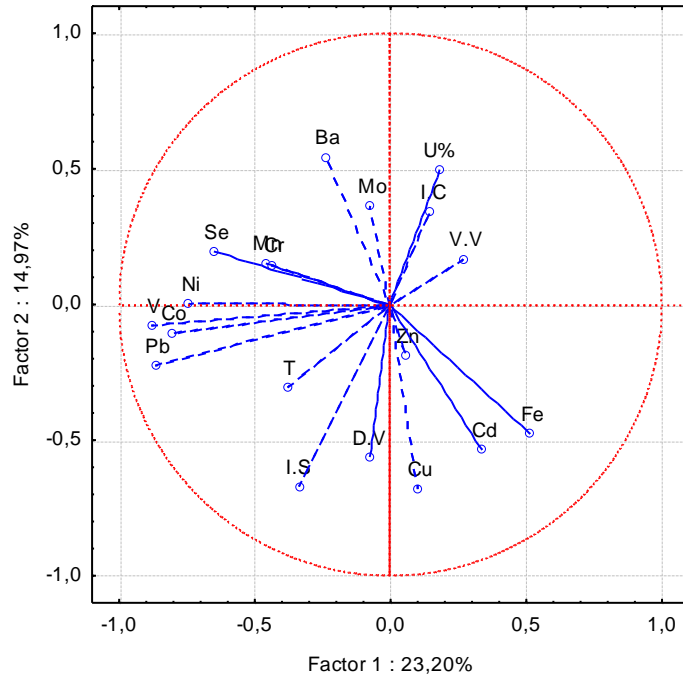
A PC2 explica 14,3% e possui pesos elevados para as variáveis intensidade de chuva (0,6) e umidade relativa (0,8). Esta componente causa a separação de amostras que foram coletadas em dias com altos e baixos índices de umidade e chuva (Figura 40).

A PC3 explica 14,3% e possui pesos elevados para Cd (-0,7) e Pb (-0,6). Esta componente provoca pouca separação no grupo de amostras, demonstrando a similaridade das mesmas com relação à concentração dessas espécies. A exceção fica por parte de algumas amostras de Botelho, que apresenta concentrações mais elevadas para estas espécies (Figura 41). A PC4 explica 11% e possui pesos elevados para Co (-0,6) e Mo (-0,7). Esta componente provoca a separação de um grupo de amostras de Itaparica e Botelho que apresentam concentração mais acentuada para estes elementos (Figura 41).



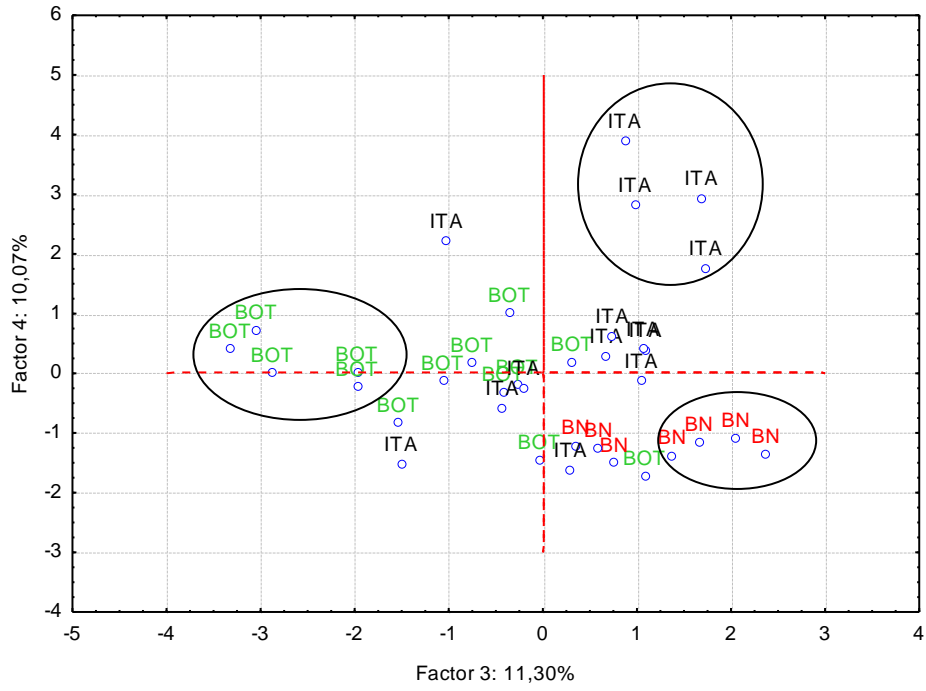


(A)

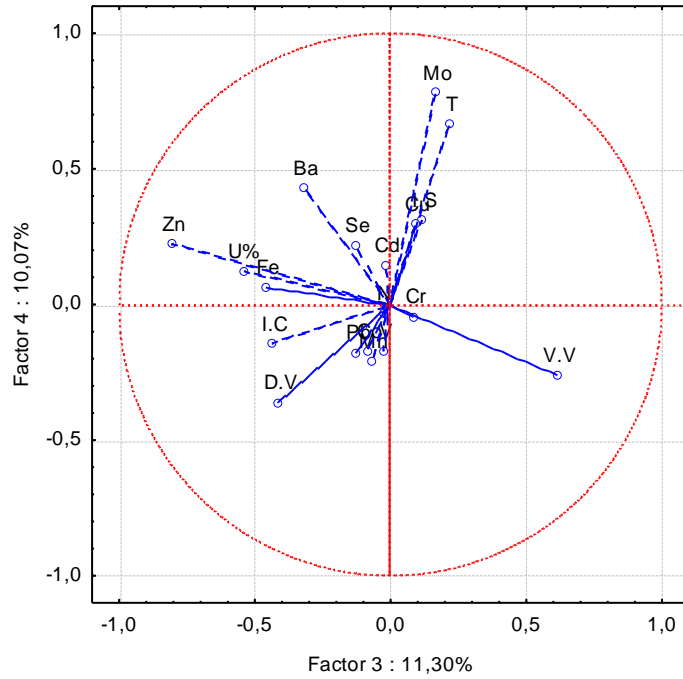


(B)

Figura 38 - Gráficos PC1XPC2 para as amostras de MP 10, onde A: Gráfico das amostras. B: Gráfico de pesos das variáveis.

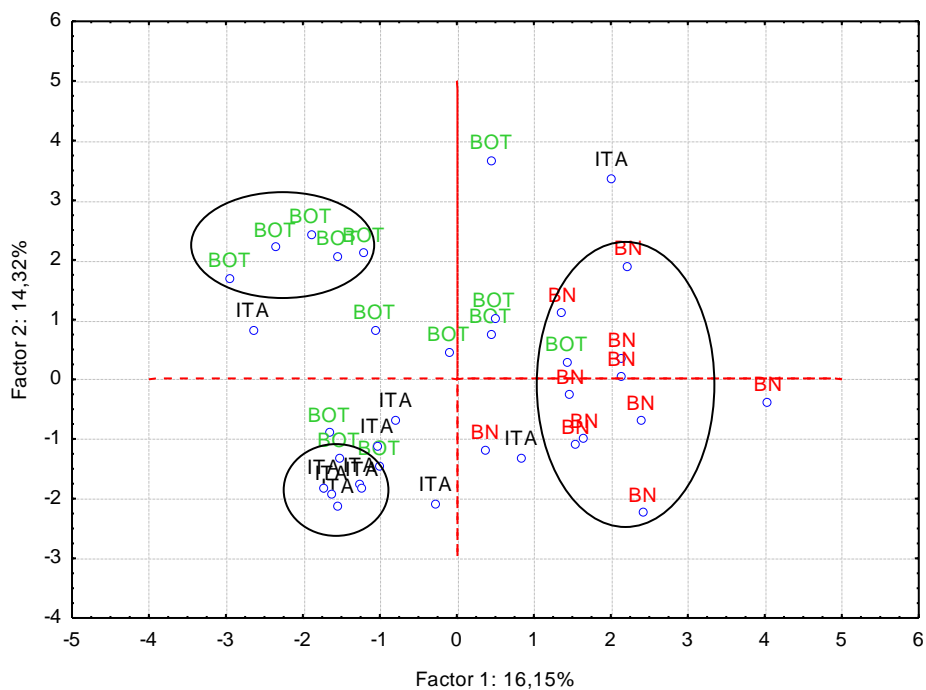


(A)



(B)

Figura 39 - Gráficos PC3XPC4 para as amostras de MP 10, onde A: Gráfico das amostras. B: Gráfico de pesos das variáveis.



(A)

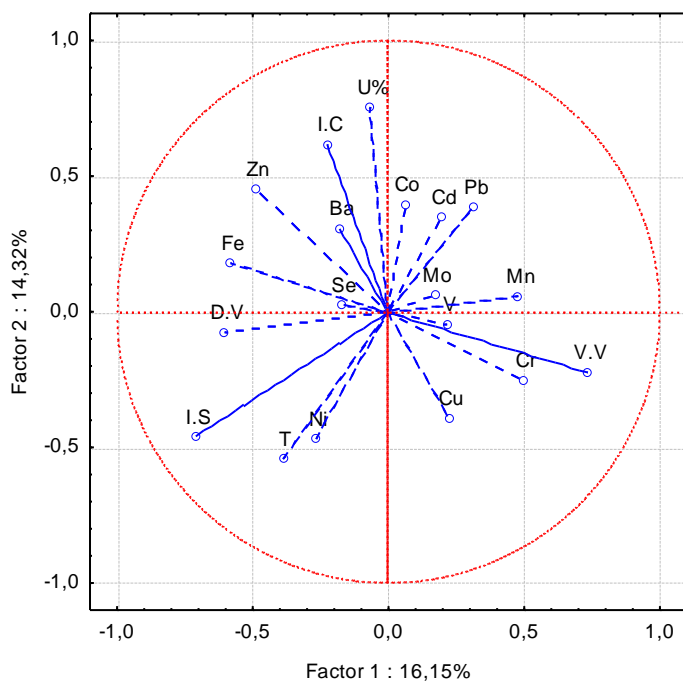
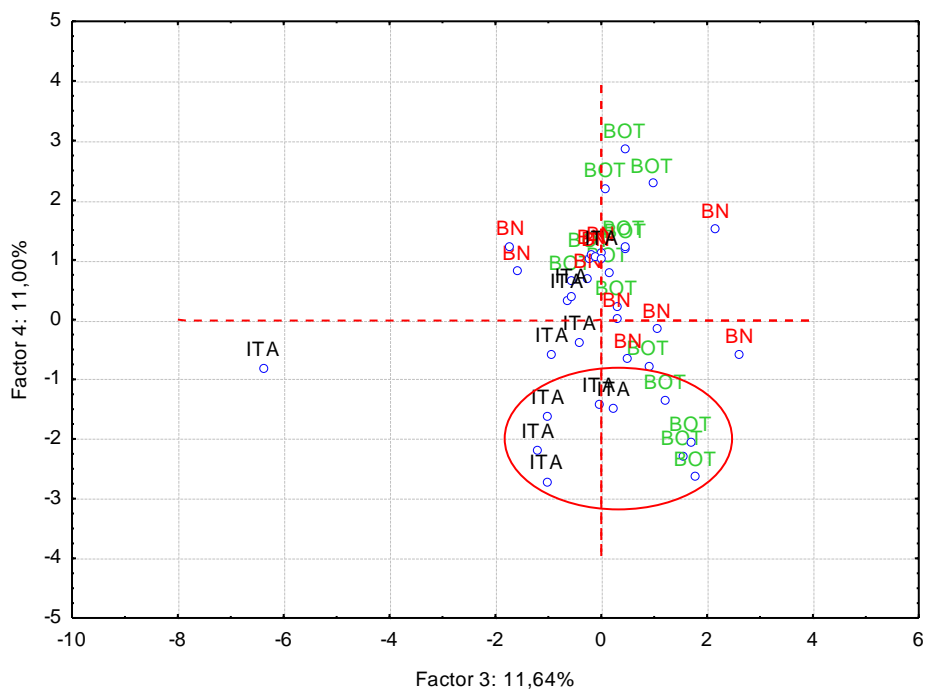
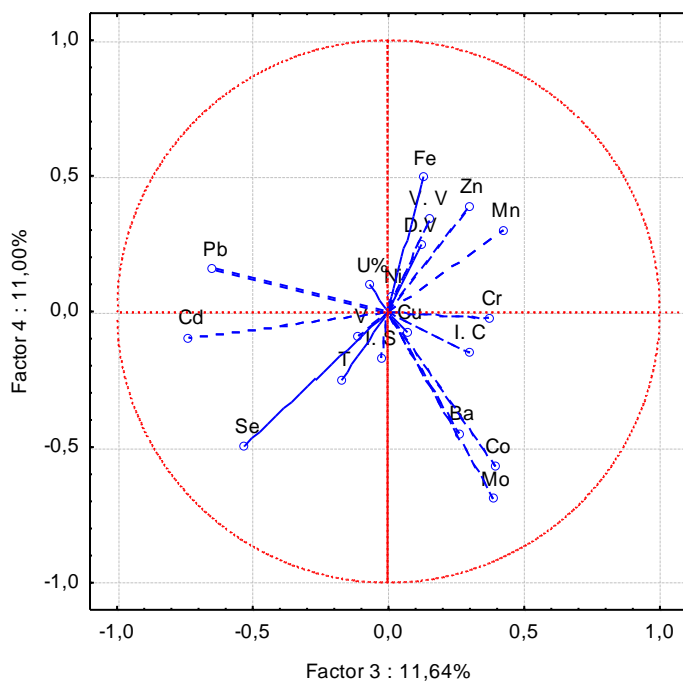


Figura 40 - Gráficos PC1XPC2 para as amostras de MP 2,5, onde A: Gráfico das amostras. B: Gráfico de pesos das variáveis.



(A)



(B)

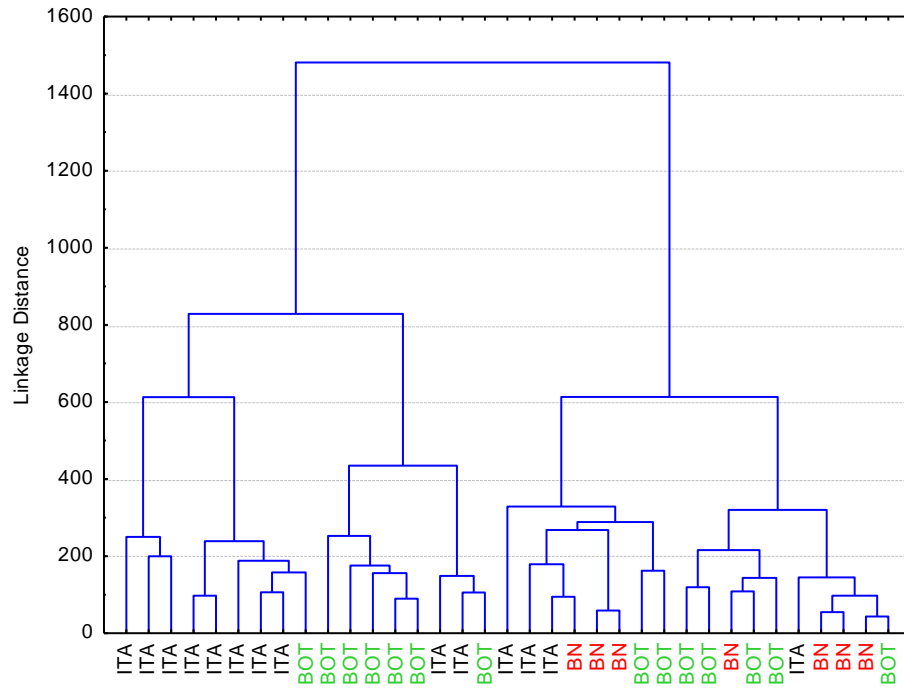
Figura 41 - Gráficos PC3XPC4 para as amostras de MP 2,5. Onde A: Gráfico das amostras. B: Gráfico de pesos das variáveis.

#### 5.6.4 Análise de grupamentos hierárquicos

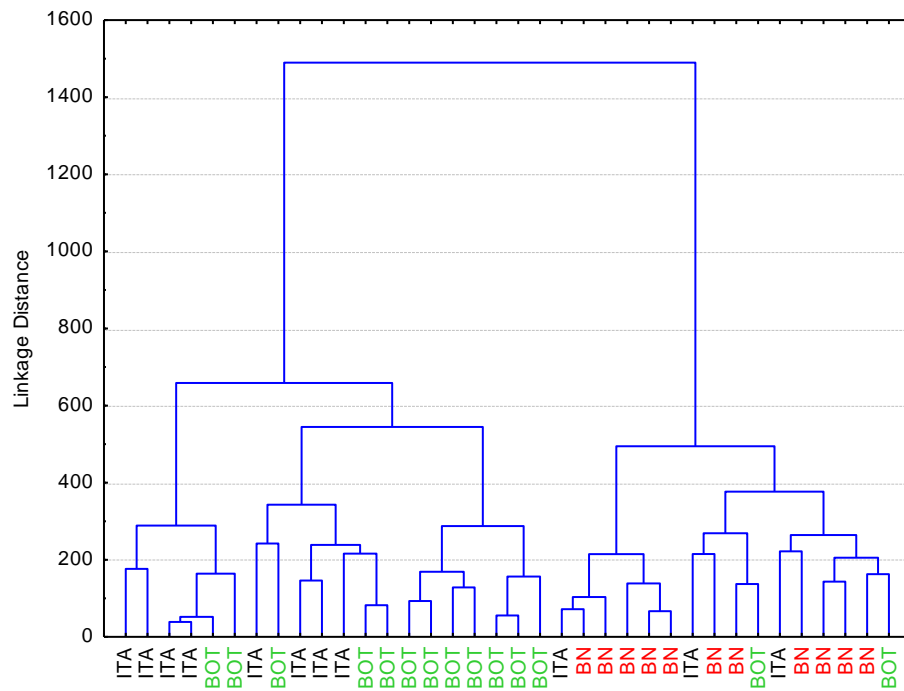
Foram realizadas Análises de Agrupamentos Hierárquicos (HCA), para as amostras de MP 10 e MP 2,5. Para a fração MP 10, foram utilizadas 39 amostras e 19 variáveis, as mesmas utilizadas no estudo de PCA. O dendograma gerado está representado na Figura 42.a. As amostras de Base Naval ficam majoritariamente mais próximas às de Botelho. Já Botelho tem amostras mais próximas de Base Naval e outras mais próximas de Itaparica. Itaparica foi o único sítio que apresentou a formação de subgrupo majoritariamente de suas amostras. O fato de Itaparica ter ficado mais distante de Base Naval e Botelho deve-se a localidade ter apresentado as menores concentrações para a maioria das espécies determinadas.

Para a fração MP 2,5, foram utilizadas 40 amostras e 19 variáveis. O dendograma gerado está representado na Figura 42.b. Nesta fração, houve a formação de um grupo majoritariamente composto por amostras de Base Naval. As amostras de Botelho também apresentaram um subgrupo grande, que fica mais próximo das amostras de Itaparica. As amostras de Itaparica apresentaram uma grande dispersão. Nesta fração, as amostras de Base Naval se distanciaram muito em relação a Botelho e Itaparica, isto muito provavelmente está relacionado ao fato de o sítio de Base Naval sofrer impacto direto por fontes de emissões veiculares.

Nas duas frações de tamanho, MP 10 e 2,5, acontecem similaridades entre os três sítios para algumas amostras. Este fato demonstra que muitas das fontes de impactação são as mesmas para ambos os sítios.



(A)



(B)

Figura 42 - Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), utilizando método de Ward e distância Euclidiana, onde A: 39 amostras e 19 variáveis, amostras de MP 10. B: 40 amostras e 19 variáveis, amostras de MP 2,5.

### 5.6.5 PCA e HCA com dados da literatura

Na Tabela 13, foi apresentado um comparativo das concentrações das espécies estudadas nos três sítios com outras localidades reportadas em trabalhos da literatura. No item 5.4.2, foi realizada uma discussão elemento por elemento, ou seja, univariado. Com intuito de melhor comparar os sítios estudados com outras localidades, foram realizados estudos multivariados (PCA e HCA). Foram utilizadas as seguintes variáveis: Fe, Mn, Zn, Cu, Cr e Pb. Estas variáveis foram escolhidas por terem sido determinadas para a maioria das amostras tanto para MP 10 quanto para MP 2,5.

As localidades para MP 10 foram: Tiajin, São Paulo (SP), Barra Mansa (B. Mansa), Singapura, Edinburg, Botelho (BOT), Montangney, Itaparica (ITA) e Base Naval (BN). Para MP 2,5: Base Naval, Botelho, Itaparica, Buenos Aires, Tiajim, Tainchung, Ulsan, Singapura, Mene e Edinburgh.

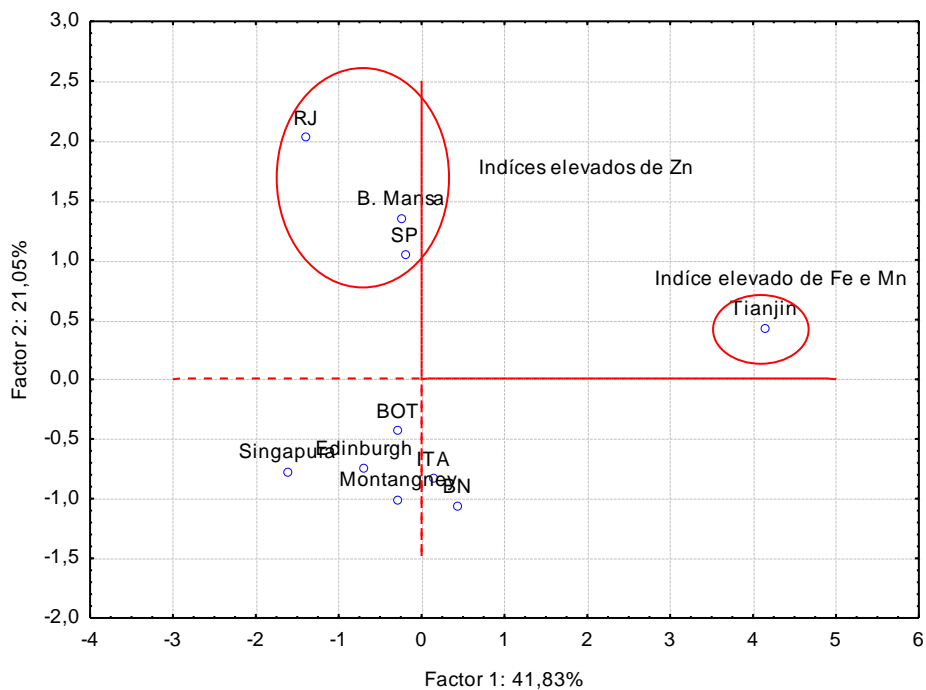
Em relação à PCA, o modelo ajustado para as amostras de MP 10 apresentou duas componentes que explicam 62,9%. A PC 1 explica 41,8% da variância e possui pesos elevados para as variáveis Pb (-0,8), Mn (0,9) e Fe (0,8). Nesta componente, o Mn e o Fe provocam o distanciamento de Tianjin, devido às altas concentrações dessas espécies determinadas neste sítio. O Pb provoca o distanciamento de duas amostras: Rio de Janeiro e Singapura. As mesmas apresentaram concentrações elevadas para este elemento (Figura 43). A PC2 explica 21,1% e possui pesos elevados para Zn (0,8). Esta componente provoca o distanciamento das amostras de Rio de Janeiro, Barra Mansa e São Paulo, que apresentaram concentrações elevadas dessas espécies (Figura 43).

Em relação às amostras de MP 2,5, o modelo ajustado explica 71,8%. A PC 1 explica 42,1% e possui pesos elevados para as seguintes variáveis: Mn (0,8), Zn (-0,7), Cr (-0,7) e Pb (-0,7). Esta componente provoca pouca separação no grupo de amostras, com exceção de Tainchung e Tianjin. A primeira apresentou altos índices de Pb e Cr. A segunda, concentrações elevadas de Mn (Figura 44). A PC2 explica 29,7% e possui peso elevado para o Fe (0,7). Esta componente provoca a separação de amostras com alto teor de Fe, como Singapura, Buenos Aires, Tainchung e Tianjin (Figura 44).

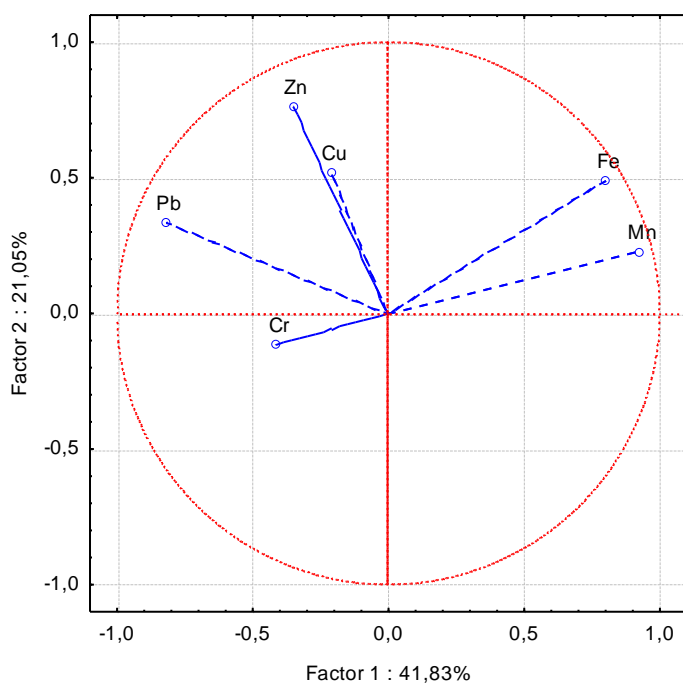
Em relação à HCA, os dendogramas gerados estão expressos na Figura 45.a para o MP 10 e Figura 45.b, para o MP 2,5. Os sítios de Base Naval, Botelho e Itaparica ficaram próximos entre si nas duas frações estudadas. Na fração MP 10, as localidades de Tianjin, São Paulo, Barra Mansa e Rio de Janeiro formam um agrupamento, devido às mesmas apresentarem as maiores concentrações para a maioria das espécies estudadas. Essas localidades têm como característica principal as emissões de fontes industriais e veiculares. Base Naval, Botelho e Itaparica ficam mais próximas de Montagney, região rural, e Edinburgh, região costeira.

Em relação ao dendograma da fração MP 2,5, Itaparica e Base Naval ficam próximas a Edinburg, região costeira. Botelho se aproxima de Mene, região industrial, mas com níveis de concentração moderados. Buenos Aires e Tianjin formam um subgrupo principalmente por causa das elevadas concentrações de Fe. Tainchung, Ulsan e Singapura formam um subgrupo que tem como característica as fontes urbanas/veiculares e industriais, mas apresentam menores níveis que Buenos Aires Tianjin.





(A)



(B)

Figura 43 - PC 1X PC2 para o comparativo das amostras de MP 10, onde A: Gráfico das amostras e B: Gráfico de pesos das variáveis.

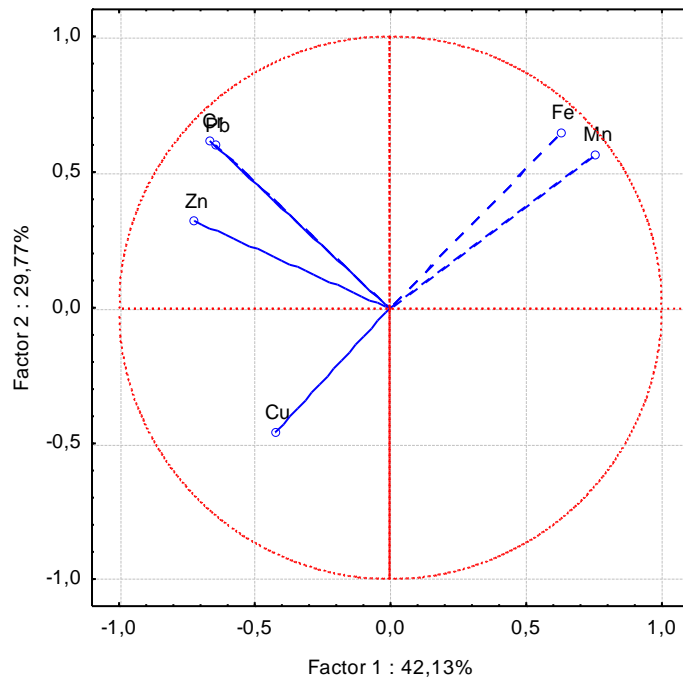
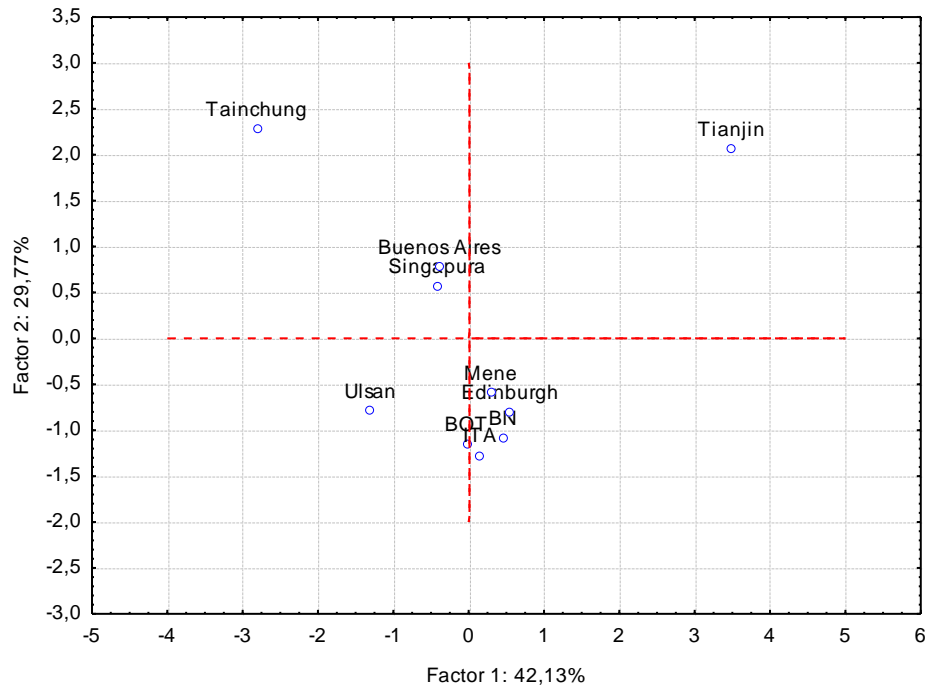
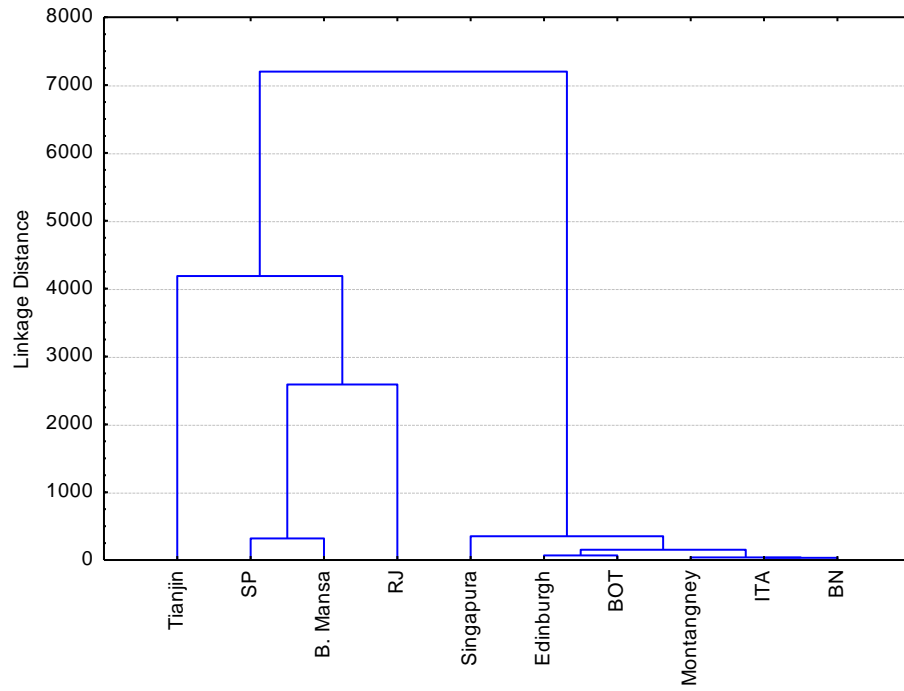
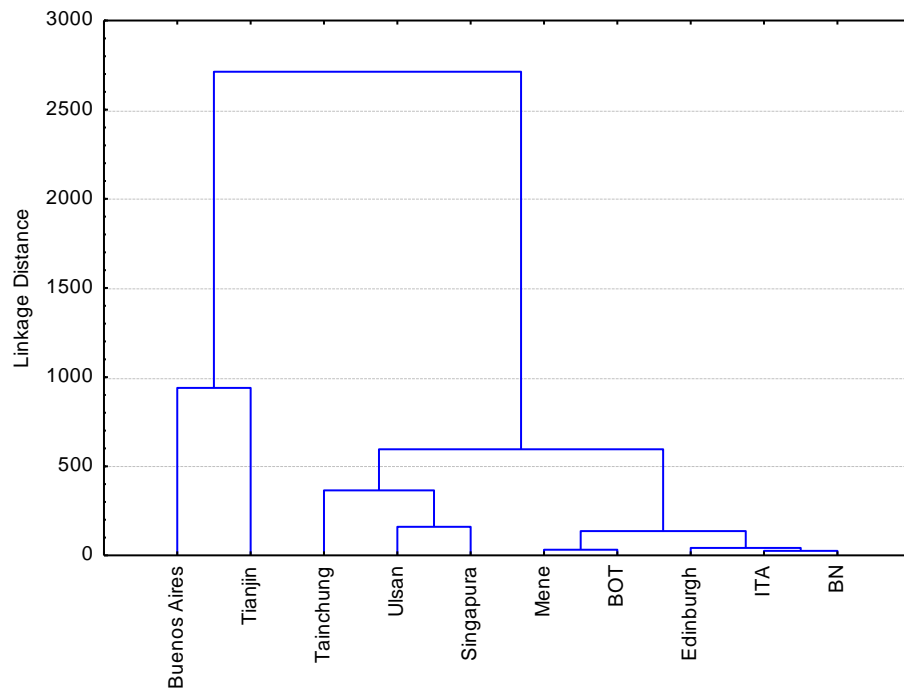


Figura 44 - PC 1X PC2 para o comparativo das amostras de MP 2,5, onde A: Gráfico das amostras e B: Gráfico de pesos das variáveis.



(A)



(B)

Figura 45 - Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA), utilizando método de Ward e distância Euclidiana, onde A: Amostras de MP 10 B: Amostras de MP 2,5.

## Considerações Finais

O método proposto apresentou excelente desempenho para a determinação das espécies metálicas estudadas, apresentando exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação compatíveis com os níveis encontrados no material particulado.

As emissões de massa de particulado (MP 2.5) apresentaram redução à medida que a proporção de biodiesel aumenta. Este fato é extremamente favorável, haja vista que partículas neste tamanho são extremamente nocivas à saúde.

A emissão da concentração total das espécies estudadas diminuiu à medida que a proporção de biodiesel aumenta, sendo extremamente positivo para o biodiesel em relação a aspectos ambientais. Os resultados apresentados neste trabalho mostraram-se concordantes com a maioria dos estudos realizados até o momento, incluindo os realizados por agências importantes como a *EPA*.

As concentrações das espécies metálicas determinadas nos sítios da BTS apresentaram valores inferiores ao máximo permitido para as espécies que possuem regulamentação. Sendo assim, não representam risco iminente para a saúde humana.

Os níveis de material particulado tanto MP 10 quanto MP 2,5 nos sítios localizados na BTS estão dentro do limite aceitável pelas regulamentações nacionais e internacionais. Demonstram uma boa qualidade do ar, pelo menos, em relação a este parâmetro.

Devido às análises realizadas neste estudo, os sítios localizados na BTS sofrem impactos de fontes antrópicas, principalmente as relacionadas a emissões industriais e veiculares. Em relação às emissões industriais, há fortes evidências de fontes pontuais, como fabricação, transporte ou beneficiamento de ligas metálicas, evidências estas reforçadas pelo perfil das principais indústrias da região.

A comparação dos resultados obtidos para os sítios da BTS com outras localidades demonstram que os níveis tanto para a concentração das espécies metálicas, quanto para a massa de material particulado estão entre os menores encontrados na literatura. As análises estatísticas demonstraram que os sítios da BTS têm características similares à de regiões costeiras e rurais.

Este trabalho representa uma importante contribuição para a química ambiental no Brasil, visto que existem pouquíssimos trabalhos na literatura internacional que realizaram determinação de espécies metálicas em material particulado proveniente da queima de biodiesel.

A determinação de espécies metálicas em material particulado, principalmente no MP 2,5, realizada neste trabalho, pode ser mais um alerta para o governo Brasileiro adequar-se aos regulamentos internacionais em relação aos poluentes atmosféricos e passar a regulamentar os níveis dessas espécies.

## Referências

- [1] ROSINI, F.; MATOS, W. O.; SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A. Resolução CONAMA N° 357 e técnicas espectroanalíticas: Meios adequados aos fins? **Revista Analytica**, v. 22, p. 74-85, 2006.
- [2] 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.
- [3 ] DA SILVA, M. F. **Emissões de metais por veículos automotores e seus efeitos na saúde pública.** Dissertação Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
- [4] ALLEN, A. G.; NEMITZ, E.; SHI, J. P.; HARRISON, R. M.; GRRENWOOD, J. C; *Size distribution of trace metals in atmospheric aerosols in the united kingdom.* **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4581-4591, 2001.
- [5] DELFINO, R. J.; SIOUTAS, C.; MALIK, S. *Potential role of ultrafine particles in association between airborne particle mass and cardiovascular health.* **Environmental Health Perspectives**, v. 113, p. 934-946, 2006.
- [6] WISEMAN, C.; ZEREINI, F. *Airborne particule matter, platinum group elements and human health: A Review of recent evidence.* **Science of the total environment**, v. 407, p. 2493-2500, 2009.
- [7] QUITERIO, S. L.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V.; SILVA, C. R. S.; WASSERMAN, M.A., *Characterization of airborne trace metal distribution in baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil, by operational speciation.* **Environmental concentration and toxicology**, v. 77, p. 119-125, 2006.
- [8] WANG, X.; SATO, T.; XING, B.; TAMAMURA, S.; TAO, S. *Source identification, size distribution and indicator screening of airborne traces metals in kanazawa, japan.* **Journal of Aerosol Science**, v. 36, p. 197-210, 2005.
- [9] HUANG, S.; TU, J.; LIU, H.; HUA, M.; LIAO, Q.; FENG, J.; WENG, Z.; HUANG, G. *Multivariate analysis of trace element concentration in the atmospheric deposition in the Yangtze River delta, East China.* **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 5781-5790, 2009.
- [10] LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J.B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, p. 497-506, 1997.
- [11] 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.
- [12] LOPES, W. A. **Determinação de hidrocarbonetos policíclico aromático associados ao material particulado atmosférico.** Tese Doutorado em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2007.
- [13] CONAMA. **Resolução nº003 de 28/06/1990.** Artigo 1º, Parágrafo único, 1990.

- 
- [14] GUARIEIRO, A. L. **Nano partículas atmosféricas: Uma abordagem física, química e toxicológica**. Exame de Qualificação. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2009.
- [15] QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerosol atmosférico do município de Sete lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, p. 1233-1239, 2007.
- [16] BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre. Bookman, 2002.
- [17] ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, p. 859-864, 2005.
- [18] PITTS, F.; PITTS-JR. *Chemistry of the Upper and Sower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. **Academic Press**, USA. p. 349-435, 2000.
- [19] USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Air Quality Criteria for Particulate Matter – Vol II – EPA/600/P-99/002a-f**, 2004. Disponível em: <<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=29503>. Acesso: 21 out. 2009.
- [20] ALBUQUERQUE, T. T. de A. **Distribuições de Tamanho, Composição Química e Identificação das Fontes do Aerosol Atmosférico de São Paulo: Um Estudo de Caso Para o Inverno**. Dissertação Mestrado, Universidade de São Paulo, 2005.
- [21] LIMA, M. M. C. **Estimativa de concentração de material particulado em suspensão na atmosfera por meio da modelagem de redes neurais artificiais**. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- [22] ZHU, Y.; HINDS, W.; SHEN, S.; SIOUTAS, C. *Seasonal trends of concentration and size distribution of ultrafine particles near major highways in Los Angeles*. **Aerosol Science and Technology**, v. 38, p. 5–13, 2004.
- [23] JOHANSSON, C.; NORMAN, M.; BURMAN, L. *Road traffic emission factors for heavy metals*. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 4681-4688, 2009.
- [24] MORAWSKA, L.; RISTOVSKI, Z.; JAYARATNE, E. R.; KEOGH, D. U.; LING, X. *Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure*. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 8113–8138, 2008.
- [25] Universidade de Caxias do Sul. **Departamento de Físico Química: Sistema de apoio virtual ao ensino de química**. Disponível em: <http://www.ucs.br/ccet/defq/naeq/>. Acesso em: 20 nov. 2010.
- [26] WISEMAN, C.; ZEREINI, F. *Airbone particule matter, platinum group elements and human health: A Review of recent evidence*. **Science of the total environment**, v. 407, p. 2493-2500, 2009.

- 
- [27] DELFINO, R. J.; SIOUTAS, C.; MALIK, S. *Potential role of ultrafine particles in association between airborne particle mass and cardiovascular health*. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, p. 934-946, 2006.
- [28] DUFFIN, R. MILLS, N. L.; DONALDSON, K. *Nanoparticles - A thoracic toxicology perspective*. **Yonsei Medical Journal**, v. 48, n. 4, p. 561-572, 2007.
- [29] MARICQ, M.M. *Chemical characterization of particulate emission from diesel engines: A Review*. **Jornal Aerosol Science**, v. 38, p. 1079-1118, 2007.
- [30] OLIVEIRA, M. G. L. **Evolução das Distribuições de Tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo**. Dissertação mestrado, Universidade de São Paulo, 2007.
- [31] CETESB- Diretoria de Engenharia, Tecnologia e Qualidade Ambiental. **Material Particulado inalável fino (MP 2,5) e grosso (MP 2,5-10) na atmosfera da região metropolitana de São Paulo (2000-2006), 2008**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 06 de abr. 2012.
- [32] BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHUMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p.472-482, 2003.
- [33] DIAS, J. W. C. Amostrador de Grande Volume (AGV), para partículas de até 10 µm (MP 10). Energética-Manual Técnico, Rio de Janeiro, 2012.
- [34] CETESB. **Ficha de informação toxicológica-Bário**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Janeiro de 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.org.br>. Acesso em: 15 ago. 2012.
- [35] AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.
- [36] CETESB. **Ficha de informação toxicológica- Cádmiio e seus compostos**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Janeiro de 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.org.br>. Acesso em: 15 ago. 2012.
- [37] IARC- Intenational Agency for Reseach or câncer. Disponível em: <http://www.iarc.fr/>. Acessado em: 16 ago. 2012.
- [38] CAPITANI, E. M.; PAOLIELLO, M. B.; de ALMEIDA, G. R. C. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. **Medicina (Ribeirão Preto)**, v. 42, p. 311-318, 2008.
- [39] CETESB. **Ficha de informação toxicológica. Chumbo e seus compostos**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Janeiro de 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.org.br>. Acesso em: 15 ago. 2012.
- [40] OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. Fundamentos de Toxicologia. 3 ed. São Paulo: Atheneu Editora, 2008.



- 
- [41] CETESB. **Ficha de informação toxicológica: Cobalto**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Março de 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.org.br>. Acesso em: 15 ago. 2012.
- [42] ALVES, A. N. L.; DELLA ROSA, H. Exposição ocupacional ao cobalto: Aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira Ciência Farmacêutica**, v. 39, n. 2, p. 129-139, 2003.
- [43] CETESB. **Ficha de informação toxicológica: Cobre**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Janeiro de 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.org.br>. Acesso em: 15 ago. 2012.
- [44] GIANNETTI, B. F. Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos. **Revista de Graduação da Engenharia Química**, n. 8, 2001. Disponível em: <<http://www.hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>> Acesso em: 12 ago. 2012.
- [45] DA SILVA, C.S. & PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus efeitos. Centro de Recursos Ambientais-CRA. **Cadernos de Referência**, v.5, 2001.
- [46] BRASIL - Ministério de Minas e Energia-MME. Perfil da mineração de ferro. 2009. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mineracao\\_brasileira/P09\\_RT18\\_Perfil\\_da\\_Minerao\\_de\\_Ferro.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P09_RT18_Perfil_da_Minerao_de_Ferro.pdf). Acesso em: 09 ago. 2012.
- [47] DE LIMA, I. V.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do ferro e seus compostos. **Cadernos de referência**, v.4. Centro de Recursos Ambientais-CRA, 2001.
- [48] MARTINS, I.; DE LIMA, I. V. Ecotoxicologia do manganês e seus compostos. Salvador: Centro de Recursos Ambientais-CRA. **Caderno de Referência Ambiental**, v.7, 2001.
- [49] WHO (World Health Organization). Manganese. Geneva- Concine International Chemical Assessment Document No 12. **Manganese and its compounds**. Geneva, 1999.
- [50] FONTELES, H. R. N. **Molibidênio**. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/molibdenio.pdf>  
Acesso em: 15 ago. 2012.
- [51] CETESB. **Ficha de informação toxicológica: Níquel**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Janeiro de 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.org.br>. Acesso em: 15 de ago. 2012.
- [52] RIZZO, A. C. de L.; MILLIOLI, V.; LEMOS, J. L. S.; VALDMAN, E.; DOS SANTOS, R. L. C. **Processos biológicos de remoção de selênio de efluente**. Série tecnologia ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.
- [53] CETESB. **Ficha de informação toxicológica: Vanádio e seus compostos**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Março de 2011. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.org.br>. Acesso em: 15 ago. de 2012.
- [54] MARTINS, I.; de LIMA, I. V. Ecotoxicologia do zinco e seus compostos. Salvador: Centro de Recursos Ambientais-CRA. **Caderno de Referência Ambiental**, v. 5, 2001.

- 
- [55] TORMEN, L. **Determinação de elementos traços em amostras biológicas tratadas com ácido fórmico por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado**. Tese Doutorado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
- [56] FANG, G.; HUANG, Y.; HUANG, J. *Study of atmospheric metallic element pollution in Asia during 2000-2007*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 115-121, 2010.
- [57] LIM, J. M.; LEE, J. H.; MOON, J.H.; CHUNG, Y. S.; KIM, K. H. *Airborne PM 10 and metals from multifarious sources in an industrial complex area*. **Atmospheric Research**, v. 96, p. 53-64, 2010.
- [58] CANEPARI, S.; CARDARELLI, E.; GIULIANO, A.; PIETRODANGELO, A. *Determination of metals, metalloids and non-volatile ions in airborne particulate matter by a new two-step sequential leaching procedure Part A: Experimental design and optimisation*. **Talanta**, v. 69, p. 581-587, 2006.
- [59] XIA, L.; GAO, Y. *Chemical composition and size distribution of coast observed on the US East Coast*. **Marine Chemistry**, v. 119, p. 77-90, 2010.
- [60] HUANG, S.; TU, J.; LIU, H.; HUA, M.; LIAO, Q.; FENG, J.; WENG, Z.; HUANG, G. *Multivariate analysis of trace element concentration in the atmospheric deposition in the Yangtze River delta, East China*. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 5781-5790, 2009.
- [61] NOGUEIRA, A. R.; FLORES, E.M.M.; KRUG, F.J.; KNAPP, G.; NOBREGA, J.A. BAREN, J.S. *Microondas*. Capítulo do livro método de decomposição de amostras.
- [62] TURSIC, J.; RADIC, H.; KOVACEVIC, M.; VEBER. *Determination of selected trace element in airborne aerosol particles using different sample preparation*. **Art Hig Rada Toksikol**, v. 59, p. 111-116, 2008.
- [63] KULKARNI, P.; CHELLAM, S.; FLANAGAN, J. B.; JAYANTY, R. K.M. *Microwave digestion- ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material*. **Analytica Chimica Acta**, v. 599, p. 170-176, 2007.
- [64] BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHUMAL, M. *A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras*. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2003.
- [65] ALVES, C. *Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica*. **Química Nova**, v. 28, p. 859-864, 2005.
- [66] KITTELSON, D. B. *Engines and nanoparticles: A Review*. **J. Aerosol Sci**, v. 29, p. 575-588, 1998.
- [67] DELFINO, R. J.; SIOUTAS, C.; MALIK, S. *Potential role of ultrafine particles in association between airborne particle mass and cardiovascular health*. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, p. 934-946, 2006.
- [68] DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. *Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectiva na academia e na indústria*. **Química Nova**, v. 32, n. 3, 2009.

- 
- [69] TIYAPONGPATTANA, W.; WILAIRAT, P.; MARRIOTT, P. J. *Characterization of biodiesel and biodiesel blends using comprehensive two-dimensional gas chromatography*. **J. Sep. Sci.** v. 31, p. 2640–2649, 2008.
- [70] TORRES, E. A.; GUARIEIRO, L. L. N.; PEREIRA, P. A. de P.; DE ANDRADE, J. B. 2009. **Túnel de diluição para amostragem a volume constante de produtos de exaustão de motores veiculares**. Universidade Federal da Bahia, Brasil. NPI 011090000987. 23/12/2009.
- [71] GUARIEIRO, L. L. N. **Avaliação de poluentes primários e secundários emitidos de motores do ciclo diesel utilizando diesel puro e misturas combustíveis contendo diesel, biodiesel e etanol**. Tese Doutorado em Química, Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, 2010.
- [72] MAZZOLINI, C.; KUHNS, H. D.; MOOSMULLHER, H.; WITT, J.; NUSSBAUM, N. J. ; CHANG, M. C. O.; PARTHASARATHY, G.; NATHAGOUDINPALAYAM, S. K.K.; NIKOLICH, G.; WATSON, J.G. *A case study of real-world tailpipe emission for school buses using a 20% biodiesel blend*. **Science Of The Total Environment** , v. 385, p. 146-159, 2007.
- [73] BRITO, J. M.; BELOTTI, L.; TOLEDO, A. C.; ANTONANGELO, L. SILVA, F. S.; ALVIN, D. S.; ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. H. N.; RIVEROS, D. R. F. *Acute cardiovascular and inflammatory toxicity induced by inhalation of diesel and biodiesel exhaust particles*. **Toxicological Sciences**, v.116 (1), p. 67-78, 2010.
- [74] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). *A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions*. **Cincinnati, OH**, EPA/ 420-P-02–001, 2002.
- [75] TURRIO-BALDASSARRI, L.; BATTISTELLI, C. L.; CONTI, L.; CREBELLI, R.; BERARDIS, B.; IAMICELI, A. L.; GAMBINO, M.; IANNACCONE, S. *Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend*. **Sci. Total Environ**, v. 327,p. 147–162, 2004.
- [76] GANGWAR, J. N.; GUPTA, T.; AGARWAL, A. K. *Composition and comparative toxicity of particulate matter emitted from a diesel and biodiesel fuelled CRDI engines*. **Atmospheric Environment** , v. 46, p. 472-481, 2012.
- [77] HE, C.; GE, Y.; TAN J.; YOU, K; HAN, X.; WANG, J. Cha. *Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel*. **Fuel**, v .89, p. 2040-2046, 2009.
- [78] CHEUNG, K. L.; NTZIACHRISTOS, L. TZAMKIOZIS; SCHAUER, J.J.;SAMARAS, Z.; MOORE, K. F. SIOUTAS, C. *Emissions of particles traces elements, metals and organic species from gasoline, diesel, and biodiesel passenger vehicles and their relation to oxidative potential*. **Aerosol Science and Technology**, v. 44, p. 513-521, 2010.
- [79] HATJE, V.; DE ANDRADE, J.B. (Organizadores). **Baía de Todos os Santos: Aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, 2009.
- [80] DE FREITAS, M. A. Levantamento da Avifauna de duas ilhas da Baía de Todos os Santos: Ilha de Itaparica e Ilha de Bimarras/Bahia/Brasil. **Atualidades Ornitológicas on-line** n. 145, p. 6-12, 2008.

- 
- [81] Companhia de Docas do Estado da Bahia. **Ficha do Porto de Aratu**. Disponível em: <http://www.codeba.ba.gov.br>. Acesso em: 21 jul. 2012.
- [82] Superintendência de desenvolvimento Industrial e Comercial. **Centro Industrial de Aratu**. Disponível em <http://www.sudic.ba.gov.br/infranew.htm>. Acesso em: 26 jul. 2012.
- [83] Associação de Empresas do Centro Industrial de Aratu. **Empresas Associadas**. Disponível em : [www.procia.com.br](http://www.procia.com.br). Acesso em: 26 jul. 2012.
- [84] Instituto Nacional de Meteorologia. **Estações e Dados**. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/>. Acesso em: 13 dez. 2011.
- [85] WHO. **Air Quality Guidelines for Europe**. Copenhagen: WHO Regional Publications, 2000.
- [86] PERREIRA, P. A. de P.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S.; da ROCHA, G.O.; BAHIA, N. de C.; LOYOLA, J.; QUITEIRO, S. L.; ESCALEIRA, V. ARBILLA, G.; de ANDRADE, J.B. *Atmospheric concentration and dry deposition fluxes of particulates traces metals in Salvador, Bahia, Brazil*. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 7837- 7850, 2008.
- [87] LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; BELLIDO, A. V. *Concentration of airborne trace metals in bus station with a high heavy- duty diesel fraction*. **J. Braz. Soc.**, v. 20, n. 7, p. 1343-1350, 2009.
- [88] KARTHIKEYAN, S.; JOSHI, U. M.; BALASUBRAMAMIAN, R. *Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter:Evaluation of bioavailability*. **Analytica Chimica Acta**, v. 576, p. 23–30, 2006.
- [89] HEAL, M. R.; HEBBS, L. R.; AGIUS, R. M.; BEVERLAND, I. J. *Total and water-soluble trace metal content of urban background PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and black smoke in Edinburgh, UK*. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 1417–1430, 2005.
- [90] ARRUTI, A.; FERNÁNDEZ-OLMO, I.; IRABIENA, A. *Regional evaluation of particulate matter composition in na Atlantic coastal are( Cantabria region , northern Spain): Spatial variations in different urban and rural environments*. **Atmospheric Research**, v. 101, p. 280-293, 2011.
- [91] TEIXEIRA, E. C.; MEIRA, L.; DE SANTANA, E. R. R.; WEIGAND, F. *Chemical composition of PM 10 and PM 2,5 and sensonal variation in South Brazil*. **Water Air Soil Pollut**, v. 199, p. 261-275, 2009.
- [92] PARK, K. & DAM, H. D. *Characterization of metals aerosols in PM 10 from urban, industrial, and Asian Dust sources*. **Environ Monit Assiss**, v. 160, p. 289-295, 2010.
- [93] PASTUSZKA, J. S.; ROGULA-KOZLOWSKA, W.; ZAJUSZ-ZUBER, E. *Characterization of PM 10 and Pm 2.5 and associated hevly metals at the cronroads and urban background site in Zabrze, upper Silesia, Poland, during the smong episodes*. **Environ Monit Assiss**, v. 168, p. 613-627, 2010.
- [94] GAUDRY, A.; MOSKURA, M.; MARIET, C.; AYRAULT, S.; DENAYER, F.; BERNARD, N. *Inorganic pollution in PM 10 particles collected over three French sites under various*

---

*influences: Rural conditions, traffic and industry. Water Air Soil Pollut*, v. 193, p. 91-106, 2008.

[95] KONG, S.; HANS, B.; BAI, Z.; CHEN, L. SHI, J.; XU, Z. *Receptor modeling of PM 2,5, PM 10 and TSP in different seasons and long-range transport analysis at a coastal site of Tianjin, China. Science of the total environment*, v. 408, p. 4681-4694, 2010.

[96] VASCONCELLOS, P. C.; BALASUBRAMANIAN, R.; BRUNS, R. E.; SANCHES-CCOYLLO, O.; ANDRADE, M. F.; FLUES, M. *Water – soluble ions and trace metals in airborne particles over urban areas of the state of São Paulo Brazil: Influences of local sources. Water Air Soil Pollut*, v. 186, p.63-73, 2007.

[97] MORENO, T. *Recreational atmospheric pollution episodes: inhalable metalliferous particles from firework displays. Atmospheric Environment*, v. 41, p. 913-922, 2007.

[98] WANG, X.; SATO, T.; XING, B.; TAMAMURA, S.; TAO, S. *Source identification, size distribution and indicator screening of airborne traces metals in kanazawa, japan. Journal of Aerosol Science*, v. 36, p. 197-210, 2005.

[99] GAO, Y. *Characterization of atmospheric trace elements on PM 2.5 particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary. Atmospheric Environment*, v. 36, p. 1077, 2002.

[100] FANG, GUOR-CHENG; CHANG, CHENG-NAN; C.; CHIAN-CHIUM; WU, YUH-SHEN, Fu, P. PI-Cheng; YANG, I-Lin; CHEN, Ming-Hriang. *Characterization of particulate metallic elements of TSP, PM 2.5 and PM 2.5-10 aerosol at a farm sampling site in Taiwan, Taiching. The Science of the total Environment*, v. 308, p. 157-166, 2003.

[101] HIEU, N. T.; LEE, B. *Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in korea. Atmospheric Research*, v. 98, p. 526-537, 2010.

[102] RAVINDRA, K.; STRANGER, M.; GRIEKEN, R. V.; *Chemical characterization and multivariate analysis of atmospheric PM 2.5 particles. J. Atmos Chem*, v. 59, p. 199-218, 2008.

[103] DOS SANTOS, M.; GÓMEZ, D.; DAWIDOWSKI, L.; GAUTIER, E.; SMICHOWSKI, P. *Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter. Microchemical Journal*, v. 91, p. 133-139, 2009.

[104] Air Resources Laboratory. *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*. Disponível em: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>. Acesso em: 15 mar. 2012.

[105] RODRIGUES, R. A. R; DE MELLO, W. Z.; DE SOUZA, P. A. *Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montanhosa na Serra dos Órgãos, RJ. Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 1842-1848, 2007.

[106] DUCE, R. A.; LISS, P. S.; MERRII, J. T.; ATLAS, E. L.; BUAT-MENARD, P.; HICKES, B.B.; MILLER, J.M.; PROSPERO, J.M.; ARIMOTO, R.; CHURCH, T.M.; ELLIS, W.; GALLOWAY, J.N.; HANSEN, L.; KNAP, A. H.; REINHARDT, K.H.; SCHNEIDER, B. SOUDINES, A.; TOKOS, J.J.; TSUNOGAI, S.; WOLLAST, R.; ZHOU, M. *The atmospheric*

---

input of trace species to the world ocean. **Global Biogeochemical Cycles** , v. 5, p. 193-259, 1999.

[107] CHESTE, R.; NIMMO, R.; PRESTON, M.R. *The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean*. **Marine Chemistry**, v. 68, p. 15-30, 1999.

[108] ZHENG, M.; GUO, Z.; FANG, M.; RANH, K.A.; KESTER, D.R. *Dry and wet deposition of elements in Hon Kong*. **Marine Chemistry**, v. 97, p. 124-139, 2005.

[109] SAKATA, M.; ASAKURA, K. *Atmospheric dry deposition of trace elements at a site on Asian-Continent side of Japan*. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 1075-1083, 2011.

[110] FIGUEIREDO FILHO, D. B.; DA SILVA JÚNIOR, J. A. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson(r). **Revista Política Hoje**, v.18. n.1, 2009.

[111] PARREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. Dissertação Mestrado em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.