



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

VANIELE SOUZA RIBEIRO

**QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CONSTITUINTES
INORGÂNICOS PRESENTES EM POEIRA URBANA: ESTUDO DAS
CIDADES DE JAGUAQUARA E SALVADOR, BAHIA, BRASIL**

**Salvador/BA
2018**

VANIELE SOUZA RIBEIRO

**QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CONSTITUINTES
INORGÂNICOS PRESENTES EM POEIRA URBANA: ESTUDO DAS
CIDADES DE JAGUAQUARA E SALVADOR, BAHIA, BRASIL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Linha de pesquisa: Química atmosférica,
Química Aplicada, Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria das Graças Andrade Korn

**Salvador/BA
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Souza Ribeiro, Vaniele

QUANTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CONSTITUINTES
INORGÂNICOS PRESENTES EM POEIRA URBANA: ESTUDO DAS
CIDADES DE JAGUAQUARA E SALVADOR, BAHIA, BRASIL /
Vaniele Souza Ribeiro. -- SALVADOR, 2018.

158 f. : il

Orientador: Rennan Geovanny Oliveira Araujo.

Coorientadora: Maria das Graças Andrade Korn.

Tese (Doutorado - Doutorado em Química Analítica) --
Universidade Federal da Bahia, UFBA, 2018.

1. poeira urbana. 2. constituintes inorgânicos. 3.
técnicas espectroanalíticas. 4. ferramentas
quimimétricas. I. Geovanny Oliveira Araujo, Rennan.
II. Andrade Korn, Maria das Graças. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

VANIELE SOUZA RIBEIRO

“Quantificação e avaliação de constituintes inorgânicos presentes em poeira urbana: estudo das cidades de Jaguaquara e Salvador, Bahia, Brasil”

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

Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araújo Rennan G. O. Araújo
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profª. Drª. Maria das Graças Andrade Korn Maria das Graças Andrade Korn
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Profª. Drª. Vânia Palmeira Campos Vânia P. Campos
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos Walter Nei Lopes dos Santos
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Profª. Drª. Tatiane de Andrade Maranhão Tatiane de Andrade Maranhão
Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
Universidade Federal de Santa Catarina

Profª. Drª. Karina Santos Garcia Karina Santos Garcia
Doutorado em Geociências, Universidade Federal Fluminense (UFF)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 01 de agosto de 2018.

Quem cultiva a semente do amor
Segue em frente e não se apavora
Se na vida encontrar dissabor
Vai saber esperar a sua hora

Às vezes a felicidade demora a chegar
Aí é que a gente não pode deixar de sonhar
Guerreiro não foge da luta, não pode correr
Ninguém vai poder atrasar quem nasceu pra vencer

É dia de sol, mas o tempo pode fechar
A chuva só vem quando tem que molhar
Na vida é preciso aprender
Se colhe o bem que plantar
É Deus quem aponta a estrela que tem que brilhar

Erga essa cabeça, mete o pé e vai na fé
Manda essa tristeza embora
Basta acreditar que um novo dia vai raiar
Sua hora vai chegar!

(Tá Escrito - Carlinhos Madureira, Gilson Bernini e Xande de Pilares)

À minha família pelo apoio e admiração

AGRADECIMENTOS

“A gratidão é a memória do coração” (Antístenes). Nesta árdua e prazerosa jornada caminhei ao lado de muitas pessoas, as quais foram essenciais para a realização deste trabalho. Por isso é mais que necessário reconhecer e agradecer.

Ao meu grande DEUS, criador e mantenedor da vida, por ter me concedido saúde, persistência e colocar essas pessoas maravilhosas em meu caminho.

À minha mãe Vânia, que acompanhou bem de perto a luta e o cansaço diário por toda ajuda e dedicação ao longo dessa trajetória.

Ao meu esposo Jean pelo companheirismo e doação de sempre, e minha filha Letícia, que me ensina diariamente as melhores lições de vida!

À toda a minha família, pai, irmãos, primos, tios, tias, avós e avôs e meus queridos amigos de perto e de longe que torceram e oraram pela minha vitória.

Aos estimados colegas do IFBaiano por todo apoio, compreensão e torcida. Em especial à minha amiga Marília e meus amigos professores do curso de Química.

Ao meu querido orientador e amigo, Prof. Dr. Rennan Geovanny, pela generosidade, paciência, motivação e amizade.

À minha co-orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria das Graças A. Korn pela generosidade, disponibilidade e incentivo.

Aos professores do PGQUIM pelo grande aprendizado doado.

Aos meus amigos do GPEQA² pela grande colaboração, apoio e amizade. Muito obrigada a todos! Em especial à Silvano, Sidnei, Felipe e Dayara pela valiosa contribuição para a realização deste trabalho!

A todos os integrantes do GPQA pela generosidade e contribuição.

Aos componentes do NEA-LEPETRO, por todo suporte técnico e disponibilidade de equipamentos.

À metalúrgica PARANAPANEMA, na pessoa de Antônio Jorge Ramalho Baptista e toda sua equipe, pela contribuição para análises por ICP-MS.

Ao IFBaiano pelo incentivo à qualificação e liberação para escrita da tese.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESB, pelas bolsas de pesquisa e osuporte financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, não teria como citar todos os nomes, mas a todos que torceram por mim e àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho, minha gratidão!

“Não é o conhecimento, mas o ato de aprender, não a posse, mas o ato de chegar lá, que concede a maior satisfação”.

(Carl Friedrich Gauss)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Alcance das partículas atmosféricas no sistema respiratório humano de acordo com seus diâmetros aerodinâmicos	10
Figura 2.	Gráfico de curva de níveis para a interação entre HNO_3 e HCl	34
Figura 3.	Gráfico de curva de níveis para a interação entre HNO_3 e H_2O_2	34
Figura 4.	Gráfico de curva de níveis para a interação entre HCl e H_2O	34
Figura 5.	Gráfico de análise de regressão linear para comparação dos procedimentos de preparo de amostra: método de extração versus método de digestão	41
Figura 6.	Mapa de localização dos pontos amostrais de poeira urbana na cidade de Jaguaquara	47
Figura 7.	Mapa de localização dos pontos amostrais de poeira urbana na cidade de Salvador	49
Figura 8.	Concentrações médias (barras), concentrações mínimas e máximas (bigodes) de constituintes inorgânicos nas três frações das amostras de poeira urbana, coletadas na cidade de Jaguaquara	66
Figura 9.	Concentrações médias (barras), concentrações mínimas e máximas (bigodes) de constituintes inorgânicos nas três frações das amostras de poeira urbana, coletadas na cidade de Salvador	67
Figura 10.	Comparação entre as concentrações médias de constituintes inorgânicos encontradas para a fração C das amostras de poeira urbana, coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador	68
Figura 11.	Comparação entre os fatores de enriquecimento obtidos para os elementos químicos presentes nas amostras de poeira urbana, de acordo com as frações A, B e C, para as áreas urbanas de Jaguaquara e Salvador	71
Figura 12.	Comparação entre os índices de geocumulação calculados para os elementos químicos presentes nas amostras de poeira urbana, de acordo com as frações A, B e C, para as áreas urbanas de Jaguaquara e Salvador	72
Figura 13.	Gráfico de escores para a PCA simultânea das amostras de poeira urbana, das cidades de Jaguaquara e Salvador	77
Figura 14.	Dendograma das variáveis distribuídas no sistema em relação às distâncias euclidianas, utilizando o método de ligação de Ward's	79
Figura 15.	Dendograma das amostras distribuídas no sistema em relação às distâncias Euclidianas, utilizando o método de ligação de Ward's	80

Figura 16.	Gráfico de pesos e de escores PC1 x PC2 para as amostras de Jaguaquara	82
Figura 17.	Gráfico de pesos e de escores PC1 x PC2 para as amostras de Salvador	87
Figura 18 .	Fator de enriquecimento e índice de geocumulação para as amostras de poeira urbana de Jaguaquara	109
Figura 19 .	Fator de enriquecimento e índice de geocumulação para as amostras de poeira urbana de Salvador	110
Figura 20.	Gráfico de pesos e de escores PC1 x PC2 para as amostras de Jaguaquara e Salvador	113
Figura 21.	a) superfície de resposta e b) curva de níveis, obtidas a partir dos dados experimentais da Tabela 27	124
Figura 22.	a) superfície de resposta e curva de níveis para o As e b) superfície de resposta e curva de níveis para o Sb	125
Figura 23.	Gráfico do perfil da desejabilidade para o experimento proposto	126
Figura 24.	Valores de fator de enriquecimento e índice de geocumulação para as concentrações de iAs e iSb para as amostras de poeira urbana provenientes de Jaguaquara e Salvador	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Estudos realizados sobre a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana e as prováveis fontes de origem dos elementos	07
Tabela 2.	Características demográficas e da frota veicular de Jaguaquara e Salvador	23
Tabela 3.	Matriz do planejamento Box-Behnken (valores codificados e reais entre parênteses) relacionado às proporções dos reagentes usados na extração ácida assistida por radiação de micro-ondas para determinação multielementar em poeira urbana	32
Tabela 4.	Análise de variância (ANOVA) para o planejamento Box-Behnken	33
Tabela 5.	Valores das concentrações residuais dos experimentos do planejamento Box-Behnken, determinados por titulação de neutralização	36
Tabela 6.	Valores de LoD, LoQ, precisão imediata e intermediária, concordância para análise do CRM de poeira de estrada após aplicação da metodologia de extração ácida assistida por micro-ondas e detecção por ICP OES	38
Tabela 7.	Concentrações e concordâncias encontradas para comparação dos procedimentos de preparo de amostra para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana por ICP OES	40
Tabela 8.	Valores de LoD, LoQ, RSD e concordâncias para análise do CRM de poeira de estrada (BCR 723) após aplicação do procedimento de extração ácida assistida por micro-ondas por ICP-MS	42
Tabela 9.	Descrição dos locais de amostragem de Jaguaquara	48
Tabela 10.	Descrição dos locais de amostragem de Salvador	50
Tabela 11.	Valores das concentrações encontradas para a determinação de constituintes inorgânicos por ICP OES e ICP-MS, em amostras de poeira urbana provenientes de Jaguaquara, Bahia	57
Tabela 12.	Valores das concentrações encontradas para a determinação de constituintes inorgânicos por ICP OES e ICP-MS, em amostras de poeira urbana provenientes de Salvador, Bahia	59
Tabela 13.	Resumo estatístico das concentrações dos elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn em amostras de poeira urbana coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador no Estado da Bahia	63
Tabela 14.	Valores de pesos para as componentes principais em relação às variáveis da PCA simultânea para as cidades de Jaguaquara e Salvador	77
Tabela 15.	Valores de pesos para as componentes principais em relação às variáveis da PCA para a cidade de Jaguaquara	81

Tabela 16.	Matriz de correlação entre as concentrações dos elementos químicos das amostras de poeira urbana coletadas nos sítios amostrados na cidade de Jaguaquara	84
Tabela 17.	Valores de pesos para as duas primeiras PC relacionados às concentrações dos elementos químicos presentes na poeira urbana coletada na cidade de Salvador	86
Tabela 18.	Matriz de correlação entre as concentrações dos elementos químicos nos sítios amostrados na cidade de Salvador	89
Tabela 19.	Valores de limite de confiança superior (C_{UCL}), dose de referência (RfDo), concentração de referência de inalação (RfCi) e fator de absorção gastrointestinal (GIABS) utilizado para os cálculos do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI)	92
Tabela 20.	Valores de quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) dos constituintes inorgânicos de acordo com as vias de exposição para as cidades de Jaguaquara e Salvador	93
Tabela 21.	Classificação do índice de geoacumulação	101
Tabela 22.	Resultados da análise de solo de montana (<i>Montana Soil</i> , NIST 2710) e da precisão intermediária para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana por EDXRF	104
Tabela 23.	Faixa de trabalho, coeficiente de correlação, LoD e LoQ para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana por EDXRF	105
Tabela 24.	Concentrações de Si, P, S, K e Ti em amostras de poeira urbana das cidades de Jaguaquara e Salvador via análise direta por EDXRF e concentrações médias para cada elemento	107
Tabela 25.	Comparação entre as concentrações médias dos constituintes encontrados por EDXRF para as amostras de poeira urbana deste trabalho com outros trabalhos realizados no mundo	108
Tabela 26.	Valores de pesos para as duas primeiras componentes principais em relação às variáveis da PCA para as cidades de Jaguaquara e Salvador	112
Tabela 27.	Matriz de Doehlert com triplicata do ponto central utilizando valores codificados ou reais (entre parêntesis)	123
Tabela 28.	Parâmetros analíticos para método proposto para a determinação sequencial das concentrações de As e Sb inorgânicos totais em cinzas atmosféricas (BCR 176R) empregando amostragem em suspensão e detecção por FS-HG-AAS, Teste t e concentrações das espécies iAs^{3+} , iAs^{5+} , iSb^{3+} e iSb^{5+} do CRM BCR 176R	128
Tabela 29.	Resultados referentes aos testes de adição e recuperação para as espécies de iAs para análise de poeira urbana empregando a amostragem em suspensão e detecção por FS-HG-AAS	129
Tabela 30.	Resultados da comparação entre métodos independentes para determinação de Sb inorgânico total em amostras de poeira urbana empregando FS-HG-AAS e ICP-MS	130

Tabela 31.	Resultado da ANOVA	130
Tabela 32.	Concentrações totais de As e Sb e de suas espécies inorgânicas (iAs ³⁺ , iAs ⁵⁺ , iSb ³⁺ e iSb ⁵⁺) determinadas em amostras de poeira urbana, provenientes de Jaguaquara e Salvador. Entre parêntesis são mostradas as porcentagens de cada espécie em relação à concentração total do elemento	133

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de variância
BCR	Comunidade Bureal de Referência (do inglês <i>Community Bureal of Referencce</i>)
CRM	Material de referência certificado (do inglês <i>certified reference material or stardant reference material</i>)
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (do inglês <i>energy dispersive X-ray fluerescence</i>)
EF	Fator de enriquecimento (do inglês <i>enrichment factor</i>)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica por chama (do inglês <i>flame atomic absorption spectrometry</i>)
HG AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (do inglês <i>hydride generation atomic absorption spectrometry</i>)
HI	Índice de risco (do inglês <i>hazard index</i>)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês <i>performance liquid chromatography</i>)
HCA	Análise de agrupamento hierárquico (do inglês <i>hierarchical cluster analysis</i>)
ICP	Plasma acoplado indutivamente (do inglês <i>inductively coupled plasma optical</i>)
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
Igeo	Índice de geoacumulação
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês <i>International Union Pure and Applied Chemistry</i>)
LoD	Limite de detecção (do inglês <i>detection of limit</i>)
LoQ	Limite de quantificação (do inglês <i>quantification of limit</i>)
MS	Espectrometria de massa (do inglês <i>mass spectrometry</i>)
NIES	Instituto Nacional de Estudos Ambientais (do inglês <i>National Institute for Environmental Studies</i>)
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês <i>National Institute of Standards and Technology</i>)

OES	Espectrometria de emissão óptica (do inglês <i>optical emission spectrometry</i>)
PCA	Análise de componente principal (do inglês <i>principal component analysis</i>)
PM	Material particulado (do inglês <i>particulate matter</i>)
PM₁₀	Material particulado com tamanho aerodinâmico menor que 10 µm
PM_{2,5}	Material particulado menor que 2,5 µm
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês <i>relative standard deviation</i>)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>US Environmental Protection Agency</i>)

RESUMO

Neste trabalho foram determinados e avaliados constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana fracionadas (A < 63 µm, 63 µm > B > 38 µm e C < 38 µm), coletadas nas cidades de Jaguaquara (27 amostras) e Salvador (54 amostras), estado da Bahia, Brasil. O procedimento de preparo de amostra foi otimizado, utilizando planejamento Box-Behnken, o qual mostrou que o melhor compromisso de extração assistida por radiação de micro-ondas dos elementos químicos ocorreu utilizando os volumes de 1,0 mL de HNO₃, 1,5 mL de HCl e 1,3 mL de H₂O₂, para a determinação de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn empregando métodos baseados em plasma indutivamente acoplado (ICP). A exatidão e precisão foram avaliadas através da análise do material de referência certificado de poeira de estrada (*road dust*, BCR 723), obtendo valores concordantes entre 80 e 112 %. A precisão foi expressa como desvio padrão relativo, sendo melhor do que 3,7% (n=3). Os valores de limites de quantificação (LoQ) variaram entre 0,14 mg kg⁻¹ (Sb) e 0,009% (Fe). Os valores de fator de enriquecimento (EF) mostraram que a fração C (< 38 µm) foi a mais enriquecida por elementos. Com base nos valores de índice de geoacumulação (I_{geo}) constatou-se que a área urbana de Salvador é mais ambientalmente impactada por constituintes inorgânicos do que Jaguaquara. A análise multivariada de dados e a correlação de Pearson revelaram que as concentrações de constituintes inorgânicos na poeira de Jaguaquara e Salvador podem ser provenientes tanto de fontes naturais quanto antrópicas. Para a cidade de Salvador, a principal fonte antrópica estava relacionada ao tráfego, para Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn. Foram calculados os coeficientes de riscos para os constituintes inorgânicos que obtiveram ação antrópica, sendo que os valores de risco não carcinogênico (HQ) e índice de risco (HI), indicaram que não existe possíveis efeitos adversos à saúde humana em relação aos elementos químicos contaminantes dos ambientes, para as duas cidades. A determinação de K, P, S, Si e Ti, para 12 amostras foi realizada usando análise direta de sólidos empregando a espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF). Os LoQ obtidos variaram entre 0,002% (S) e 0,63% (Si). A metodologia apresentou boa exatidão através da análise do CRM de solo de Montana I (Montana I Soil, NIST 2710) que apresentou valores concordantes entre 81 e 90 %, e RSD melhor do que 3,7% (n=3). A análise de componente principal (PCA) apontou possíveis fontes relacionadas ao tráfego veicular em Salvador, para as concentrações de P e S. Potássio e Ti foram oriundos tanto de fontes naturais (Jaguaquara), quanto antrópicas (Salvador). As concentrações de Si foram relacionadas à geologia do solo em Jaguaquara. Foi proposta também, uma metodologia de análise de especiação química de As e Sb por amostragem em suspensão, e detecção por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS), usando o modo sequencial rápido (FS – *fast sequential*). Através da matriz de Doehlert e da função de desejabilidade foi possível encontrar as condições ótimas para a geração de hidretos (HCl 1,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 0,9 % m v⁻¹). A exatidão do método analítico foi avaliada através da análise do CRM de cinzas atmosféricas (*Fly Ash*, BCR 176R), teste de adição e recuperação das espécies inorgânicas de As e a comparação de métodos independentes para a determinação de Sb. As determinações das concentrações totais e suas espécies inorgânicas apresentaram boa exatidão (80-101 %). O valor de RSD obtido foi melhor do que 4,6 % (n=3). Os LoQ encontrados foram de 0,23 mg kg⁻¹ para As e 1,03 mg kg⁻¹ para Sb. A metodologia foi aplicada em 08 amostras de poeira urbana, para a menor fração (< 38 µm), as quais

apresentaram concentrações para as espécies inorgânicas pentavalentes (iAs^{5+} e iSb^{5+}) mais altas em relação às espécies trivalentes (iAs^{3+} e iSb^{3+}), que são tidas como mais tóxicas, para ambos elementos. Os valores de EF e I_{geo} mostraram que existe contribuição de fonte antrópica para as concentrações de As e Sb totais em amostras de Salvador. Neste trabalho, os resultados encontrados possibilitaram traçar os perfis das cidades do estado da Bahia em relação aos constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana, sugerindo uma relação direta entre a ocorrência dos elementos e a maior urbanização, através da contribuição associada ao tráfego, principalmente para Salvador.

Palavras-chave: poeira urbana, constituintes inorgânicos, técnicas espectroanalíticas, fator de enriquecimento, índice de geocumulação, ferramentas quimiométricas.

ABSTRACT

In this work, inorganic constituents of fractionated urban dust samples (A <63 μm , 63 μm > B > 38 μm and C <38 μm) were determined and evaluated from the cities of Jaguaquara (27 samples) and Salvador (54 samples), Bahia state, Brazil. The samples preparation procedure was optimized using Box-Behnken design. The study showed that the best compromise of microwave-assisted extraction of the chemical elements would use the volumes of 1.0 mL of HNO_3 , 1.5 mL of HCl and 1.3 mL of H_2O_2 , for the determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn using methods based inductively coupled plasma (ICP). Accuracy and precision were evaluated through analysis of the certified reference material of road dust (BCR 723), obtaining concordant values between 80 and 112%. The precision was expressed as relative standard deviation (RSD), being better than 3.74% ($n = 3$). The values of limits of quantification (LoQ) varied between 0.14 (Sb) and 0.009% (Fe). The enrichment factor (EF) values showed that the fraction C (<38 μm) was the most enriched by elements. Based on values of geoaccumulation index (I_{geo}), it was verified that urban area of Salvador was more environmentally impacted by inorganic constituents than Jaguaquara. The multivariate data analysis and Pearson's correlation revealed that inorganic constituents concentrations in dust collected Jaguaquara and Salvador cities, can come from both natural and anthropic sources. For urban area of Salvador, the main anthropic source was related to traffic, for Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb and Zn. The risks coefficients for inorganic constituents that obtained anthropogenic action was calculated, and the non-carcinogenic risk (HQ) and hazard ratio (HI) indicated that there are no possible adverse human health effects in relation to the contaminating chemical elements of the environments, for the two cities. The determination of K, P, S, Si and Ti in 12 samples was performed using direct solids analysis by dispersive energy X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). The obtained LoQ ranged from 0.002% (S) to 0.63% (Si). The methodology showed good accuracy through the analysis of the CRM of Montana I Soil (NIST 2710), which presented concordant values between 81 and 90%, and RSD better than 3.7% ($n = 3$). The principal component analysis (PCA) pointed out possible sources related to vehicular traffic in Salvador city, for P and S concentrations. Potassium and Ti originated from both natural sources (Jaguaquara), as anthropic (Salvador). The concentrations of Si were related to soil geology of Jaguaquara city. It was also proposed, a methodology of speciation chemical analysis for As and Sb by slurry sampling and detection employing hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS), using the fast sequential mode (FS). The use of Doehlert matrix and desirability function, it was possible to find the optimum conditions for the generation of hydrides (HCl 1.0 mol L^{-1} and NaBH_4 0.9% m v^{-1}). The accuracy of the analytical method was evaluated by fly Ash (BCR 176R), addition and recovery test for inorganic species of As and comparison of the independent method for determination of Sb. Therefore, the determinations of total concentrations and their inorganic species showed good accuracy (80-101%). The RSD found was better than 4.6% ($n = 3$). The obtained LoQs were 0.23 mg kg^{-1} for As and 1.03 mg kg^{-1} for Sb. The methodology was applied in 08 urban dust samples, for the lowest fraction (<38 μm), which presented concentrations for the highest pentavalent inorganic species ($i\text{As}^{5+}$ and $i\text{Sb}^{5+}$) in relation to trivalent species ($i\text{As}^{3+}$ and $i\text{Sb}^{3+}$), which are regarded as more toxic, for both elements. The values of EF and I_{geo} showed that there is anthropic source contribution for As and Sb total concentrations in samples of the urban area of Salvador. In this work, the results

found allowed to draw the profiles of the cities of Bahia state in relation to the inorganic constituents in dust samples, suggesting a direct relation between the occurrence of the elements and the greater urbanization, through the associated contribution to the traffic, mainly in Salvador.

Keywords: urban dust, inorganic constituents, spectral analysis techniques, enrichment factor, geoaccumulation index, chemometric tools.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
1.1 Poeira urbana	4
1.1.1 Definição	4
1.1.2 Composição química	5
1.1.3 Importância da determinação de constituintes inorgânicos em poeira urbana	6
1.2 Preparo de amostra para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana	11
1.3 Técnicas analíticas para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana	13
1.4 Análise de especiação química	16
1.5 Ferramentas quimiométricas	18
1.5.1 Planejamentos simultâneos	18
1.5.2 Análise multivariada de dados	19
1.6 Avaliação de índices de poluição	21
1.7 Avaliação de índices de riscos	22
1.8 Descrição das áreas urbanas	22
CAPÍTULO 2: OTIMIZAÇÃO DE PROCEDIMENTO DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM POEIRA URBANA UTILIZANDO TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS	25
2.1 Objetivos	25
2.1.1 Geral	25
2.1.2 Específicos	25
2.2 Experimental	26
2.2.1 Reagentes e Soluções	26
2.2.2 Controle de qualidade	26
2.2.3 Instrumentação	27
2.2.4 Procedimento de preparo de amostra	28
2.2.4.1 Preparo de digestão total	28
2.2.4.2 Extração ácida assistida por radiação de micro-ondas	29
2.2.5 Planejamento Box-Benhken	29
2.2.6 Determinação da acidez residual das soluções de extração	30
2.3 Resultados e discussão	30

2.3.1 Otimização das condições experimentais para extração ácida assistida por radiação de micro-ondas.....	30
2.3.2 Parâmetros analíticos	37
2.3.2.1 Análise de poeira urbana por ICP OES.....	37
2.3.2.2 Análise de poeira urbana por ICP-MS	42
2.4 Conclusões	43
CAPÍTULO 3: DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE POEIRA URBANA	45
3.1 Objetivos	45
3.1.1 Geral.....	45
3.1.2 Específicos	45
3.2 Experimental.....	46
3.2.1 Amostragem	46
3.2.2 Pré-tratamento das amostras e análises	51
3.2.3. Fator de enriquecimento e índice de geocumulação.....	52
3.2.4 Análises de componentes principais e de agrupamento hierárquico e correlação de Pearson.....	53
3.2.5 Quociente de risco não carcinogênico e Índice de risco.....	54
3.3. Resultados e discussão	56
3.3.1. Constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana.....	56
3.3.1.1 Tamanho das partículas de poeira urbana	65
3.3.2 Valores de fator de enriquecimento e índice de geocumulação	70
3.3.3 Análise estatística.....	76
3.3.3.1 Análise simultânea.....	76
3.3.3.2 Área urbana de Jaguaquara.....	81
3.3.3.3 Área urbana de Salvador.....	85
3.3.4 Quociente de risco não carcinogênico (HQ) e índice de risco (HI)	91
3.4 Conclusões	95
CAPÍTULO 4: DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE POEIRA URBANA VIA ANÁLISE DIRETA POR EDXRF	97
4.1 Objetivos	97
4.1.1 Geral	97
4.1.2 Específicos	97
4.2 Experimental.....	98
4.2.1 Instrumentação	98
4.2.2 Controle de qualidade.....	98

4.2.3	Amostragem e preparo das amostras.....	98
4.2.4	Procedimento para análise direta	99
4.2.5	Cálculo de índices	100
4.2.6	Análise de componentes principais	102
4.3	Resultados e Discussão	102
4.3.1	Parâmetros analíticos	102
4.3.2	Concentrações de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana	106
4.3.3	Cálculo de índices	109
4.3.4	Análise de componentes principais	112
4.4	Conclusões	115
	CAPÍTULO 5: ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE ANTIMÔNIO E ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE POEIRA URBANA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETOS USANDO O MODO SEQUENCIAL DE ANÁLISE.....	117
5.1	Objetivos	117
5.1.1	Geral	117
5.1.2	Específicos	117
5.2	Experimental.....	118
5.2.1	Reagentes e Soluções	118
5.2.2	Amostragem e controle de qualidade	119
5.2.3	Instrumentação	119
5.2.4	Procedimento experimental.....	120
5.2.4.1	Preparo das suspensões	120
5.2.4.2	Determinação sequencial da concentração total de As e Sb.....	120
5.2.4.3	Análise de especiação química de As e Sb inorgânicos	121
5.2.5	Otimização das condições experimentais	122
5.2.6	Cálculo de índices	122
5.3	Resultados e discussão	123
5.3.1	Otimização das condições experimentais	123
5.3.2	Parâmetros analíticos	127
5.3.3	Aplicação Analítica	131
5.3.3.1	Concentrações de As e Sb nas cidades de Jaguaquara e Salvador.....	134
5.3.3.2	Valores de fator de enriquecimento e índice de geocumulação.....	135
5.4	Conclusões	138
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	140
	PERSPECTIVAS FUTURAS	142
	REFERÊNCIAS.....	143

INTRODUÇÃO

A crescente urbanização, associada às intensas atividades humanas e alto volume de tráfego, tem impactado o meio ambiente das cidades, causando poluição e riscos para a saúde humana (AMATO *et al.*, 2011; HETEM E ANDRADE, 2016; NAJMEDDIN *et al.*, 2017). Neste contexto, a poeira encontrada nas vias urbanas (*urban dust*) e nas estradas (*road dust*) tem se tornado uma matriz ambiental importante para a avaliação da contaminação das áreas urbanas e do meio ambiente (PAN, LU E LEI, 2017; WANG, 2016).

A poeira urbana é formada por partículas grosseiras menores do que 100 µm provenientes da própria formação geológica do solo, da deposição atmosférica, da erosão pelo vento e das emissões antrópicas (GOOSENS E BUCK, 2009; ZHAO *et al.* 2016). As fontes relacionadas ao tráfego de veículos ou associadas a este são indicadas como as principais responsáveis pela formação das partículas da poeira urbana, como desgaste mecânico de componentes dos veículos e interação com o asfalto (JANCSEK-TURÓCZI *et al.*, 2013; PAN, LU e LEI, 2017). Desta forma, a poeira urbana, geralmente é constituída de minerais associados a compostos orgânicos e inorgânicos (GOOSENS; BUCK, 2009; ZHAO *et al.* 2016).

Com a ação mecânica dos veículos e do vento, a poeira é suspensa para a atmosfera, podendo associar-se ao material particulado atmosférico, adicionando novos constituintes à sua composição química e/ou modificando-a através de reações na atmosfera. A deposição e ressuspensão dessas partículas podem ocorrer repetidamente, o que torna a poeira heterogênea e de composição complexa (BUKOWIECKI *et al.*, 2010; KARANASIOU *et al.*, 2011).

As vias de exposição da poeira urbana para o ser humano podem ser por ingestão, inalação ou absorção dérmica. As partículas inaláveis com tamanho aerodinâmico menor do que 10 µm (PM₁₀), formadas por constituintes inorgânicos potencialmente tóxicos, podem causar problemas respiratórios e doenças graves cardiorrespiratórias (JADOON *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2012).

A determinação de constituintes inorgânicos em poeira urbana empregando técnicas espectroanalíticas é bem estabelecida na literatura. As técnicas de espectrometria de emissão óptica (OES) e espectrometria de massas (MS), ambas empregando o plasma indutivamente acoplado (ICP) são reportadas nos trabalhos

como confiáveis e eficientes para a determinação de elementos traço e ultratraço (CASTILHO *et al.*, 2012; DEL MASTRO *et al.*, 2015; SHABBAJ *et al.*, 2018). A espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF) é difundida nos trabalhos de caracterização de poeira urbana, como uma técnica atrativa, devido à análise direta da amostra, o que pode reduzir custos e erros associados ao preparo de amostra (AZIMZADEH *et al.*, 2017; SARADHI, SANDEEP E PANDIT, 2014; SPOLNIK *et al.*, 2005).

A análise de especiação química de elementos em amostras de poeira urbana é relevante, visto que a toxicidade dos constituintes inorgânicos varia de acordo com seu estado de oxidação (QUIROZ *et al.*, 2013). A hifenação, através do acoplamento de uma etapa prévia de separação e a técnica instrumental tem sido bastante disseminada para a determinação de espécies inorgânicas em várias amostras ambientais, como por exemplo, a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) (CORREIA *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2011).

Além da caracterização da poeira urbana é importante avaliar o enriquecimento dos constituintes e o impacto ambiental causado (ABDEL-LATIF E SALEH, 2012; PADOAN, ROMÈ E AJMONÉ-MARSAN, 2017). Os valores de fator de enriquecimento (EF) e de índice de geoacumulação (I_{geo}) são bastante empregados para estas finalidades nos estudos sobre poeira (RAJARAN *et al.*, 2014; IZHAR *et al.*, 2016).

As ferramentas quimiométricas têm auxiliado significativamente os trabalhos voltados para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras ambientais, devido à redução do número de experimentos, além de avaliar as interações entre os fatores envolvidos (NOVAES *et al.*, 2017). Logo, os planejamentos simultâneos são úteis na otimização do preparo da amostra e das condições operacionais instrumentais, contribuindo com a melhor conjuntura da quantificação analítica (CORREIA e FERREIRA, 2007).

A análise multivariada de dados vem sendo usada para identificação de possíveis fontes emissoras de determinados poluentes (PEREIRA *et al.*, 2007; DA ROCHA *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2015). Comumente, técnicas de reconhecimento de padrões, como a análise de componente principal (PCA), análise de agrupamento hierárquico (HCA) e análise da correlação de Pearson são utilizadas em conjunto para esta finalidade (ATIEMO *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2010).

O quociente de risco não carcinogênico (HQ) e índice de risco (HI) têm sido utilizados para avaliação da possibilidade de riscos adversos, causados por constituintes inorgânicos à saúde humana, sendo de grande relevância para estudos voltados para análise de poeira em centros urbanos (EQANI *et al.*, 2016; MOHMANND *et al.*, 2015).

Assim, este trabalho tem como finalidade determinar as concentrações dos constituintes inorgânicos em amostras de poeira, coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador, no estado da Bahia, Brasil, empregando técnicas espectroanalíticas. Através da caracterização química da composição da poeira será avaliado a ocorrência destes elementos químicos, o impacto ambiental, as possíveis fontes emissoras, e conseqüentemente os riscos advérsos à saúde humana, associados aos prováveis contaminantes. Cabe ressaltar, que as duas cidades divergem em termos de população, atividades humanas e tráfego veicular, e, justamente por isso foram escolhidas, levando em consideração que a poeira, geralmente, possui características únicas a depender de cada localidade e urbanização (NAJMEDDIN *et al.*, 2017). Este é o primeiro trabalho realizado no estado da Bahia, contemplando a capital baiana e uma cidade do interior, para determinação e avaliação dos constituintes inorgânicos presentes nas amostras de poeira coletadas em áreas urbanas.

Esta tese está dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo traz um referencial teórico sobre os principais conteúdos abordados neste trabalho. O segundo capítulo descreve a otimização do procedimento de preparo de amostra de poeira urbana para a determinação de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn empregando métodos baseados por ICP. No terceiro capítulo será feita uma avaliação das concentrações dos constituintes inorgânicos citados em amostras de poeira urbana, coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador, utilizando EF, I_{geo} , PCA, HCA, correlação de Pearson, HQ e HI. O quarto capítulo propõe a determinação e avaliação de K, P, S, Si e Ti em algumas amostras de poeira urbana, provenientes das duas cidades, através da análise direta da amostra por EDXRF. No quinto capítulo está descrita a otimização de um procedimento de análise de especiação química de As e Sb inorgânicos, utilizando HG-AAS no modo sequencial rápido de análise (*Fast sequencial* - FS), que foi aplicado em algumas amostras de poeira urbana de Jaguaquara e Salvador.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Poeira urbana

Na literatura, a poeira é definida de várias formas. Na maioria dos estudos é chamada de poeira de estrada (*road dust*) (DONG *et al.*, 2017; MEN *et al.*, 2018; MURAKAMI *et al.*, 2017; TIAN *et al.*, 2018), também é conhecida como poeira de rua (*street dust*) (JAFARI *et al.*, 2018; RASHED, 2008), e, ainda, como poeira de estrada urbana (*urban road dust*) (JAYARATHNE *et al.*, 2017; MUMMULLAGE *et al.*, 2016; PAN, LU e LEI, 2017). Alguns trabalhos voltados para o estudo de poeira em vias urbanas denominam-na apenas de poeira urbana (*urban dust*) (SAHAKYAN *et al.*, 2016; SHEN *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2016) e esta foi a nomenclatura escolhida neste trabalho, por se tratar do estudo da poeira proveniente de duas áreas urbanas, coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador, no estado da Bahia.

1.1.1 Definição

A poeira urbana é o material formado por partículas grosseiras, com diâmetros aerodinâmicos menores do que 100 μm , que podem ser emitidas para a atmosfera por ações naturais ou antrópicas, ficando suspensas no ar e depois sendo depositadas em vias urbanas e estradas, podendo ser resuspensa por ação do vento ou do tráfego veicular (GOOSENS e BUCK, 2009; ZHAO *et al.*, 2016).

Com a repetida deposição e ressuspensão, a poeira pode se associar ao material particulado inalável (< 10 μm) e respirável (< 2,5 μm), sendo, portanto, um importante meio de poluição ambiental (BUKOWIECKI *et al.*, 2010; KARANASIOU *et al.*, 2011). Vários estudos mostram que a ressuspensão das partículas de poeira de estrada urbana é uma importante fonte de poluição atmosférica (MARTUZEVICIUS *et al.*, 2005; SHABBAJ *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2016).

1.1.2 Composição química

As partículas de poeira em vias urbanas podem ser derivadas de fragmentos minerais do solo, atividades agrícolas, erosão pelo vento, ou por emissão de fontes antrópicas, como a emissão veicular e industrial. Podendo conter inúmeros constituintes, incluindo resíduos biológicos (animais e vegetais), óleo de motor de automóvel, geológico, marinho, incineração de lixo, siderúrgico e metalúrgico, entre outros (GOOSENS e BUCK, 2009; HETEM e ANDRADE, 2016; SAMIKSHA e RAMAN, 2017).

Devido às enormes possibilidades de formação, geralmente, as partículas de poeira urbana constituem uma matriz heterogênea, formada por uma variedade de minerais, espécies associadas à estes minerais e/ou matéria orgânica, e espécies que podem ser complexadas por ligantes orgânicos ou inorgânicos, ou seja, uma matriz complexa (GOOSENS e BUCK, 2009; MUMMULLAGE *et al.*, 2016; TIAN *et al.*, 2018).

Jancsek-Turóczi *et al.* (2013) realizaram a caracterização da poeira de estrada urbana (fração respirável), coletada na cidade de Veszprém, Hungria, e conseguiram determinar treze elementos (Al, C, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, O, P, S, Si e Ti), íons inorgânicos solúveis em água (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e HPA (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz [a] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, dibenzo [a, h] antraceno e benzo [g, h, i] perileno).

O tráfego veicular nos centros urbanos representa um aumento de emissões atmosféricas, e conseqüentemente, uma fonte potencial de diferentes constituintes químicos no solo e em poeira urbana (AMATO *et al.*, 2011; ATIEMO *et al.*, 2012; DEL MASTRO *et al.*, 2014; SMICHOWSKI, 2008). Portanto, faz-se necessário a caracterização da poeira urbana, tendo em vista que sua composição varia de acordo com as ações do homem e as características naturais de cada local (NAJMEDDIN *et al.*, 2017).

1.1.3 Importância da determinação de constituintes inorgânicos em poeira urbana

De forma crescente, uma variedade maior de constituintes inorgânicos é identificada na poeira urbana, principalmente na fração inalável, com diâmetro inferior a 10 μm (PM_{10}) (MAGALHÃES *et al.*, 2010, ZHAO *et al.*, 2016). A deposição atmosférica é um dos principais meios de transportes para o acúmulo de compostos orgânicos e inorgânicos na poeira (LI *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2010).

Os constituintes inorgânicos encontram-se como gases ou como espécies absorvidas ou adsorvidas sobre o material particulado e quando em suspensão, podem atingir outras matrizes ambientais como água, solo e sedimentos, por meio de transporte aéreo, contribuindo para o ciclo geoquímico ou acúmulo, criando problemas adversos e poluição no meio ambiente (BAIRD, 2002).

Estudos associam a presença de metais e metalóides no material particulado inalável, à intensa atividade humana e, conseqüentemente ao aumento das fontes antrópicas, principalmente relacionadas ao tráfego veicular (desgaste de pneu, freios e embreagem, vazamento de lubrificantes nas vias urbanas e deterioração mecânica dos veículos), fontes industriais e naturais (emissões vulcânicas, aerossóis marinho, ressuspensão de poeira) (CAKMAK *et al.*, 2014; JANCSEK-TURÓCZI *et al.*, 2013; PAN, LU e LEI, 2017; SILVA *et al.*, 2015).

No Brasil, existem poucos estudos de caracterização da poeira urbana e identificação de suas prováveis fontes. A Tabela 1 apresenta informações de alguns estudos realizados em várias partes do mundo, incluindo o Brasil, sobre a determinação de constituintes inorgânicos em poeira urbana e as prováveis fontes de origem destes elementos.

Tabela 1. Estudos realizados sobre a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana e as prováveis fontes de origem dos elementos

Elementos	Tipo de amostra	Prováveis fontes	Local	Referência
Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	poeira de estrada	atividades industriais e emissõesveiculares	Delhi - Índia	RAJARAN <i>et al.</i> , 2014
Cd, Pb, Fe e Mn	poeira de rua e poeira de ambiente interno	tráfegoveicular	Aswan - Egito	RASHED, 2008
Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Pb e Zn	poeira de estrada	emissõesveiculares (pneus e embreagem) e queima de combustíveis	Mexicali- México	TREJO, NUÑEZ e SALAS, 2014
Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn e V	poeirade estrada urbana	fontes naturais, tráfego veicular e atividade industrial	Xi'an-China	PAN, LU e LEI, 2017
Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Ti, V e Zn	poeira de estrada	desgaste de componentes de veículos	Veneza- Itália	ZANONI <i>et al.</i> , 2016
Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, V e Zn	poeira de estrada	fontes naturais e antrópicas	Buenos Aires - Argentina	DEL MASTRO <i>et al.</i> , 2015
Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V e Zn	poeira de rua	fontes naturais e tráfego veicular	Teerã - Irã	JAFARI <i>et al.</i> , 2018
As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn	poeira de estrada	pesticidas, fertilizantes e tráfego de automóveis	Pequim- China	MEN <i>et al.</i> , 2018

Continuação da Tabela 1

Elementos traço	Tipo de amostra	Prováveis fontes	Local	Referência
Ba, Ca, Cd, Cu, Mo, Na, Ni, Sn, Ti e Zn	poeira de estrada	desgaste de solo, asfalto e pneus e freios em veículos	Queensland - Austrália	MUMMULLAGE <i>et al.</i> , 2016
Al, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cu, Cl, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V e Zn	poeira urbana	emissões antrópicas	Cidades do Norte da China	SHEN <i>et al.</i> , 2016
Al, Ba, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, Sb, V e Zn	PM ₁₀ e poeira de estrada	ressuspensão de poeira e fontes relacionadas ao tráfego	Londres - Reino Unido	DONG <i>et al.</i> , 2017
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	poeira de Estrada	atividades industriais e tráfego de veículos	Delhi, Índia	SURYAWANSHI <i>et al.</i> , 2016
Mn e Pb	poeira de escolas	Atividades industriais	Simões Filho - BA - Brasil	MENEZES-FILHO <i>et al.</i> , 2016
Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb	PTS e poeira de estrada urbana	ressuspensão de solo e tráfego veicular	Ouro Preto - MG - Brasil	MAGALHÃES <i>et al.</i> , 2010
Al, Br, Ca, Cd, Cu, Cl, Cr, Fe, K, Mn, Mg, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Si, Sr, Ti, V e, Zn e	Poeira	tráfego veicular	São Paulo - SP - Brasil	HETEM e ANDADE, 2016

Como pode ser observado através da Tabela 1, as prováveis fontes de constituintes inorgânicos presentes nas poeiras avaliadas, estão relacionadas às fontes antrópicas (atividades industriais e emissões de queima de combustíveis fósseis), e em sua maioria, relacionadas ao tráfego veicular, como emissões veiculares ou associados aos seus componentes. Desta forma, a poeira urbana pode contribuir para a alteração do pH das águas e do solo, modificando o habitat natural da flora e da fauna ou prejudicando plantações (LOHMANNE e FEICHTER, 2005; DOREĐEVIĆ, MIHAJLIDI-ZELIĆ e RELIĆ, 2005).

A maior preocupação associada à ocorrência de constituintes inorgânicos na poeira, em vias urbanas, é em relação à saúde humana. Pois, no organismo humano, os íons inorgânicos podem afetar o desenvolvimento normal dos tecidos, exercendo influência sobre as funções biológicas, através da formação de complexos com vários compostos orgânicos (VOUTSA e SAMARA, 2002; HAN *et al.*, 2014).

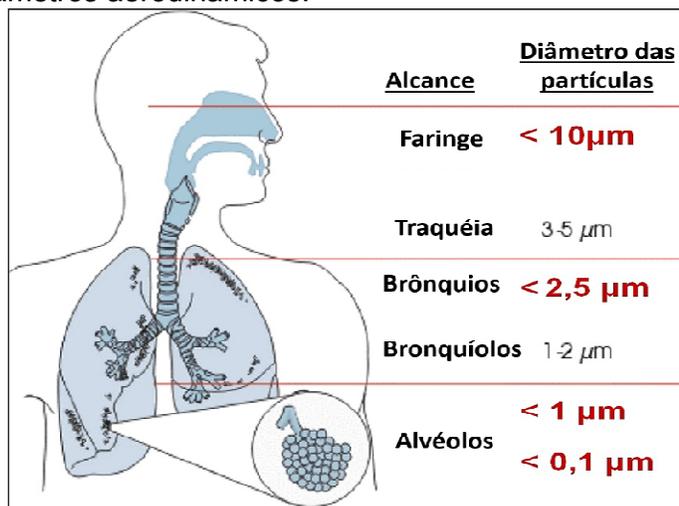
Os elementos químicos, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb são apontados como os mais tóxicos para os seres humanos. Os elementos As e Sb são considerados cancerígenos a depender da concentração e forma química absorvida. O Cd pode ser cancerígeno e, em baixas concentrações, pode se acumular nos rins, levando à disfunção renal. O cromo hexavalente é conhecido por produzir reações alérgicas respiratórias em altas concentrações. Em altas doses, o Cu pode causar danos ao fígado e ao rim, e o Ni ter efeito carcinogênico. O Pb e o Mn são conhecidos por causarem distúrbios no sistema nervoso e problemas cerebrais. Além disso, o Pb pode causar problemas gastrointestinais, sendo apontado por prejudicar o desenvolvimento e causar hiperatividade em crianças, podendo ter efeito carcinogênico (LADEIRA *et al.*, 2014; MENEZES-FILHO *et al.*, 2016; PAN, LU e LEI, 2017; SHAO, XIAO E WU, 2013, WUANA e OKIEIMEN, 2011). Metais de transição, como Co, Cu, Cr, Fe, Ni e V e Zn podem causar danos oxidativos em biomoléculas, através de reações de oxi-redução (DA SILVA *et al.*, 2015). Logo, considera-se oportuna a determinação desses elementos potencialmente tóxicos em diferentes matrizes.

As principais vias de exposição destes constituintes inorgânicos, presentes na poeira urbana, para o ser humano é por ingestão de comidas e/ou águas

contaminadas, por inalação de partículas atmosféricas e por absorção dérmica (EQANI *et al.*, 2016; JADOON *et al.*, 2018; MOHMAND *et al.*, 2015).

A exposição por inalação ocorre quando a poeira urbana é ressuspensa no ar, por ação do vento ou do tráfego de veículos, e associa-se ao material particulado atmosférico, com tamanho aerodinâmico menor do que $10\ \mu\text{m}$, podendo ser inalado por crianças e adultos. A depender do tamanho das partículas, esta pode percorrer longas distâncias do trato respiratório humano e causar efeitos adversos. As partículas respiráveis, menores do que $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) podem chegar até os brônquios e as nanopartículas, com tamanhos menores do que $1,0\ \mu\text{m}$ (PM_1 – $\text{PM}_{0,1}$) podem atingir os alvéolos (AZIMZADEH *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2016). A Figura 1 ilustra o alcance das partículas atmosféricas no sistema respiratório humano, de acordo com o tamanho aerodinâmico.

Figura 1. Alcance das partículas atmosféricas no sistema respiratório humano de acordo com seus diâmetros aerodinâmicos.



Fonte: Adaptado de Justus-Bischler, 2006.

Como observado através da Figura 1, os contaminantes presentes nas partículas atmosféricas podem invadir o trato respiratório, podendo chegar até os alvéolos pulmonares, causando insuficiência respiratória, e, até mesmo morte por infarto do miocárdio (VOUTSA e SAMARA, 2002; ZEREINI e WISEMAN, 2014). Vários estudos mostram que os maiores casos de doenças cardiopulmonares e/ou de internações hospitalares, relacionadas a problemas cardiopulmonares estão

associados à exposição a metais, metalóides e compostos orgânicos presentes no material particulado atmosférico, oriundos das atividades antrópicas (DA SILVA *et al.*, 2015; DONG *et al.*, 2017; QIU *et al.*, 2015).

No Brasil, muitas doenças respiratórias têm sido relacionadas com a inalação de partículas atmosféricas (DA SILVA *et al.*, 2015). Um estudo de revisão, utilizando artigos publicados entre 2000 e 2009, sobre as fontes de emissão de material particulado e seus efeitos na saúde humana, no Brasil, mostrou uma grande suscetibilidade ao risco de internações por doenças respiratórias em crianças e na população de idosos (DE OLIVEIRA, IGNOTTI e HACON, 2011).

Na Bahia, estudos sobre a qualidade do ar têm sido realizados em Salvador e regiões adjacentes. Os trabalhos mostram a incidência de metais, metalóides e HPA com poder carcinogênico, ou seja, uma quantidade considerável de íons orgânicos e inorgânicos no material particulado atmosférico, que podem vir a causar doenças respiratórias e cardiovasculares (PEREIRA *et al.*, 2007; DA ROCHA *et al.*, 2009; FERREIRA *et al.*, 2011; MKOMA *et al.*, 2014).

Tendo em vista o exposto, tornam-se necessários estudos inovadores voltados para a determinação de constituintes em poeira, provenientes de áreas urbanas, a avaliação de suas prováveis fontes emissoras e da possível contaminação para o meio ambiente e para o ser humano.

1.2 Preparo de amostra para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana

O preparo da amostra de poeira urbana para determinação da composição inorgânica, comumente requer a decomposição total da amostra, utilizando ácido fluorídrico (HF), devido à matriz ser formada por aluminos-silicatos. Apesar da eficiência comprovada, o HF pode formar fluoretos voláteis, podendo ocorrer perdas por volatilização dos analitos, quando a digestão ocorre em sistema aberto. Além de aumentar a quantidade de sólidos dissolvidos, podendo causar entupimentos dos sistemas de nebulização ou efeitos de matriz durante a análise química. Convencionalmente, para reduzir os danos é necessária a adição de ácido bórico,

para complexação dos fluoretos remanescentes, antes da introdução nos sistemas de nebulização dos espectrômetros (DEL MASTRO *et al.*, 2015; SHAO, XIAU e HU, 2013; VALOTTO *et al.*, 2015).

Diferentes estudos têm se preocupado em propor novos procedimentos para a extração de constituintes inorgânicos em matrizes ambientais complexas, sem decompor completamente a amostra, utilizando ácidos diluídos e menos tóxicos ou perigosos, ou seja, buscando seguir os princípios da Química Verde (RASHED, 2008; YANG e FOLEY, 2012).

Rashed (2008) propõe a utilização de HNO_3 e HClO_4 para a extração de metais em poeira urbana. Ele argumentou que, apesar da água régia não ter o poder de dissolver silicatos completamente, é uma mistura ácida que destrói a matéria orgânica e consegue dissolver os compostos dos metais precipitados e adsorvidos.

Yang *et al.* (2012) também discutiram a utilização do HF para a decomposição total e a utilização de novo procedimento para a extração de metais em filtros, contendo material particulado atmosférico. Este estudo trata ainda sobre os erros e subestimações de concentrações dos elementos, devido à decomposição incompleta dos filtros, utilizados na amostragem do material particulado.

O uso de misturas de ácidos diluídos, para a extração de elementos químicos em sistemas fechados, pode ser vantajoso em relação aos custos e danos causados, pois diminui as perdas por volatilização dos elementos, utiliza menores quantidades de reagentes, possibilitando a formação de resíduos químicos adequados para o descarte no meio ambiente, e viabiliza a obtenção de menores limites de detecção. Possibilita ainda, que maiores temperaturas de ebulição para os ácidos sejam atingidas, aumentando o potencial de oxidação das misturas (KRUG e ROCHA, 2016). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é comumente utilizado como agente auxiliar, em combinação com ácidos minerais, para extração de constituintes inorgânicos, pelo fato de aumentar o poder oxidante da mistura. Este reagente aumenta a ação solvente dos ácidos e acelera a oxidação de materiais presentes na amostra (KRUG e ROCHA, 2016; OLIVEIRA, 2003; SKOOG *et al.*, 2006).

Ahmed, Guo e Zhao (2016) usaram a mistura HNO_3 e H_2O_2 (2:1) para a extração de Al, Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, V e Zn, em material particulado, na Malásia, e encontraram limites de detecção (LoD) abaixo de $0,1 \mu\text{g}$

m⁻³ para a maioria dos elementos químicos, considerando os resultados satisfatórios para as determinações por ICP-MS.

À vista do exposto, faz-se necessário estudos voltados para a otimização das proporções necessárias dos reagentes para o preparo da amostra, usando ácidos diluídos ou suas misturas, com a finalidade de extração dos elementos químicos, presentes na composição da poeira urbana, empregando técnicas espectroanalíticas.

1.3 Técnicas analíticas para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana

Uma variedade de técnicas espectroanalíticas tem sido utilizada em trabalhos voltados para a determinação de elementos químicos em amostras ambientais. Algumas técnicas se destacam por serem estabelecidas na quantificação elementar em diversas matrizes, como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de emissão óptica (OES) e espectrometria de massas (MS), ambas com plasma indutivamente acoplado (ICP), e a espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF) (ALMEIDA *et al.* 2013; SILVA *et al.*, 2002, CASTILHO *et al.*, 2012; AZIMZADEH *et al.*, 2017).

A espectrometria de absorção atômica baseia-se na quantidade da radiação absorvida pelos átomos no estado fundamental, quando estes são excitados para um nível de energia mais elevado (WELZ e SPERLING, 1999). Esta técnica é tipicamente monoelementar, de fácil operação e com um custo relativamente baixo como análise por FAAS. No entanto, o processo de nebulização não é eficiente, assim, cerca de 90-95% da amostra introduzida é perdida. Devido a esta característica somada ao pequeno tempo de residência dos átomos gasosos na região de observação, a técnica é considerada de baixa sensibilidade quando comparadas a outras, principalmente para elementos mais refratários (CADORE, MATOSO e SANTOS, 2008).

No entanto, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS) é atrativa para determinação de concentrações traço e ultratraço nas amostras, devido a sua análise discreta da alíquota no forno de grafite, possibilitando maior tempo de residência dos átomos gasosos, aumentando a sensibilidade entre 100-1000 vezes quando comparada com FAAS (WELZ e SPERLING, 1999).

A técnica de AAS é amplamente utilizada para a determinação de elementos químicos em amostras ambientais, incluindo material particulado atmosférico e poeira de estrada (RASHED, 2008). Khairy *et al.* (2011) utilizaram GF AAS para determinação de As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, V e Zn em amostras de poeira urbana no Egito. Shakya (2013) determinou Cd, Cr, Ni e Zn em amostras de poeira doméstica, no Nepal, empregando FAAS.

A técnica de AAS utilizando o modo de determinação sequencial rápida (*fast sequential* - FS) tem se mostrado vantajosa, para a determinação multielementar, tendo em vista a otimização automatizada das condições experimentais, baixo custo quando comparados a outras técnicas de determinações sequenciais, e o curto tempo requerido para análise (ALMEIDA *et al.*, 2013; AMORIM *et al.*, 2008; WELZ ESPERLING, 1999).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é fundamentada na emissão de radiação eletromagnética por átomos e íons, a partir da excitação eletrônica destes por uma fonte de plasma. O plasma é um gás parcialmente ionizado gerando alta temperatura, onde coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento, em um processo onde ocorre transferência de energia por radiação, condução e aquecimento. É uma técnica analítica com ampla faixa linear de trabalho, capaz de determinar elementos majoritários, minoritários e traço, sequencialmente ou simultaneamente, em diferentes tipos de amostras (MONTASER, 1998).

A ICP OES é estabelecida como rápida e confiável para a caracterização de amostras ambientais, por permitir a determinação multielementar, apresentar alta sensibilidade (concentrações entre $\mu\text{g L}^{-1}$ e mg L^{-1}), precisão, exatidão e baixos limites de detecção (GAO *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.*, 2008). Além disso, permite a determinação de elementos que tendem a formar compostos refratários e determinação de não metais como cloreto, brometo, iodeto e enxofre com alguns

incrementos instrumentais para determinações na região do ultravioleta, abaixo de 200 nm (MONTASER, 1980).

Shabbaj *et al.* (2008) determinaram as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, V e Zn em amostras de poeira de estrada, na Arábia Saudita, utilizando ICP OES. Jadoon *et al.*, (2018) investigaram as fontes emissoras de poeira de estrada, no Afeganistão, e empregaram a técnica ICP OES para determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica que combina as vantagens da utilização do plasma como fonte de íon, e o analisador quadrupolar de massa, permitindo separar espécies positivas pela razão entre a massa e a carga (m/z) (MONTANSER, 1998; MATOS, ROSENI e NOBREGA, 2006).

Esta técnica analítica é requisitada para determinação elementar em amostras ambientais, devido à sua alta sensibilidade (concentrações entre ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$) para a maioria dos elementos, limites de detecção adequados para concentrações traço e ultratraço, capacidade multielementar e determinações de razões isotópicas (GODOY, GODOY E ARTAXO, 2005; SANTELLI *et al.*, 2012; VEGUERÍA *et al.*, 2012).

Na China, Shao, Xiao e Wu (2013) determinaram as concentrações de Cd, Cu, Mn, Pb, Sb e Zn em amostras de poeira de estrada por ICP-MS. Jayarathne *et al.* (2017) determinaram Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn em poeira de estrada urbana, empregando a mesma técnica.

A despeito da sua maior sensibilidade, a técnica ICP-MS apresenta algumas desvantagens quando comparada à ICP OES, como o fato de ter uma instrumentação mais complexa e maior custo para suprimentos e insumos (MONTASER, 1998). Além disso, as interferências espectrais e não espectrais causadas por íons elementares e/ou formação de íons poliatômicos e óxidos que podem ser gerados a partir do plasma, da amostra (matriz e solvente) são relatadas como um ponto negativo a ser considerado, em relação ao tempo gasto para resolvê-las (MONTASER, 1998).

Del Mastro *et al.* (2015) compararam ICP-MS versus ICP OES para a determinação de elementos em poeira urbana, concluindo que os melhores resultados encontrados para Al, Ba, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, Ti, V e Zn foram obtidos

por ICP OES, enquanto que as quantificações de As, Cd, Cr, Ni, Pb, Mo e Sb foram melhores por ICP-MS. Logo, pode-se perceber que ambas as técnicas podem ser usadas para determinação multielementar, contemplando as suas vantagens.

A espectrometria de fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF) é baseada nas intensidades de fluorescência de raios X, emitidas pelos elementos químicos de uma amostra, de forma característica, quando são excitados por um tubo de raios X de baixa potência, ou uma fonte radioativa, com incidência de radiação na amostra em um ângulo de 45° (SANTOS *et al.*, 2013, ZHAO, LU e CHAO, 2014).

A EDXRF tem sido considerada atrativa para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras ambientais, principalmente, devido à possibilidade de análise direta das amostras, o que pode reduzir custos e erros associados ao preparo de amostra, além disso, é uma técnica de caráter não destrutivo e possui uma instrumentação simples (YEUNG *et al.*, 2003, SPOLNIK *et al.*, 2005, SARADHI, SANDEEP E PANDIT, 2014).

Wang (2016) determinou Ba, Br, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, P e S em amostras de poeira de rua, coletadas na China, por EDXRF. Shen *et al.* (2016) determinaram 22 elementos (Al, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V e Zn), utilizando EDXRF, em amostras de poeira de cidades do norte da China.

1.4 Análise de especiação química

A análise de especiação química é voltada para a separação, identificação e quantificação das formas químicas, as quais um elemento pode se apresentar em uma determinada amostra. Ela está relacionada aos estados de oxidação de um metal e a forma como um elemento interage com os compostos presentes no meio ambiente, considerando as espécies complexadas e não complexadas, definindo suas propriedades químicas e reatividade (MICHALSKI *et al.*, 2012; SLEJKOVEC *et al.*, 2000). Desta forma, nos últimos anos, a análise de especiação química tornou-se relevante para a determinação de constituintes inorgânicos em matrizes

ambientais, e no controle de qualidade de alimentos e produtos farmacêuticos (QUIROZ *et al.*, 2013).

Encontram-se uma variedade de estudos, voltados para a especiação química em amostras como, água, solo, sedimento, material particulado e poeira urbana. As espécies inorgânicas e orgânicas dos elementos químicos mais estudados são: As (iAs^{3+} , iAs^{5+} , MMAs e DMAs), Sb (iSb^{3+} , iSb^{5+} e TMSb), Hg (iHg^{2+} , MeHg e EtHg), Se (iSe^{4+} e iSe^{6+}), Sn (iSn^{2+} e iSn^{4+}) e I (I^- e IO_3^-), devido à maior toxicidade para as espécies reduzidas destes elementos (CHEN, MA e CHEN, 2014; LI, HUAYUNE e DAISHE, 2013).

Varrica *et al.* (2013) estudaram a análise de especiação química de iSb (iSb^{3+} e iSb^{5+}) em PM_{10} , $PM_{2,5}$ e poeira de estrada, e concluíram que a forma mais tóxica de Sb (iSb^{3+}) era proveniente dos óxidos de Sb (Sb_2O_3) emitidos através de lonas de freios de veículos.

A maioria dos trabalhos voltados para a análise de especiação química em matrizes ambientais utiliza técnicas hifenadas, em que o método de separação é acoplado com detectores, como por exemplo, a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) que pode ser hifenada tanto à espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), quanto à espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HG-AFS). Estas técnicas exibem como vantagens, os baixos limites de detecção e elevada precisão para as determinações de As, Sb e TI, entretanto possuem um alto custo e complexidade (RAHMAN, CHEN e NAIDU, 2009; LIANG *et al.*, 2006, MICHALSKI *et al.*, 2012).

A técnica de AAS com geração de hidretos (HG-AAS) é estabelecida na literatura por ser eficiente para a análise de especiação química, por permitir a formação de hidretos voláteis da espécie desejada, pelo tratamento da amostra com um agente redutor, geralmente $NaBH_4$, em meio ácido (BARRA *et al.*, 2000; CORREIA *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2011; MACEDO *et al.*, 2009).

Padoan, Romé e Ajmoné-Marsan (2017) determinaram a concentração de Sb inorgânico total em amostras de poeira de estrada, na Itália, utilizando HG-AAS. Macedo *et al.* (2009) otimizaram um método analítico para determinação de Sb inorgânico total e suas espécies inorgânicas (iSb^{3+} e iSb^{5+}) em material particulado atmosférico, usando $NaBH_4$ em meio ácido.

Cabe ressaltar, que a análise de especiação química ainda é um desafio em Química Analítica, devido à falta de métodos estabelecidos ou materiais de referência certificados para diferentes tipos de amostras.

1.5 Ferramentas quimiométricas

A Quimiometria engloba uma série de fundamentos matemáticos e estatísticos atrelados a programas computacionais visando a otimização multivariada e interpretação de dados de origem química (FERREIRA, 2015; TEÓFILO e FERREIRA, 2006). A otimização multivariada possibilita a extração de uma quantidade de informações que possivelmente não seria gerada empregando métodos univariados (PANERO *et al.*, 2009). As ferramentas quimiométricas permitem explorar uma grande quantidade de resultados obtidos e possui diversas vertentes como: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões em classificação de dados, calibração multivariada dentre outros de inteligência artificial (FERREIRA, 2015; TEÓFILO e FERREIRA, 2006).

1.5.1 Planejamentos simultâneos

A otimização experimental, através de experimentos simultâneos é de primordial importância no desenvolvimento de uma pesquisa. Ela pode viabilizar a redução de custos e minimizar os impactos causados por agentes químicos ao meio ambiente, possibilitando a identificação da significância dos fatores escolhidos em um determinado processo estudado (FERREIRA *et al.*, 2007).

Os planejamentos de experimentos podem ser utilizados na otimização de todo o preparo da amostra e estabelecimento das condições operacionais de uma metodologia, a partir do esclarecimento dos efeitos que determinam a eficiência de um método analítico e ainda a melhor conjuntura de determinada técnica escolhida para a quantificação analítica (CORREIA e FERREIRA, 2007). A escolha do

planejamento simultâneo mais adequado tem que estar baseada no problema, nas variáveis que influenciam o processo e na quantidade de amostra disponível (FERREIRA *et al.*, 2007).

O planejamento fatorial de dois níveis é uma ferramenta adequada para triagem dos fatores significativos para o sistema químico avaliado. Porém, os planejamentos de no mínimo três níveis ou metodologias de superfícies de resposta vêm ganhando destaque em trabalhos envolvendo planejamento de experimentos, devido à sua alta eficiência, poder de modelagem e capacidade de exploração dos sistemas (HANRAHAN e LU, 2006; NOVAES *et al.*, 2017; ORLANDINI, GOTTI e FURLANETTO, 2014).

O planejamento Box-Behnken e a matriz de Doehlert são metodologias de superfícies de respostas que apresentam a mesma eficiência para otimização de experimentos. Entretanto, o planejamento Box-Behnken é aplicado quando o número de fatores é igual ou superior a três, sendo que todos os fatores são estudados a três níveis (-1, 0, +1). A matriz de Doehlert permite o estudo das variáveis em quantidades de níveis diferentes, permitindo a livre escolha dos fatores para um grande ou pequeno número de níveis (BEZERRA *et al.*, 2008; NOVAES *et al.*, 2017; FERREIRA *et al.*, 2007).

1.5.2 Análise multivariada de dados

A análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico (HCA) são procedimentos de análise multivariada de dados, classificados como métodos não supervisionados de reconhecimento de padrões, em que nenhuma informação com relação à identidade das amostras é levada em consideração (SOUZA, 2010).

Essas técnicas consistem em organizar os dados obtidos referentes às amostras em forma de uma matriz $n \times k$, em que n representa as amostras, e k , as variáveis. Assim, para levar em consideração a influência que cada variável exerce, os dados originais são pré-processados para que seja atribuído a cada variável o mesmo peso, através de um auto-escalamento, que consiste no cálculo da

variância dos dados, e, em seguida, a subtração dos dados originais pela média, e divisão pelo desvio padrão (CORREIA e FERREIRA, 2007; SOUZA, 2010).

A PCA organiza as informações através de um número menor de fatores independentes, chamados de componentes principais (PCs), que são ortogonais entre si e representam combinações lineares das variáveis originais, através de gráficos bi ou tridimensionais (CORREIA e FERREIRA, 2007; LU *et al.*, 2010).

A HCA é baseada no agrupamento de classes, tendo em vista a similaridade e as diferenças dos participantes. Essa semelhança entre os pontos (amostras ou variáveis) é refletida através da distância euclidiana, que é expressa em dados de vetores num espaço dimensional dos mesmos (CORREIA e FERREIRA, 2007; SOUZA, 2010). As duas análises (PCA e HCA) são bastante difundidas em trabalhos ambientais para reduzir o conjunto de dados, mantendo as informações importantes sobre o sistema em estudo. Dessa forma são largamente empregadas no estudo da identificação de possíveis fontes emissoras de poluentes em poeira urbana e material particulado atmosférico (PEREIRA *et al.*, 2007; DA ROCHA *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2015, ZANONI *et al.*, 2016).

Da Rocha *et al.* (2009) determinaram 16 HPA, em material particulado atmosférico, de três sítios próximos a Salvador, Bahia, utilizando PCA e HCA para identificação da maior contribuição dos HPA nas regiões amostradas.

Comumente, em estudos sobre identificação de possíveis fontes emissoras de constituintes inorgânicos para poeira urbana é utilizada a PCA e/ou HCA, junto com o coeficiente de correlação de Pearson, sendo que este último mede a força da correlação entre dois elementos químicos, sugerindo que fortes correlações indicam mesma origem (ATIEMO *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2010).

Valotto *et al.* (2015) utilizaram HCA e correlação de Pearson para a identificação de seis fontes emissoras de partículas de poeira de estrada (asfalto, freio, ferrovia, pneu, combustão e solo), em Veneza, na Itália. Rajaran *et al.* (2014) aplicaram a PCA e a correlação de Pearson para a identificação de possíveis fontes emissoras de Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de poeira urbana na Índia, e, Han *et al.* (2014) usaram PCA, HCA e correlação de Pearson, para o reconhecimento das fontes emissoras de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn para poeira de estrada na Malásia, sugerindo nos dois trabalhos, que as fontes eram provenientes do tráfego de veículos e das atividades industriais.

1.6 Avaliação de índices de poluição

A avaliação da origem de constituintes inorgânicos em matrizes ambientais é de fundamental importância para o conhecimento da contribuição antrópica das concentrações dos elementos químicos e o impacto ambiental causada por eles. Para esta finalidade são utilizados índices de avaliação de poluição, como o índice de geoacumulação (I_{geo}) e fator de enriquecimento (EF) (ABDEL-LATIF e SALEH, 2012; PADOAN, ROMÈ e AJMONÉ-MARSAN, 2017).

Os valores do EF verificam o enriquecimento das concentrações dos elementos químicos, diferenciando as concentrações originárias de atividades antrópicas em relação aos processos naturais. Para tanto, utiliza-se a razão das concentrações dos elementos químicos avaliados em relação a um elemento de referência da crosta terrestre ou a razão entre as concentrações geoquímicas locais (LOYOLA *et al.*, 2012; VASCONCELLOS *et al.*, 2011).

Os valores do I_{geo} classificam os ambientes conforme o seu impacto de poluição, numa escala que vai de não contaminado até muito poluído ($I_{geo} \leq 0$ até $I_{geo} \geq 5$), utilizando valores do *background* geoquímico (concentração natural basal), ou seja, concentração natural da crosta terrestre (ABDEL-LATIF e SALEH, 2012; IZHAR *et al.*, 2016).

Vários trabalhos são reportados sobre avaliação de contaminação por constituintes inorgânicos em amostras de poeira na literatura, utilizando tanto EF (PADOAN, ROMÈ e AJMONÉ-MARSAN, 2017; RAJARAM *et al.*, 2014; SHEN *et al.*, 2016) quanto I_{geo} (ABDEL-LATIF e SALEH, 2012; FENG *et al.*, 2012), ou combinando EF e I_{geo} (ZHAO, LU e CHAO, 2014).

Shabbaj *et al.* (2018), em seu trabalho sobre a análise de poeira de estrada, na Arábia Saudita, utilizaram os valores de I_{geo} e EF, para avaliação do nível de contaminação dos elementos químicos e do meio ambiente. Eles encontraram uma contaminação ambiental moderada a forte para as concentrações de As, Pb e Zn e fortemente contaminado para Cd. As concentrações de As, Cd, Cu, Pb e Zn e Cu foram consideradas fortemente enriquecidas, enquanto que as concentrações de Co, Cr, Mn, Ni e V foram consideradas moderadamente enriquecidas. A concentração de Fe foi considerada como sendo natural da crosta terrestre.

1.7 Avaliação de índices de riscos

A avaliação dos efeitos adversos à saúde humana, causados por contaminantes é realizada através de índices de riscos, como o quociente de risco não carcinogênico (HQ) e o índice de risco (HI) (USEPA, 2004; USEPA, 2001).

O HQ é estimado para cada via de exposição a qual o ser humano pode ter contato (ingestão, inalação e dérmica). O HI é igual à soma de todos os HQ para as diferentes vias de exposição (ingestão, inalação e dérmica) para cada elemento químico, e descreve o potencial de risco total de efeitos adversos não carcinogênicos à saúde, associados à exposição àquele constituinte (EQANI *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2012).

Jadoon *et al.* (2018) e Najmeddin *et al.* (2017) utilizaram HQ e HI para estimar os possíveis riscos à saúde humana por elementos potencialmente tóxicos, provenientes de poeira de estrada, no Afeganistão e no Irã, respectivamente. Jadoon *et al.* (2018) comentaram que os maiores valores dos índices encontrados estão relacionados às concentrações de Cr e Ni para exposição em crianças. Najmeddin *et al.* (2017) encontraram maiores valores de HQ e HI para as concentrações de Cr, Hg, Mn, Pb e V em ambientes residenciais e industriais.

1.8 Descrição das áreas urbanas

Para estudo da poeira proveniente de áreas urbanas foram escolhidas duas cidades do estado da Bahia: Salvador, capital do estado, e Jaguaquara, cidade interiorana. Considerando que a poeira urbana é inerente a cada localidade, as cidades foram escolhidas por apresentarem características demográficas e frota veicular divergentes, sendo possível desta forma avaliar a poeira peculiar a cada área urbana específica.

As principais características demográficas e da frota veicular das cidades podem se analisadas através da Tabela 2.

Tabela 2. Características demográficas e da frota veicular de Jaguaquara e Salvador

Características	Jaguaquara	Salvador
População estimada	56.033	2.953.986
Densidade demográfica (hab/ km²)	54,95	3.859,44
Área (km²)	924,743	692,818
IDHM*	0,580	0,759
Fota de veículos**	12.579	888.748

Referências: IBGE, 2018 // ** DENATRAN, 2018.

* Índice de desenvolvimento humano municipal

Salvador encontra-se localizada no recôncavo baiano, cercada pela Baía de Todos os Santos e pelo Oceano Atlântico, no formato de V. Ela é considerada a quarta cidade mais populosa do Brasil, com aproximadamente 3,0 milhões de habitantes, e uma frota de veículos registrada de aproximadamente 888 mil (DENATRAN, 2018, IBGE, 2018).

A região metropolitana de Salvador (RMS) compreende os municípios de Camaçari, Candeias, Dias D'Ávila, Itaparica, Lauro de Freitas, Madre de Deus, Mata de São João, Pojuca, Salvador, São Francisco do Conde, São Sebastião do Passé, Simões Filho e Vera Cruz, contabilizando um total de mais de 4,0 milhões pessoas (IBGE, 2018). Nesta RMS, encontra-se ainda um polo petroquímico, portos, indústrias, fábricas, atividade civil, metalúrgicas e siderúrgicas. A cidade de Salvador é acessada pela BR 324, a mais movimentada rodovia do estado, com trânsito de mais de 30 mil veículos, além de cortada por vias de tráfego veicular intenso, como as avenidas Luis Viana Filho (Paralela), Mario Ferreira Leal (Bonocô) e Antônio Carlos Magalhães (ACM) (CONDER, 2018). Em fase de sancionamento da lei pelo Prefeito, está sendo proposta a criação de 160 bairros, além das três ilhas - de Maré, dos Frades e de Bom Jesus dos Passos. A lei em vigor que delimitava os bairros da capital baiana em 32 bairros era a Lei 1.038, de 1960.

Jaguaquara, localizada no sudoeste da Bahia, próxima às microrregiões de Jequié e do Vale do Jiquiriçá, tem uma população de cerca de 56 mil, sendo considerada uma cidade de pequeno porte, possuindo 15 bairros. Sua economia se destaca no contexto agrícola pela produção de hortifrutigranjeiros, principalmente,

tomate, batata e chuchu. A cidade é cortada pela BR 116 (conhecida como Rio-Bahia), uma das principais vias de transporte de cargas do país (CONDER, 2018; IBGE, 2018).

Levando em consideração as particularidades de cada área urbana apresentada, este trabalho busca traçar um perfil das duas cidades no que diz respeito aos constituintes inorgânicos presentes nas amostras de poeira urbana para cada localidade.

CAPÍTULO 2

OTIMIZAÇÃO DE PROCEDIMENTO DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM POEIRA URBANA UTILIZANDO TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS

2.1 Objetivos

2.1.1 Geral

Otimizar uma metodologia de preparo de amostra para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana, empregando extração assistida por radiação de micro-ondas em sistema fechado e determinação por métodos baseados em plasma indutivamente acoplado (ICP).

2.1.2 Específicos

Propor um procedimento de extração de metais e metalóides, em poeira urbana, que minimize a concentração ácida final usando radiação por micro-ondas em sistema fechado;

Empregar planejamento de três níveis para otimização;

Estimar os parâmetros analíticos para a metodologia, empregando ICP OES e ICP-MS;

Determinar as concentrações dos constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana utilizando métodos baseados em ICP.

2.2 Experimental

2.2.1 Reagentes e Soluções

Foram usados os seguintes reagentes para os procedimentos de digestão e extração dos constituintes inorgânicos nas amostras de poeira urbana: HCl (37% m m⁻¹), HNO₃ (65% m m⁻¹), HF (48% m m⁻¹) e H₂O₂ (30% m m⁻¹), de grau analítico (Merck, Darmstadt, Alemanha). Os ácidos HNO₃ e HCl foram destilados antes do seu uso no preparo das amostras.

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (18,2 MΩ cm), obtida a partir de um sistema purificador de água Milli-Q Plus da Millipore (Bedford, MA, EUA). As curvas de calibração foram preparadas pela diluição das soluções padrão estoque multielementar de 1000 mg L⁻¹ (Specsol[®], São Paulo, Brasil) contendo Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Ni, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn em HNO₃ (2% v v⁻¹).

Todos os materiais utilizados nos procedimentos experimentais foram imersos em solução de HNO₃ (10% v v⁻¹) por 24 horas, e posteriormente lavados com água deionizada, e secados em temperatura ambiente.

2.2.2 Controle de qualidade

Para avaliar a exatidão e precisão do método analítico foi analisado o material de referência de poeira de estrada (*road dust*, BCR 723) adquirido pelo Instituto de Materiais e Medidas de Referências (IRMM, Geel, Bélgica). A exatidão também foi avaliada através da comparação de procedimentos independentes de preparo de amostras.

2.2.3 Instrumentação

Foi utilizado um destilador de ácido sub-bolling (MILESTONE, Brøndby, Dinamarca) do Núcleo de Petróleo e Gás da Universidade Federal de Sergipe, para purificar as soluções de HCl e HNO₃, usados nos procedimentos de preparo das amostras.

Para a extração ácida assistida por radiação micro-ondas foi utilizado um forno com cavidade de radiação micro-ondas (ETHOS EZ, Milestone, Sorisole, Itália) com capacidade para 10 frascos de polímero perfluoroalcoxi (PFA[®]) e limites operacionais instrumentais conforme o fabricante de 1000W de potência de radiação de micro-ondas, temperatura de 220 °C e pressão nos frascos de 35 bar, instalado no laboratório do Grupo de Pesquisa em Química Analítica (GPQA) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Para a determinação das concentrações dos elementos químicos nas análises das amostras foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com visão axial (Vista Pro, Varian, Mulgrave, Austrália) do Departamento de Química Analítica, do Instituto de Química da UFBA, equipado com um gerador de radiofrequência de 40 MHz, potência de radio frequência aplicada de 1,2 KW, vazão principal do gás do plasma de 15,0 L min⁻¹, vazão do gás auxiliar de 1,5 L min⁻¹, vazão do gás de nebulização de 1,0 L min⁻¹, vazão da amostra 0,80 mL min⁻¹ e tempo de integração do sinal de 1,0 s. O sistema de nebulização empregado foi constituído por um nebulizador do tipo *OneNeb* (Agilent, Santa Clara, Estados Unidos) associado com uma câmara de nebulização ciclônica de passo simples (Varian, Mulgrave, Austrália).

As concentrações dos elementos químicos foram determinados usando os seguintes comprimentos de ondas: Cd(II) 226,502 nm, Co(II) 228,616 nm, Cu (I) 324,754 nm, Fe (II) 238,204 nm, Mn (II) 260,569 nm, Mo(II) 204,598 nm, Ni(II) 231,604 nm, Pb(I) 217,000 nm e Zn (I) 213,856 nm, sendo(I) para linhas atômicas e (II) para linhas iônicas.

Para a determinação dos valores das concentrações dos isótopos estáveis de ¹¹⁴Cd, ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁵⁷Fe, ⁵⁵Mn, ⁶⁰Ni, ²⁰⁸Pb, ¹⁰³Rh, ¹²¹Sb e ⁵¹V foi utilizado um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado com analisador de

quadropolo (modelo XSeriesII, Thermo Electron Corporation, Lviv, Ucrânia) equipado com célula de colisão tecnológica (*Collision Cell Technology* - CCT), do Departamento de Química Analítica, do Instituto de Química da UFBA. As condições operacionais do espectrômetro foram: potência de radiofrequência de 1,2 KW, vazão do gás nebulizador de 0,80 L min⁻¹, vazão principal do plasma de 13,0 L min⁻¹, modo de análise *PeakJump*, tempo de permanência de 25 ms, 50 varreduras por leitura em triplicata e vazão da mistura gasosa (H₂ e He) da CCT de 5,6 mL min⁻¹. Para análise por ICP-MS, as amostras de poeira urbana e as soluções dos brancos analíticos foram diluídas 10 vezes (1:10). Foi utilizado Rh como padrão interno, sendo que uma alíquota da solução de Rh contendo 10 µg L⁻¹ foi adicionada a todas as soluções.

2.2.4 Procedimento de preparo de amostra

Foram utilizadas duas amostras de poeira urbana para este estudo de preparo de amostra, uma coletada em Jaguaquara (JQA) e uma coletada em Salvador (SSA). Maiores informações sobre o procedimento de coleta das amostras estão descritas na sessão 3.2.1 do capítulo 3.

2.2.4.1 Preparo de digestão total

A digestão total das amostras de poeira urbana foi realizada com aproximadamente 0,2500 (± 0,0001) g de massa da amostra, com adição de 3 mL de HNO₃, 2 mL de H₂O₂, e 1 mL de HF. Foram digeridas duas amostras de poeira urbana (JQA e SSA) para estabelecimento do procedimento de preparo de amostra.

A digestão foi realizada utilizando um bloco digestor com sistema fechado (modelo TE-015-1, TECNAL, São Paulo, Brasil) por 2h, usando uma temperatura de 150°C. Após o tempo de digestão, a mistura ácida foi evaporada a 90 °C, e logo

após, solubilizada com 15 mL de HNO_3 (1 mol L^{-1}). Este procedimento foi realizado em triplicata e a determinação foi realizada por ICP OES.

2.2.4.2 Extração ácida assistida por radiação de micro-ondas

Aproximadamente $0,2500 (\pm 0,0001)$ g das duas amostras de poeira urbana, coletadas nas cidades de Jaguaquara (JQA) e Salvador (SSA) foram transferidas para os tubos de PFA[®]. Nestes frascos foram adicionados 1,0 mL de HNO_3 ($65\% \text{ m m}^{-1}$), 1,5 mL de HCl ($37\% \text{ m m}^{-1}$), 1,3 mL de H_2O_2 ($30\% \text{ m m}^{-1}$) e 4,2 mL de água deionizada para completar um volume final de 8,0 mL no frasco reacional. Neste trabalho, as proporções dos reagentes foram estabelecidas empregando um planejamento simultâneo Box-Benhken (BEZERRA *et al.*, 2008).

Após fechamento dos dez frascos, foi aplicado um programa no forno de micro-ondas, que consistiu em três etapas: (1^a etapa) rampa de 5 minutos a temperatura de 100°C até atingir potência de 750 W, (2^a etapa) rampa de 10 minutos a 180°C com 1000 W, e (3^a etapa) 5 minutos para resfriamento. Em seguida, os extratos foram transferidos para tubos de 50 mL, sendo avolumados para 20 mL com água deionizada. Logo após, os extratos eram centrifugados, e apenas o sobrenadante era utilizado para análise.

As amostras de poeira urbana, o CRM de poeira de estrada (BCR 723) e as soluções dos brancos analíticos foram preparados em triplicatas para análise por ICP OES. As mesmas amostras de poeira urbana, CRM de poeira de estrada (BCR 723) e as soluções dos brancos analíticos foram diluídas 10 vezes (1:10) antes das análises por ICP-MS, após adicionar $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ^{103}Rh como padrão interno.

2.2.5 Planejamento Box-Benhken

Para otimização das proporções dos reagentes, empregados para a extração assistida por micro-ondas, dos constituintes inorgânicos em amostras de

poeira urbana foi aplicado um planejamento Box-Behnken (FERREIRA, 2015). A matriz do planejamento foi composta pelos volumes de: HNO_3 (1,0 - 3,0 mL), HCl (0 - 3,0 mL) e H_2O_2 (0,5 - 2,0 mL), com mais um experimento do ponto central, totalizando 16 experimentos. Foi acrescentado 4,2 mL de água deionizada, totalizando um volume de 8 mL para um frasco reacional de 10 mL. Após o procedimento, os extratos foram transferidos para tubos falcon e avolumados para 20 mL com água deionizada. A análise foi realizada empregando ICP OES.

O método de extração otimizado foi comparado com o método de digestão total. A análise simultânea dos dados foi processada utilizando o software Statistica® versão 6.0 (Statsoft, Tulsa, EUA).

2.2.6 Determinação da concentração ácida residual das soluções de extração

Os valores de concentração ácida residual das soluções, resultantes do procedimento de extração foram determinados através da titulação ácido-base. Alíquotas de 1 mL dos extraídos foram transferidas para erlenmeyers de 100 mL. Em seguida, adicionou-se 20 mL de água deionizada e titulou-se com solução padronizada de NaOH ($0,1066 \text{ mol L}^{-1}$) empregando solução etanólica de fenolftaleína 1,0% (mv^{-1}) como indicador. As titulações foram realizadas em triplicata.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Otimização das condições experimentais para extração ácida assistida por radiação de micro-ondas

O planejamento Box-Behnken foi escolhido para o estudo de otimização do preparo de amostra proposto de poeira urbana, por ser uma ferramenta de superfície

de resposta eficiente em termos de número de experimentos necessários (BEZERRA *et al.*, 2008; FERREIRA, 2015).

A resposta múltipla foi avaliada a partir dos resultados de eficiência de extração obtidos nos experimentos realizados no planejamento Box-Behnken, sendo calculada através do somatório da razão da extração entre as concentrações dos constituintes inorgânicos nas amostras de poeira urbana, provenientes de Salvador (SSA), após aplicação dos procedimentos de preparo de amostra de forma comparativa: extração ácida assistida por micro-ondas e a digestão total. A resposta múltipla (RM) foi calculada através da expressão:

$$RM = \frac{R_{x1}}{\text{Conc. Rx1}} + \frac{R_{x2}}{\text{Conc. Rx2}} + \frac{R_{x3}}{\text{Conc. Rx3}} + \dots + \frac{R_{xn}}{\text{Conc. Rxn}}$$

em que, R_{x1} , R_{x2} , R_{x3} e R_{xn} são as concentrações dos constituintes inorgânicos obtidos nos experimentos de extração ácida assistida por radiação de micro-ondas, e Conc. Rx_1 , Conc. Rx_2 , Conc. Rx_3 e Conc. Rx_n são as concentrações obtidas pelos constituintes inorgânicos na digestão total, usando HF em bloco digestor com sistema fechado.

Na Tabela 3 está apresentado o planejamento Box-Behnken para o estudo das proporções dos reagentes, utilizados na extração assistida por radiação micro-ondas, os valores das razões entre os procedimentos de preparo de amostras encontrados para cada elemento químico e as respostas múltiplas calculadas para cada experimento.

Tabela 3. Matriz do planejamento Box-Behnken (valores codificados e reais entre parênteses) relacionado às proporções dos reagentes usados na extração ácida assistida por radiação de micro-ondas para determinação multielementar em poeira urbana

Exp.	HNO ₃ (mL)	HCl (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	Fe	Ca	Co	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Mn	Li	RM*
1	-1 (1,0)	-1 (0,0)	0 (1,25)	0,62	1,00	0,90	0,99	1,00	0,87	0,87	0,91	0,93	0,99	9,10
2	-1 (1,0)	+1 (3,0)	0 (1,25)	0,96	0,90	0,92	0,90	0,87	0,98	0,90	0,94	0,99	0,86	9,25
3	+1 (3,0)	-1 (0,0)	0 (1,25)	0,84	0,91	0,93	0,95	0,89	0,85	0,81	0,92	0,90	0,84	8,89
4	+1 (3,0)	+1 (3,0)	0 (1,25)	0,94	0,89	0,89	0,95	0,87	0,92	0,93	0,97	0,96	0,86	9,23
5	-1 (1,0)	0 (1,5)	-1 (0,5)	0,99	0,94	0,90	1,00	0,91	1,00	0,98	0,99	1,00	0,91	9,67
6	-1 (1,0)	0 (1,5)	+1 (2,0)	0,98	0,93	0,95	0,95	0,91	0,93	0,93	0,98	0,99	0,89	9,50
7	+1 (3,0)	0 (1,5)	-1 (0,5)	0,93	0,87	0,99	0,90	0,84	0,92	0,90	0,91	0,92	0,79	9,02
8	+1 (3,0)	0 (1,5)	+1 (2,0)	0,94	0,89	0,87	0,93	0,87	0,91	0,92	0,90	0,95	0,87	9,11
9	0 (2,0)	-1 (0,0)	-1 (0,5)	0,80	0,92	0,87	0,93	0,90	0,93	0,89	0,92	0,89	0,86	8,94
10	0 (2,0)	-1 (0,0)	+1 (2,0)	0,80	0,94	0,89	0,96	0,91	0,88	0,80	0,94	0,90	0,89	8,95
11	0 (2,0)	+1 (3,0)	-1 (0,5)	0,95	0,91	0,88	0,95	0,88	0,95	0,89	0,98	0,97	0,84	9,25
12	0 (2,0)	+1 (3,0)	+1 (2,0)	0,98	0,91	0,91	0,94	0,88	0,95	0,90	0,98	0,99	0,90	9,39
13	0 (2,0)	0 (1,5)	0 (1,25)	0,96	0,91	0,93	0,92	0,87	0,98	0,92	0,94	0,98	0,90	9,37
14	0 (2,0)	0 (1,5)	0 (1,25)	0,95	0,89	0,98	0,95	0,85	0,89	1,00	0,97	0,95	0,86	9,33
15	0 (2,0)	0 (1,5)	0 (1,25)	0,98	0,92	0,90	0,97	0,89	0,99	0,99	1,00	0,98	0,85	9,51
16	0 (2,0)	0 (1,5)	0 (1,25)	0,95	0,90	0,90	0,89	0,87	0,93	0,84	0,91	0,95	0,86	9,05

* RM = Resposta múltipla

Na Tabela 3 pode ser observado, que todos os valores das razões entre os procedimentos de preparo de amostras encontrados para cada elemento químico, exibem um valor de extração satisfatório. Se esses valores observados para cada elemento químico em cada experimento, forem multiplicados por 100, os resultados encontrados podem ser discutidos em termos de percentagens. Desta forma é possível inferir que houve uma boa percentagem de extração entre todos os elementos, variando entre 79% para Li (exp.7) e 100 % para Ca (exp. 1), Cd (exp. 14), Cu (exp.5), Mn (exp.5), Ni (exp. 15), Pb (exp. 5) e Zn (exp. 1), exceto o valor de 62 % para Fe (exp.1). Assim foi verificada uma pequena variação entre os valores das respostas múltiplas obtidas (8,89 a 9,67), mostrando que a escolha das proporções dos reagentes avaliadas conseguiu extrair uma boa percentagem dos elementos da amostra de poeira, sem a necessidade de uma decomposição total da amostra, utilizando HF.

Após análise simultânea dos dados, obteve-se a análise de variância (ANOVA) para o modelo matemático, mostrada na Tabela 4.

Tabela 4. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento Box-Behnken

Fatores	SQ	gl	MQ	Valor F	Valor p
(1)HNO₃ (mL) L+Q	0,2032	2	0,1016	2,6989	0,2135
(2)HCl (mL) L+Q	0,3422	2	0,1711	4,5450	0,1236
(3)H₂O₂ (mL) L+Q	0,0014	2	0,0007	0,0184	0,9818
1 x 2	0,0096	1	0,0096	0,2562	0,6475
1 x 3	0,0174	1	0,0174	0,4619	0,5454
2 x 3	0,0037	1	0,0037	0,0973	0,7755
Falta de ajuste	0,0948	3	0,0316	0,8399	0,5553
Erro Puro	0,1129	3	0,0376		
SQ total	0,7852	15			

SQ = soma quadrática, gl = grau de liberdade, MQ = média quadrática

Através da ANOVA (Tabela 4) foi verificado que a falta de ajuste não é significativa, visto que o valor de p obtido (0,5553) foi superior ao valor crítico de p,

sendo maior ou igual a 0,05 para nível de confiança de 95%, mostrando uma boa relação entre os valores preditos e os valores experimentais encontrados.

Os gráficos de curvas de níveis gerados para as interações entre os reagentes utilizados no experimento são mostrados nas Figuras 2, 3 e 4.

Figura 2. Gráfico de curva de níveis para a interação entre HNO_3 e HCl

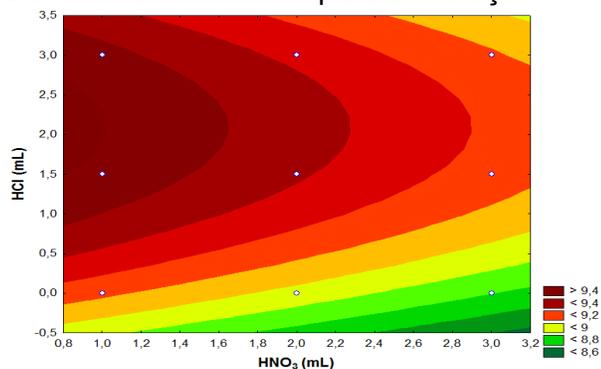


Figura 3. Gráfico de curva de níveis para a interação entre HNO_3 e H_2O_2

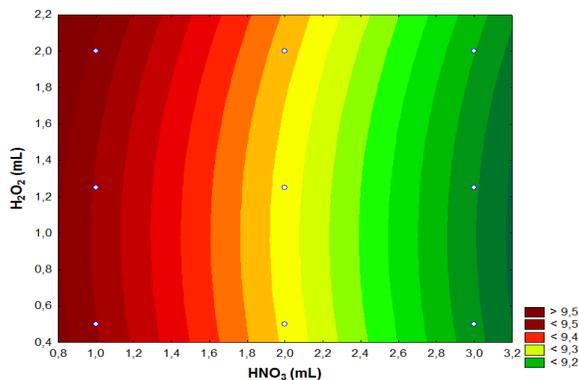
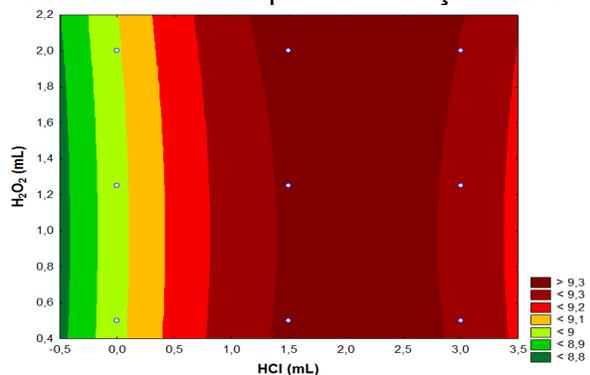


Figura 4. Gráfico de curva de níveis para a interação entre HCl e H_2O_2



Através da análise dos gráficos de curva de níveis (Figuras 2, 3 e 4) em comparação com os valores críticos obtidos, foi verificado que há uma interação entre as proporções dos reagentes estudados (HNO_3 , HCl e H_2O_2), sendo que o melhor compromisso de extração dos constituintes inorgânicos em amostra de poeira urbana foi obtida utilizando uma maior concentração de HCl em relação ao HNO_3 .

Já a proporção de H_2O_2 não foi um fator determinante para a melhor resposta, visto que qualquer valor desse reagente atende à melhor zona de resposta para ambas as interações com HNO_3 e HCl . Sendo assim, poderia ser usado um volume de 0,5 mL de H_2O_2 . Entretanto, foi observado visualmente que as soluções sobrenadantes, provenientes dos experimentos nos quais o volume de H_2O_2 era maior que 1,25 mL, eram mais límpidas com menos sólidos suspensos. Desta forma, ficou evidenciado que a melhor zona de resposta para todas as interações está relacionada com as condições de compromisso de extração com 1,0 mL de HNO_3 e 1,5 mL de HCl , sendo estabelecido o volume de 1,3 mL de H_2O_2 .

Suryawanshiet *al.* (2016) utilizaram o método IO 3.1 de 1999 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como metodologia de preparo de amostra para determinação de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de poeira urbana, coletadas na Índia. Este procedimento estabelece uma extração assistida por radiação micro-ondas, utilizando cerca de 10 mL de uma solução de água régia, contendo 5,55% de HNO_3 e 16,75% de HCl .

Trejo, Nunes e Salas (2014) empregaram o método 3050 de 1996 da USEPA, para extração de metais (Cu, Pb e Zn) de poeira urbana, no México. Este método, também estipula a utilização de 10 mL de uma solução de água régia e mais 3 mL de H_2O_2 , com aquecimento em bloco digestor aberto.

Em outro estudo, Rashed (2008) adicionou um volume de 2,5 mL de HNO_3 e 2,5 mL de HClO_4 para preparar amostras de poeira urbana provenientes do Egito. As amostras foram colocadas em contato com os reagentes durante toda a noite, e em seguida, os extratos foram evaporados até a secura. Então, foi adicionado 1 mL de HNO_3 , sendo a solução novamente evaporada. Após secura, o resíduo foi extraído com 1 mol L^{-1} de HCl e diluído a 25 mL com 1% de HNO_3 .

Logo, neste trabalho, a proporção sugerida de reagentes foi menor, quando comparadas com outros estudos, que utilizam metodologias estabelecidas, sem a

utilização de HClO_4 , ou até mesmo HF. Além disso, o procedimento proposto está de acordo com os princípios da Química Verde (CASTRO E VERBEL, 2011).

Ademais, os resultados das titulações das soluções extraídas, mostraram que a concentração ácida residual das amostras foi melhor do que $2,8 \text{ mol L}^{-1}$, sendo assim, adequadas para a introdução nos sistemas de nebulizações dos espectrômetros. Os valores das concentrações finais da acidez residual, para os experimentos (Tabela 5) variaram entre $0,44 \text{ mol L}^{-1}$ (exp.1) e $2,80 \text{ mol L}^{-1}$ (exp.4).

Tabela 5. Valores das concentrações residuais dos experimentos do planejamento Box-Behnken, determinados por titulação de neutralização

Experimentos	1	2	3	4	5	6	7	8
Conc.final (mol L^{-1})	0,44	1,81	1,96	2,80	1,24	1,26	2,24	2,28
Experimentos	9	10	11	12	13	14	15	16
Conc. final (mol L^{-1})	1,32	1,28	2,56	2,47	1,80	1,85	1,83	1,73

As baixas concentrações finais da acidez residual das amostras (Tabela 5) possibilitaram uma simples diluição das amostras, para adequação da concentração ácida de introdução no sistema de nebulização, para a análise por ICP-MS. A baixa concentração ácida minimiza os efeitos das interferências não espectrais, àquelas relacionadas às diferenças nas propriedades físico-químicas das soluções de calibração e amostra, tais como, viscosidade e tensão superficial que podem afetar a vazão de aspiração e a nebulização das soluções (MONTASER, 1998).

Neste trabalho, a extração dos constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana foi estabelecida usando 1,0 mL de HNO_3 (65% m m⁻¹), 1,5 mL de HCl (37% m m⁻¹), 1,3 mL de H_2O_2 (30% m m⁻¹) e 4,2 mL de água deionizada para completar um volume final de 8,0 mL no frasco reacional, empregando aquecimento assistido por radiação por micro-ondas. Após procedimento, as amostras foram avolumadas para 20 mL com água deionizada. Cabe ressaltar, que a concentração final de $1,3 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico foi empregada para construção das curvas de calibrações para quantificação.

2.3.2 Parâmetros analíticos

2.3.2.1 Análise de poeira urbana por ICP OES

Para a análise das amostras de poeira urbana por ICP OES, os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) foram calculados utilizando a concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e a intensidade do sinal de fundo (SBR), empregando a expressão: $BEC = C_{RS}/SBR$, sendo $SBR = (I_{RS} - I_{branco})/I_{branco}$, em que, C_{RS} é a concentração do elemento na solução de referência, I_{RS} é a intensidade do elemento na solução de referência e I_{branco} a intensidade da solução do branco analítico. O desvio padrão relativo (%RSD) foi calculado a partir de dez medidas sucessivas da solução do branco analítico obtido durante o procedimento de preparo de amostra. Sendo assim, o LoD foi calculado como $(3 \times RSD \times BEC)/100$ e o LoQ foi calculado como $(3,3 \times LoD)$ (IUPAC, 1978; MONTASER E GOLIGHTLY, 1992).

Para avaliar a exatidão do método analítico foi analisado o material certificado de poeira de estrada (BCR 723) utilizando ICP OES, após extração ácida assistida por radiação demicro-ondas. Foi calculada a concordância entre o valor encontrado, utilizando a metodologia otimizada, e o valor certificado para cada elemento determinado. Sendo que, a percentagem foi calculada pela razão entre o valor encontrado e o valor certificado, multiplicado por 100.

A precisão foi obtida como desvio padrão relativo (%RSD, n=3). A precisão intermediária foi avaliada como o %RSD das medidas para dois dias diferentes.

A Tabela 6 mostra os valores obtidos para LoD, LoQ, as concordâncias encontradas entre as concentrações dos elementos químicos e análise do CRM de poeira de estrada (BCR 723) por ICP OES, utilizando o procedimento de extração ácida assistida por radiação micro-ondas, bem como a precisão imediata e intermediária, através dos valores de %RSD.

Tabela 6. Valores de LoD, LoQ, precisão imediata e intermediária e concordância para análise do CRM de poeira de estrada após aplicação da metodologia de extração ácida assistida por micro-ondas e detecção por ICP OES

Elementos	LoD	LoQ	Valor certificado	Valor encontrado	Precisão imediata RSD (%)	Precisão intermediária RSD (%)	Concordância (%)
Cd (mg kg⁻¹)	0,14	0,48	2,5 ± 0,4	2,4 ± 0,1	2,6	0,1	96 ± 3
Co (mg kg⁻¹)	0,43	1,44	29,8 ± 1,6	23,9 ± 0,2	0,6	0,02	80 ± 1
Cu (mg kg⁻¹)	0,30	1,00	271 ± 14**	222 ± 3	1,4	-	82 ± 3
Fe (%)	0,003	0,009	3,29 ± 0,20	3,26 ± 0,05	1,5	1,2	99 ± 2
Mn (g kg⁻¹)	0,20*	0,50*	1,28 ± 0,04	1,02 ± 0,01	0,9	2,2	80 ± 1
Mo (mg kg⁻¹)	0,67	2,24	40,0 ± 0,6	33,1 ± 0,6	1,9	0,5	82 ± 2
Ni (mg kg⁻¹)	0,73	2,43	171 ± 3	140 ± 1	0,7	0,8	82 ± 1
Pb (mg kg⁻¹)	1,88	6,28	866 ± 16	746 ± 3	0,4	0,8	86 ± 1
Zn (g kg⁻¹)	0,30*	1,00*	1,66 ± 0,10	1,41 ± 0,01	0,6	1,3	85 ± 1

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3) // * Concentrações em mg kg⁻¹ // **Concentração de Cu encontrada por ICP-MS usando o isótopo estável ⁶³Cu.

Como pode ser observado através da Tabela 6, os limites de detecção e de quantificação variaram entre 0,14 mg kg⁻¹ (Cd) e 0,003 % (Fe), e de 0,48 mg kg⁻¹ (Cd) a 0,009 % (Fe), respectivamente. A exatidão foi confirmada através da análise do CRM de poeira de estrada (BCR 723), sendo que os valores de concordância entre os valores encontrados e os valores certificados variaram entre 80 ± 1 % (Co e Mn) e 99 ± 2% (Fe), com valor de RSD para uma precisão imediata melhor do que 2,64 % (Cd) e com uma precisão intermediária melhor do que 1,3 % (Zn), sendo consideradas satisfatórias para análise quantitativa.

Neste trabalho, os valores de LoD calculados para Cd, Ni e Pb por ICP OES, são semelhantes, e para Mn e Zn foram melhores do que os valores encontrados por Mateus *et al.* (2013), para análise de material particulado atmosférico no Rio de Janeiro, Brasil.

A exatidão do método analítico foi também confirmada através da comparação das concentrações encontradas, para o procedimento proposto de extração ácida assistida por micro-ondas, com as concentrações encontradas para a digestão total, aplicada em duas amostras de poeira urbana.

A Tabela 7 mostra os valores das concentrações de Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, e suas respectivas concordâncias para duas amostras de poeira urbanas (JQA e SSA) empregando os dois procedimentos de preparo de amostra e análise por ICP OES.

As concordâncias encontradas para os valores das concentrações dos elementos (Tabela 7), comparando as metodologias de digestão e extração variaram entre 81 ± 2 % (Zn) e 119 ± 2 % (Zn). Estes valores são considerados satisfatórios, levando em consideração a complexidade da matriz em estudo. Sugerindo portanto, que a metodologia de extração ácida otimizada, com uso de ácidos diluídos foi eficiente quando comparada à metodologia de digestão total da amostra, com uso de HF.

Tabela 7. Concentrações e concordâncias encontradas para comparação dos procedimentos de preparo de amostra para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana por ICP OES

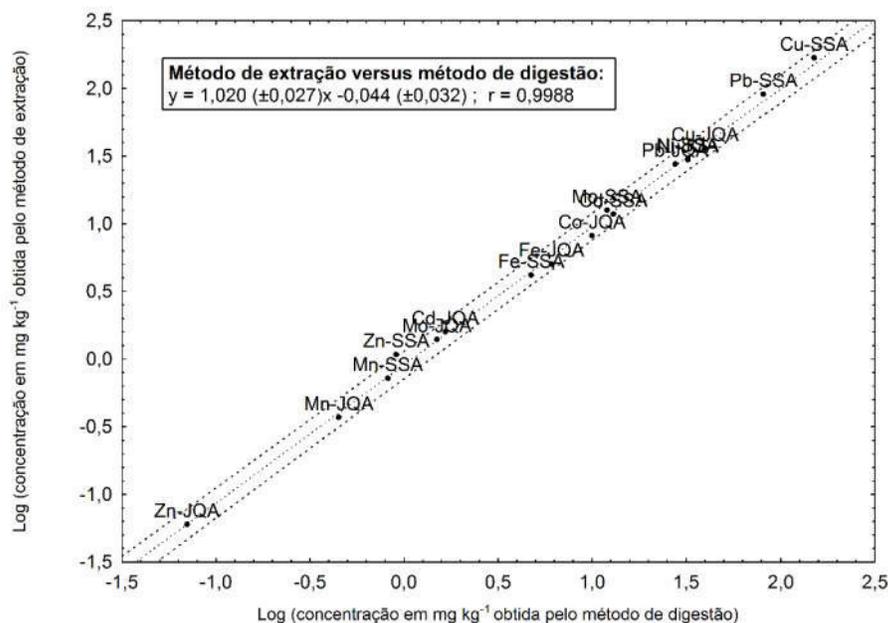
Elementos	Amostras	Digestão (ICP OES)	Extração (ICP OES)	Concordância (%)
Cd (mg kg ⁻¹)	JQA	1,66 ± 0,01	1,59± 0,01	96 ± 1
	SSA	2,00 ± 0,03	1,95 ± 0,03	98 ± 2
Co (mg kg ⁻¹)	JQA	10,00 ± 0,34	8,18 ± 0,16	82 ± 2
	SSA	13,14 ± 0,23	11,77± 0,35	91 ± 4
Cu (mg kg ⁻¹)	JQA	39,91 ± 1,03	36,16 ± 1,47	91 ± 1
	SSA	150,38 ± 1,67	168,19 ± 2,00	112 ± 2
Fe (%)	JQA	6,10 ± 0,17	5,05 ± 0,03	83 ± 1
	SSA	4,75 ± 0,07	4,18± 0,14	88 ± 3
Mn (g kg ⁻¹)	JQA	0,450± 0,001	0,374 ± 0,002	83± 1
	SSA	0,829± 0,022	0,724 ± 0,003	87± 1
Mo (mg kg ⁻¹)	JQA	1,50 ± 0,05	1,40 ± 0,01	94 ± 1
	SSA	12,03 ± 0,15	12,58± 0,10	105 ± 1
Ni (mg kg ⁻¹)	JQA	32,31 ± 0,36	29,74 ± 0,87	92± 4
	SSA	32,34 ± 0,07	30,17 ± 0,22	93± 1
Pb (mg kg ⁻¹)	JQA	27,70 ± 0,23	27,65 ± 0,33	100 ± 2
	SSA	81,26 ± 0,12	90,81 ± 3,09	112 ± 5
Zn (g kg ⁻¹)	JQA	0,072± 0,001	0,058 ± 0,002	81± 2
	SSA	0,91 ± 0,02	1,08 ± 0,02	119 ± 2

JQA: poeira urbana coleta em Jaguaquara/Bahia // SSA: poeira urbana coleta em Salvador/Bahia // Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3).

A análise de regressão linear foi aplicada com a finalidade de avaliar os resultados estatisticamente. Foram construídos gráficos a partir da análise de regressão linear confrontando os resultados do logaritmo dos valores de concentrações obtidos pelo método de digestão total versus o logaritmo dos valores de concentrações obtidos pelo método de extração, para as amostras de poeira urbana de Jaguaquara (JQA) e Salvador (SSA). Na Figura 5 está apresentado o gráfico de correlação entre as concentrações de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn, sendo que os gráficos de regressão linear, bem como as respectivas equações

da reta, são expressos em termos de intervalo de 95% de confiança por meio das linhas pontilhadas.

Figura 5. Gráfico de análise de regressão linear para comparação dos procedimentos de preparo de amostra: método de extração versus método de digestão



No gráfico ilustrado na Figura 5 pode-se perceber que a regressão obtida assemelha-se à idealidade, onde o valor de intercepto deve ser iguala zero ($b = 0$), enquanto que a inclinação da curva e o coeficiente de correlação são iguais à uma unidade ($a = r = 1$). É possível perceber, a partir dos parâmetros de regressão, que há uma boa correlação entre o logaritmo das concentrações encontradas para o método de extração e o logaritmo das concentrações encontradas pelo método de digestão total, mostrando que o método de extração proposto apresenta excelente exatidão. No método proposto é possível observar um pequeno resíduo relativo aos valores encontrados, em comparação ao método de digestão total, o qual não compromete os resultados, visto que é próximo a zero ($b = 0,044 \pm 0,032 \neq 0$) (MILLER E MILLER, 2000).

2.3.2.2 Análise de poeira urbana por ICP-MS

Os valores de LoD e de LoQ foram calculados multiplicando três e dez vezes o desvio padrão obtido de 10 medidas das soluções dos brancos analíticos e dividindo pela inclinação da reta, respectivamente (IUPAC, 1978). Para análise por ICP-MS, os valores de LoD e LoQ variaram entre 0,004 mg kg⁻¹ (Mn) e 0,003% (Fe), e 0,01 mg kg⁻¹ (Mn) e 0,01 % (Fe), respectivamente. As amostras de poeira urbana e o CRM de poeira de estrada (BCR 723) foram diluídas 10 vezes (1:10) antes das análises e adicionado a cada solução 10 µg L⁻¹ de Rh, que foi usado como padrão interno.

A precisão foi obtida como desvio padrão relativo (%RSD, n=3). A Tabela 8 mostra os valores de LoD e LoQ, as concordâncias encontradas para os elementos determinados pela análise do CRM de poeira de estrada (BCR 723) por ICP-MS, utilizando o procedimento de extração ácida assistida por radiação de micro-ondas, bem como a precisão, através dos desvios padrão relativos (% RSD).

Tabela 8. Valores de LoD, LoQ, RSD e concordâncias para análise do CRM de poeira de estrada (BCR 723) após aplicação do procedimento de extração ácida assistida por micro-ondas por ICP-MS

Elementos	Valor certificado	Valor encontrado	RSD (%)	Concordância (%)	LOD	LOQ
Cd (mg kg ⁻¹)	2,5 ± 0,4	2,2 ± 0,1	3,7	89 ± 3	0,02	0,08
Co (mg kg ⁻¹)	29,8 ± 1,6	26,6 ± 0,9	3,4	89 ± 3	0,03	0,12
Fe (%)	3,29 ± 0,20	3,66 ± 0,05	0,2	111,5 ± 0,3	0,003	0,012
Mn (g kg ⁻¹)	1,28 ± 0,04	1,140 ± 0,004	0,3	89 ± 3	0,004*	0,01*
Ni (mg kg ⁻¹)	171 ± 3	162 ± 0,8	0,6	94 ± 1	0,14	0,47
Pb (mg kg ⁻¹)	866 ± 16	741 ± 2	0,2	86,0 ± 0,2	0,29	0,96
Sb (mg kg ⁻¹)	28,2 ± 2,3	24,6 ± 0,8	3,4	87 ± 3	0,05	0,16
V (mg kg ⁻¹)	74,9 ± 1,9	75,8 ± 1,5	1,9	101 ± 2	1,79	5,96

* Valores de concentração expressos como mg kg⁻¹ // Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3)

Del Mastro *et al.* (2015) obtiveram LoD de $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cd) utilizando ICP-MS, para a determinação de elementos traço em poeira urbana, na cidade de Buenos Aires, Argentina. Este mesmo valor de LoD foi semelhante ao encontrado neste trabalho.

As concordâncias obtidas variaram entre $86 \pm 0,2\%$ (Pb) e $111,5 \pm 0,3 \%$ (Fe), sendo consideradas satisfatórias para análise quantitativa. A precisão expressa como desvio padrão relativa (RSD, $n=3$), foi melhor do que $3,7\%$ (Cd). Neste estudo, os valores LoD e LoQ para as determinações de Cd, Co, Fe, Mn, Ni e Pb por ICP-MS são menores quando comparados aos valores obtidos pela análise de ICP OES. Isso já era esperado, devido a detectabilidade por ICP-MS ser melhor do que ICP OES (MONTASER, 1998; MONTASER E GOLIGHTLY, 1992).

Os resultados das concentrações de Sb e V foram satisfatórios para as determinações por ICP-MS, assim como os resultados concordantes para determinação de Mo e Zn por ICP OES. Mateus *et al.* (2013) e Del Mastro *et al.* (2015) também relatam problemas para a determinação de Sb por ICP OES, atribuindo o problema à vulnerabilidade da técnica para sofrer interferências espectrais. Nos dois trabalhos citados, assim como neste trabalho, os pesquisadores obtiveram resultados satisfatórios para a determinação de Sb por ICP-MS.

Já para determinação de V são relatados nos dois estudos supracitados eficiência da determinação, preferencialmente por ICP OES, visto que a determinação de V por ICP-MS sofre interferência poliatômica, devido ao íon $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ de m/z 51 (LOUIE *et al.*, 2002; MONTASER E GOLIGHTLY, 1992). Entretanto, neste estudo, a determinação de V com uso de modo de análise CCT por ICP-MS foi considerada satisfatória, obtendo uma concordância entre o valor encontrado e o valor certificado de $101 \pm 2\%$.

2.4 Conclusões

O preparo de amostra empregando a metodologia proposta de extração ácida assistida por radiação micro-ondas, para determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana, mostrou-se eficiente para análise por

métodos baseados em ICP. O procedimento empregado para o preparo de poeira urbana foi adequado em termos de proporções de reagentes utilizados e concentração ácida das soluções produzidas, quando comparado com a digestão total utilizando HF, tendo em vista os riscos associados à utilização deste ácido. Além disso, a baixa acidez das soluções produzidas neste estudo, permite um fácil tratamento para descarte, estando de acordo com os conceitos da Química Verde.

As determinações dos valores das concentrações de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn em amostras de poeira urbana foram consideradas satisfatórias para análise quantitativa, exibindo boa exatidão, através da análise do CRM de poeira de estrada (BCR 723) e a comparação de procedimentos independentes para preparo da amostras e análise por ICP OES e ICP-MS. Logo, pode-se evidenciar que a análise de amostras de poeira urbana é viável empregando as técnicas de ICP OES e ICP-MS, após extração assistida por radiação micro-ondas, utilizando ácidos diluídos e H₂O₂.

Cabe salientar, que este trabalho é inovador e pretende contribuir para novos estudos, levando em consideração a importância ambiental da determinação de constituintes inorgânicos em poeira urbana, e o fato de que os trabalhos existentes relacionados à esta matriz, empregam metodologias estabelecidas de preparo de amostras, as quais são laboriosas e utilizam quantidades maiores de reagentes.

CAPÍTULO 3

DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE POEIRA URBANA

3.1 Objetivos

3.1.1 Geral

Determinar constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana, coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador, Bahia, avaliando a ocorrência, as possíveis fontes das suas concentrações encontradas e os riscos à saúde humana.

3.1.2 Específicos

Determinar as concentrações de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn em amostras de poeira urbana utilizando ICP OES e as concentrações de Sb e V utilizando ICP-MS;

Avaliar o grau de contribuição antrópica dos elementos químicos determinados através do cálculo do fator de enriquecimento (EF);

Classificar os ambientes de acordo com o impacto ambiental dos constituintes inorgânicos, através do cálculo do índice de geocumulação (I_{geo});

Identificar as possíveis fontes de constituintes inorgânicos através das análises quimiométricas;

Avaliar o risco à saúde humana, pela contaminação por elementos químicos, nessas áreas urbanas, utilizando o quociente de risco não-carcinogênico (HQ) e o índice de risco (HI).

3.2 Experimental

3.2.1 Amostragem

As amostras de poeira urbana foram coletadas na época do verão, em dias ensolarados, nas cidades de Jaguaquara e Salvador, estado da Bahia. A coleta das 9 amostras provenientes de Jaguaquara ocorreu em 23 de dezembro de 2015, dia com temperatura média de 22 °C, umidade relativa do ar de 80% e velocidade do vento de 3 m s⁻¹ (INMET, 2018). A coleta das 18 amostras de Salvador foram realizadas em 28 de janeiro de 2016, dia com temperatura média de 28 °C, umidade relativa do ar de 80% e velocidade do vento de 2 m s⁻¹ (INMET, 2018).

O procedimento para coleta manual das amostras de poeira urbana foi adaptada conforme Padoan, Romè e Ajmone-Marsan (2017) que consistiu em medir um comprimento de 2,0 m no local de amostragem com uma largura de 2,0 m e, então, a poeira foi varrida das extremidades para o centro da distância medida, com o auxílio de uma vassoura de plástico. Em seguida, a poeira foi recolhida com uma pá de plástico e colocada em sacos de polietileno. Os sacos devidamente etiquetados foram amarrados, lacrados com fita adesiva e acondicionados em local arejado. A vassoura e a pá de plástico foram pré-descontaminadas com solução de 10% (v v⁻¹) de HNO₃ por 24 horas e, decorrido este tempo, lavadas com água deionizada. Antes de cada coleta, a vassoura e a pá foram ambientadas com a poeira do local, através de três varridas no mínimo. Após a coleta a vassoura e a pá eram limpas com papel toalha até total desempoeiramento.

Os pontos amostrais, identificados através do *Global Positioning System* (GPS) foram escolhidos de forma aleatória, de modo a contemplar a maior parte das

idades, quanto possível, abrangendo um número expressivo de localidades como forma representativa das áreas urbanas das cidades de Jaguaquara e Salvador.

As Figuras 6 e 7 mostram os mapas das cidades de Jaguaquara e Salvador respectivamente, identificando os pontos amostrais. Os mapas foram elaborados através do software ArcGIS 10.1. Nas Tabelas 9 e 10 são encontradas as descrições de cada ponto amostral, para as cidades avaliadas, levando em consideração os bairros e os diferentes aspectos representativos para cada região.

Figura 6. Mapa de localização dos pontos amostrais de poeira urbana na cidade de Jaguaquara

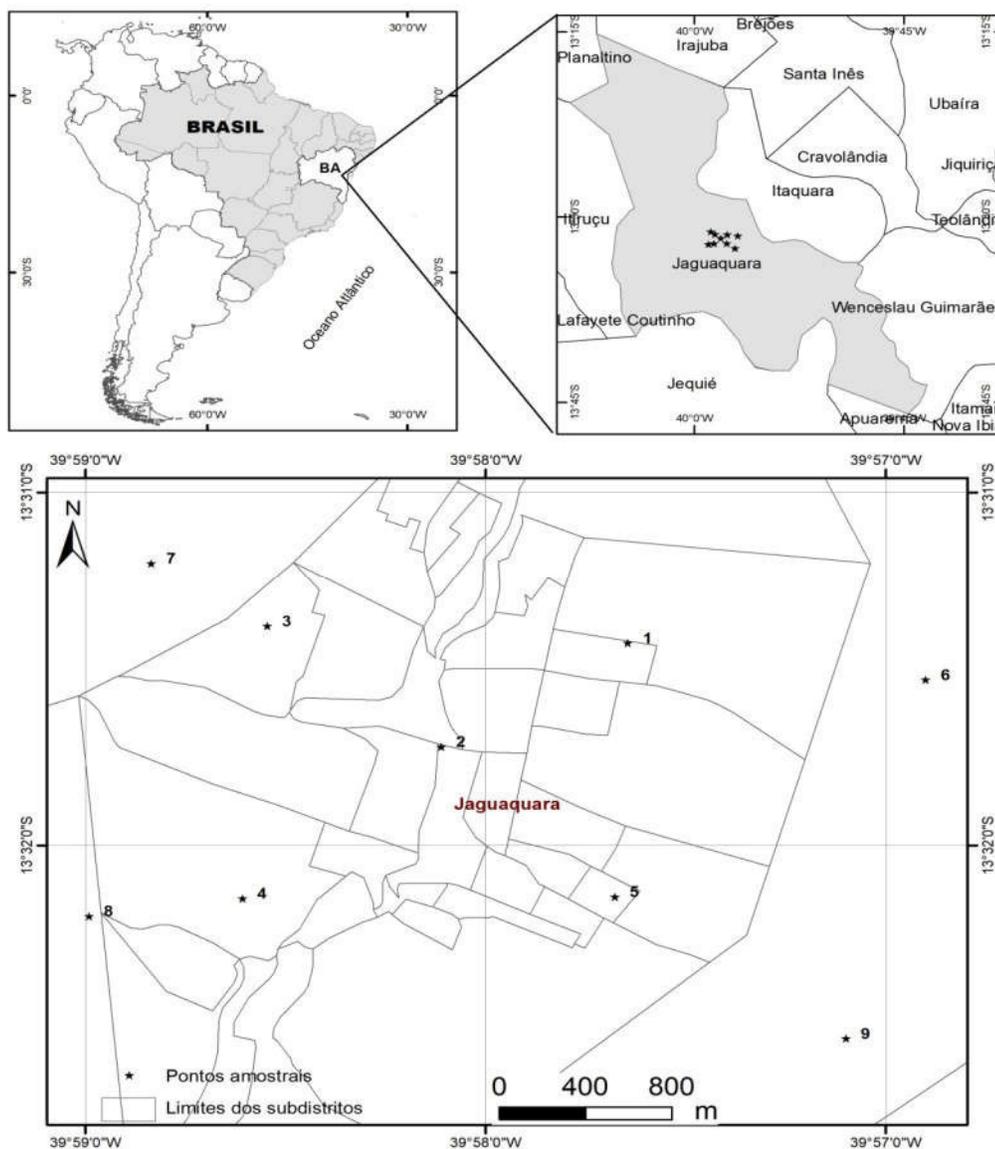


Tabela 9. Descrição dos locais de amostragem de Jaguaquara

Ponto amostral	Bairro / Localização	Descrição da localização
1	Palmeira	Área residencial, pavimentação de paralelepípedo, atividades comerciais nas proximidades, volume de tráfego moderado
2	Centro	Área comercial, pavimentação de asfalto, alto volume de tráfego
3	Popular	Área residencial, pavimentação de paralelepípedo, próximo ao terminal rodoviário intermunicipal, próximo à estrada conectando a outros municípios
4	Bela Vista	Área residencial, pavimentação de paralelepípedo, baixo volume de tráfego
5	São Jorge	Área residencial, pavimentação de asfalto, alto volume de tráfego conectando à zona rural
6	Loteamento Novo Horizonte	Área com poucas residências, sem calçamento, baixo volume de tráfego
7	Estrada da popular	Área com poucas residências, estrada sem calçamento, baixo volume de tráfego
8	Casca	Área periférica com poucas residências, pavimentação de paralelepípedo, baixo volume de tráfego
9	Estrada de Ipiúna	Estrada que leva à zona rural, sem pavimentação, alto volume de tráfego

Figura 7. Mapa de localização dos pontos amostrais de poeira urbana na cidade de Salvador

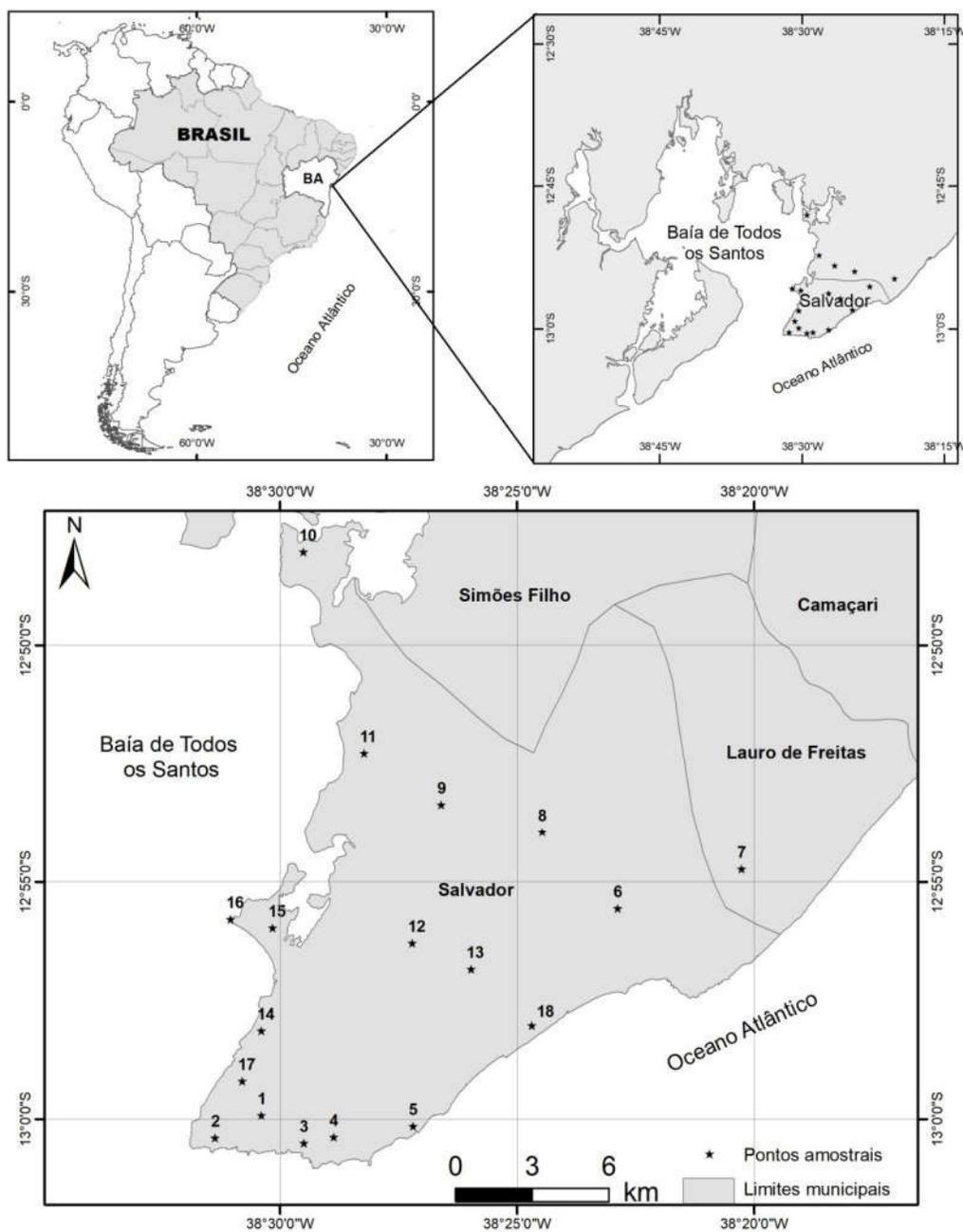


Tabela 10. Descrição dos locais de amostragem de Salvador

Ponto amostral	Bairro / Localização	Descrição da localização
1	Avenida Garibaldi	Área residencial, comercial e empresarial, em frente à UFBA, alto volume de tráfego
2	Barra	Área residencial, comercial e turística, alto volume de tráfego
3	Rio Vermelho	Área residencial, comercial e turística, alto volume de tráfego
4	Santa Cruz	Área residencial, baixo volume de tráfego
5	Pituba	Área residencial, comercial, alto volume de tráfego
6	Avenida Paralela	Avenida que passa por vários bairros, liga a cidade ao aeroporto e a outros municípios, alto volume de tráfego
7	Aeroporto	Aeroporto internacional de Salvador, volume de tráfego moderado
8	Cajazeiras	Área residencial e comercial, atividades industriais nas proximidades, próximo à rodovia BR 324, alto volume de tráfego
9	Águas Claras	Área residencial e comercial, atividades industriais nas proximidades, próximo à rodovia BR 324, alto volume de tráfego
10	Paripe	Área residencial e comercial, alto volume de tráfego
11	Mirante de Periperi	Área residencial, baixo volume de tráfego
12	Cabula	Área residencial e comercial, alto volume de tráfego
13	Centro Administrativo da Bahia (CAB)	Área administrativa, volume de tráfego moderado
14	Comércio	Área comercial, volume de tráfego moderado
15	Ribeira	Área residencial, atividades comerciais nas proximidades, volume de tráfego moderado
16	Ponta de Humaitá	Área de lazer, baixo volume de tráfego
17	Campo Grande	Área comercial e residencial, volume de tráfego moderado
18	Parque de Pituvaçu	Área de lazer, próximo à Avenida Paralela, baixo volume de tráfego

3.2.2 Pré tratamento das amostras e análises

No laboratório as amostras foram secas em estufa a 60 °C por 24 horas. Em seguida, cada amostra foi fracionada em três porções através da peneiração, utilizando peneiras com abertura da malha de 63 µm e de 38 µm (Abronzinox, Santo Amaro, São Paulo).

A primeira fração foi chamada de “A”, sendo equivalente ao tamanho considerado menor do que 63 µm ($A < 63 \mu\text{m}$). A segunda fração “B” foi àquela considerada menor do que 63 µm e maior do que 38 µm ($63 \mu\text{m} > B > 38 \mu\text{m}$). A terceira fração, chamada “C”, foi àquela considerada menor do que 38 µm ($C < 38 \mu\text{m}$). A fração maior do que 63 µm foi descartada.

Desta forma, as amostras equivalentes à cidade de Jaguaquara foram convertidas em um total de 27 (9 amostras x 3 frações de cada). Do mesmo modo, as amostras de Salvador foram transformadas em um total de 54 (18 amostras x 3 frações de cada). Para identificação das amostras de cada cidade e suas respectivas frações, definiu-se utilizar uma sigla alfa-numérica para cada amostra. Assim foi estabelecido utilizar o número do ponto coletado (Figuras 9 e 10), seguido da primeira letra de cada cidade e por fim a letra equivalente a cada fração (A, B e C). Por exemplo, a amostra 1JA equivale ao ponto de coleta número 1 da cidade de Jaguaquara, fração A, e, a amostra 1SC, significa a amostra proveniente do ponto de coleta número 1, da cidade de Salvador, fração C.

A extração ácida dos elementos presentes nas amostras foi realizada, utilizando radiação micro-ondas, conforme procedimento otimizado e descrito na sessão 2.2.4.2 do capítulo II.

As análises das amostras foram realizadas utilizando ICP OES (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn) e ICP-MS (Sb e V). Os detalhes instrumentais e as condições operacionais para ambos os instrumentos estão descritos na sessão 2.2.3 do capítulo II e os parâmetros analíticos para as duas técnicas são encontradas nas Tabelas 6, 7 e 8 da sessão 2.3.2.

3.2.3. Fator de enriquecimento índice de geoacumulação

Para avaliação da contribuição antrópica na composição das amostras de poeira urbana, e classificação dos ambientes de acordo com o impacto dos constituintes determinados foram calculados o fator de enriquecimento (EF) e o índice de geoacumulação (I_{geo}) respectivamente, para as concentrações médias encontradas, para cada elemento químico. O fator de enriquecimento foi calculado utilizando a seguinte relação matemática:

$$EF_x = \frac{\frac{[X]}{[ref.]_{poeira}}}{\frac{[X]}{[ref.]_{crosta}}} \quad \text{Equação 1}$$

em que, EF_x é o fator de enriquecimento da espécie x , $\frac{[X]}{[ref.]_{poeira}}$ é a razão ($mg\ kg^{-1}$) entre a concentração da espécie x encontrada e a concentração de um elemento da amostra de poeira urbana, escolhido como elemento de referência, e $\frac{[X]}{[ref.]_{crosta}}$ é a razão ($mg\ kg^{-1}$) entre a concentração da espécie x encontrada e a concentração de referência da crosta terrestre para a mesma espécie, relatada na literatura (LOYOLA *et al.*, 2012; VASCONCELLOS *et al.*, 2011).

O Fe foi escolhido como elemento de referência para amostra de poeira urbana, por ser considerado um elemento estável no solo e que dificilmente é afetado por contaminação (RAJARAM *et al.*, 2014; ZHAO, LU E CHAO, 2014). Para o cálculo do fator de enriquecimento do Fe foi utilizada a concentração de Mn. Os valores das concentrações dos elementos de referência da crosta terrestre utilizados neste trabalho foram apresentadas por Rudnick e Gao (2004): $0,09\ mg\ kg^{-1}$ (Cd); $17,3\ mg\ kg^{-1}$ (Co); $28\ mg\ kg^{-1}$ (Cu); $39.200\ mg\ kg^{-1}$ (Fe); $775\ mg\ kg^{-1}$ (Mn); $1,1\ mg\ kg^{-1}$ (Mo); $47\ mg\ kg^{-1}$ (Ni); $17\ mg\ kg^{-1}$ (Pb); $0,4\ mg\ kg^{-1}$ (Sb); $97\ mg\ kg^{-1}$ (V) e $67\ mg\ kg^{-1}$ (Zn).

Para análise da contribuição de fontes antrópicas nas concentrações dos elementos, utilizou-se a classificação empregada por Padoan, Romè Ajmoné-Marsan (2017) e Rajaram *et al.* (2014), em que: $EF > 10$, significa que o elemento pode ser caracterizado como enriquecido, ou seja, considerado de fonte antrópica;

$3 < EF < 10$, indica que o elemento foi enriquecido de forma moderada; $EF > 2$ considera que o elemento foi ligeiramente enriquecido; e $EF \leq 2$, sugere que o elemento não foi enriquecido e, portanto, sua disposição relaciona-se às concentrações da crosta terrestre.

O índice de geoacumulação (I_{geo}) foi calculado através da seguinte relação matemática:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 B_n} \quad \text{Equação 2}$$

em que, C_n é a concentração do elemento na amostra de poeira urbana, B_n é o valor de *background* para cada elemento, ou seja concentração natural da crosta terrestre, e 1,5 é o fator de correção utilizado para compensar possíveis variações dos resultados de *background* (concentrações naturais basais) por influências antrópicas (ABDEL-LATIF E SALEH, 2012; IZHAR *et al.*, 2016). Os valores de *background* utilizados neste trabalho foram os valores de referência para crosta terrestre, relatados por Rudnick e Gao (2004).

Para classificação dos ambientes de acordo com o impacto causado pelos constituintes determinados, através do I_{geo} foi utilizada a escala de impacto ambiental, que vai de não contaminado até muito poluído: não poluído ($I_{geo} \leq 0$); de baixo a moderadamente poluído ($0 < I_{geo} \leq 1$); moderadamente poluído ($1 < I_{geo} \leq 2$); de moderadamente a fortemente poluído ($2 < I_{geo} \leq 3$); fortemente poluído ($3 < I_{geo} \leq 4$); de fortemente a exageradamente poluído ($4 < I_{geo} \leq 5$); exageradamente poluído ($I_{geo} \geq 5$) (ABDEL-LATIF E SALEH, 2012; IZHAR *et al.*, 2016; JI *et al.*, 2008).

3.2.4 Análises de componentes principais e de agrupamento hierárquico e correlação de Pearson

Para identificação da relação entre os elementos químicos determinados nas amostras de poeira urbana das cidades de Jaguaquara e Salvador, e suas prováveis fontes emissoras foi utilizada a análise de componentes principais (PCA), a análise

de agrupamento hierárquico (HCA) e a correlação de Pearson (FRANCO *et al.*, 2015; SURYAWANSHI *et al.*, 2016). Os resultados obtidos foram organizados em uma planilha eletrônica do programa Excel e analisados utilizando o software Statistica 6.0 (Statsoft).

Para análise da PCA e HCA foi construída uma matriz de dados e estes foram normalizados por auto-escalamento. Através da PCA determinou-se: a quantidade de componentes principais através dos valores da variância; a distribuição dos pontos amostrais num espaço bidimensional em função dos escores e as variáveis que mais contribuíram significativamente com cada PC em função dos pesos. Para aplicação da HCA, utilizou-se o cálculo da distância Euclidiana e o método de ligação de Ward's para associar a similaridade entre os interpontos em um espaço multidimensional.

3.2.5 Quociente de risco não carcinogênico e índice de risco

Para avaliar o risco à saúde humana, pela contaminação por elementos químicos foram estimados o quociente de risco não-carcinogênico (HQ) e o índice de risco (HI), utilizando as expressões matemáticas das Equações 3 e 4, de acordo com os dados teóricos da USEPA (2004) e estudos realizados por Hu *et al.* (2012) e Jadoon *et al.* (2018):

$$HQ = \frac{DIM_{\text{ingestão}}}{RfD_o} = \frac{DAD_{\text{dérmica}}}{(RfD_o \text{ GIABS})} = \frac{EC_{\text{inalação}}}{(RfC_i 1000 \mu\text{g mg}^{-1})} \quad \text{Equação 3}$$

$$HI = \sum HQ_{(\text{ing./derm./inal.})} \quad \text{Equação 4}$$

em que, $DIM_{\text{ingestão}}$ é uma estimativa da ingestão diária de um elemento químico por um ser humano, $DAD_{\text{dérmica}}$ é a dose de absorção da pele de um elemento e $EC_{\text{inalação}}$ a concentração de inalação de um elemento químico por exposição, todas em $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (AIMAN *et al.* 2016, HU *et al.*, 2012; JADOON *et al.*, 2018).

A dose de referência em $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (RfD_o), a concentração de referência de inalação em mg m^{-3} (RfC_i) e o fator de absorção gastrointestinal (GIABS) são parâmetros relacionados a cada estimativa acima mencionada ($DIM_{\text{ingestão}}$, $DAD_{\text{dérmica}}$ e $EC_{\text{inalação}}$), de acordo com cada elemento químico e foram adotados de USEPA (2016) e Hu *et al.*(2012).

Os cálculos de DIM, DAD e EC são cálculos teóricos estimados pelas equações 5, 6 e 7, segundo USEPA (1997); Hu *et al.* (2012) e Jadoon *et al.* (2018):

$$DIM_{\text{ingestão}} = \frac{C_{\text{UCL}} * IR_{\text{ing.}} * EF * ED}{BW * AT * CF} \quad \text{Equação 5}$$

$$EC_{\text{inalação}} = \frac{C_{\text{UCL}} * IR_{\text{inal.}} * EF * ED}{BW * AT * PEF} \quad \text{Equação 6}$$

$$DAD_{\text{dérmica}} = \frac{C_{\text{UCL}} * SA * AF * ABS * EF * ED}{BW * AT * CF} \quad \text{Equação 7}$$

em que, C_{UCL} é o limite de confiança superior (com intervalo de confiança de 95% da média) das concentrações dos elementos químicos (mg kg^{-1}) determinados em poeira urbana (MOHMAND *et al.* 2015; USEPA, 1989); $IR_{\text{ing.}}$ é a taxa de ingestão de poeira, 200 mg dia^{-1} para crianças e 100 mg dia^{-1} para adultos (USEPA, 2011); EF é a frequência de exposição, $180 \text{ dias ano}^{-1}$ (FERREIRA-BAPTISTA E DE MIGUEL, 2005; HU *et al.* 2012); ED é a duração da exposição, 6 anos para crianças e 24 anos para adultos (USEPA, 2011); BW é o peso corporal médio, 15 kg para crianças e 70 kg para adultos (USEPA, 1989; KURT-KARAKUS, 2012); AT é o tempo médio de desenvolvimento da doença, para elementos não carcinogênicos, 2.190 dias para crianças e 8.760 dias para adultos (KURT-KARAKUS, 2012); CF é o fator de conversão, $10^{-6} \text{ kg mg}^{-1}$; $IR_{\text{inal.}}$ é a taxa de inalação de poeira, $7,6 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ para crianças e $20 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ para adultos (KURT-KARAKUS, 2012); PEF é o fator de emissão de partículas, $1,36 \times 10^9 \text{ mg kg}^{-1}$ (EQANI *et al.* 2016; KURT-KARAKUS, 2012); SA é a área da superfície da pele exposta às partículas transportadas pelo ar, 2.800 cm^2 para crianças e 5.700 cm^2 para adultos, (EQANI *et al.* 2016; USEPA, 2001); AF é o fator de aderência dérmica para as partículas de ar, $0,07 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para crianças e $0,7 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para adultos (EQANI *et al.* 2016; USEPA 2002); ABS é o fator de absorção dérmica, 0,001 para crianças e adultos (USEPA, 2001).

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana

As determinações de constituintes inorgânicos em 27 amostras de Jaguaquara (9 pontos amostrais x 3 frações) e em 54 amostras de Salvador (18 pontos amostrais x 3 frações) foram realizadas utilizando ICP OES (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn) e ICP-MS (Sb e V). As Tabelas 11 e 12 apresentam os valores das concentrações para os elementos químicos encontrados para as amostras de Jaguaquara e Salvador, respectivamente.

Tabela 11. Valores das concentrações encontradas para a determinação de constituintes inorgânicos por ICP OES e ICP-MS, em amostras de poeira urbana provenientes de Jaguaquara, Bahia

Amostras de Jaguaquara									
Analitos	1JA	2JA	3JA	4JA	5JA	6JA	7JA	8JA	9JA
Cd (mg kg⁻¹)	1,59 ± 0,16	1,23 ± 0,04	0,98 ± 0,03	1,00 ± 0,04	1,11 ± 0,02	0,65 ± 0,03	1,41 ± 0,04	1,70 ± 0,04	0,40 ± 0,01
Co (mg kg⁻¹)	8,18 ± 0,78	6,21 ± 0,17	5,31 ± 0,27	5,81 ± 0,12	7,97 ± 0,03	4,72 ± 0,11	7,27 ± 0,21	8,47 ± 0,08	3,91 ± 0,03
Cu (mg kg⁻¹)	36,16 ± 1,47	68,22 ± 1,66	50,58 ± 1,78	59,77 ± 0,30	218,11 ± 0,42	7,67 ± 0,35	10,18 ± 0,44	18,14 ± 0,43	51,81 ± 2,32
Fe (%)	5,05 ± 0,03	2,72 ± 0,05	2,58 ± 0,03	2,42 ± 0,01	2,64 ± 0,04	2,37 ± 0,09	3,84 ± 0,02	3,72 ± 0,01	2,734 ± 0,002
Mn (g kg⁻¹)	0,37 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,76 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,17 ± 0,04	0,25 ± 0,03	0,45 ± 0,02
Mo (mg kg⁻¹)	2,97 ± 0,06	7,18 ± 0,13	5,470 ± 0,003	7,65 ± 0,12	20,23 ± 0,02	< 2,24	< 2,24	< 2,24	< 2,24
Ni (mg kg⁻¹)	29,74 ± 0,87	25,22 ± 0,21	20,66 ± 0,52	25,36 ± 0,07	27,12 ± 0,48	15,89 ± 0,06	18,92 ± 0,33	31,13 ± 0,31	9,92 ± 0,02
Pb (mg kg⁻¹)	27,65 ± 0,33	35,17 ± 0,87	27,57 ± 0,23	34,85 ± 0,49	33,29 ± 0,81	6,73 ± 0,31	31,97 ± 0,34	27,72 ± 0,01	14,93 ± 0,74
Sb (mg kg⁻¹)	0,70 ± 0,02	1,23 ± 0,04	0,71 ± 0,03	0,91 ± 0,03	2,12 ± 0,10	0,069 ± 0,001	0,079 ± 0,003	0,21 ± 0,01	0,265 ± 0,002
V (mg kg⁻¹)	65,71 ± 1,09	70,43 ± 1,63	85,18 ± 4,18	95,09 ± 1,05	107,70 ± 1,43	83,83 ± 0,05	134,18 ± 5,88	170,46 ± 7,49	135,87 ± 2,24
Zn (mg kg⁻¹)	57,52 ± 1,57	177,46 ± 0,51	83,39 ± 1,32	108,68 ± 1,25	180,76 ± 0,48	54,99 ± 1,38	71,37 ± 1,57	54,03 ± 1,62	82,10 ± 3,54
Analitos	1JB	2JB	3JB	4JB	5JB	6JB	7JB	8JB	9JB
Cd (mg kg⁻¹)	1,58 ± 0,13	0,99 ± 0,01	1,094 ± 0,003	0,85 ± 0,03	0,71 ± 0,03	0,71 ± 0,01	1,40 ± 0,01	1,60 ± 0,03	0,31 ± 0,01
Co (mg kg⁻¹)	8,07 ± 1,29	5,20 ± 0,17	6,25 ± 0,11	4,72 ± 0,19	6,17 ± 0,08	5,09 ± 0,20	5,84 ± 0,23	7,58 ± 0,06	2,60 ± 0,15
Cu (mg kg⁻¹)	35,24 ± 0,60	41,68 ± 1,84	70,29 ± 1,02	41,55 ± 0,21	277,01 ± 7,53	7,69 ± 0,07	10,72 ± 0,36	17,52 ± 0,42	41,75 ± 0,54
Fe (%)	3,72 ± 0,02	2,16 ± 0,01	2,67 ± 0,04	2,15 ± 0,01	2,62 ± 0,07	2,39 ± 0,07	3,66 ± 0,04	3,64 ± 0,04	2,82 ± 0,06
Mn (g kg⁻¹)	0,173 ± 0,001	0,152 ± 0,004	0,230 ± 0,004	0,170 ± 0,004	0,74 ± 0,03	0,134 ± 0,004	0,131 ± 0,003	0,230 ± 0,004	0,39 ± 0,01

Continuação da Tabela 11.

Analitos	1JB	2JB	3JB	4JB	5JB	6JB	7JB	8JB	9JB
Mo (mg kg⁻¹)	2,67 ± 0,09	4,18 ± 0,15	6,50 ± 0,05	6,00 ± 0,29	24,47 ± 0,45	< 2,24	< 2,24	< 2,24	< 2,24
Ni (mg kg⁻¹)	39,65 ± 0,69	23,11 ± 0,58	21,31 ± 0,52	23,29 ± 0,67	16,00 ± 0,25	15,57 ± 0,26	16,99 ± 0,09	29,99 ± 0,27	7,14 ± 0,11
Pb (mg kg⁻¹)	23,07 ± 0,37	26,76 ± 0,69	29,25 ± 0,56	28,99 ± 0,22	30,30 ± 0,28	8,97 ± 0,40	27,97 ± 0,04	25,10 ± 0,49	19,35 ± 0,96
Sb (mg kg⁻¹)	0,42 ± 0,02	1,03 ± 0,02	0,842 ± 0,004	0,75 ± 0,02	2,09 ± 0,10	0,080 ± 0,004	0,042 ± 0,002	0,19 ± 0,01	0,27 ± 0,01
V (mg kg⁻¹)	82,15 ± 1,19	55,83 ± 1,01	98,62 ± 1,91	85,89 ± 1,38	132,13 ± 3,08	91,52 ± 0,88	116,32 ± 5,58	160,13 ± 1,96	119,96 ± 4,27
Zn (mg kg⁻¹)	56,42 ± 0,37	137,40 ± 5,68	95,25 ± 2,02	86,46 ± 2,40	176,31 ± 0,65	56,72 ± 1,86	53,97 ± 1,28	50,18 ± 0,51	84,84 ± 2,10
Analitos	1JC	2JC	3JC	4JC	5JC	6JC	7JC	8JC	9JC
Cd (mg kg⁻¹)	1,80 ± 0,08	1,40 ± 0,02	1,15 ± 0,04	1,15 ± 0,02	0,99 ± 0,04	0,23 ± 0,01	1,41 ± 0,06	2,33 ± 0,04	0,20 ± 0,01
Co (mg kg⁻¹)	11,62 ± 0,45	7,19 ± 0,17	6,63 ± 0,17	7,08 ± 0,03	6,89 ± 0,06	4,58 ± 0,19	7,27 ± 0,14	7,07 ± 0,21	2,96 ± 0,05
Cu (mg kg⁻¹)	56,50 ± 2,66	90,83 ± 2,00	107,97 ± 1,53	88,89 ± 2,29	325,08 ± 1,67	9,39 ± 0,25	10,07 ± 0,70	24,25 ± 0,69	49,25 ± 1,96
Fe (%)	4,02 ± 0,05	2,91 ± 0,04	3,34 ± 0,10	2,90 ± 0,03	3,52 ± 0,02	2,69 ± 0,04	4,90 ± 0,70	4,15 ± 0,2	2,69 ± 0,07
Mn (g kg⁻¹)	0,270 ± 0,004	0,267 ± 0,002	0,23 ± 0,01	0,310 ± 0,002	0,93 ± 0,01	0,144 ± 0,001	0,19 ± 0,01	0,283 ± 0,005	0,37 ± 0,01
Mo (mg kg⁻¹)	5,11 ± 0,25	8,56 ± 0,36	12,59 ± 0,14	10,11 ± 0,3	20,92 ± 0,64	< 2,24	3,28 ± 0,12	3,35 ± 0,02	4,51 ± 0,01
Ni (mg kg⁻¹)	54,15 ± 0,06	30,41 ± 0,29	22,96 ± 0,73	32,20 ± 0,94	19,93 ± 0,74	4,46 ± 0,12	5,61 ± 0,24	19,55 ± 0,38	4,40 ± 0,19
Pb (mg kg⁻¹)	47,55 ± 1,74	41,86 ± 0,75	32,31 ± 0,07	39,52 ± 1,47	39,69 ± 0,61	12,67 ± 0,61	34,65 ± 1,24	25,11 ± 0,17	13,05 ± 0,14
Sb (mg kg⁻¹)	0,63 ± 0,01	1,42 ± 0,04	1,01 ± 0,01	1,17 ± 0,02	1,79 ± 0,09	0,15 ± 0,01	0,44 ± 0,02	0,58 ± 0,30	0,363 ± 0,004
V (mg kg⁻¹)	107,49 ± 1,00	80,91 ± 3,08	110,35 ± 5,32	111,80 ± 1,98	139,95 ± 6,95	80,00 ± 2,00	137,82 ± 5,05	174,66 ± 8,59	151,46 ± 7,20
Zn (mg kg⁻¹)	90,06 ± 2,60	220,01 ± 3,69	113,89 ± 0,54	151,92 ± 3,43	231,75 ± 2,37	57,28 ± 0,78	60,75 ± 1,40	52,19 ± 1,70	72,88 ± 2,59

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3).

Tabela 12. Valores das concentrações encontradas para a determinação de constituintes inorgânicos por ICP OES e ICP-MS, em amostras de poeira urbana provenientes de Salvador, Bahia

Amostras de Salvador									
Analitos	1SA	2SA	3SA	4SA	5SA	6SA	7SA	8SA	9SA
Cd (mg kg⁻¹)	3,80 ± 0,10	3,06 ± 0,05	6,88 ± 0,32	3,16 ± 0,08	4,11 ± 0,05	3,38 ± 0,01	1,95 ± 0,03	5,45 ± 0,03	12,64 ± 0,16
Co (mg kg⁻¹)	9,08 ± 0,11	9,38 ± 0,05	15,07 ± 0,20	11,78 ± 0,62	6,82 ± 0,06	7,65 ± 0,26	11,97 ± 0,34	7,23 ± 0,21	14,84 ± 0,19
Cu (mg kg⁻¹)	395,19 ± 6,31	450,48 ± 19,81	325,64 ± 2,21	213,91 ± 5,33	99,33 ± 2,45	89,97 ± 0,58	168,19 ± 2,00	85,25 ± 1,50	334,77 ± 9,45
Fe (%)	2,41 ± 0,01	2,71 ± 0,04	3,45 ± 0,08	4,47 ± 0,10	2,81 ± 0,12	2,48 ± 0,11	4,17 ± 0,13	3,46 ± 0,07	3,80 ± 0,23
Mn (g kg⁻¹)	0,74 ± 0,01	0,97 ± 0,02	1,01 ± 0,04	0,87 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,75 ± 0,01	0,27 ± 0,01	1,10 ± 0,02
Mo (mg kg⁻¹)	12,38 ± 0,10	11,96 ± 0,21	16,8 ± 0,29	11,56 ± 0,22	0,72 ± 0,02	1,83 ± 0,08	11,00 ± 0,11	3,28 ± 0,18	10,99 ± 0,09
Ni (mg kg⁻¹)	28,99 ± 1,05	21,39 ± 0,85	28,67 ± 0,63	34,74 ± 0,42	17,01 ± 0,54	16,24 ± 0,46	30,16 ± 0,22	13,59 ± 0,47	23,35 ± 0,84
Pb (mg kg⁻¹)	143,4 ± 5,01	66,92 ± 0,05	86,63 ± 4,24	87,78 ± 2,44	32,94 ± 0,71	26,14 ± 0,15	90,81 ± 3,09	45,46 ± 2,13	148,55 ± 4,92
Sb (mg kg⁻¹)	5,63 ± 0,24	7,43 ± 0,01	2,72 ± 0,13	1,74 ± 0,05	0,420 ± 0,002	0,61 ± 0,02	5,33 ± 0,18	0,71 ± 0,02	2,72 ± 0,10
V (mg kg⁻¹)	155,41 ± 2,56	166,42 ± 1,14	177,31 ± 4,17	331,68 ± 5,60	218,09 ± 4,94	241,35 ± 9,19	151,75 ± 3,96	107,45 ± 1,52	152,37 ± 5,43
Zn (g kg⁻¹)	0,842 ± 0,006	0,54 ± 0,01	0,378 ± 0,008	0,30 ± 0,01	0,150 ± 0,007	0,150 ± 0,003	1,08 ± 0,02	0,203 ± 0,001	0,542 ± 0,004
Analitos	10SA	11SA	12SA	13SA	14SA	15SA	16SA	17SA	18SA
Cd (mg kg⁻¹)	2,00 ± 0,07	1,17 ± 0,007	2,98 ± 0,01	4,49 ± 0,05	4,76 ± 0,23	2,84 ± 0,06	4,80 ± 0,05	2,77 ± 0,03	3,18 ± 0,04
Co (mg kg⁻¹)	17,89 ± 0,04	8,84 ± 0,26	10,21 ± 0,20	9,69 ± 0,05	8,5 ± 0,35	14,27 ± 0,23	8,03 ± 0,04	12,33 ± 0,14	11,73 ± 0,28
Cu (mg kg⁻¹)	332,71 ± 2,40	94,55 ± 3,09	198,89 ± 2,93	301,28 ± 14,69	147,88 ± 6,78	461,76 ± 11,33	146,57 ± 1,24	346,9 ± 9,29	230,88 ± 1,72
Fe (%)	3,55 ± 0,04	2,56 ± 0,05	3,02 ± 0,02	2,54 ± 0,03	2,41 ± 0,10	2,75 ± 0,02	2,66 ± 0,09	2,52 ± 0,10	3,52 ± 0,02
Mn (g kg⁻¹)	2,21 ± 0,07	0,51 ± 0,001	1,36 ± 0,07	1,11 ± 0,05	1,06 ± 0,02	1,11 ± 0,03	1,23 ± 0,04	0,85 ± 0,03	1,05 ± 0,01

Continuação da Tabela 12.

Analitos	10SA	11SA	12SA	13SA	14SA	15SA	16SA	17SA	18SA
Mo (mg kg⁻¹)	14,47 ± 0,11	6,99 ± 0,22	8,16 ± 0,16	6,19 ± 0,22	5,76 ± 0,05	26,64 ± 0,32	5,53 ± 0,11	7,52 ± 0,30	16,76 ± 0,25
Ni (mg kg⁻¹)	37,34 ± 0,36	26,41 ± 0,27	15,09 ± 0,69	18,89 ± 0,84	19,46 ± 0,58	27,47 ± 0,35	19,45 ± 0,80	21,08 ± 0,27	33,54 ± 1,18
Pb (mg kg⁻¹)	87,02 ± 1,52	42,32 ± 2,05	47,38 ± 0,09	137,13 ± 3,22	146,96 ± 3,44	334,83 ± 4,34	130,87 ± 2,70	88,97 ± 1,63	56,83 ± 1,04
Sb (mg kg⁻¹)	3,05 ± 0,04	1,25 ± 0,03	2,02 ± 0,09	1,05 ± 0,05	0,90 ± 0,04	5,43 ± 0,13	1,47 ± 0,05	3,93 ± 0,19	2,82 ± 0,10
V (mg kg⁻¹)	254,88 ± 8,87	163,78 ± 2,91	196,92 ± 8,22	62,18 ± 0,51	58,97 ± 1,37	175,49 ± 0,78	165,43 ± 4,50	204,96 ± 1,02	186,88 ± 0,84
Zn (g kg⁻¹)	0,250 ± 0,002	0,150 ± 0,003	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,492 ± 0,003	0,36 ± 0,01	0,65 ± 0,02	0,501 ± 0,009
Analitos	1SB	2SB	3SB	4SB	5SB	6SB	7SB	8SB	9SB
Cd (mg kg⁻¹)	2,62 ± 0,04	1,99 ± 0,02	5,69 ± 0,20	3,02 ± 0,12	4,50 ± 0,03	1,96 ± 0,09	1,97 ± 0,06	2,22 ± 0,08	8,88 ± 0,13
Co (mg kg⁻¹)	9,02 ± 0,48	9,37 ± 0,14	17,68 ± 0,82	11,69 ± 0,09	7,04 ± 0,06	6,64 ± 0,22	8,67 ± 0,37	6,21 ± 0,28	16,24 ± 0,17
Cu (mg kg⁻¹)	226,04 ± 11,13	461,85 ± 20,09	339,08 ± 0,67	196,02 ± 7,00	101,26 ± 0,81	61,24 ± 0,34	279,12 ± 12,29	32,58 ± 1,17	410,60 ± 1,21
Fe (%)	2,29 ± 0,03	3,17 ± 0,01	3,88 ± 0,07	4,23 ± 0,02	2,84 ± 0,10	3,05 ± 0,07	3,03 ± 0,04	3,14 ± 0,06	4,00 ± 0,07
Mn (g kg⁻¹)	0,71 ± 0,01	0,93 ± 0,04	1,20 ± 0,02	0,84 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,65 ± 0,003	0,29 ± 0,01	1,20 ± 0,04
Mo (mg kg⁻¹)	3,46 ± 0,14	9,39 ± 0,35	15,83 ± 0,10	10,27 ± 0,27	1,23 ± 0,03	0,47 ± 0,02	12,18 ± 0,29	3,19 ± 0,15	14,77 ± 0,21
Ni (mg kg⁻¹)	18,09 ± 0,34	21,88 ± 0,71	34,76 ± 1,41	33,41 ± 0,62	14,63 ± 0,34	11,15 ± 0,30	39,00 ± 0,58	16,59 ± 0,68	28,09 ± 0,37
Pb (mg kg⁻¹)	82,43 ± 0,80	52,12 ± 1,29	87,27 ± 2,35	76,05 ± 3,29	30,36 ± 1,31	19,74 ± 0,56	99,40 ± 2,01	25,28 ± 0,82	133,76 ± 6,39
Sb (mg kg⁻¹)	2,54 ± 0,10	4,60 ± 0,06	2,92 ± 0,10	1,91 ± 0,02	0,56 ± 0,01	0,51 ± 0,02	5,66 ± 0,13	0,43 ± 0,01	3,94 ± 0,10
V (mg kg⁻¹)	194,90 ± 2,64	158,84 ± 3,77	223,89 ± 7,28	327,36 ± 12,91	170,69 ± 8,48	224,26 ± 4,74	103,10 ± 0,39	60,23 ± 3,01	22,28 ± 4,38
Zn (g kg⁻¹)	0,25 ± 0,01	0,370 ± 0,001	0,352 ± 0,009	0,28 ± 0,01	0,151 ± 0,002	0,102 ± 0,004	1,11 ± 0,02	0,084 ± 0,003	0,48 ± 0,02

Continuação da Tabela 12.

Analitos	10SB	11SB	12SB	13SB	14SB	15SB	16SB	17SB	18SB
Cd (mg kg⁻¹)	1,88 ± 0,01	1,09 ± 0,02	2,88 ± 0,03	4,36 ± 0,08	3,25 ± 0,01	2,940 ± 0,004	4,78 ± 0,02	2,81 ± 0,01	2,94 ± 0,003
Co (mg kg⁻¹)	17,94 ± 0,05	8,25 ± 0,09	9,95 ± 0,02	9,32 ± 0,13	6,74 ± 0,25	14,79 ± 0,06	8,24 ± 0,19	13,94 ± 0,01	9,87 ± 1,90
Cu (mg kg⁻¹)	344,77 ± 7,64	83,22 ± 0,90	181,58 ± 7,31	255 ± 6,40	121,14 ± 4,47	428,97 ± 8,33	133,33 ± 1,75	313,45 ± 16,14	197,20 ± 1,06
Fe (%)	3,53 ± 0,01	2,42 ± 0,05	2,94 ± 0,09	2,51 ± 0,06	2,57 ± 0,04	2,54 ± 0,02	2,50 ± 0,04	2,66 ± 0,08	3,20 ± 0,04
Mn (g kg⁻¹)	2,70 ± 0,001	0,42 ± 0,003	1,01 ± 0,01	1,09 ± 0,01	0,46 ± 0,02	1,21 ± 0,01	1,23 ± 0,05	0,95 ± 0,02	0,74 ± 0,003
Mo (mg kg⁻¹)	15,37 ± 0,09	7,05 ± 0,13	8,12 ± 0,09	6,16 ± 0,07	11,31 ± 0,48	26,89 ± 0,36	5,74 ± 0,19	7,43 ± 0,22	14,55 ± 0,18
Ni (mg kg⁻¹)	34,65 ± 0,06	26,62 ± 0,86	16,50 ± 0,57	19,03 ± 0,32	41,70 ± 0,87	26,17 ± 0,61	18,10 ± 0,74	22,28 ± 0,13	31,22 ± 0,33
Pb (mg kg⁻¹)	93,17 ± 3,11	38,09 ± 0,13	46,61 ± 0,54	127,87 ± 0,62	82,18 ± 3,92	262,40 ± 3,37	135,57 ± 3,46	70,45 ± 3,08	48,14 ± 0,06
Sb (mg kg⁻¹)	3,42 ± 0,14	1,22 ± 0,01	1,98 ± 0,08	1,00 ± 0,03	1,04 ± 0,01	6,66 ± 0,08	1,58 ± 0,07	3,58 ± 0,16	2,74 ± 0,03
V (mg kg⁻¹)	254,21 ± 2,29	148,48 ± 7,32	210,92 ± 7,12	59,64 ± 2,06	62,72 ± 1,59	220,74 ± 4,03	171,45 ± 7,44	223,85 ± 4,11	144,81 ± 1,14
Zn (g kg⁻¹)	0,240 ± 0,004	0,140 ± 0,003	0,320 ± 0,006	0,312 ± 0,001	0,41 ± 0,02	0,450 ± 0,003	0,340 ± 0,002	0,572 ± 0,006	0,46 ± 0,02
Analitos	1SC	2SC	3SC	4SC	5SC	6SC	7SC	8SC	9SC
Cd (mg kg⁻¹)	2,66 ± 0,70	3,27 ± 0,16	7,13 ± 0,18	3,32 ± 0,09	6,19 ± 0,09	2,64 ± 0,04	2,30 ± 0,09	2,46 ± 0,06	19,93 ± 0,39
Co (mg kg⁻¹)	7,28 ± 0,24	13,24 ± 0,45	11,02 ± 0,24	12,92 ± 0,23	9,29 ± 0,30	9,01 ± 0,08	13,92 ± 0,65	6,77 ± 0,03	16,43 ± 0,21
Cu (mg kg⁻¹)	207,22 ± 2,40	616,31 ± 8,88	288,80 ± 1,20	219,58 ± 6,50	84,36 ± 1,75	77,16 ± 2,12	310,97 ± 8,83	31,49 ± 1,21	454,58 ± 12,9
Fe (%)	2,66 ± 0,07	3,64 ± 0,21	3,19 ± 0,05	4,45 ± 0,03	2,64 ± 0,03	3,77 ± 0,04	3,41 ± 0,12	3,15 ± 0,02	4,20 ± 0,06
Mn (g kg⁻¹)	0,68 ± 0,01	0,80 ± 0,02	1,08 ± 0,02	0,89 ± 0,40	0,38 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,720 ± 0,003	0,40 ± 0,01	1,27 ± 0,03
Mo (mg kg⁻¹)	3,44 ± 0,09	16,66 ± 0,81	16,43 ± 0,32	10,99 ± 0,13	1,13 ± 0,02	0,46 ± 0,02	11,27 ± 0,47	2,68 ± 0,10	17,36 ± 0,30
Ni (mg kg⁻¹)	17,45 ± 0,37	32,77 ± 1,06	25,67 ± 0,27	34,45 ± 0,64	19,83 ± 0,78	15,52 ± 0,70	43,22 ± 0,12	19,32 ± 0,79	34,75 ± 0,50

Continuação da Tabela 12.

Analitos	1SC	2SC	3SC	4SC	5SC	6SC	7SC	8SC	9SC
Pb (mg kg⁻¹)	62,72 ± 1,96	79,88 ± 1,66	83,02 ± 3,47	87,81 ± 1,97	52,32 ± 2,46	29,48 ± 1,46	114,45 ± 5,58	24,56 ± 1,18	154,86 ± 5,31
Sb (mg kg⁻¹)	3,63 ± 0,15	6,12 ± 0,11	2,86 ± 0,01	1,85 ± 0,06	0,620 ± 0,001	0,51 ± 0,01	6,61 ± 0,11	0,35 ± 0,02	5,76 ± 0,11
V (mg kg⁻¹)	243,82 ± 8,83	166,42 ± 1,14	164,27 ± 5,19	385,66 ± 9,81	110,21 ± 4,01	245,28 ± 9,00	125,27 ± 1,57	61,47 ± 1,85	225,26 ± 6,43
Zn (g kg⁻¹)	0,25 ± 0,01	0,57 ± 0,01	0,390 ± 0,003	0,30 ± 0,01	0,180 ± 0,004	0,131 ± 0,005	1,18 ± 0,05	0,081 ± 0,002	0,730 ± 0,003
Analitos	10SC	11SC	12SC	13SC	14SC	15SC	16SC	17SC	18SC
Cd (mg kg⁻¹)	2,72 ± 0,05	1,36 ± 0,03	4,40 ± 0,19	5,14 ± 0,25	6,07 ± 0,16	3,02 ± 0,09	6,85 ± 0,08	3,23 ± 0,03	4,02 ± 0,03
Co (mg kg⁻¹)	17,53 ± 0,44	8,91 ± 0,32	14,11 ± 0,65	8,87 ± 0,11	9,49 ± 0,17	13,62 ± 0,22	9,29 ± 0,02	12,05 ± 0,57	13,64 ± 0,24
Cu (mg kg⁻¹)	362,80 ± 9,18	120,88 ± 2,54	351,16 ± 8,66	147,59 ± 5,35	204,58 ± 6,66	511,34 ± 14,32	233,79 ± 2,56	421,14 ± 1,55	340,17 ± 8,96
Fe (%)	2,89 ± 0,06	2,73 ± 0,03	3,83 ± 0,14	2,50 ± 0,04	2,54 ± 0,04	2,68 ± 0,05	2,88 ± 0,11	2,56 ± 0,09	3,93 ± 0,03
Mn (g kg⁻¹)	2,702 ± 0,001	0,46 ± 0,01	1,02 ± 0,04	1,14 ± 0,02	1,09 ± 0,05	1,17 ± 0,03	1,19 ± 0,03	0,88 ± 0,004	0,86 ± 0,01
Mo (mg kg⁻¹)	10,48 ± 0,17	7,91 ± 0,03	12,11 ± 0,40	6,28 ± 0,05	5,68 ± 0,18	26,55 ± 0,55	5,28 ± 0,17	8,44 ± 0,04	21,28 ± 0,18
Ni (mg kg⁻¹)	27,58 ± 0,24	30,26 ± 0,71	26,00 ± 0,02	20,39 ± 0,79	23,44 ± 0,44	26,53 ± 1,25	20,10 ± 0,77	23,63 ± 0,56	39,71 ± 0,57
Pb (mg kg⁻¹)	91,73 ± 1,64	53,33 ± 1,41	75,76 ± 2,21	137,42 ± 1,94	129,16 ± 1,61	421,08 ± 5,42	133,24 ± 5,29	93,03 ± 2,74	76,80 ± 1,49
Sb (mg kg⁻¹)	1,20 ± 0,02	1,21 ± 0,03	3,84 ± 0,19	0,972 ± 0,005	0,85 ± 0,02	5,71 ± 0,07	1,57 ± 0,01	5,72 ± 0,06	3,30 ± 0,12
V (mg kg⁻¹)	78,99 ± 2,48	175,22 ± 5,83	326,40 ± 0,53	58,84 ± 2,62	57,55 ± 1,76	184,69 ± 0,68	175,10 ± 5,81	217,03 ± 10,48	224,83 ± 6,14
Zn (g kg⁻¹)	0,32 ± 0,01	0,170 ± 0,002	0,48 ± 0,01	0,330 ± 0,002	0,40 ± 0,02	0,53 ± 0,01	0,420 ± 0,002	0,780 ± 0,001	0,57 ± 0,02

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3).

Tabela 13. Resumo estatístico das concentrações dos elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn em amostras de poeira urbana coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador no estado da Bahia

Cidades	Frações		Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Fe (%)	Mn (g kg ⁻¹)	Mo (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	V (mg kg ⁻¹)	Zn (g kg ⁻¹)
Jaguaquara (n = 27)	A (n = 9)	Média	1,12	6,43	57,85	3,12	0,31	5,24	21,52	26,65	0,70	105,38	0,09
		SD	0,42	1,63	63,95	0,96	0,20	6,30	6,91	9,68	0,67	34,95	0,05
		Mín.	0,40	3,91	7,67	2,37	0,13	< 2,24	9,92	6,73	0,07	65,71	0,05
		Máx.	1,70	8,47	218,11	5,05	0,76	20,23	31,13	35,17	2,12	170,46	0,18
	B (n = 9)	Média	1,03	5,72	60,38	2,87	0,26	5,96	21,45	24,42	0,63	104,73	0,09
		SD	0,44	1,62	83,51	6,42	0,20	7,13	9,35	6,74	0,65	30,93	0,04
		Mín.	0,31	2,60	7,69	2,15	0,13	< 2,24	7,14	8,97	0,04	55,83	0,05
		Máx.	1,60	8,07	277,01	3,72	0,74	24,47	39,65	30,30	1,03	160,13	0,18
	C (n = 9)	Média	1,18	6,81	84,69	3,46	0,33	7,74	22,66	31,82	0,84	121,60	0,12
		SD	0,68	2,33	97,04	0,77	0,23	6,15	16,22	12,46	0,54	31,85	0,69
		Mín.	0,20	2,96	9,39	2,69	0,14	< 2,24	4,40	12,67	0,15	80,00	0,57
		Máx.	1,80	11,62	325,08	4,90	0,93	20,92	54,15	47,55	1,79	174,66	0,23
Salvador (n = 54)	A (n = 18)	Média	4,08	10,85	245,79	3,07	0,95	9,92	24,05	100,05	2,74	176,18	0,42
		SD	2,53	3,11	125,86	6,40	0,44	6,29	7,14	71,38	2,05	64,70	0,25
		Mín.	1,17	6,82	85,25	2,41	0,27	0,72	15,09	26,14	0,42	58,97	0,15
		Máx.	6,88	15,07	450,48	4,47	1,23	16,76	37,34	334,83	7,43	177,31	1,08
	B (n = 18)	Média	3,32	10,64	231,47	3,03	0,91	9,63	25,22	83,94	2,57	165,69	0,36
		SD	1,82	3,83	131,14	5,70	0,55	6,44	9,00	57,26	1,81	79,85	0,23
		Mín.	1,09	6,21	32,58	2,42	0,29	0,47	11,15	19,74	0,43	22,28	0,08
		Máx.	4,36	17,94	461,85	4,23	2,70	26,89	39,00	262,40	6,66	327,36	1,11
	C (n = 18)	Média	4,82	11,52	276,88	3,20	0,95	10,25	26,70	105,59	2,93	179,24	0,43
		SD	4,13	3,08	159,82	6,27	0,52	7,17	7,80	86,67	2,22	90,68	0,27
		Mín.	1,36	6,77	31,49	2,50	0,38	0,46	15,52	24,56	0,35	57,55	0,08
		Máx.	19,93	17,53	616,31	4,45	1,27	26,55	43,22	421,08	6,61	385,66	1,18

SD = desvio padrão // min = mínimo // max = máximo // Frações: A < 63 µm, B 63 µm > B > 38 µm, C < 38 µm

Para a cidade de Jaguaquara, as concentrações variaram entre $0,042 \pm 0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sb) para a amostra 7JB e $5,05 \pm 0,03 \%$ (Fe) para a amostra 1JA (Tabela 11). Para as amostras de Salvador foram encontradas variações das concentrações entre $0,35 \pm 0,02$ (Sb) para a amostra 9SC e $4,47 \pm 0,10 \%$ (Fe) para a amostra 4SA (Tabela 12).

Na Tabela 13 encontra-se um resumo estatístico das concentrações obtidas para os constituintes químicos, determinados nas amostras de poeira urbana, para melhor visualização e discussão dos resultados.

Conforme observado na Tabela 13, os valores médios das concentrações para as amostras de Jaguaquara, variaram entre $0,63 \pm 0,65 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sb) para fração B e $3,46 \pm 0,77 \%$ (Fe) para a fração C. Para as amostras de Salvador, os valores médios das concentrações variaram entre $2,57 \pm 1,81 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sb) para fração B e $3,20 \pm 6,27 \%$ (Fe) para a fração C.

As concentrações encontradas em Salvador, para todos os constituintes inorgânicos, em todas as frações (A, B e C) das amostras de poeira urbana foram superiores em relação à Jaguaquara, com exceção para Fe. Em cidades com maiores taxas de urbanização, comumente são encontradas elevadas concentrações de metais, devido ao maior volume de tráfego e emissões industriais (LU *et al.*, 2010; PAN, LU e LEI, 2017).

As análises de poeira urbana, revelaram altas concentrações de Fe para todas as amostras, sendo considerado um elemento majoritário em relação aos outros, para as cidades amostradas (Jaguaquara e Salvador). O ferro é considerado um dos elementos de maior abundância na crosta terrestre e, geralmente, é encontrado no solo em grandes concentrações, associado a minérios, como óxidos de ferro (RUDNICK E GAO, 2004; DEL MASTRO *et al.*, 2015). No entanto, estudos mostram que concentrações de Fe podem estar relacionadas a fontes antrópicas, associadas a veículos, como desgaste de pneus e freios (ADACHI e TAINOSHO, 2004; THORPE e HARRISON, 2008; DONG *et al.*, 2017).

O manganês é o segundo elemento majoritário para todas as amostras, com concentrações médias máximas de $0,33 \text{ g kg}^{-1}$ (fração C) e $0,95 \text{ g kg}^{-1}$ (fração A e C) para Jaguaquara e Salvador, respectivamente. Este elemento pode ser encontrado na poeira urbana, proveniente dos óxidos em minérios no solo (RUDNICK E GAO, 2004; PAN, LU e LEI, 2017), como também pode estar associado a fontes

veiculares, como aditivo em combustível (GUGAMSETTY *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2018).

Para Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn, as concentrações médias máximas encontradas foram: 6,81 mg kg⁻¹, 84,69 mg kg⁻¹, 7,74 mg kg⁻¹, 22,66 mg kg⁻¹, 31,82 mg kg⁻¹, 121,60 mg kg⁻¹, 120,00 mg kg⁻¹ (Jaguaquara, fração C) e 11,52 mg kg⁻¹, 276,88 mg kg⁻¹, 10,25 mg kg⁻¹, 26,70 mg kg⁻¹, 105,59 mg kg⁻¹, 179,24 mg kg⁻¹; 430,00 mg kg⁻¹ (Salvador, fração C), respectivamente. Geralmente, estes elementos são encontrados em vias urbanas, associados a emissões veiculares, como desgaste de pneus, revestimento de freios, dentre outros (AHMED, GUO e ZAO, 2016; CASTILHO *et al.*, 2012; RASHED, 2008).

O Cd e o Sb exibiram as menores concentrações, para todas as amostras. As concentrações médias máximas encontradas para as amostras de poeira em Jaguaquara (fração C) foram 1,18 mg kg⁻¹ (Cd) e 0,84 mg kg⁻¹ (Sb), e para Salvador (fração C) foram 4,82 mg kg⁻¹ (Cd) e 2,93 mg kg⁻¹ (Sb). A ocorrência destes elementos em áreas urbanas, também pode estar associada a fontes antrópicas, como áreas industriais e tráfego veicular (AMATO *et al.*, 2014, SURYAWANSHI *et al.*, 2016). Os teores de Cd geralmente estão relacionados ao desgaste de pneus (ABDEF-LATIF e SALEH, 2012) e de Sb ao desgaste das pastilhas de freios (Sb₂S₃) (DONG *et al.*, 2017; THORPE e HARRISON, 2008).

Alguns constituintes inorgânicos podem ser considerados tóxicos ao ser humano e ao meio ambiente, quando em altas concentrações, ou mesmo em baixas concentrações, devido à emissão contínua e descontrolada (DONG *et al.*, 2017; WEI e YANG, 2010). Na poeira urbana, esses elementos traço tornam-se agentes de risco em potencial, pela facilidade de serem associados às partículas atmosféricas inaláveis e respiráveis, pela ressuspensão de poeira (BUKOWIECKI *et al.*, 2010; KARANASIOU *et al.*, 2011).

3.3.1.1 Tamanho das partículas de poeira urbana

A poeira é convencionalmente classificada como partículas menores do que 100 µm. A depender do tamanho aerodinâmico da partícula de poeira urbana, esta pode ser mais facilmente ressuspensa, podendo associar-se ao material particulado

e conseqüentemente, tendo o potencial de ser inalada ou respirada (GOOSENS e BUCK, 2009; ZHAO *et al.*, 2016). Portanto, além da determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana é relevante que se identifique a distribuição destes elementos de acordo com os tamanhos das partículas (DEL MASTRO *et al.*, 2015; JAYARATHNE *et al.*, 2017; ZANONI *et al.*, 2016).

As Figuras 8 e 9 mostram a comparação entre as concentrações médias, mínimas e máximas dos elementos encontrados nas cidades de Jaguaquara e Salvador, respectivamente, de acordo com cada fração (A, B e C).

Figura 8. Concentrações médias (barras), concentrações mínimas e máximas (bigodes) de constituintes inorgânicos nas três frações das amostras de poeira urbana, coletadas na cidade de Jaguaquara

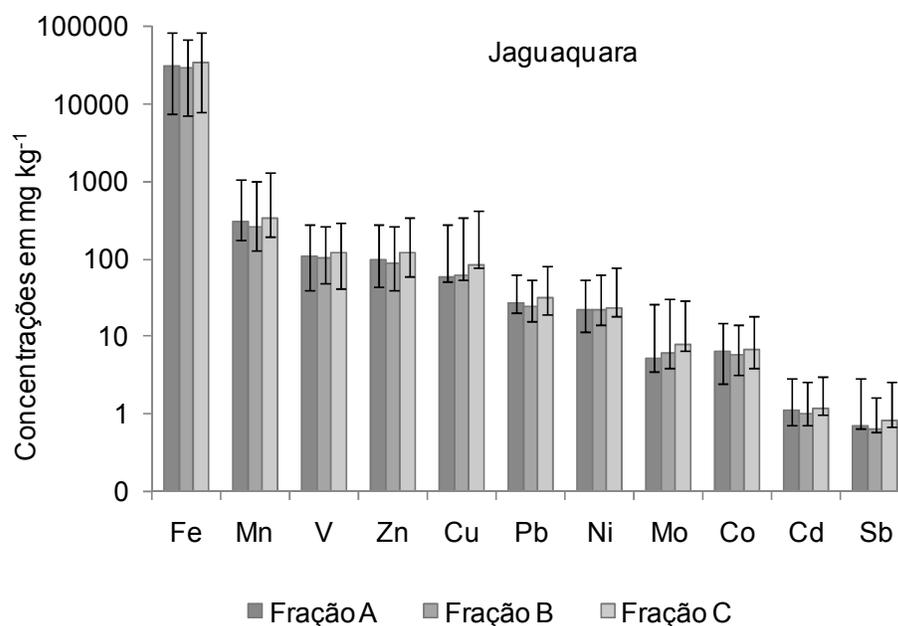
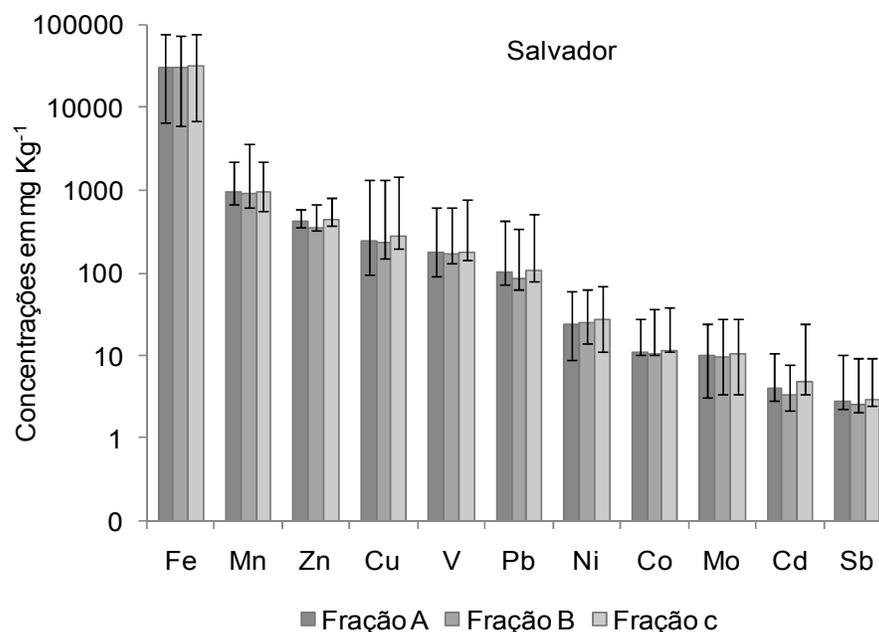


Figura 9. Concentrações médias (barras), concentrações mínimas e máximas (bigodes) de constituintes inorgânicos nas três frações das amostras de poeira urbana, coletadas na cidade de Salvador



De acordo com os valores médios das concentrações encontradas para os elementos presentes nas amostras de poeira, das duas cidades, a fração C (< 38 μm) apresentou as maiores concentrações quando comparada às frações A (< 63 μm) e B (63 μm > B > 38 μm) para todos os elementos químicos, nas duas cidades estudadas (Figuras 8 e 9). Zanoni *et al.*, (2016) estudaram a composição da poeira de áreas da Itália e também encontraram concentrações mais altas para a fração mais fina (< 37 μm) de Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, quando comparada às outras frações maiores. Del Mastro *et al.* (2015) encontraram as maiores concentrações de As, Mo, Ni, Cd e Sb para a fração mais fina (< 37 μm) para amostras coletadas na cidade de Buenos Aires, Argentina.

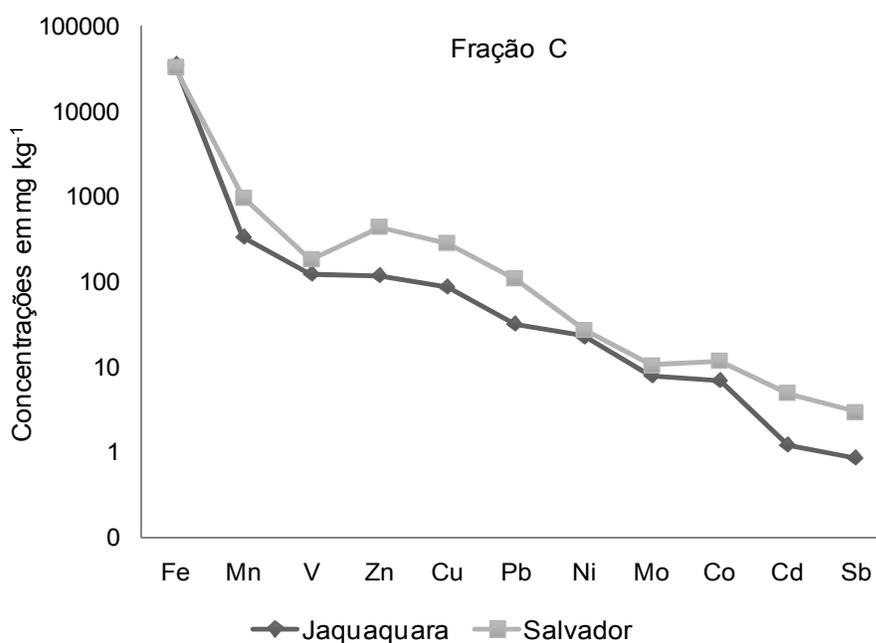
As maiores concentrações encontradas de elementos químicos, observadas para as frações mais finas podem ser explicadas, levando em consideração que estas apresentam uma maior área superficial e cargas de superfície. Além disso, possuem maior teor de matéria orgânica, como minérios e argila, possuindo maior capacidade de troca iônica, maior capacidade de absorção/adsorção e agregação de

elementos químicos, quando comparada às frações mais grossas (ACOSTA *et al.*, 2009; GUNAWARDANA *et al.*, 2015; HAN *et al.*, 2014; LOGANATHAN *et al.*, 2013).

Jayarathne *et al.* (2017) estudaram a relação entre a ocorrência de metais (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) e o tamanho da partícula de poeira de estrada e constataram que as concentrações dos metais aumentavam com a diminuição da partícula, corroborando com os resultados encontrados neste estudo.

A Figura 10 mostra uma comparação entre as concentrações médias, dos elementos encontrados na fração C das amostras de poeira urbana das cidades de Jaguaquara e Salvador.

Figura 10. Comparação entre as concentrações médias de constituintes inorgânicos encontradas para a fração C das amostras de poeira urbana, coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador



De acordo com o que foi observado, através da Figura 10, a ocorrência de constituintes químicos, para as amostras da cidade de Jaguaquara segue a seguinte ordem: Fe > Mn > V > Zn > Cu > Pb > Ni > Mo > Co > Cd > Sb. Desta forma foi possível identificar três grupos distintos. O primeiro grupo foi formado pelos elementos majoritários (Fe > Mn > V > Zn) com concentrações superiores ou

próximas a 100 mg kg^{-1} ; o segundo grupo é formado pelos elementos que apresentam concentrações entre 10 e 100 mg kg^{-1} ($\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni}$); e, o último grupo com concentrações traço, menores que 10 mg kg^{-1} ($\text{Mo} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Sb}$).

A ordem de ocorrência dos constituintes químicos e as concentrações encontradas para as amostras de poeira urbana de Jaguaquara foi semelhante à disposição dos elementos químicos encontrados para amostras de poeira urbana, nos estudos de Del Mastro *et al.* (2015) realizado na Argentina, e Rajaran *et al.* (2014), na Índia. No primeiro estudo citado, apenas o Co não foi determinado. No segundo trabalho mencionado foram determinados sete elementos químicos ($\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co}$) dos onze determinados neste estudo, seguindo a mesma ordem de disposição.

As amostras de Salvador exibiram a seguinte disposição para a ocorrência dos elementos químicos: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mo} > \text{Cd} > \text{Sb}$ (Figura 10). Deste modo foram reconhecidos três grupos diferentes. Um grupo formado pelos elementos majoritários ($\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{V}$), com concentrações superiores a 100 mg kg^{-1} ; outro grupo formado pelos elementos que apresentam concentrações entre 10 e 100 mg kg^{-1} ($\text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mo}$); e, o último grupo com concentrações traço, menores que 10 mg kg^{-1} ($\text{Cd} > \text{Sb}$).

Zanoni *et al.* (2016) em seu estudo sobre fontes e distribuição de elementos traço em amostras de poeira de estrada, na Itália, encontraram uma disposição de ocorrência de elementos ($\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{V} > \text{Co} > \text{Cd}$) similar ao resultado encontrado para as amostras coletadas em Salvador. A diferença está na concentração de vanádio, que exibiu concentrações menores que 100 mg kg^{-1} para o estudo referenciado em comparação à este estudo.

O vanádio é um elemento químico considerado marcador de poluição atmosférica oriunda de emissões industriais, envolvendo principalmente a queima de combustíveis fósseis (DONG *et al.*, 2017; NEVES, 2005). As altas concentrações de V encontradas nas amostras de poeira urbana, em Salvador, podem ser oriundas de emissões relacionadas ao tráfego e atividades industriais, visto que a Região Metropolitana de Salvador (RMS) engloba vários setores industriais como: industrial/químico/petroquímico, metalúrgico, automobilístico, alimentício, têxtil, de logística, dentre outros (LYRA, 2008; DOS SANTOS, 2012).

Outros estudos, como o de Han *et al.* (2014) e Jadoon *et al.* (2018) exibem outras ordens de disposição de elementos, em amostras de poeira urbana, para a

ocorrência de Cu, Ni, Pb e Zn, com concentrações variadas. As concentrações destes elementos tendem a variar em amostras de poeira urbana, de acordo com a contribuição de fontes antrópicas, visto que estes elementos ocorrem naturalmente na superfície da crosta terrestre em nível traço (CHARLESWORTH, DE MIGUEL e ORDÓÑEZ, 2011; RUDNICK e GAO, 2004).

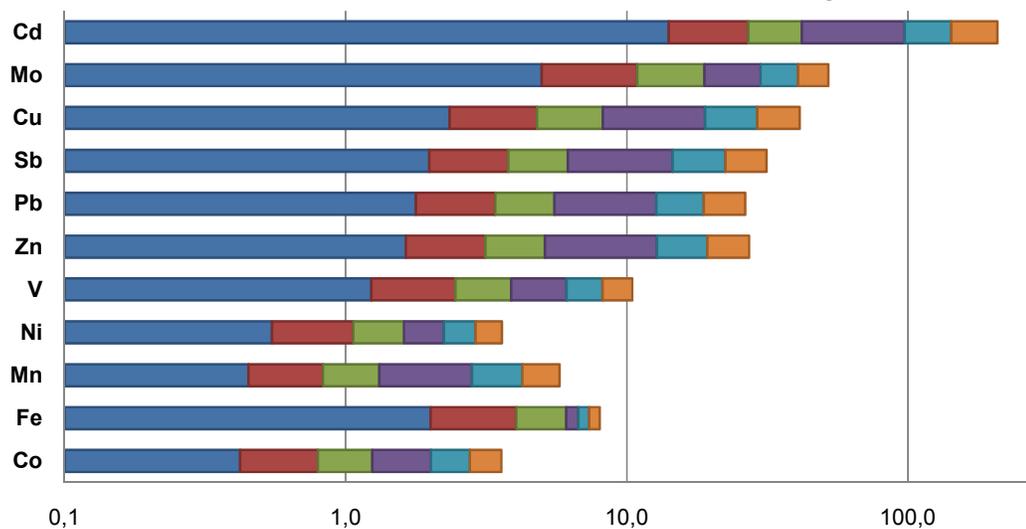
3.3.2 Valores de fator de enriquecimento e índice de geocumulação

Para avaliação da contribuição antrópica na composição das amostras de poeira urbana, de acordo com os tamanhos das partículas, das cidades de Jaguaquara e Salvador, e classificação do ambiente de acordo com o impacto ambiental causado pelos constituintes foram determinados o fator de enriquecimento (EF) e o índice de geocumulação (I_{geo}), respectivamente.

Os cálculos foram realizados de acordo com as equações descritas na sessão 3.2.3, para as frações A ($< 63 \mu\text{m}$), B ($63 \mu\text{m} > B > 38 \mu\text{m}$) e C ($< 38 \mu\text{m}$) das amostras de poeira, utilizando as concentrações médias de cada elemento químico, para cada fração, de acordo com cada cidade (Tabela 13). As concentrações de referência da crosta terrestre utilizadas para os elementos estão descritos na sessão 3.2.3, de acordo com as informações apresentadas por Rudinick e Gao (2014). As Figuras 11 e 12 apresentam os valores de EF e I_{geo} , respectivamente, para os elementos químicos presentes nas amostras de poeira urbana coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador.

Figura 11. Comparação entre os fatores de enriquecimento obtidos para os elementos químicos presentes nas amostras de poeira urbana, de acordo com as frações A, B e C, para as áreas urbanas de Jaguaquara e Salvador

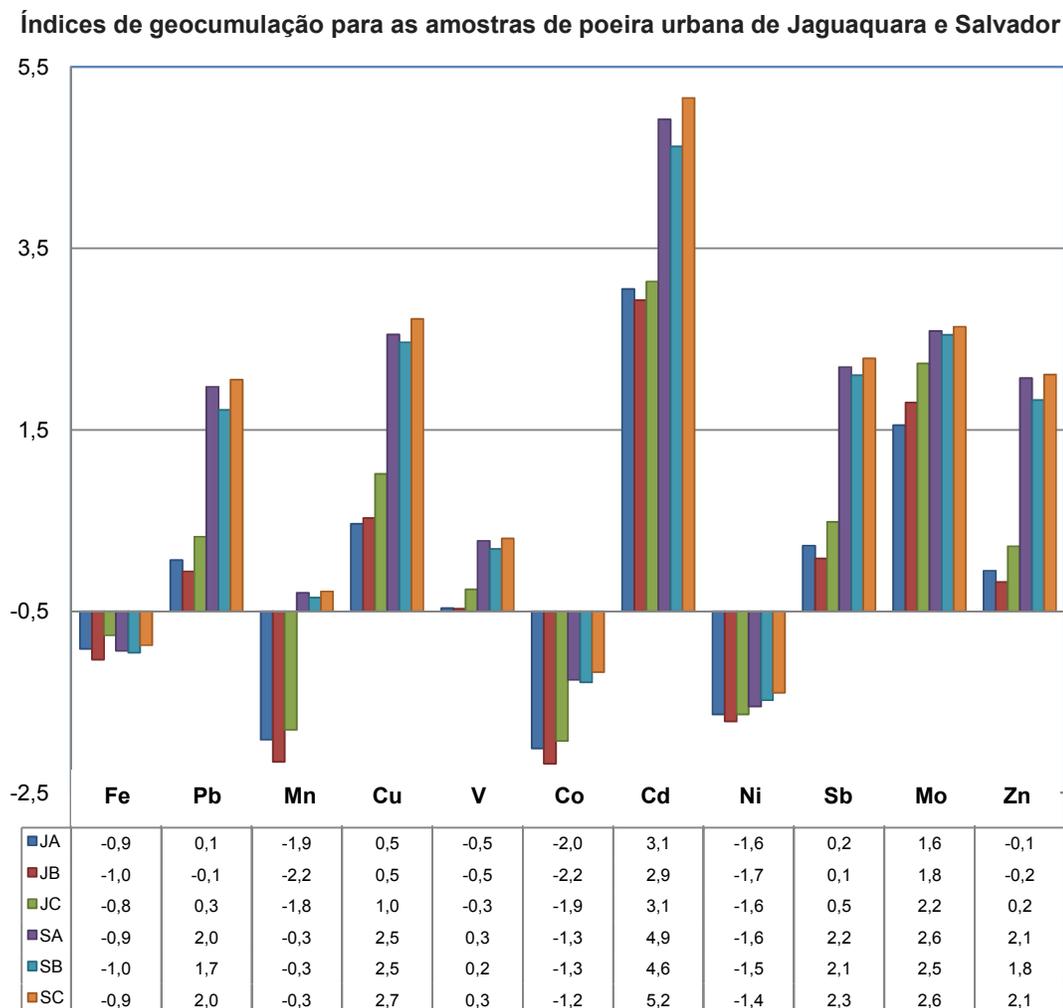
Fatores de Enriquecimento para as amostras de poeira urbana de Jaguaquara e Salvador



	Co	Fe	Mn	Ni	V	Zn	Pb	Sb	Cu	Mo	Cd
■ JA	0,4	2,0	0,5	0,5	1,2	1,6	1,8	2,0	2,3	5,0	14,1
■ JB	0,4	2,0	0,4	0,5	1,2	1,5	1,6	1,8	2,4	5,9	12,9
■ JC	0,4	2,0	0,5	0,5	1,4	2,0	2,1	2,4	3,4	8,0	14,9
■ SA	0,8	0,6	1,5	0,6	2,2	7,7	7,2	8,4	10,7	11,0	55,5
■ SB	0,8	0,6	1,4	0,7	2,1	6,5	6,0	7,9	10,1	10,7	45,2
■ SC	0,8	0,7	1,5	0,7	2,3	7,9	7,6	9,0	12,1	11,4	65,5

JA, JB, JC = amostras de Jaguaquara, frações A (< 63 µm), B (63 µm >B> 38 µm) e C (fração < 38 µm)
 SA, SB, SC = amostras de Salvador, frações A (< 63 µm), B (63 µm >B> 38 µm) e C (fração < 38 µm)

Figura 12. Comparação entre os índices de geocumulação calculados para os elementos químicos presentes nas amostras de poeira urbana, de acordo com as frações A, B e C, para as áreas urbanas de Jaguaquara e Salvador



JA, JB, JC = amostras de Jaguaquara, frações A (< 63 µm), B (63 µm >B> 38 µm) e C (fração < 38 µm)
 SA, SB, SC = amostras de Salvador, frações A (< 63 µm), B (63 µm >B> 38 µm) e C (fração < 38 µm)

De acordo com os valores de FE e I_{geo} encontrados, para as amostras de Jaguaquara (Figuras 11 e 12, respectivamente), observa-se que as frações A e B apresentaram FE e I_{geo} semelhantes para todos os elementos químicos. Desta forma, as frações A e B possuem a mesma classificação em relação à contribuição de fontes antrópicas e impacto do meio ambiente, podendo ser analisadas conjuntamente. Já a fração C será analisada separadamente.

Assim foi possível afirmar que para as frações A e B, a concentrações de Cu pode ser considerada ligeiramente enriquecida por fontes antrópicas ($EF > 2$), a concentração de Mo pode ser considerada moderadamente enriquecida ($3 < EF < 10$), e a concentração de Cd apresenta uma forte contribuição de enriquecimento por fontes antrópicas ($EF > 10$) (PADOAN, ROMÈ e AJMONÉ-MARSAN, 2017; RAJARAM *et al.* 2014).

Os valores de EF mostraram que, para os outros elementos (Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V e Zn) não houve enriquecimento ($EF \leq 2$). A partir dos valores de I_{geo} foi possível classificar o ambiente como não poluído em relação às concentrações de Co, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn, não poluído à moderadamente poluído em relação às concentrações de Cu e Sb, moderadamente poluído para a concentração de Mo e moderadamente a fortemente poluído ($2 < I_{geo} \leq 3$) para as concentrações de Cd.

Em relação à fração C para as amostras de Jaguaquara, os valores de EF e I_{geo} mostraram que os elementos, Co, Fe, Mn, Ni, V e Zn estão relacionadas às concentrações naturais da crosta terrestre (valores de EF entre 0,4 e 2,0) e, portanto, o ambiente em relação à estes elementos pode ser considerado não poluído ($I_{geo} \leq 0$). As concentrações de Pb ($EF = 2,1$) e de Sb ($EF = 2,4$) foram considerados ligeiramente enriquecidas por fontes antrópicas e as concentrações de Cu ($EF = 3,4$) e de Mo ($EF = 8,0$) apresentaram enriquecimento moderado. O ambiente em relação a estes quatro elementos (Pb, Sb, Cu e Mo) foi classificado como não poluído a moderadamente poluído, segundo os valores de I_{geo} . Apenas a concentração de Mo apresentou poluição moderada a forte para o ambiente. A concentração de Cd ($EF = 14,9$ e $I_{geo} = 3,1$) pode ser considerada enriquecida na fração C da poeira urbana de Jaguaquara, indicando uma forte contribuição antrópica e apontando para um ambiente fortemente poluído.

De acordo com os resultados encontrados para FE e I_{geo} , para os elementos químicos, para as amostras de Salvador (Figuras 11 e 12, respectivamente), observa-se que as frações A, B e C apresentam valores semelhantes para todos eles, embora os maiores valores de EF e I_{geo} sejam observados para a fração C. Entretanto, as frações apresentam a mesma classificação em relação à contribuição de fontes antrópicas e impacto do meio ambiente, podendo ser analisadas concomitantemente.

Desta forma, para as amostras de Salvador, os elementos químicos, Co, Fe, Mn e Ni podem ser classificados como não enriquecidos, ou seja, relacionados às

concentrações naturais da crosta terrestre, com valores de EF entre 0,7 e 1,5. Os valores de I_{geo} corroboram com os resultados de EF, classificando o ambiente como não poluído em relação aos constituintes inorgânicos citados.

Os valores de EF para o V apontam um ligeiro enriquecimento deste elemento no ambiente por fonte antrópica ($EF > 2$), sugerindo um ambiente não poluído a moderadamente poluído ($0 < I_{geo} \leq 1$). Os valores de EF encontrados para as concentrações de Pb, Sb e Zn sugeriram um enriquecimento moderado, e para a concentração de Cu e Mo um forte enriquecimento por fontes antrópicas. Os valores de I_{geo} ($2 < I_{geo} \leq 3$) para estes elementos (Pb, Cu, Sb, Mo e Zn) representaram um ambiente moderadamente a fortemente poluído.

As concentrações de Cd apresentaram os maiores valores de EF e I_{geo} , na área urbana de Salvador, sendo considerado fortemente enriquecido por fontes antrópicas e contribuindo para uma poluição forte a exagerada do ambiente. Sendo que, para a fração C da poeira urbana, os maiores valores de EF e I_{geo} (65,5 e 5,2) para o Cd, indicaram um ambiente exageradamente poluído.

A partir da análise dos valores de EF e I_{geo} , para as amostras de Jaguaquara e Salvador de acordo com o tamanho das partículas (A, B e C) conforme a sua composição mineral foi possível inferir que as concentrações dos constituintes inorgânicos presentes na fração C ($< 38 \mu m$) sofrem maiores contribuições antrópicas, e que o ambiente em relação a esta fração (C) é mais impactado por poluição. A disposição de impacto ambiental, de moderadamente a fortemente poluído, apresentada para a fração C das amostras de Jaguaquara seguem a ordem: $Cd > Mo$; e, para a fração C das amostras de Salvador, a ordem é: $Cd > Cu > Mo > Sb > Zn > Pb$.

Comparando os resultados encontrados de EF e I_{geo} entre Jaguaquara e Salvador, presume-se que a área urbana de Salvador pode ser considerada um ambiente mais poluído e com enriquecimento de mais constituintes inorgânicos em maior grau. Sobre o enriquecimento e poluição por Cd para ambas as áreas urbanas é relevante destacar, que o grau de poluição de Cd para área soteropolitana foi considerado o maior na classificação do I_{geo} (exageradamente poluído).

Estes resultados podem ser esperados, tendo em vista a maior urbanização da capital baiana e, portanto, os maiores impactos ambientais gerados em áreas urbanas populosas, como Salvador. O alto volume de tráfego, por exemplo, pode ser uma fonte da emissão de constituintes inorgânicos para a atmosfera e, por

consequência uma fonte potencial destes para o solo e a poeira (HASSAN *et al.*, 2006; GOOSENS e BUCK, 2009; JANCSEK-TURÓCZI *et al.*, 2013; SMICHOWSKI, 2008). Além disso, pode-se levar em consideração a quantidade expressiva de indústrias existentes na região metropolitana de Salvador (RMS), que engloba o Pólo Petroquímico de Camaçari (COPEC) e o Centro Industrial de Aratu (CIA). O COPEC, além do setor industrial químico/petroquímico, comporta indústrias do segmento têxtil, automotivo, de bebidas e de metalurgia do cobre. No CIA existem indústrias do ramo metal-mecânica, calçadista, alimentício, metalúrgico, metalurgia de manganês, plásticos, fertilizantes, eletro-eletrônicos, de logística, moveleiro e têxtil (LYRA, 2008, DOS SANTOS, 2012).

Shi *et al.* (2008) encontraram valores de EF próximos ao encontrados neste estudo, para Fe, Mn e Ni, em amostras de solo urbano, na China, sugerindo que as concentrações são naturais da crosta terrestre. Dong *et al.* (2017) em seu estudo sobre partículas inaláveis, em Londres, encontraram altos valores de EF para Cu, Zn e Sb, mostrando que estes elementos eram enriquecidos por fontes antrópicas, relacionadas ao volume de tráfego, e também altos valores de EF para Ni e V, sugerindo que estes elementos eram provenientes de refinarias de gás e processos industriais.

Shabbaj *et al.* (2018) encontraram forte enriquecimento antrópico para as concentrações de Cd, Pb e Zn em amostras de poeira de estrada, na Arábia Saudita. Han *et al.* (2014) também encontraram um alto valor de EF para a concentração do Cd em amostras de poeira urbana, na Malásia, sugerindo fontes relacionadas à tráfego de veículos. Mummullage *et al.* (2016) em seu estudo sobre poeira de estrada, na Austrália, encontraram um enriquecimento moderado por fontes antrópicas para as concentrações de Cd, Mo, Ni e Zn e uma forte contribuição antrópica para as concentrações de Cu, sugerindo como principal fonte o desgaste de componentes de veículos.

3.3.3 Análise estatística

Para identificação das prováveis fontes emissoras dos constituintes inorgânicos, para as amostras de poeira urbana, provenientes de Jaguaquara e Salvador foram realizadas: uma análise simultânea de todas as amostras das duas cidades, empregando análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA); e análises individuais, da fração C das amostras, para cada cidade em relação aos sítios amostrados, empregando a análise de componentes principais (PCA) e a correlação de Pearson. Os dados para PCA e HCA foram autoescalados. Foi construída uma matriz de dados usando 81 x 11, onde as amostras foram colocadas em linhas e as concentrações dos elementos foram colocadas em colunas.

3.3.3.1 Análise simultânea das concentrações dos constituintes inorgânicos nas poeiras das áreas urbanas usando reconhecimento de padrões

Na análise de componentes principais (PCA) aplicadas aos constituintes inorgânicos encontrados para todas as frações das poeiras urbanas coletadas de Jaguaquara e Salvador de forma conjunta, as três primeiras componentes principais (PCs) foram suficientes para descrever 71,53 % da variabilidade total dos dados. Para avaliar os valores obtidos das componentes principais foram considerados valores significativos maiores do que 0,5 em módulo. Os valores dos pesos para as três primeiras PCs encontram-se na Tabela 14. Os valores significativos estão em negrito.

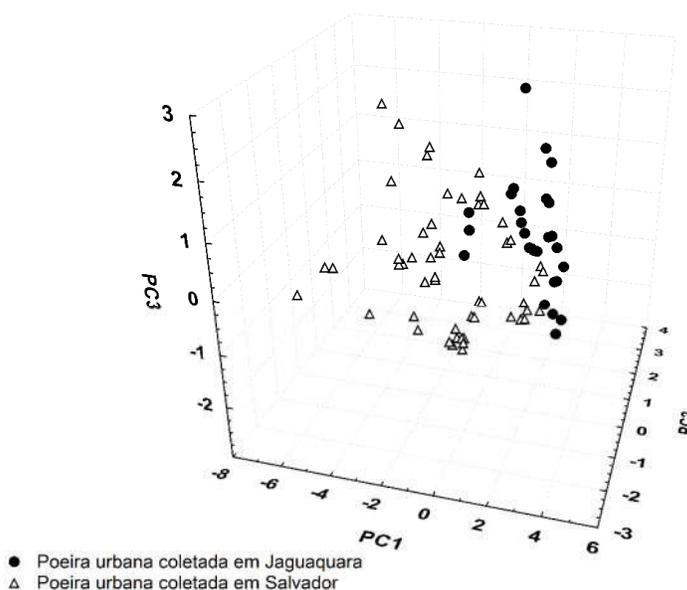
Os valores significativos dos pesos negativos das variáveis, Cd (-0,52), Co (-0,88), Cu (-0,91), Mn (-0,73), Mo (-0,78), Ni (-0,53), Pb (-0,72), Sb (-0,85) e Zn (-0,77) mostraram que as concentrações destas estão relacionadas e podem ser analisadas em relação à PC1 com 49,23 % da variância dos dados. A PC2 apresentou uma variância dos dados de 13,30 % e explicou a concentração de Fe, com valor significativo de peso positivo (0,86). Os valores significativos dos pesos para Cd (-0,51) e Ni (0,59) possuem sinais opostos, mostrando uma correlação

inversamente proporcional para as concentrações dessas variáveis, as quais podem ser explicadas pela PC3 com 8,99 % da variância dos dados. A Figura 13 ilustra o gráfico tridimensional de escores para a PCA das amostras de poeira urbana, coletadas em Jaguaquara e Salvador.

Tabela 14. Valores de pesos para as componentes principais em relação às variáveis da PCA simultânea para as cidades de Jaguaquara e Salvador

Variáveis	PC1	PC 2	PC3
Cd	-0,52	0,10	-0,51
Co	-0,88	0,26	-0,11
Cu	-0,91	-0,18	-0,04
Fe	-0,21	0,86	0,05
Mn	-0,73	-0,03	-0,35
Mo	-0,78	-0,17	0,25
Ni	-0,53	0,36	0,59
Pb	-0,72	-0,37	-0,11
Sb	-0,85	-0,20	0,20
V	-0,41	0,48	-0,26
Zn	-0,77	-0,18	0,20
Variância acumulada (%)	49,23	13,30	8,99
Total de variância acumulada (%)	49,23	62,53	71,53

Figura 13. Gráfico de escores para a PCA simultânea das amostras de poeira urbana, das cidades de Jaguaquara e Salvador



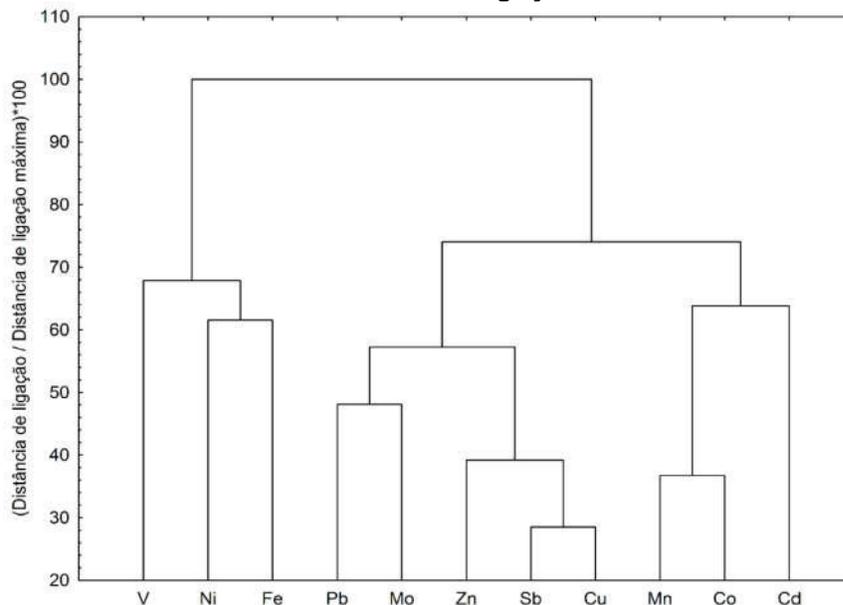
Através dos valores dos pesos e dos escores e conforme ilustração mostrada na Figura 13 é possível observar uma separação nítida entre a maioria das amostras de poeira urbana de Salvador e das amostras de Jaguaquara. Desta forma, é possível inferir que a maioria das amostras de Salvador estão relacionadas predominantemente às concentrações de Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Pb, Sb e Zn, e, portanto podem ser explicadas pela PC1. Este resultado sugere que as concentrações destes constituintes sejam provenientes de fontes antrópicas, tendo em vista que a cidade de Salvador está mais passível aos impactos ambientais causados por indústrias e tráfego de veículos, quando comparada à Jaguaquara (DA ROCHA *et al.*, 2009; JANCSEK-TURÓCZI *et al.*, 2013; DOS SANTOS, 2012). Além disso, os elementos químicos Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Pb, Sb e Zn são considerados traçadores de poluição ambiental e veicular, relacionada à fontes antrópicas (LWEGBUE *et al.*, 2017; TIAN *et al.*, 2018; SMICHOWSKI, 2008).

As concentrações de Fe estão relacionadas tanto a algumas amostras de Jaguaquara, quanto a algumas amostras de Salvador, através da PC2. Esta observação leva a inferir que este elemento pode ser proveniente tanto de fontes naturais, como a formação natural do solo e deposição atmosférica (WUANA e OKIEIMEN, 2011; ZHENG *et al.*, 2010), quanto de fontes antrópicas, como metalúrgicas e desgaste de componentes de veículos (MUMMULAGE *et al.*, 2016; RAJARAM *et al.*, 2014) .

As concentrações de Ni na PC1 estão predominantemente relacionadas às amostras de Salvador, e na PC3 estão relacionadas a poucas amostras de Jaguaquara e Salvador, com valor de peso oposto ao Cd. Estas informações sugerem que as concentrações de Ni também sejam provenientes de fonte dual, tanto naturais quanto antrópicas. As possíveis fontes naturais de emissão de Ni podem estar relacionadas à deposição atmosférica ou erosão pelo vento (PAN, LU e LEI, 2017). As fontes antrópicas podem estar associadas a processos industriais ou desgaste de componentes de veículos, como pastilhas de freios (ABDEF-LATIF e SALEH, 2012, DONG *et al.*, 2017).

Na análise de agrupamento hierárquico (HCA) simultânea, para todas as amostras de poeira urbana, provenientes de Jaguaquara e Salvador, foi calculada a distância Euclidiana e utilizado o método de ligação Ward's para os interpontos. A Figura 14 apresenta o dendrograma obtido na HCA, mostrando as variáveis e as similaridades entre elas.

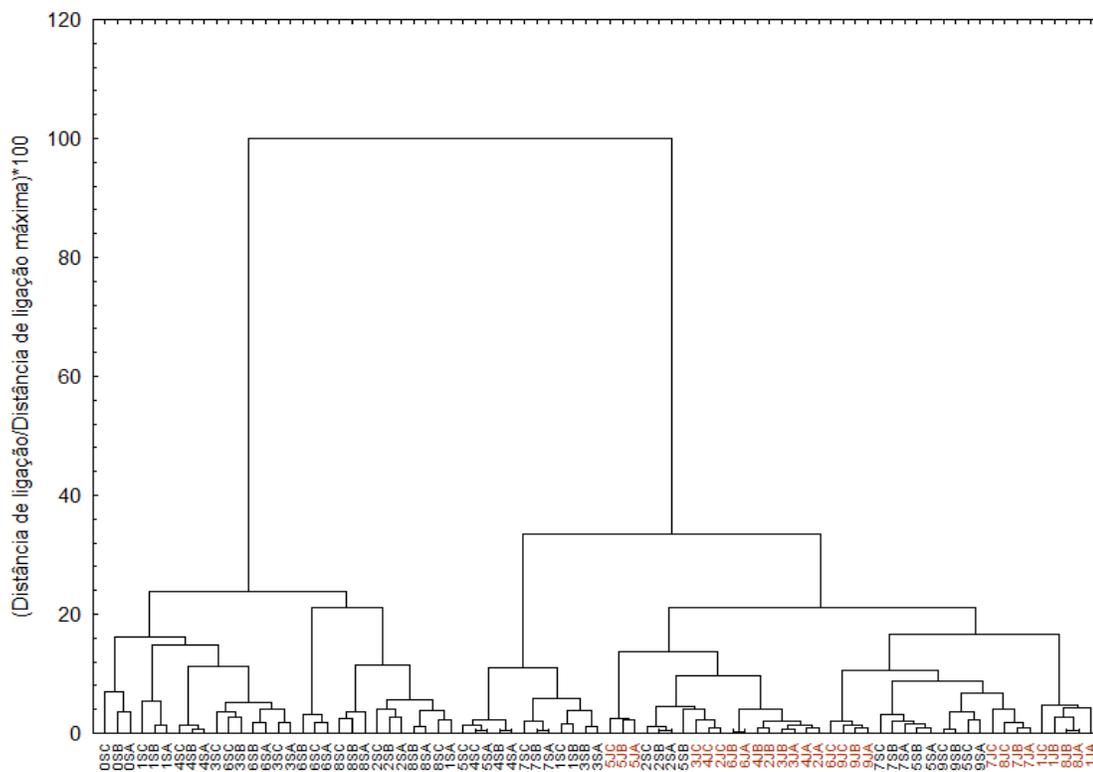
Figura 14. Dendrograma das variáveis distribuídas no sistema em relação às distâncias euclidianas, utilizando o método de ligação de Ward's



Através da Figura 14, podem ser observados grupos distintos. Um grupo é formado pela interligação dos elementos químicos Cd, Co e Mn. Este grupo se interliga, através de uma pequena distância de ligação, a outro grupo maior formado pelo Cu, Pb, Mo, Sb e Zn. As distâncias de ligação entre estes constituintes mostram que os mesmos possuem similiaridades, sugerindo que sejam da mesma fonte de emissão. O outro grupo é formado por Fe, Ni e V, com uma distância de ligação menor para o Fe e o Ni, mostrando que estes elementos possuem os mesmos perfis, sendo, portanto, provenientes da mesma fonte. Dessa forma, infere-se que as tendências encontradas através da PCA podem ser confirmadas pela HCA.

Para estudo dos perfis das amostras de poeira urbana, coletadas em Jaguaquara e Salvador foi empregada a HCA, usando-se as amostras como casos. A Figura 15 ilustra o dendrograma.

Figura 15. Dendrograma das amostras distribuídas no sistema em relação às distâncias Euclidianas, utilizando o método de ligação de Ward's



Para diferenciação das amostras no dendrograma, ilustrado na Figura 15, e melhor visualização dos perfis, as amostras de Jaguaquara estão sinalizadas na cor vermelha. Através da Figura 15 é possível observar dois grupos, um formado predominantemente pela maioria das amostras de Salvador, e outro grupo formado por todas as amostras de Jaguaquara e por algumas amostras de Salvador. Estas informações confirmam as discussões realizadas anteriormente em relação aos resultados da PCA.

Observando os resultados encontrados para a HCA (Figura 15) em relação às frações das amostras de poeira urbana ($A < 63 \mu\text{m}$, $63 \mu\text{m} > B > 38 \mu\text{m}$ e $C < 38 \mu\text{m}$) das cidades de Jaguaquara e Salvador, verificou-se que, para este estudo, não existe discrepância entre as diferentes granulometrias de um mesmo sítio amostral. Ou seja, existem similiaridades entre as diferentes frações das amostras de poeira urbana de um mesmo ponto de amostragem, em relação às duas áreas urbanas estudadas. Entretanto, como já foi discutido na sessão 3.3.1., as maiores

concentrações para os elementos químicos presentes na poeira urbana foram encontradas nas menores frações ($C < 38 \mu\text{m}$), às quais são mais suscetíveis a serem inaladas e/ou respiradas, sendo, portanto relevante o seu estudo.

3.3.3.2 Área urbana de Jaguaquara

Na análise de componentes principais (PCA) para a fração C ($< 38 \mu\text{m}$) das amostras de Jaguaquara, as duas primeiras componentes principais (PCs) foram suficientes para descrever 74,32 % da variabilidade total dos dados. Para avaliar os valores obtidos nas componentes principais foram considerados valores significativos maiores do que 0,5 em módulo. Os valores dos pesos para as duas primeiras PCs encontram-se na Tabela 15. Os valores significativos estão em negrito.

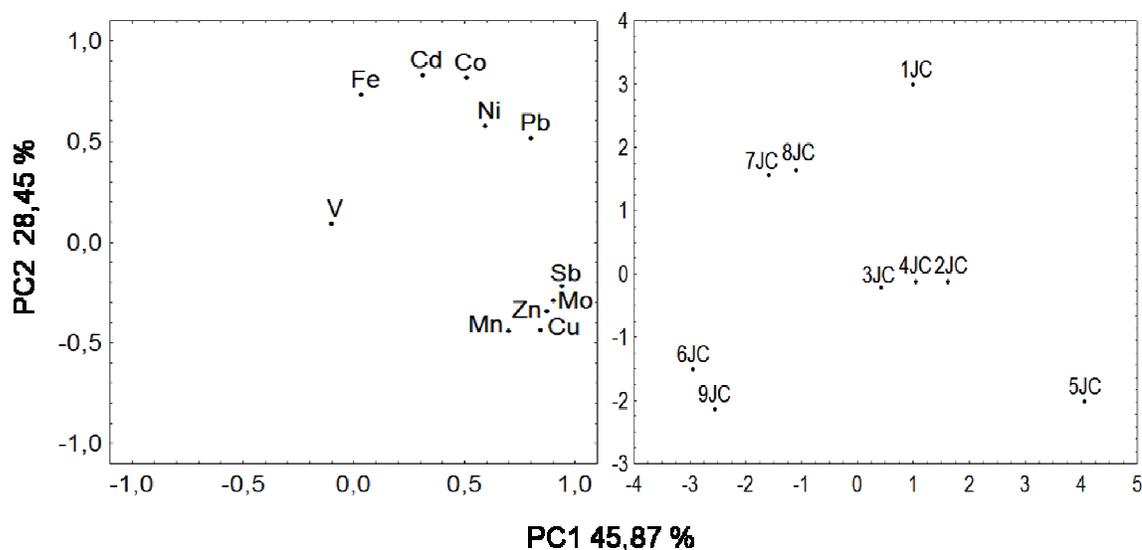
Tabela 15. Valores de pesos para as componentes principais em relação às variáveis da PCA para a cidade de Jaguaquara

Variáveis	PC1	PC 2
Cd	0,31	0,83
Co	0,51	0,82
Cu	0,84	-0,44
Fe	0,03	0,73
Mn	0,70	-0,44
Mo	0,91	-0,29
Ni	0,60	0,58
Pb	0,80	0,52
Sb	0,94	-0,22
V	-0,10	0,09
Zn	0,87	-0,34
Variância acumulada (%)	45,87	28,45
Total de variância acumulada (%)	45,87	74,32

Com base nos valores significativos dos pesos positivos das variáveis, Cu (0,84), Mn (0,70), Mo (0,91), Sb (0,94) e Zn (0,87) entende-se que as concentrações destas estão relacionadas e podem ser analisadas em relação à PC1 com 45,87 % da variância dos dados. A PC2 apresentou uma variância dos dados de 28,45 % e explicou a relação entre as concentrações de Cd (0,83), Co (0,82) e Fe (0,73). Os elementos Ni (0,60; 0,58) e Pb (0,80; 0,52) apresentam valores de pesos significativos para PC1 e PC2, respectivamente, podendo ser analisados em relação às duas componentes.

A Figura 16 ilustra os gráficos de peso e de escores, respectivamente. O primeiro mostra a distribuição dos valores dos pesos para as variáveis em relação a PC1 versus PC2. No segundo gráfico encontram-se os escores em relação aos sítios amostrados.

Figura 16. Gráfico de pesos e de escores PC1x PC2 para as amostras de Jaguaquara



De posse dos valores dos pesos e dos escores, conforme informações da Figura 16 observam-se três grupos distintos. O primeiro grupo foi formado pelas concentrações de Cd, Co e Fe com ocorrência predominante nos sítios de amostragem 1JC, 7JC e 8JC, que são áreas residenciais na cidade Jaguaquara, com pavimentação de paralelepípedo e com baixo ou moderado volume de tráfego.

O segundo grupo é formado pela concentração de Cu, Mn, Mo, Sb e Zn, com preponderância para os locais de amostragem 2JC e 5JC, áreas mais movimentadas, pavimentação de asfalto e com o maior volume de tráfego, de acordo com o tamanho da cidade. O terceiro grupo observado é formado pelas concentrações de Ni e Pb, podendo estar associado com o primeiro ou o segundo grupo, sendo necessária uma maior avaliação dos dados. A PC3 apresentou um autovalor maior que 1 (1,8) e explica unicamente a concentração de V, sendo que os valores de escores mostram que este elemento está associado predominantemente aos pontos amostrais 7JC, 8JC e 9JC, áreas residenciais, com baixo fluxo de veículos.

Para avaliação da correlação entre as concentrações de dois elementos e confirmação dos resultados verificados na PCA foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson, visto que uma forte correlação entre os elementos pode significar que são provenientes de uma mesma fonte (DA ROCHA *et al.*, 2009; SURYAWANSHI *et al.*, 2016).

Na Tabela 16 está representada a matriz de correlação para a concentração média dos elementos químicos presentes para as 9 amostras de poeira urbana da fração C, coletadas na cidade de Jaguaquara.

Os valores de correlação foram considerados significativos para um nível de confiança de 99 % ($p < 0,01$), com uma correlação considerada forte, e para um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$), com uma correlação considerada intermediária (CHEN *et al.*, 2016; RAJARAN *et al.*, 2014).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 16, as correlações consideradas fortes ocorreram ($r \geq 0,80$) para Co-Ni-Pb, Cu-Mn e Cu-Mo-Sb-Zn. Desta forma, foi possível considerar que Ni e Pb estão relacionados ao Co. Sendo assim, infere-se que Ni e Pb estão relacionados à mesma fonte do Co.

As correlações consideradas intermediárias variaram entre $r = 0,68$ e $r = 0,75$ para Cd-Co, Cd-Fe, Mn-Mo e Mn-Sb, mais uma vez confirmando os dados da PCA, em que Cd, Co e Fe são da mesma fonte emissora e o mesmo ocorre para Mn, Mo e Sb. A concentração de vanádio não apresentou correlação significativa com nenhum outro elemento, como já era esperado. As correlações com $r < 0,68$ foram consideradas insignificantes.

Tabela 16. Matriz de correlação entre as concentrações dos elementos químicos das amostras de poeira urbana coletadas nos sítios amostrados na cidade de Jaguaquara

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Cd	1,00										
Co	0,74**	1,00									
Cu	-0,08	0,08	1,00								
Fe	0,68**	0,55	-0,12	1,00							
Mn	-0,09	-0,01	0,93*	-0,04	1,00						
Mo	0,07	0,22	0,92*	-0,15	0,75**	1,00					
Ni	0,56	0,86*	0,16	0,09	0,04	0,34	1,00				
Pb	0,59	0,85*	0,40	0,37	0,25	0,53	0,80*	1,00			
Sb	0,18	0,25	0,85*	-0,13	0,70**	0,92*	0,39	0,66	1,00		
V	0,31	-0,14	0,08	0,47	0,33	-0,08	-0,28	-0,20	-0,10	1,00	
Zn	-0,01	0,15	0,80*	-0,31	0,65	0,83*	0,34	0,58	0,95*	-0,29	1,00

* Correlação significativa para um nível de confiança $p < 0,01$

** Correlação significativa para um nível de confiança $p < 0,05$

A partir dos resultados analisados e de acordo com as características dos pontos amostrais foi possível assinalar as possíveis fontes para os constituintes inorgânicos presentes em amostras de poeira urbana (fração C) de Jaguaquara.

As concentrações de Cd, Co, Fe, Ni, Pb e V podem ser provenientes de fontes naturais, através da deposição atmosférica, erosão causada pelo vento, geologia natural da composição do solo ou até atividades agrícolas, que são comuns em zonas rurais próximas à cidade de Jaguaquara. A deposição atmosférica é um dos principais meios de transporte de elementos para a poeira urbana, pois geralmente numa atmosfera oxidante, os elementos voláteis, como Cd e Pb tendem a se converter em óxidos e a condensarem como partículas finas (LI *et al.*, 2013; WUANA e OKIEIMEN, 2011; ZHENG *et al.*, 2010).

Mummullage *et al.* (2016), através da PCA também encontraram a probabilidade de fontes naturais em relação a ocorrência de Co e V em poeira de estrada na Austrália. Pan, Lu e Lei (2017) observaram nos resultados da PCA, que as concentrações de Ni e V apresentavam comportamentos geoquímicos semelhantes, sendo provenientes de fontes naturais.

A ocorrência de Cu, Mn, Mo, Sb e Zn podem estar relacionadas a fontes antrópicas, relacionadas ao desgaste de componentes de veículos, e/ou desgaste de pinturas de calçamentos e empreendimentos. Alguns trabalhos mostram que as fortes correlações entre Cu, Mn, Mo, Sb e Zn apontam para origens relacionadas ao tráfego veicular e a interação destes com o asfalto, como desgaste de pastilha e lonas de freio, embreagem e pneus (HASSAN *et al.*, 2006, CASTILHO *et al.*, 2012; HAN *et al.*, 2014; PADOAN, ROMÈ e AJMONÉ-MARSAN, 2017).

Outros trabalhos sugerem que elementos como Cu, Mn, Mo e Zn sejam provenientes do desgaste de tintas, que são compostas de pigmentos formados por óxidos de metais de transição, utilizadas em pinturas de calçamento, residências ou construções (ADACHI e TAINOSHO, 2004; PANT e HARRISON, 2013; ZANNONI *et al.*, 2016).

3.3.3.3 Área urbana de Salvador

Na análise dos resultados da PCA para a cidade de Salvador, as duas primeiras componentes principais (PCs) foram suficientes para descrever 62,36 % da variância acumulada dos dados. Para avaliar os valores obtidos nas componentes principais foram considerados valores significativos maiores que 0,5 em módulo. Os valores dos pesos para as duas primeiras PCs encontram-se na Tabela 17. Os valores significativos estão em negrito.

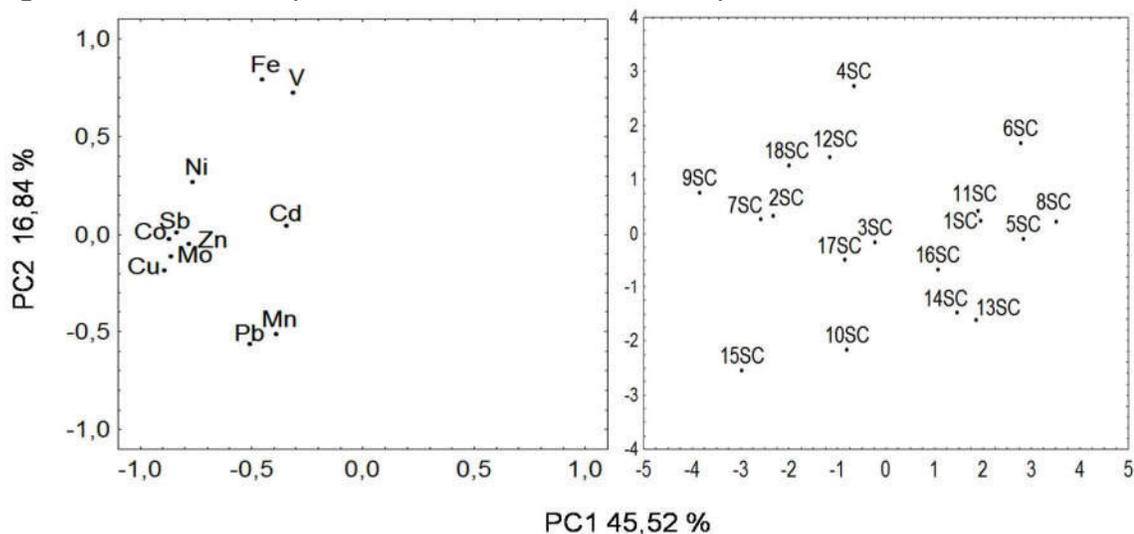
Os valores significativos dos pesos negativos das variáveis Co (-0,87), Cu (-0,89), Mo (-0,86), Ni (-0,76), Sb (-0,84) e Zn (-0,87) mostraram que as concentrações destes elementos químicos estão relacionadas e podem ser analisadas em relação à PC1 com 45,52 % da variância dos dados. A PC2 apresentou uma variância dos dados de 16,84 % e explica a relação entre as concentrações de Fe (0,79) e V (0,72), com pesos positivos e entre as concentrações de Mn (-0,51) e de Pb (-0,57), com pesos negativos. Os sinais opostos de pesos para a mesma PC representam uma correlação inversamente proporcional entre as concentrações dessas variáveis.

Tabela 17. Valores de pesos para as duas primeiras PC relacionados às concentrações dos elementos químicos presentes na poeira urbana coletada na cidade de Salvador

Variáveis	PC1	PC 2
Cd	-0,34	0,04
Co	-0,87	-0,03
Cu	-0,89	-0,18
Fe	-0,45	0,79
Mn	-0,39	-0,51
Mo	-0,86	-0,11
Ni	-0,76	0,27
Pb	-0,51	-0,57
Sb	-0,84	0,01
V	-0,31	0,72
Zn	-0,78	-0,05
Variância acumulada (%)	45,52	16,84
Total de variância acumulada (%)	45,52	62,36

A Figura 17 apresenta os gráficos de valores de pesos e de escores, respectivamente. O primeiro gráfico mostra a distribuição dos valores dos pesos para as variáveis em relação a PC1 versus PC2. No segundo se encontram os valores de escores em relação aos sítios amostrados.

Figura 17. Gráfico de pesos e de escores PC1x PC2 para as amostras de Salvador



Os valores dos pesos e dos escores, de acordo com a Figura 17 mostram três grupos distintos. O primeiro grupo é formado pelas concentrações de Co, Cu, Mo, Ni, Sb e Zn com ocorrência predominante nos sítios de amostragem 2SC, 4SC, 7SC, 9SC, 10SC, 12SC, 15SC, 17SC e 18SC. Estes locais em sua maioria são áreas ou bairros movimentados da cidade de Salvador (Tabela 10), com alto volume de tráfego, destacando-se a amostra 7SC (região do Aeroporto) e 9SC (Bairro de Águas Claras), este último ponto também é uma área próxima a indústrias e da BR 324.

O segundo grupo é formado pela concentração de Fe e V, com preponderância para os locais de amostragem 4SC, 6SC, 9SC, 12SC e 18SC, com destaque para o sítio de amostragem 6SC (Avenida Paralela), que é uma avenida de intenso tráfego veicular, devido ser uma das principais avenidas da capital baiana. A amostra 18SC (Parque de Pituaçu) encontra-se próximo à Avenida Paralela, sendo um local de área vegetal na área urbana.

O terceiro grupo observado é formado pela concentração de Pb e Mn, com predominância para os locais 10SC, 13SC, 14SC, 15SC, 16SC e 17SC. Estes locais têm como característica um baixo a moderado volume de tráfego, no entanto próximos à localidades de intenso tráfego.

As concentrações de Cd foram explicadas unicamente pela PC5, que apresentou um autovalor próximo a 1 (0,9), sendo que os valores de escores

mostraram que este elemento é característico de sítios de amostragem com características diferentes, 5SC (alto volume de tráfego), 9SC (alto volume de tráfego e proximidade à áreas industriais) e 16SC (baixo volume de tráfego).

Para melhor descrição da avaliação das possíveis fontes dos constituintes em relação às amostras foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson, levando em consideração que uma forte correlação entre os elementos pode significar que são provenientes de uma mesma fonte (DA ROCHA *et al.*, 2009; SURYAWANSHI *et al.*, 2016).

A Tabela 18 apresenta a matriz de correlação para a concentração média dos elementos químicos para as 18 amostras da fração C, da cidade de Salvador. Os valores de correlação foram considerados significativos para um nível de confiança de 99 % ($p < 0,01$), com uma correlação considerada forte, e para um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$), com uma correlação considerada intermediária (SHEN *et al.*, 2016; RAJARAN *et al.*, 2014).

Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram a existência de fortes correlações para Co-Cu-Mo, Co-Mo-Ni, Cu-Sb-Zn, Cu-Mo-Sb e Ni-Zn, com valores de $r > 0,64$. Estas correlações corroboram com os resultados da PCA, tendo em vista que estes se encontram agrupados, confirmando, portanto, que são provenientes da mesma fonte. Os constituintes Pb-Mo e Mn-Co também apresentaram uma forte correlação ($r = 0,64$ e $0,65$, respectivamente), sugerindo que as concentrações de Pb e Mn são provenientes da mesma fonte que Co e Mo. Houve forte correlação ainda entre Fe-V, confirmando os resultados da PCA.

As correlações consideradas intermediárias ocorreram entre Co-Sb, Co-Zn, Cu-Ni, Cu-Pb, Mo-Zn e Ni-Sb ($r > 0,50$), confirmando que a origem dos elementos Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Sb, Pb e Zn são da mesma fonte. A correlação intermediária entre Fe-Ni (0,54) pode significar que o Ni esteja também associado à fonte proveniente do Fe. Como já previsto, pela análise da PCA, a concentração de Cd não apresentou correlação significativa com nenhum outro elemento.

Tabela 18. Matriz de correlação entre as concentrações dos elementos químicos nos sítios amostrados na cidade de Salvador

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Cd	1,00										
Co	0,31	1,00									
Cu	0,22	0,75*	1,00								
Fe	0,29	0,47	0,23	1,00							
Mn	0,18	0,65*	0,42	-0,07	1,00						
Mo	0,21	0,68*	0,79*	0,33	0,31	1,00					
Ni	0,13	0,68*	0,51**	0,54**	0,13	0,64*	1,00				
Pb	0,15	0,32	0,50**	-0,20	0,30	0,64*	0,13	1,00			
Sb	0,19	0,55**	0,83*	0,23	0,03	0,65*	0,56**	0,42	1,00		
V	0,04	0,24	0,21	0,65*	-0,18	0,23	0,21	-0,04	0,28	1,00	
Zn	0,22	0,59**	0,64*	0,19	0,14	0,50**	0,68*	0,31	0,84*	0,07	1,00

* Correlação significativa para um nível de confiança $p < 0,01$

** Correlação significativa para um nível de confiança $p < 0,05$

Através da análise dos resultados da PCA e correlação de Pearson e de acordo com as características dos pontos amostrais foi possível indicar as possíveis fontes para os constituintes inorgânicos presentes em amostras de poeira urbana (fração C) de Salvador.

As concentrações de Fe e V podem ser provenientes de fontes naturais como erosão pelo vento e através da deposição atmosférica, que são as fontes mais comuns de transporte de elementos para a poeira urbana de forma natural (LI *et al.*, 2013; WUANA e OKIEMEN, 2011; ZHENG *et al.*, 2010). Outra fonte natural seria a própria composição do solo, como minerais de ferro. Estudos mostram que vários elementos químicos, inclusive o V, podem ocorrer na poeira urbana, proveniente do solo, devido à capacidade que minerais férricos, como goethite e hematita, têm de adsorção de constituintes inorgânicos (HILLER *et al.* 2016; NAJMEDDIN *et al.*, 2017).

As concentrações de Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Sb, Pb e Zn estão possivelmente relacionadas à fontes antrópicas. Dentre as possibilidades, a atividade industrial pode ser destacada, levando em consideração a presença de diversos ramos industriais, como a petroquímica e metalurgia, na região metropolitana de Salvador (LYRA, 2008; DOS SANTOS, 2012). Outras fontes antrópicas podem ser

citadas, como desgaste de pinturas de ruas, avenidas e calçamentos, e, principalmente, relacionadas ao desgaste de componentes de veículos e a interação destes com o asfalto, tendo em vista que a ocorrência destes constituintes em poeira urbana, comumente é relacionada à fontes veiculares (CHARLESWORTH, DE MIGUEL e ORDÓÑEZ, 2011; HAN *et al.*, 2014; JADOON *et al.*, 2018).

A concentração de Cu comumente pode estar relacionada à atividade industrial (metalúrgica) e ao desgaste de freio em veículos (RAJARAN *et al.*, 2014; SWIETLIK *et al.*, 2013). A concentração de Zn pode estar associada ao desgaste de freios e também de pneus, já que este é utilizado no processo de vulcanização para fortalecer a borrachas dos pneus em veículos (JIRIES *et al.*, 2001; RAJARAN *et al.*, 2014). Correlações entre as concentrações de Cu e Zn foram encontradas por Amato *et al.*, (2009) e Suryawanshi *et al.* (2016), sugerindo fontes ligadas ao tráfego, em poeira urbana.

As concentrações de Sb, Mo e Mn são geralmente provenientes do desgaste mecânico de automóveis, como freios dos veículos. Além disso, as concentrações de Mn podem estar associado à atividade industrial (RAJARAN *et al.*, 2014). A ocorrência de correlações entre as concentrações de Pb e Ni também é relatada como um indicativo de fontes ligadas ao tráfego (HAN *et al.*, 2014, SHAO, XIAO e WU, 2013).

As concentrações de Cd podem ser de origens naturais ou antrópicas, visto que está relacionado a pontos amostrais de características mistas, os quais são influenciados pelos grupos de elementos anteriormente citados, tanto de fontes naturais, quanto antrópicas. Como origem natural infere-se que a principal fonte seja através da deposição atmosférica deste em forma de óxidos (LI *et al.*, 2013; WUANA e OKIEMEN, 2011; ZHENG *et al.*, 2010). Trabalhos sugerem que as principais fontes antrópicas para ocorrência de Cd em poeira urbana sejam atividades industriais (SURYAWANSHI *et al.*, 2016) e principalmente relacionadas ao tráfego, como desgaste mecânico de componentes dos veículos (HAN *et al.*, 2007; ABDEF-LATIF e SALEH, 2012).

3.3.4 Quociente de risco não carcinogênico (HQ) e índice de risco (HI)

Para avaliar os riscos não-carcinogênicos e a probabilidade de efeitos adversos à saúde humana, pela exposição à elementos químicos em meios ambientais contaminados, foram calculados o quociente de risco não carcinogênico (HQ) e o índice de risco (HI).

O valor de HQ é estimado para cada via de exposição a que o ser humano pode ser exposto (ingestão, inalação e dérmica). Quando o valor de $HQ \leq 1$ significa que não existem efeitos adversos à saúde humana, no entanto, um valor de $HQ > 1$ representa possíveis efeitos adversos à saúde. O valor de HI é igual à soma de todos os valores de HQ das diferentes vias de exposição (ingestão, inalação e dérmica) para cada elemento químico, e descreve o potencial de risco total de efeitos adversos não carcinogênicos à saúde, associados à exposição àquele constituinte. O valor de $HI \leq 1$ significa que não há risco significativo de efeitos não carcinogênicos, por outro lado, o valor de $HI > 1$ configura a possibilidade de efeitos adversos sobre a saúde humana, sendo que quanto maior o valor de HI, maiores os riscos (USEPA, 2004; USEPA, 2001).

Os valores de HQ e HI foram calculados, levando em consideração os resultados de impacto ambiental causado pelas concentrações dos elementos encontrados nas poeiras urbanas, coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador, através do cálculo de índice de geocumulação (I_{geo}). De acordo com os valores de I_{geo} , as amostras de poeira urbana (fração C) da cidade de Jaguaquara apresentaram uma poluição moderada a forte em relação às concentrações de Cd e Mo, enquanto que para as amostras (fração C) da cidade de Salvador, o ambiente foi classificado como moderadamente a fortemente poluído em relação às concentrações de Cd, Cu, Mo, Pb, Sb e Zn (sessão 3.3.2).

Desta forma, os cálculos de HQ e HI foram realizados para estes constituintes inorgânicos citados, utilizando o limite superior do intervalo de confiança com nível de 95% da média das concentrações de cada elemento químico, de acordo com cada cidade. Assim foi realizada a soma da concentração média e da margem de erro (intervalo de confiança) para cada elemento químico (MOHMAND *et al.* 2015; US-EPA, 1989). O cálculo do limite de confiança superior

(C_{UCL}) é uma forma de representar a exposição máxima admissível na avaliação da exposição do ser humano à elementos químicos (JADOON *et al.*, 2018).

Para efetuar os cálculos necessários para o estudo do HQ e HI, utilizaram-se as equações descritas na sessão 3.2.5, onde se encontra uma explicação à respeito da estimativa da ingestão diária de um elemento químico por um ser humano ($DIM_{\text{ingestão}}$), da dose de absorção da pele de um elemento ($DAD_{\text{dérmica}}$) e da concentração de inalação de um elemento químico por exposição ($EC_{\text{inalação}}$).

Os parâmetros relacionados a cada estimativa acima mencionada são: dose de referência (RfDo), concentração de referência de inalação (RfCi) e fator de absorção gastrointestinal (GIABS). Os valores desses parâmetros de acordo com cada elemento químico para a realização dos cálculos foram adotados da US EPA (2016) e Hu *et al.*(2012) e estão sumarizados na Tabela 19, assim como os valores do limite de confiança superior (C_{UCL}).

Tabela 19. Valores de limite de confiança superior (C_{UCL}), dose de referência (RfDo), concentração de referência de inalação (RfCi) e fator de absorção gastrointestinal (GIABS) utilizado para os cálculos do quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI)

Elementos	C_{UCL} (mg kg ⁻¹)		RfD _o * (mg kg ⁻¹ dia ⁻¹)	RfC _i * (mg m ⁻³)	GIABS*
	Jaguaquara	Salvador			
Cd	1,63	7,52	1,00 x 10 ⁻³	1,00 x 10 ⁻⁵	0,025
Cu	-	381,30	4,00 x 10 ⁻²	-	1
Mo	11,73	14,93	5,00 x 10 ⁻³	-	1
Pb	-	162,21	3,50 x 10 ⁻³ **	-	1
Sb	-	4,38	3,00 x 10 ⁻⁴	1,50 x 10 ⁻⁵	1
Zn	-	609,97	3,00 x 10 ⁻¹	-	1

*USEPA, 2016 // ** Hu *et al.*, 2012//Os valores de C_{UCL} foram encontrados através da soma da concentração média e do intervalo de confiança (nível de 95%)para cada elemento químico.

A partir dos valores estabelecidos de C_{UCL} para cada elemento químico e dos parâmetros (Tabela 19) foram calculados o quociente de risco não-carcinogênico (HQ) e índice de risco (HI) que se encontram na Tabela 20.

Tabela 20. Valores de quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) dos constituintes inorgânicos de acordo com as vias de exposição para as cidades de Jaguaquara e Salvador

Elementos	Via de exposição	Quociente de risco (HQ)		Índice de risco (HI)	
		Crianças	Adultos	Crianças	Adultos
Jaguaquara					
Cd	Ingestão	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-3}$		
	Inalação	$1,20 \times 10^{-5}$	$6,78 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-3}$
	Dérmica	$1,00 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$		
Mo	Ingestão	$1,54 \times 10^{-2}$	$1,65 \times 10^{-3}$		
	Inalação	$4,31 \times 10^{-7}$	$2,44 \times 10^{-7}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$1,72 \times 10^{-3}$
	Dérmica	$1,60 \times 10^{-5}$	$6,60 \times 10^{-5}$		
Salvador					
Cd	Ingestão	$4,94 \times 10^{-2}$	$5,30 \times 10^{-3}$		
	Inalação	$5,52 \times 10^{-5}$	$3,13 \times 10^{-5}$	$4,95 \times 10^{-2}$	$5,35 \times 10^{-3}$
	Dérmica	$5,00 \times 10^{-6}$	$2,11 \times 10^{-5}$		
Cu	Ingestão	$6,28 \times 10^{-2}$	$6,70 \times 10^{-3}$		
	Inalação	$1,75 \times 10^{-6}$	$9,92 \times 10^{-7}$	$6,28 \times 10^{-2}$	$6,97 \times 10^{-3}$
	Dérmica	$6,15 \times 10^{-5}$	$2,68 \times 10^{-4}$		
Mo	Ingestão	$1,96 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-3}$		
	Inalação	$5,49 \times 10^{-7}$	$3,10 \times 10^{-7}$	$1,97 \times 10^{-2}$	$2,18 \times 10^{-3}$
	Dérmica	$2,00 \times 10^{-5}$	$8,40 \times 10^{-5}$		
Pb	Ingestão	$3,06 \times 10^{-1}$	$3,26 \times 10^{-2}$		
	Inalação	$8,51 \times 10^{-6}$	$4,82 \times 10^{-6}$	$3,06 \times 10^{-1}$	$3,39 \times 10^{-2}$
	Dérmica	$3,00 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-3}$		
Sb	Ingestão	$9,60 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$		
	Inalação	$2,68 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-6}$	$9,60 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$
	Dérmica	$1,88 \times 10^{-6}$	$8,20 \times 10^{-6}$		
Zn	Ingestão	$1,34 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-3}$		
	Inalação	$3,74 \times 10^{-7}$	$2,12 \times 10^{-7}$	$1,34 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-3}$
	Dérmica	$1,31 \times 10^{-5}$	$5,70 \times 10^{-5}$		

HQ de inalação para Cu, Mo, Pb e Zn foram calculados da seguinte forma: $EC / RfDo$.

Os valores encontrados para HQ e HI foram todos menores do que 1, variando entre $2,12 \times 10^{-7}$ (HQ_{inalação}) para o Zn e $3,06 \times 10^{-1}$ (HQ_{ingestão}) para o Pb; e,

entre $1,49 \times 10^{-3}$ (HI) para o Zn e $3,06 \times 10^{-1}$ (HI) para o Pb. Desta forma, de acordo com a classificação estabelecida pela USEPA (2004 e 2001) não existem riscos de efeitos adversos à saúde humana para a exposição via ingestão, inalação ou dérmica ($HQ = HI \leq 1$) para a população de Jaguaquara em relação ao Cd e Mo e para a população de Salvador, no que se refere aos elementos Cd, Cu, Mo, Pb, Sb e Zn.

Os maiores valores encontrados para $HQ_{\text{ingestão}}$ ($3,06 \times 10^{-1}$) e HI ($3,06 \times 10^{-1}$) para o Pb (Salvador) denota uma necessidade de precaução em relação ao aumento da concentração deste elemento, tendo em vista que não é um microelemento, sendo considerado acumulativo e potencialmente tóxico para o sistema nervoso humano, mesmo em baixas concentrações (MENEZES-FILHO *et al.*, 2016; LWEGBUE *et al.*, 2017).

O quociente de risco não carcinogênico (HQ) diminuiu na seguinte ordem $HQ_{\text{ingestão}} > HQ_{\text{dérmica}} > HQ_{\text{inalação}}$ para as concentrações de Mo em Jaguaquara, e para as concentrações de Cu, Mo, Pb e Zn na área urbana de Salvador, ou seja, o risco de contaminação destes constituintes para a população das respectivas cidades seria maior por ingestão do que por absorção da pele e inalação. Essa mesma ordem de classificação de HQ, apresentando o menor risco para exposição via inalação foi encontrado por Jadoon *et al.* (2018) e Eqani *et al.* (2016). Estudos mostram que a ingestão oral é a via de exposição a elementos químicos mais ocorrente, através da contaminação de comidas e bebidas, e particularmente em relação às crianças, tendo em vista que costumam colocar sempre a mão na boca (MOHMAND *et al.*, 2015; SHABBAJ *et al.*, 2018).

Para a concentração de Cd (Jaguaquara) e as concentrações de Cd e Sb (Salvador) a ordem de risco de contaminação apresentada foi $HQ_{\text{ingestão}} > HQ_{\text{inalação}} > HQ_{\text{dérmica}}$, mostrando que o risco de contaminação por inalação seria maior que por absorção da pele. O elemento Sb não possui nenhuma função biológica humana, podendo causar mau funcionamento dos processos metabólicos quando presente no corpo humano (WUANA e OKIEIMEN, 2011; ALSIOUFI, CAMPA e SÁNCHEZ-RODAS, 2016). Além disso, a inalação de partículas contendo elementos tóxicos podem causar desde problemas respiratórios até doenças crônicas cardiorespiratórias, levando em consideração que as partículas consideradas inaláveis conseguem atingir maiores profundidades do trato respiratório (HU *et al.*, 2012).

Comparando os valores de índice de risco (HI) entre crianças e adultos observou-se que todos os valores de HI foram superiores para as crianças em relação a todos os elementos. Jadoon *et al.* (2018) em seu estudo sobre poeira de estrada, no Afeganistão, também encontraram maiores valores de HI para crianças do que para adultos em relação à Co, Mn, Ni, Pb e Zn, mostrando que, geralmente às crianças estão mais propensas aos riscos associados à exposição aos contaminantes ambientais.

3.4 Conclusões

A análise de poeira urbana foi realizada empregando métodos baseados em plasma indutivamente acoplado (ICP), após extração assistida por radiação de micro-ondas, usando uma mistura diluída de HNO₃ e HCl, com auxílio de H₂O₂, para determinação de 11 constituintes inorgânicos.

Os resultados das determinações de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn (ICP OES) e de Sb e V (ICP-MS) em amostras de poeira urbana das cidades de Jaguaquara (27 amostras) e Salvador (54 amostras), mostraram que as maiores concentrações foram exibidas pelo Fe e as menores pelo Sb, em todas as amostras. As concentrações médias variaram entre $0,63 \pm 0,65 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sb) para fração B e $3,46 \pm 0,77 \%$ (Fe) para a fração C, em Jaguaquara, e, entre $2,57 \pm 1,81 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sb) para fração B e $3,20 \pm 6,27 \%$ (Fe) para a fração C, em Salvador.

As amostras de poeira urbana coletadas em Salvador apresentaram as maiores concentrações em relação às amostras de Jaguaquara, para todas as frações (A, B e C), exceto para o Fe.

As maiores concentrações para todos os elementos, nas duas cidades foram encontradas para a fração mais fina ($C < 38 \mu\text{m}$). Foi constatado através dos valores de EF e I_{geo} , que as concentrações dos constituintes inorgânicos presentes na fração C sofrem maiores contribuições antrópicas, e que o ambiente em relação a esta fração foi mais impactado por poluição.

A classificação de impacto ambiental, de moderadamente a fortemente poluído, apresentada para a fração C das amostras de Jaguaquara seguiu a ordem: Cd > Mo; e, para a fração C das amostras de Salvador, a ordem foi: Cd > Cu > Mo >

Sb > Zn > Pb. O Cd apresentou os maiores valores de I_{geo} , classificando o ambiente de Jaguaquara como fortemente poluído e Salvador como exageradamente poluído.

A análise simultânea das 81 amostras de poeira urbana, provenientes de Jaguaquara e Salvador, utilizando PCA e HCA, mostraram uma diferenciação entre as duas cidades, sugerindo que a cidade de Salvador é mais influenciada por fontes antrópicas. As análises individuais de cada cidade, utilizando PCA e correlação de Pearson, mostraram que, para Jaguaquara, as concentrações de Cd, Co, Fe, Ni, Pb e V são possivelmente proveniente de fontes naturais, enquanto Cu, Mn, Mo, Sb e Zn estão relacionadas à fontes antrópicas. Para Salvador, as concentrações de Fe e V foram atribuídas à fontes naturais, de Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn à fontes antrópicas, e de Cd foram relacionadas à fontes naturais ou antrópicas.

As possíveis fontes naturais estariam associadas, principalmente à deposição atmosférica e composição geológica do solo. As fontes antrópicas seriam especialmente relacionadas à atividades industriais e ao tráfego veicular, como desgaste de componentes dos automóveis e interação destes com o asfalto, principalmente na cidade de Salvador, onde existe uma maior taxa de urbanização e por consequência uma maior intensidade de tráfego.

Os valores de quociente de risco (HQ) e índice de risco (HI) para as amostras de poeira urbana de Jaguaquara e Salvador mostraram que não existe risco de possíveis efeitos adversos à saúde humana em relação aos elementos químicos contaminantes dos ambientes. Os maiores valores de HQ foram encontrados para exposição por via de ingestão para todos os elementos. O maior valor de HI foi encontrado para o Pb em Salvador, sugerindo alerta em relação à concentração deste elemento na localidade. As concentrações de Sb apresentaram maiores valores de $HQ_{inalação}$, mostrando que este constituinte pode ser associados às partículas atmosféricas inaláveis. Foi verificado ainda, que as crianças possuem maior propensão à contaminação por exposição a contaminantes do que os adultos.

A análise das amostras de poeira urbana, nas cidades de Jaguaquara e Salvador, revelou que esta pode representar um risco iminente para o meio ambiente e para o ser humano, visto que sua composição está relacionada à fontes antrópicas, principalmente relacionadas ao tráfego. Os resultados encontrados para Salvador indicaram que quanto maior o centro urbano, o desenvolvimento industrial, e o volume de tráfego, maior a contribuição antrópica e o impacto ambiental, por uma variada quantidade de constituintes inorgânicos.

CAPÍTULO 4

DETERMINAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE POEIRA URBANA VIA ANÁLISE DIRETA POR EDXRF

4.1 Objetivos

4.1.1 Geral

Determinar e avaliar os constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana, coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador, empregando a análise direta por espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF).

4.1.2 Específicos

Determinar as concentrações de K, P, S, Si e Ti, em amostras de poeira urbana provenientes das cidades baianas, empregando análise direta e detecção por EDXRF;

Verificar os parâmetros analíticos para a metodologia;

Avaliar o grau de contribuição antrópica dos elementos químicos determinados através do cálculo do fator de enriquecimento (EF);

Classificar os ambientes de acordo com o impacto causado pelos elementos, através do cálculo do índice de geocumulação (I_{geo});

Identificar as possíveis fontes dos constituintes inorgânicos através da análise de componentes principais (PCA).

4.2 Experimental

4.2.1 Instrumentação

Para determinação da concentração dos constituintes inorgânicos nas amostras de poeira urbana foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF, Modelo EDX-720HS, Shimadzu, Kyoto, Japão) do Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS, Aracaju, SE). Este equipamento foi equipado com um tubo gerador de raios X de ródio, operando com uma voltagem de 5 a 50 kV que possibilita medidas de intensidade de fluorescência do ^{11}Na ao ^{92}U . O equipamento possui um detector de estado sólido de Si(Li) resfriado com nitrogênio líquido em $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. As análises foram realizadas utilizando curvas de calibração no modo quantitativo em atmosfera à vácuo. Todas as amostras foram realizadas em triplicata.

4.2.2 Controle de qualidade

Para avaliar a exatidão e precisão do método analítico foi analisado o material de referência certificado de solo (*Montana I Soil*, NIST 2710), adquirido do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, Gaithersburg, EUA).

4.2.3 Amostragem e preparo das amostras

As amostras de poeira urbana foram coletadas nas cidades de Jaguaquara e Salvador. O procedimento detalhado da coleta e os mapas dos pontos amostrais estão descritos na sessão 3.2.1 do capítulo 3. A metodologia de secagem e fracionamento das amostras encontra-se na sessão 3.2.2 do mesmo capítulo.

Para este estudo foram escolhidas aleatoriamente 12 amostras de poeira urbana, sendo 6 amostras de cada cidade (Jaguaquara e Salvador) de acordo com a disponibilidade de quantidade de massa adequada para análise direta (sessão 4.2.4). As amostras de Jaguaquara escolhidas foram: 1JA e 2JA (fração A < 63 μm); 1JB, 2JB, 4JB e 7JB (63 μm > fração B > 38 μm). As amostras de Salvador foram: 6SA, 7SA e 13SA (fração A < 63 μm); 8SB e 13SB (63 μm > fração B > 38 μm); e 8SC (fração C < 38 μm).

4.2.4 Procedimento para análise direta

Para análise direta das amostras de poeira urbana foi medida aproximadamente 1,0 g de cada amostra. Em seguida, a massa foi transferida para um suporte de prolipropileno. O suporte possui dois anéis plásticos de vedação, em cima e embaixo, e entre os anéis são colocados filmes de prolipropileno. Após vedação do suporte de plástico contendo a amostra, este foi introduzido no equipamento de EDXRF e as amostras foram analisadas diretamente sob atmosfera a vácuo.

As curvas de calibração utilizadas para determinação dos constituintes inorgânicos (K, P, S, Si e Ti) foram construídas a partir de materiais de referência certificados, utilizados como padrões sólidos: sendo eles de sedimento marinho (*Marine Sediment Reference Material for Trace Metals and other Constituents*, HISS 1, PACS 2 e MESS 3), sedimento de rio (*Buffalo river sediment*, NIST 8704), solo (*San Joaquin Soil*, NIST 2709), (*Trace elements in soil*, IAEA-SOIL-7), (*Montana I soil*, NIST 2710) e (*Montana II soil*, NIST 2711), poeira (*Trace elements in Indoor Dust*, NIST 2584) e argila (*Brick clay*, NBS 679), (*Flint clay*, NBS 97b) e (*Plastic clay*, NBS 98b). Uma amostra de poeira urbana, coletada em Jaguaquara, considerada *background* foi utilizada como o branco das curvas de calibração.

4.2.5 Cálculo de índices

A avaliação da contribuição antrópica na composição das amostras de poeira urbana, e a classificação dos ambientes de acordo com o impacto causado pelos constituintes determinados foram realizadas através dos cálculos de fator de enriquecimento (EF) e o índice de geocumulação (I_{geo}) respectivamente, para as concentrações de K, P, S, Si e Ti. O fator de enriquecimento foi calculado utilizando a seguinte relação matemática:

$$EF_x = \frac{\frac{[X]}{[ref.]_{poeira}}}{\frac{[X]}{[ref.]_{crosta}}} \quad \text{Equação 8}$$

em que, EF_x é o fator de enriquecimento da espécie x , $\frac{[X]}{[ref.]_{poeira}}$ é a razão ($mg\ kg^{-1}$) entre a concentração da espécie x encontrada e a concentração do elemento da amostra de poeira urbana, escolhido como elemento de referência, e $\frac{[X]}{[ref.]_{crosta}}$ é a razão ($mg\ kg^{-1}$) entre a concentração da espécie x encontrada e a concentração de referência da crosta terrestre para a mesma espécie, relatada na literatura (LOYOLA *et al.*, 2012; VASCONCELLOS *et al.*, 2011).

O elemento Si foi escolhido como elemento de referência para amostra de poeira urbana, por ser um constituinte, geralmente, presente em alta concentração na crosta terrestre. Para o cálculo do fator de enriquecimento do Si foi utilizada a concentração de K, outro elemento abundante da crosta terrestre. Os valores das concentrações dos elementos de referência da crosta terrestre utilizados neste trabalho foram: $11.617\ mg\ kg^{-1}$ (K), $327\ mg\ kg^{-1}$ (P), $621\ mg\ kg^{-1}$ (S), $310.800\ mg\ kg^{-1}$ (Si) e $3.840\ mg\ kg^{-1}$ (Ti). Essas concentrações foram descritas por Rudnick e Gao (2004).

Para análise do EF, utilizou-se a classificação empregada por Padoan, Romè e Ajmoné-Marsan (2017) e Rajaram *et al.* (2014), em que: $EF > 10$, significa que o elemento pode ser caracterizado como enriquecido, ou seja, considerado de fonte antrópica; $3 < EF < 10$, indica que o elemento foi enriquecido de forma moderada; $EF > 2$ considera-se que o elemento foi ligeiramente enriquecido; e $EF \leq$

2, sugere que o elemento não foi enriquecido e, portanto, sua disposição relaciona-se às concentrações da crosta terrestre.

O índice de geoacumulação foi calculado através da seguinte relação matemática:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 B_n} \quad \text{Equação 9}$$

em que, C_n é a concentração do elemento na amostra de poeira urbana, B_n é o valor de *background* para cada elemento, valor encontrado na literatura, e 1,5 é o fator de correção utilizado para compensar possíveis variações dos dados de *background* por influências antrópicas (ABDEL-LATIF e SALEH, 2012; IZHAR *et al.*, 2016). Neste trabalho, os valores de *background* utilizados foram os mesmos valores de referência para crosta terrestre, utilizados para os cálculos de EF (RUDNICK e GAO, 2004).

Para classificação dos ambientes, de acordo o I_{geo} foi utilizada a escala de impacto ambiental, que vai de não contaminado até muito poluído, apresentada na Tabela 21.

Tabela 21. Classificação do índice de geoacumulação

Classes I_{geo}	Intensidade de Poluição	Valor de I_{geo}
0	Não poluído	< 0
1	Não poluído a moderadamente poluído	> 0 – 1
2	Moderadamente poluído	> 1 – 2
3	Moderadamente a fortemente poluído	> 2 – 3
4	Fortemente poluído	> 3 – 4
5	Fortemente a exageradamente poluído	> 4 – 5
6	Exageradamente poluído	> 5

Referências: Abdel-Latif e Saleh, 2012; Izhar *et al.*, 2016; Ji *et al.*, 2008.

4.2.6 Análise de componentes principais

A Análise de componentes principais (PCA) foi utilizada como ferramenta quimiométrica para identificação da relação entre os elementos químicos, determinados nas amostras de poeira urbana, e suas prováveis fontes. Os resultados obtidos foram organizados em uma planilha eletrônica do programa Excel e analisados utilizando o software Statistica versão 6.0 (Statsoft, Tulsa, EUA).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Parâmetros analíticos

Os valores de limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ) foram obtidos de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1978), multiplicando três vezes (LoD) e 10 vezes (LoQ) o desvio padrão (SD) obtido de 10 medidas das soluções dos brancos analíticos, e dividindo pela inclinação da reta (s).

A exatidão do método foi confirmada através da comparação entre os valores encontrados e certificados de K, P, S, Si e Ti, após a análise do CRM de solo de Montana I (*Montana I soil*, NIST 2710). A precisão foi obtida como desvio padrão relativo (%RSD, n=3). A precisão intermediária foi avaliada como o %RSD das medidas do material de referência certificado e das amostras, para quatro dias diferentes e consecutivos.

Nas Tabelas 22 e 23 estão apresentados os parâmetros analíticos determinados na análise de amostras de poeira urbana por EDXRF. Como observado, através da Tabela 22, a exatidão do método confirmada, através da análise do CRM de solo de Montana I (*Montana I Soil*, NIST 2710), exibiu valores de concordância entre os valores encontrados e os valores certificados que variaram entre $81,3 \pm 0,4 \%$ (K) e $90,9 \pm 0,5 \%$ (Si). A precisão para o CRM foi melhor do que

1,32 % (Ti) e a precisão intermediária para a amostra melhor do que 3,7 % (Si), sendo consideradas satisfatórias para análise quantitativa.

Os valores de LoD e LoQ variaram entre 0,0005 % (S) e 0,189 % (Si), e de 0,002 % (S) a 0,630 % (Si), respectivamente (Tabela 23). Os coeficientes de correlação das curvas de calibração são considerados adequados para análise quantitativa, variando de 0,9510 a 1,0000. Cabe destacar, que os valores de LoD e LoQ são apropriados para a determinação dos constituintes inorgânicos em poeira urbana, tendo em vista que o K, P, S, Si e Ti são elementos químicos que normalmente estão presentes na matriz em altas concentrações, devido à própria composição do solo e ao intemperismo geológico (AMATO *et al.*, 2011; ATIEMO *et al.*, 2012; RUDINICK e GAO, 2004).

Tabela 22. Resultados da análise de solo de montana (*Montana Soil*, NIST 2710) e da precisão intermediária para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana por EDXRF

Parâmetros	Si (%)	S (%)	P (%)	K (%)	Ti (%)
Valor encontrado (%; n=5)	26,34 ± 0,14	0,195 ± 0,001	0,093 ± 0,002	1,72 ± 0,01	0,257 ± 0,004
Valor certificado (%)	28,97 ± 0,18	0,240 ± 0,006	0,106 ± 0,015	2,11 ± 0,11	0,283 ± 0,010
Concordância (%)	90,9 ± 0,5	81,4 ± 0,8	87,7 ± 0,8	81,3 ± 0,4	90,7 ± 1,3
	0,43	0,76	0,93	0,40	1,15
Precisão intermediária	0,06	0,49	0,82	0,28	1,32
CRM (NIST 2710)	0,03	0,63	0,54	0,27	0,91
RSD (%) - interdias	0,17	0,63	0,56	0,16	0,23
	1,8	0,5	0,9	2,3	2,2
Precisão intermediária	0,5	0,1	1,4	1,8	0,6
amostra	3,7	0,5	1,4	3,6	2,2
RSD (%) - interdias	1,2	1,4	6,6	1,2	1,7

Resultados expressados como média ± desvio padrão (n=5)

Tabela 23. Faixa de trabalho, coeficiente de correlação, LoD e LoQ para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana por EDXRF

Parâmetros	Si	S	P	K	Ti
Faixa de trabalho (%)	10,6 – 44	0,086 – 0,2	0,089 – 0,24	0,513 – 2,81	0,260 – 0,809
Equação da curva de calibração	$y = 0,778x - 0,295$	$y = 3,263x - 0,141$	$y = 4,327x - 0,0184$	$y = 1,407x + 0,267$	$y = 10,21x - 0,663$
Coeficiente de correlação	0,9962	1,0	0,9510	0,9961	0,9958
LoD (% , 3×SD/s)	0,189	0,0005	0,001	0,010	0,003
LoQ (% , 10×SD/s)	0,630	0,002	0,004	0,034	0,008

SD = desvio padrão (n=10) // s = inclinação da reta da equação da curva de calibração

4.3.2 Concentrações de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana

A Tabela 24 mostra as concentrações encontradas para a determinação de Si, P, S, K e Ti, em amostras de poeira, provenientes das áreas urbanas de Jaguaquara e Salvador.

Foi observado que o Si exibiu as maiores concentrações nas amostras para as duas cidades, variando para Jaguaquara entre $17,321 \pm 0,658$ % (1JA) e $9,930 \pm 0,020$ % (7JB), e para a cidade de Salvador, entre $12,730 \pm 0,204$ % (6SB) e $10,322 \pm 0,217$ % (13SA). Para P, S, K e Ti, as amostras variaram entre $0,0083 \pm 0,0006$ % (7JB) para o S e $1,065 \pm 0,012$ % (6SB) para o Ti.

As concentrações médias (Tabela 24) mostram que, a ocorrência dos constituintes inorgânicos determinados nas amostras de poeira urbana segue a seguinte ordem de disposição para as duas cidades: Si > K > Ti > S > P (Jaguaquara) e Si > Ti > K > S > P (Salvador). Para as amostras de Jaguaquara, o Si ($15,035 \pm 2,742$ %) e o K ($0,757 \pm 0,257$ %) exibiram maiores concentrações quando comparadas às amostras de Salvador. O contrário acontece para P ($0,048 \pm 0,016$ %), S ($0,134 \pm 0,054$ %) e Ti ($0,775 \pm 0,258$ %), com maiores concentrações para as amostras de Salvador.

Azimzadeh *et al.* (2017), em seu trabalho sobre poeira urbana, no Irã, encontraram a ocorrência de disposição para os constituintes igual a Si > K > S > Ti > P. Wang (2016), determinou os mesmos constituintes em poeira de rua, na China e mostrou que a ordem de ocorrência igual a Si > K > Ti > S > P, a mesma encontrada para Jaguaquara.

Tabela 24. Concentrações de Si, P, S, K e Ti em amostras de poeira urbana das cidades de Jaguaquara e Salvador via análise direta por EDXRF e concentrações médias para cada elemento

Amostras de Jaguaquara							
Elementos (%)	1JA	1JB	2JA	2JB	4JB	7JB	Concentração Média
Si	17,321 ± 0,658	17,309 ± 0,253	14,401 ± 0,207	15,725 ± 0,521	15,525 ± 0,766	9,929 ± 0,020	15,035 ± 2,741
P	0,0127 ± 0,0006	0,0127 ± 0,0006	0,0267 ± 0,0006	0,023 ± 0,001	0,021 ± 0,001	0,0093 ± 0,0006	0,017 ± 0,068
S	0,0467 ± 0,0038	0,048 ± 0,002	0,114 ± 0,009	0,092 ± 0,005	0,060 ± 0,001	0,0083 ± 0,0006	0,062 ± 0,037
K	0,825 ± 0,038	0,791 ± 0,038	0,938 ± 0,026	0,862 ± 0,002	0,883 ± 0,018	0,242 ± 0,001	0,757 ± 0,257
Ti	0,480 ± 0,042	0,427 ± 0,042	0,580 ± 0,020	0,471 ± 0,059	0,712 ± 0,024	0,761 ± 0,002	0,572 ± 0,138
Amostras de Salvador							
Elementos (%)	6SB	7SA	8SB	8SC	13SA	13SB	Concentração Média
Si	12,730 ± 0,204	11,216 ± 0,156	11,807 ± 0,265	10,551 ± 0,073	10,322 ± 0,177	10,780 ± 0,694	11,225 ± 0,903
P	0,0440 ± 0,0001	0,022 ± 0,001	0,063 ± 0,001	0,068 ± 0,001	0,048 ± 0,001	0,043 ± 0,002	0,048 ± 0,016
S	0,068 ± 0,001	0,103 ± 0,001	0,183 ± 0,007	0,203 ± 0,003	0,126 ± 0,005	0,119 ± 0,007	0,133 ± 0,050
K	0,263 ± 0,009	0,370 ± 0,009	0,701 ± 0,016	0,752 ± 0,004	0,583 ± 0,003	0,586 ± 0,017	0,542 ± 0,190
Ti	1,065 ± 0,012	0,900 ± 0,024	0,446 ± 0,013	0,4657 ± 0,0006	0,934 ± 0,010	0,837 ± 0,043	0,774 ± 0,258

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3).

A Tabela 25 apresenta uma comparação entre as concentrações médias dos constituintes encontrados nas amostras de poeira urbana para as amostras de Jaguaquara e Salvador com as concentrações médias de outros trabalhos, utilizando EDXRF.

Tabela 25. Comparação entre as concentrações médias dos constituintes encontrados por EDXRF para as amostras de poeira urbana deste trabalho com outros trabalhos realizados no mundo

Referências/ Localização	Elementos (%)					
	Amostra	Si	P	S	K	Ti
Este trabalho (Jaguaquara)	Poeira urbana	15,04	0,02	0,06	0,76	0,57
Este trabalho (Salvador)	Poeira urbana	11,23	0,05	0,13	0,54	0,78
Azimzadeh et al., 2017 (Irã)	Poeira urbana	40,73	0,16	2,29	1,96	0,55
Shen et al., 2016 (China)	Poeira urbana	7,75	n.d.	0,22	1,09	0,26
Wang, 2016 (China)	Poeira de rua	21,23	0,13	0,26	0,69	0,31
Amato et al., 2011 (Espanha)	Poeira de estrada	n.d.	0,10	0,40	1,80	0,30
Atiemoet et al., 2012 (Gana)	Poeira de estrada	n.d.	n.d.	n.d.	1,13	0,41

n.d. = não determinado

Através da Tabela 25 pode-se observar que as concentrações de Si são maiores em relação aos outros constituintes em todos os trabalhos apresentados, seguido do K, exceto para o trabalho de Azimzadeh *et al.* (2017), que exibiu uma concentração maior de S (2,29 %) em relação ao K (1,96 %).

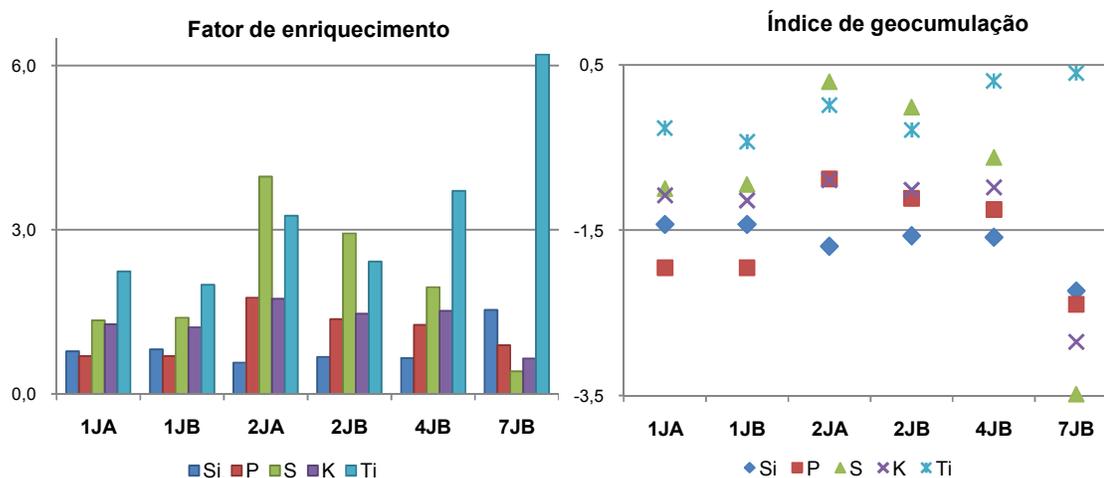
O fósforo apresenta as menores concentrações em relação aos outros constituintes para todos os trabalhos estudados, corroborando com os resultados encontrados neste estudo para as amostras de poeira urbana.

As concentrações de S, P e K podem estar relacionadas à presença de fertilizantes no solo (MEN *et al.*, 2018), principalmente para a cidade de Jaguaquara, que abrange a zona rural, onde existem atividades de agricultura. É relatado ainda que o S pode ser proveniente de indústrias siderúrgicas e/ou de queima de combustíveis fósseis (ARAÚJO *et al.*, 2011).

4.3.3 Cálculo de índices

O fator de enriquecimento (EF) e o índice de geocumulação (I_{geo}) foram calculados para as concentrações das amostras individuais, com o objetivo de avaliar a contribuição antrópica e o impacto destes constituintes no meio ambiente, respectivamente. A Figura 18 mostra os valores determinados de EF e I_{geo} para as amostras de Jaguaquara.

Figura 18. Fator de enriquecimento e índice de geocumulação para as amostras de poeira urbana de Jaguaquara

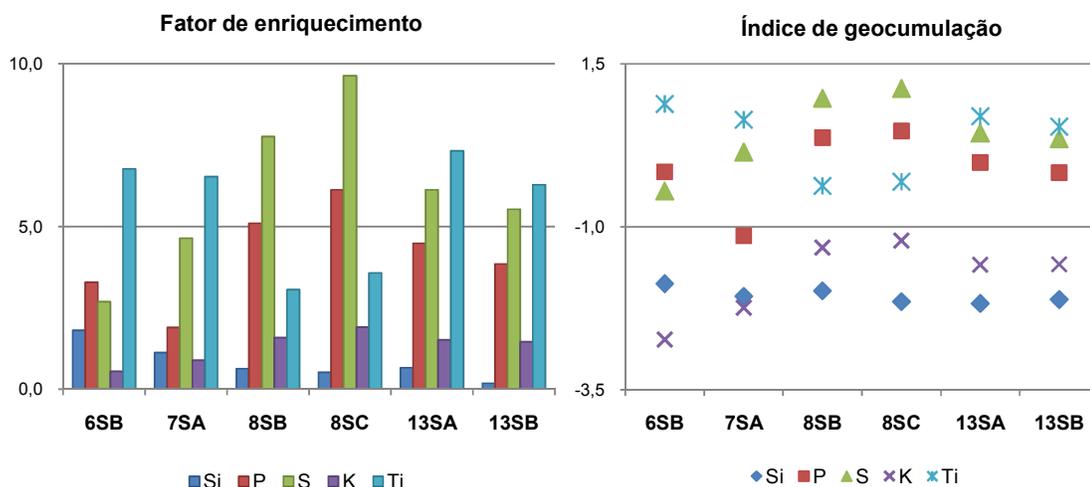


De acordo com os valores de EF e I_{geo} (Figura 18), as amostras de Jaguaquara possuem perfis semelhantes em relação à maioria dos constituintes inorgânicos determinados. As amostras 1JA ($< 63 \mu\text{m}$) e 1JB ($63 \mu\text{m} > B > 38 \mu\text{m}$) são do mesmo ponto amostral e possuem similaridades. Estas amostras apresentam valores de EF < 2 para todos os constituintes inorgânicos, exceto para o Ti na amostra 1JA, que apresentou um ligeiro enriquecimento, com valor de EF igual a 2,2. Os valores de I_{geo} para todos os elementos químicos, para as duas amostras são menores do que zero, mostrando que o ambiente neste sítio não está poluído por nenhum elemento químico determinado.

Para as amostras 2JA e 2JB (mesmo sítio amostral, frações diferentes), os valores de EF para S (4,0 e 2,9 - respectivamente) e Ti (3,3 e 2,4 - respectivamente) apresentaram um ligeiro a moderado enriquecimento. Os valores de I_{geo} para estas amostras ($0 < I_{geo} \leq 1$) classificam o ambiente como não poluído a moderadamente poluído, em relação as concentrações encontradas de S e Ti, apenas para a amostra 2JA, mostrando que existe uma diferença significativa para a ocorrência destes constituintes, entre a fração A e B nesta localidade. Para os constituintes Si, K e P, os valores de EF e I_{geo} mostraram que não existe contribuição antrópica, e, portanto, as concentrações para estes elementos químicos estão relacionados às concentrações da crosta terrestre, não havendo poluição do ambiente em relação a estes constituintes para as duas amostras.

As amostras 4JB e 7JB (63 $\mu\text{m} > B > 38 \mu\text{m}$), embora provenientes de locais de amostragem diferentes, apresentaram as mesmas características. Os valores de EF para os constituintes presentes nas amostras mostraram que apenas o Ti apresentou enriquecimento moderado de fontes antrópicas, com valores de EF iguais a 3,7 (4JB) e 6,2 (7JB). Os valores de I_{geo} de 0,4 (4JB) e 0,3 (7JB) confirmam que, em relação ao Ti, o ambiente para estes sítios amostrais pode ser classificado como não poluído a moderadamente poluído. A Figura 19 mostra os valores determinados de EF e I_{geo} para as amostras de Salvador.

Figura 19. Valores de fator de enriquecimento e índice de geocumulação para as amostras de poeira urbana de Salvador



Os valores de EF e I_{geo} , apresentados na Figura 19 mostraram que as amostras de poeira urbana de Salvador apresenta características semelhantes. A amostra 6SB apresentou um ligeiro e enriquecimento em relação ao S (2,7) e um enriquecimento moderado para as concentrações de P (3,3) e Ti (6,8). Os valores de $EF \leq 2$ mostram que as concentrações de Si e K estão relacionados ao *background* da crosta terrestre. Os valores de I_{geo} para os constituintes inorgânicos Si, K, S e P foram todos menores do que zero, indicando um ambiente não poluído. O valor de I_{geo} para o Ti (0,9) indicou uma classificação para o ambiente de não poluído a moderadamente poluído.

Para a amostra 7SA os valores de EF indicaram enriquecimento natural da crosta terrestre para Si, P e K ($EF \leq 2$). O enxofre (4,6) e o Ti (6,5) apresentaram valores de EF que classificam o ambiente como moderadamente enriquecido por estes elementos. Os valores de I_{geo} corroboram com os resultados, classificando o ambiente como não poluído a moderadamente poluído, apenas em relação ao S (0,1) e Ti (0,6).

As amostras 8SB ($63 \mu\text{m} > B > 38 \mu\text{m}$) e 8SC ($< 38 \mu\text{m}$) são do mesmo ponto amostral, e possuem semelhanças. Os resultados de EF ($EF \leq 2$) para ambas as amostras indicam que não há enriquecimento antrópico do ambiente em relação ao Si e ao K. No entanto, existe um enriquecimento moderado em relação ao P (5,1 e 6,1), S (7,8 e 9,6) e Ti (3,1 e 3,6) para as amostras 8SB e 8SC, respectivamente. Através dos valores de I_{geo} , esse ambiente pode ser classificado como não poluído ($I_{geo} \leq 0$) em relação ao Si, K e Ti e como não poluído a moderadamente poluído ($0 < I_{geo} \leq 1$) para o P e S.

As amostras 13SA ($< 63 \mu\text{m}$) e 13SB ($63 \mu\text{m} > B > 38 \mu\text{m}$) são do mesmo sítio de amostragem, e denotam semelhanças, mostrando que não existe diferença significativa entre as frações. Os valores de EF para Si e K ($EF \leq 2$) indicaram que a concentração destes elementos são de fonte natural. Os valores de EF para P (4,5 e 3,8), S (6,1 e 5,5) e Ti (7,3 e 6,3) para as amostras 13SA e 13SB, respectivamente, mostram que as concentrações destes constituintes inorgânicos são moderadamente enriquecidas por fontes antrópicas. Os valores de I_{geo} mostraram que o ambiente pode ser classificado como não poluído, em relação às concentrações de Si, K e P ($I_{geo} \leq 0$), e não poluído a moderadamente poluído em relação às concentrações de S e Ti ($0 < I_{geo} \leq 1$).

Á título de comparação, alguns trabalhos que utilizaram estudo de EF para amostras de poeira em áreas urbanas, mostraram um enriquecimento natural, relacionados às concentrações de *background* para Si, S, K e Ti (SHEN *et al.*, 2016), Ti, K e Si (WANG, 2016), K e Ti (ANTIEMO *et al.*, 2012). Enquanto que Mummulage *et al.* (2016) encontraram um moderado enriquecimento antrópico do ambiente em relação ao Ti e K; e Wang (2016) encontrou poluição do ambiente em relação às concentrações de P e S.

4.3.4 Análise de componentes principais

Os resultados da PCA para as amostras coletadas nas áreas urbanas das cidades de Jaguaquara e Salvador mostraram que as duas primeiras componentes principais (PCs) foram suficientes para descrever os dados, apresentando uma variância total acumulada igual a 89,52 %. Para avaliar os valores obtidos nas PCs foram considerados valores significativos maiores do que 0,5 em módulo. Os valores dos pesos para as duas primeiras PCs encontram-se na Tabela 26. Os valores significativos estão em negrito.

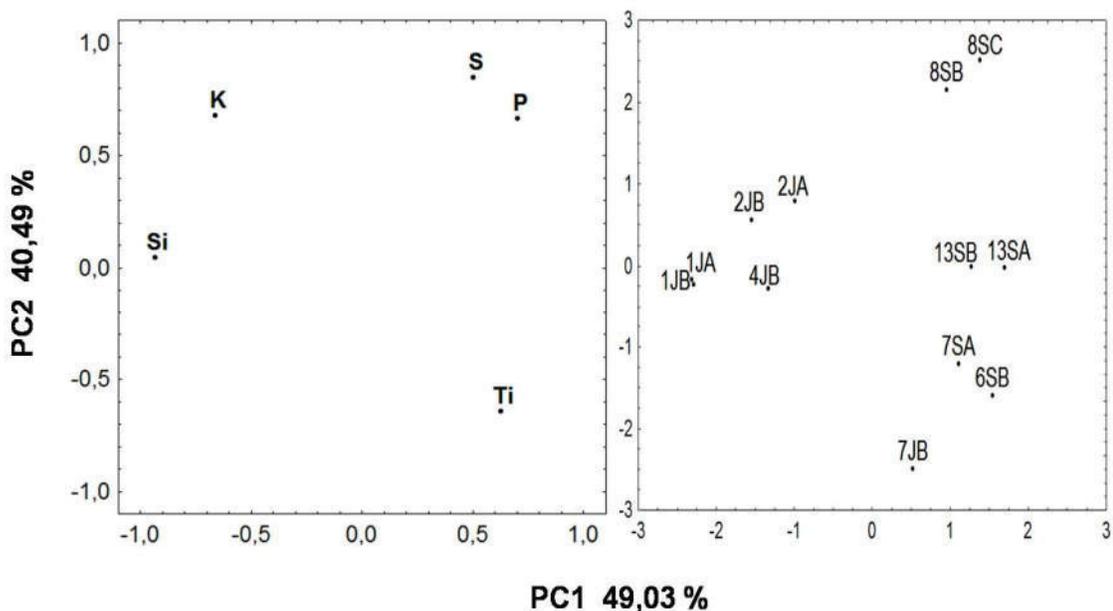
Tabela 26. Valores de pesos para as duas primeiras PCs em relação às variáveis da PCA para as cidades de Jaguaquara e Salvador

Variáveis	PC1	PC 2
Si	-0,93	0,04
P	0,70	0,66
S	0,50	0,85
K	-0,66	0,67
Ti	0,63	-0,64
Variância acumulada (%)	49,03	40,49
Total de variância acumulada (%)	49,03	89,52

A PC1 apresentou uma variância dos dados de 49,03 % e explicou a ocorrência de Si, a relação entre as concentrações de Si (-0,93) e K (-0,66), com pesos negativos e entre as concentrações de P (0,70), e Ti (0,63) com pesos positivos, mostrando, através dos sinais opostos que existe uma correlação inversamente proporcional entre essas variáveis. Os valores significativos dos pesos positivos das variáveis P (0,66), S (0,85) e K (0,67) mostraram que as concentrações destas estão relacionadas e podem ser analisadas em relação à PC2 com 40,49 % da variabilidade total dos dados. O Ti também pode ser explicado pela PC2 com um valor de peso negativo (-0,64).

A Figura 20 apresenta os gráficos de peso e de escores, respectivamente. O primeiro gráfico mostra a distribuição dos valores dos pesos para as variáveis em relação à PC1 versus PC2. No segundo gráfico encontram-se os valores de escores em relação aos sítios amostrados para Jaquaquara e Salvador.

Figura 20. Gráfico de pesos e de escores PC1x PC2 para as amostras de Jaguaquara e Salvador



De acordo com os gráficos de pesos e escores (Figura 20) foi possível perceber uma separação nítida entre as amostras de Jaguaquara e Salvador,

mostrando que a ocorrência das variáveis está diretamente relacionada às características da área urbana.

As concentrações de Si são predominantes nas amostras de Jaguaquara (sítio de amostragem 1, 2 e 4), área urbana pouco industrializada e com baixa intensidade de tráfego quando comparada a Salvador, o que sugere que este elemento químico seja proveniente de fontes naturais, como a própria geologia do solo.

As concentrações de S são preponderantes para as amostras de Salvador, sítio de amostragem 8, uma área urbana de intenso tráfego, próximo à indústrias e à rodovia BR-324, o que aponta para possíveis fontes antrópicas, relacionadas à atividade industrial e ao tráfego.

As concentrações de P também são predominantes para as amostras de Salvador, tanto no que se refere à PC1 quanto à PC2. A relação diretamente proporcional entre P e S, explicada pela PC2, sugere que as concentrações de P também sejam provenientes de fontes antrópicas relacionadas a indústrias e ao tráfego.

As concentrações de K, de acordo com a PC1, se relacionam às concentrações de Si, já na PC2 estão associadas às concentrações de P e S, mostrando que o K pode ser proveniente tanto de fontes naturais quanto antrópicas. O mesmo ocorre para as concentrações de Ti, que estão relacionadas às concentrações de P na PC1, e na PC2 apresenta predominância nas amostras de Jaguaquara. Desta forma, infere-se que o Ti seja proveniente de fontes naturais e antrópicas.

Estudos mostraram que, geralmente, a ocorrência de Si, P, S, K e Ti, em amostras de poeira urbana estão associadas aos minerais argilosos e óxidos, oriundos da própria geologia do solo (AMATO *et al.*, 2011; SAMIKSHA e RAMAN, 2017).

No entanto, alguns estudos realizados em áreas urbanas revelaram que estes constituintes podem estar associados também a fontes antrópicas. Atiemo *et al.* (2012) e em seu estudo sobre poeira de estrada, em Gana; e, Saradhi, Sandeep e Pandit (2014), em seu estudo sobre poeira de estrada, na Índia, atribuem as concentrações de Ti e K à fontes associadas ao tráfego, como desgaste de revestimentos de freios e reforços de pneus. Wang (2016), em seu estudo sobre poeira de rua, na China identificou como provável fonte de emissão para P e S, a

combustão de combustíveis fósseis. Helen e Andrade (2016) estudaram a poeira de estrada em várias localidades de São Paulo, e afirmam que o desgaste de pneus nas estradas e abrasão de pavimentos são as prováveis fontes de Si e K.

Estes estudos corroboram com os resultados encontrados para as cidades de Jaguaquara e Salvador, ratificando que a maior urbanização pode contribuir para emissões antrópicas de constituintes químicos para a poeira urbana, relacionadas principalmente ao volume de tráfego, como vias urbanas e rodovias no seu perímetro urbano.

4.4 Conclusões

A metodologia de análise direta de poeira urbana por espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão em energia (EDXRF) apresentou boa exatidão (81,3 a 90,9 %), confirmada através da análise do CRM de solo de Montana I (*Montana I soil*, NIST 2710), e pela precisão, sendo os valores de RSD melhores do que 3,7 %. Os valores de LoD e LoQ variaram entre 0,0005 % (S) e 0,189 % (Si), e de 0,002 % (S) a 0,630 % (Si), respectivamente, sendo adequados para avaliação dos constituintes inorgânicos nas amostras de poeira urbana.

A técnica de EDXRF mostrou-se atrativa para a determinação de constituintes inorgânicos majoritários, em amostras de poeira urbana, devido à eficiência e possibilidade de análise direta da amostra, diminuindo custos e erros associados ao preparo de amostra.

As determinações das concentrações de K, P, S, Si e Ti em amostras de poeira urbana provenientes das cidades de Jaguaquara e Salvador, mostraram uma predominância de Si e K para as amostras de Jaguaquara, e, maiores concentrações de P, S e Ti para as amostras de Salvador.

As amostras de Jaguaquara apresentaram valores associados às concentrações de *background* da crosta terrestre para as concentrações de Si, K, P e S. As concentrações de Ti apresentaram um leve a moderado enriquecimento, sendo os ambientes classificados como não poluídos a moderadamente poluído por Ti. Todas as amostras de poeira urbana coletadas em Salvador apresentaram valores de EF < 2, para as concentrações de Si e K. As concentrações de P, S e Ti

apresentaram um leve a moderado enriquecimento, sendo os ambientes classificados como não poluídos a moderadamente poluídos em relação a estes elementos.

A PCA apontou contribuições de possíveis fontes antrópicas, relacionadas à atividade industrial e tráfego veicular em Salvador, para as concentrações de P e S. As concentrações de K e Ti foram consideradas oriundas tanto de fontes naturais para Jaguaquara, quanto de fontes antrópicas para Salvador. As concentrações de Si foram relacionadas a prováveis fontes naturais, relacionadas à geologia do solo, para as amostras de Jaguaquara.

CAPÍTULO 5

ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE ANTIMÔNIO E ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE POEIRA URBANA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETOS USANDO O MODO SEQUENCIAL DE ANÁLISE

5.1 Objetivos

5.1.1 Geral

Determinar as concentrações das espécies inorgânicas de arsênio e antimônio em amostras de poeira urbana, utilizando amostragem em suspensão e detecção por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos no modo sequencial rápido de análise (FS-HG- AAS).

5.1.2 Específicos

Estabelecer as condições experimentais para determinação sequencial de As e Sb empregando a amostragem em suspensão e detecção por FS-HG-AAS;

Otimizar a metodologia usando um planejamento Doehlert para determinação sequencial e a análise de especiação química de espécies inorgânicas de As e Sb por FS-HG-AAS;

Caracterizar os parâmetros analíticos da determinação sequencial de As e Sb;

Aplicar o método otimizado em amostras de poeira urbana provenientes de cidades baianas;

Avaliar as concentrações encontradas das espécies inorgânicas de As e Sb na área urbana das cidades, através do EF e I_{geo} .

5.2 Experimental

5.2.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada (18,2 M Ω cm), obtida a partir de um sistema purificador de água Milli-Q Plus da Millipore (Bedford, MA, EUA). Todos os recipientes utilizados ficaram imersos em ácido nítrico 10 % (v/v) por 24 horas e decorrido este tempo foram lavados com água ultrapura.

A solução de 10 % (m v⁻¹) de iodeto de potássio (KI, Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi preparada em 2 % (m v⁻¹) de ácido ascórbico (C₆H₈O₆, Merck, Darmstadt, Alemanha) para ser usada durante a análise do dia. As soluções do borohidreto de sódio (NaBH₄) foram preparadas diariamente e estabilizadas com 0,5 % (m/v) de hidróxido de sódio (NaOH, VETEC, Rio de Janeiro, Brasil).

As soluções padrões de referência bielementar de As e Sb de 1,0 mg L⁻¹ utilizadas no experimento foram preparadas a partir da diluição das soluções padrão monoelementares estoque de 1.000 mg L⁻¹ de As e Sb (SpecSol, Quimlab, São Paulo, SP) em solução 2 mol L⁻¹ de HCl. Acrescentou-se a essas soluções diluídas 2 mL da solução 10 % (m v⁻¹) de KI e 2 % (m v⁻¹) de C₆H₈O₆ e avolumou-se para 15 mL com a solução 2 mol L⁻¹ de HCl.

Para os testes de adição e recuperação para o arsênio, foram preparadas duas soluções monoelementares de concentrações de 10 mg L⁻¹, contendo as espécies As (III) e As (V), respectivamente. A solução de iAs³⁺ foi preparada a partir do As₂O₃ e a solução de iAs⁵⁺ foi preparada a partir do H₂AsKO₄. Os dois sólidos foram diluídos com água deionizada e quando necessário, foi adicionado um pouco de ácido clorídrico concentrado para facilitar a dissolução.

5.2.2. Amostragem e controle de qualidade

Oito amostras de poeira urbana correspondem à fração C ($< 38 \mu\text{m}$) foram escolhidas aleatoriamente do conjunto de 9 amostras de Jaguaquara e 18 amostras de Salvador. Três amostras provenientes de Jaguaquara (4JC, 5JC e 9JC) e cinco amostras de Salvador (4SC, 7SC, 11SC, 15SC e 18SC).

Os procedimentos de coleta e peneiração das amostras estão descritos no capítulo 3 (sessões 3.2.1 e 3.2.2). Para avaliar a exatidão e precisão do método foi utilizado o material de referência de cinzas volantes (BCR 176R), adquirido do Instituto de Materiais e Medidas de Referências (IRMM, Geel, Bélgica). A exatidão e precisão também foram avaliadas através de testes de adição e recuperação e comparação com método independente.

5.2.3. Instrumentação

Para as determinações de As e Sb foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama, operado pelo software no modo sequencial rápido de análise (modelo SpectrAA 220, Varian, Mulgrave, Victoria, Austrália) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia. As lâmpadas de cátodo oco de As (193,7 nm) e Sb (217,6 nm) operaram em correntes de 5 mA e 7 mA, respectivamente.

Foi acoplado ao espectrômetro um sistema de fluxo contínuo de geração de hidretos composto de bomba peristáltica com três canais de entrada (modelo VGA-77, Varian, Mulgrave, Victoria, Austrália). O sistema de fluxo contínuo foi interligado a uma célula de tubo T de quartzo aquecida na chama do espectrômetro com fluxo de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ de acetileno e $13,0 \text{ L min}^{-1}$ de ar comprimido. A vazão da solução redutora (NaBH_4) foi fixada em $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Para transportar os vapores químicos formados na célula, utilizou-se gás nitrogênio com uma pureza mínima de 99,99 % (White Martins, São Paulo, Brasil) com uma vazão de fluxo de 100 mL min^{-1} . Para extração dos analitos da amostra,

utilizou-se um banho de ultrassom operando a 25 kHz (modelo Elmasonic E 15H, Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Alemanha).

5.2.4 Preparo das amostras e análise de poeira urbana

5.2.4.1 Preparo das suspensões

Foi medida aproximadamente 10 mg das amostras em tubos falcons e em seguida foram acrescentados 2,5 mL de HCl concentrado e 2,5 mL de água deionizada. Logo após, os tubos foram colocados no banho ultrassônico por 30 minutos. Para o material certificado de cinzas atmosféricas (*Fly ash*, BCR 176R) foram pesadas aproximadamente 1,0 mg e adicionado 8,3 mL de HCl concentrado, sendo avolumado para 50 mL com água deionizada.

5.2.4.2 Determinação sequencial da concentração total de As e Sb

Para a determinação da concentração total de As e Sb em poeira urbana, foram adicionados às suspensões 2 mL da solução pré-redutora de KI 10% (m v^{-1}) e ácido ascórbico 2% (m v^{-1}). Esperou-se 30 minutos para que ocorressem as reações de redução das espécies pentavalentes de As e Sb, para suas formas trivalentes. Em seguida, os tubos foram avolumados para 15 mL com água deionizada, totalizando uma concentração final de HCl 2 mol L^{-1} .

O mesmo procedimento foi realizado para as suspensões do CRM de cinzas atmosféricas (BCR 176R), no entanto o volume final foi 50 mL, garantindo a mesma concentração ácida de 2 mol L^{-1} .

Para os testes de adição e recuperação, foram utilizados dois níveis de concentrações de iAs^{5+} (5 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$), adicionados na amostra de poeira urbana 15SC. As concentrações de iAs^{5+} foram adicionadas antes da adição do pré-redutor,

e após seguiu-se o mesmo procedimento já supracitado. Todas as suspensões foram preparadas em triplicata.

As determinações sequenciais das concentrações totais As e Sb inorgânicos foram realizadas utilizando-se o HG-AAS composto de um sistema de fluxo contínuo, aspirando o volume da solução de NaBH_4 0,9 % (m v⁻¹) a 1 mL min⁻¹, como solução redutora, e, por outra via uma solução de 1 mol L⁻¹ de HCl.

As concentrações das soluções de NaBH_4 e HCl foram estabelecidas, através da otimização das condições para geração de hidretos, para avaliação do melhor sinal analítico sequencial para As e Sb realizada por um estudo obtido por um planejamento Doehlert, que será posteriormente mostrado.

5.2.4.3 Análise de especiação química de As e Sb inorgânicos

Para as determinações das espécies inorgânicas trivalentes e pentavalentes de As (iAs^{3+} e iAs^{5+}) e Sb (iSb^{3+} e iSb^{5+}), as amostras foram preparadas da mesma forma como está descrito na sessão 5.2.4.1. Nesta etapa não houve a adição da solução pré-redutora de KI 10% (m v⁻¹) e ácido ascórbico 2% (m v⁻¹). Ao final do procedimento os tubos das amostras foram avolumados para 15 mL com água deionizada, totalizando concentração final de HCl 2 mol L⁻¹.

As soluções das suspensões preparadas do CRM de cinzas atmosféricas (BCR 176R) foram avolumadas para 50 mL com concentração final de HCl 2,0 mol L⁻¹. Para os testes de adição e recuperação nesta etapa, utilizou-se dois níveis de concentrações de iAs^{3+} (5 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$), adicionados na amostra 15SC. Após a adição das concentrações de iAs^{3+} seguiu-se o mesmo procedimento já descrito para as outras amostras. Todas as soluções das suspensões foram preparadas em triplicata.

As determinações sequenciais das concentrações de iAs^{3+} e iSb^{3+} foram realizadas utilizando-se o HG-AAS acoplado a um sistema de fluxo contínuo, com as mesmas condições descritas na sessão anterior (5.2.4.2). As concentrações de iAs^{5+} e iSb^{5+} foram determinadas através do cálculo de subtração das concentrações totais de iAs e iSb pelas concentrações de iAs^{3+} e iSb^{3+} nas amostras, conforme

expressão: iM^{5+} = concentração total de iM – concentração iM^{3+} , em que, M é o constituinte inorgânico As ou Sb.

5.2.5 Otimização das condições experimentais

Para a otimização das condições experimentais para geração dos hidretos para determinação sequencial de As e Sb foi aplicada uma matriz de planejamento Doehlert, com triplicata do ponto central. As variáveis avaliadas foram: concentração do HCl e concentração do agente redutor $NaBH_4$ (CORREIA *et al.*, 2010; RIBEIRO *et al.*, 2016). Todos os experimentos foram realizados com suspensões contendo aproximadamente 10 mg da amostra de poeira urbana 15SC.

A resposta do planejamento foi avaliada através das absorvâncias medidas sequencialmente de As e Sb na amostra tratada com uma mistura redutora de KI com ácido ascórbico, e então, os dados experimentais foram processados utilizando o Software Statistica[®] versão 6.0 (Statsoft, Tulsa, EUA).

5.2.6 Cálculo de índices

Para avaliação da contribuição antrópica das concentrações de As e Sb nas amostras de poeira urbana, e a classificação dos ambientes de acordo com o impacto causado pelos constituintes inorgânicos foram utilizados os cálculos de fator de enriquecimento (EF) e o índice de geocumulação (I_{geo}).

As relações matemáticas utilizadas para os cálculos de EF e I_{geo} , bem como as classificações estabelecidas para ambos os índices estão descritas na sessão 4.2.4. O elemento Fe foi escolhido como elemento de referência para o cálculo de fator de enriquecimento neste capítulo, por ser um constituinte de grande abundância na crosta terrestre e por isso não ser suscetível a contaminação. Os valores teóricos de referência das concentrações de Fe ($39.200 \text{ mg kg}^{-1}$), de As ($4,8 \text{ mg kg}^{-1}$) e de Sb ($0,4 \text{ mg kg}^{-1}$) utilizados foram descritos por Rudnick e Gao (2004).

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Otimização das condições experimentais

As concentrações do HCl e NaBH₄ são variáveis que influenciam diretamente na formação da quantidade suficiente de hidrogênio para a geração dos hidretos desejáveis (FERREIRA *et al.*, 2011; MACEDO *et al.*, 2010; ALSIOUFI, CAMPA e SÁNCHEZ-RODAS, 2016) e, por isso foram escolhidas como variáveis no planejamento experimental. A matriz de planejamento Doehlert com triplicata do ponto central, utilizando os valores codificados ou reais (entre parêntesis) são mostrados na Tabela 27. Os experimentos do planejamento proposto foram realizados de forma aleatória, para estimativa do erro experimental.

Tabela 27. Matriz de planejamento Doehlert com triplicata do ponto central utilizando valores codificados ou reais (entre parêntesis)

Experimento	[HCl] (mol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (% m v ⁻¹)	Sb (Abs) ^a	As (Abs) ^a	RM ^b	Valores preditos
1	0 / (3)	0 / (0,8)	0,2888	0,1812	1,64	1,67
2	0 / (3)	+1 / (1,2)	0,2533	0,1798	1,82	1,79
3	+0,866 / (5)	+0,5 / (1,0)	0,2671	0,2205	1,70	1,72
4	0 / (3)	-1 / (0,4)	0,2563	0,1767	1,55	1,58
5	-0,866 / (1)	-0,5 / (0,6)	0,2781	0,1977	1,71	1,69
6	-0,866 / (1)	+0,5 / (1,0)	0,3196	0,2061	1,75	1,77
7	+0,866 / (5)	-0,5 / (0,6)	0,2676	0,2054	1,62	1,59
8	0 / (3)	0 / (0,8)	0,2859	0,1994	1,72	1,67
9	0 / (3)	0 / (0,8)	0,2888	0,1877	1,71	1,67
10	0 / (3)	0 / (0,8)	0,2692	0,1767	1,62	1,67

^aMedidas sequenciais das absorvâncias encontradas para de Sb e As em cada experimento.

^bResposta múltipla calculada como: $RM = (Abs.As / Abs.As_{máx.}) + (Abs.Sb / Abs.Sb_{máx.})$

Através dos valores das respostas múltiplas dos dez experimentos, calculados a partir das absorvâncias de Sb e As, foram gerados os gráficos da

superfície de resposta e curvas de níveis, empregando o programa Statistica versão 6.0. Esses gráficos podem ser observados na Figura 21.

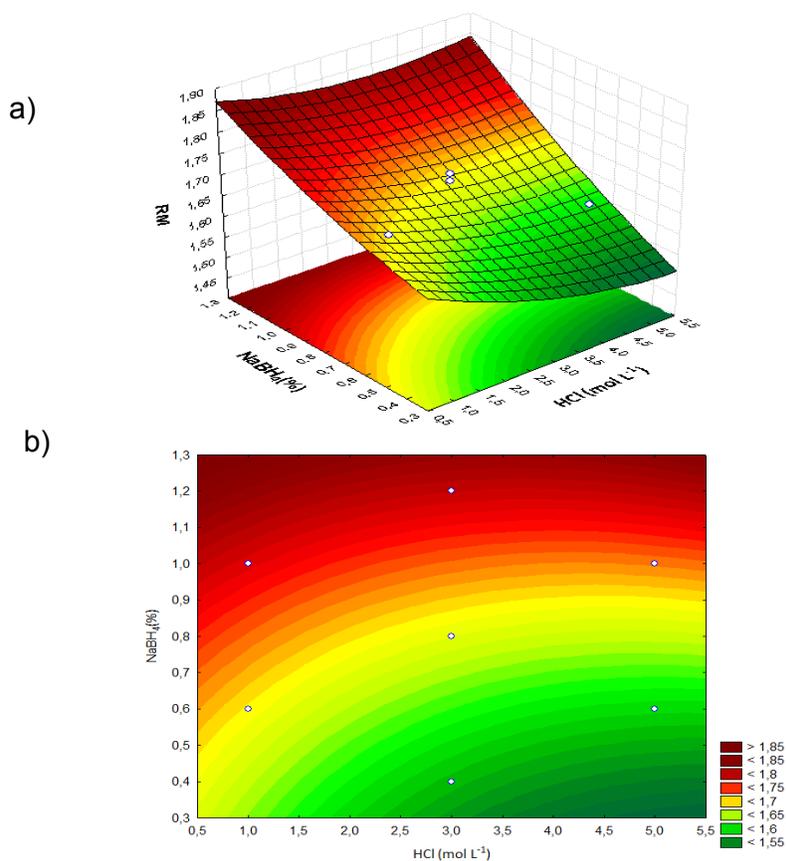
A variável que se mostrou significativa foi a concentração do NaBH_4 . O modelo gerado a partir dos gráficos mostrados na Figura 21 é:

$$\text{Abs} = 1,6704 - 0,0364 (\text{HCl}) + 0,0207 (\text{HCl})^2 + 0,0537 (\text{NaBH}_4) + 0,0031(\text{NaBH}_4)^2 + 0,0103 (\text{HCl}) (\text{NaBH}_4)$$

Para validação do modelo, foi utilizado o método de regressão linear. Os dados experimentais foram considerados no eixo x e os valores preditos no eixo y. A equação linear encontrada é:

$$Y_{(\text{valor predito})} = 0,7751 X_{(\text{valor experimental})} + 0,3783, \quad R^2 = 0,7751$$

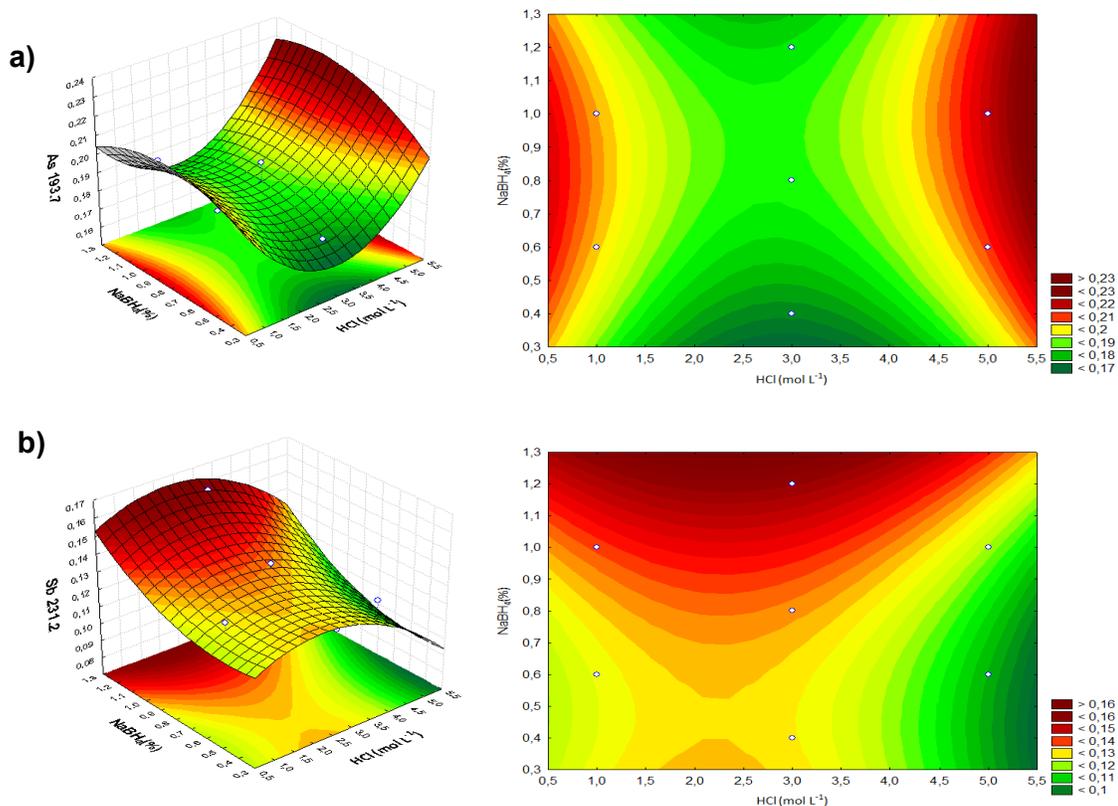
Figura 21. a) superfície de resposta e b) curva de níveis, obtidas a partir dos dados experimentais da Tabela 27



De acordo com a equação linear encontrada, podemos observar que o coeficiente angular é menor que 1 e o coeficiente linear é maior do que zero. Observa-se também que não existe uma boa correlação entre os dados, tendo em vista que o coeficiente de determinação foi menor do que 0,90. Sendo assim, ficou evidenciado que não existe um bom ajuste entre os valores preditos e os valores experimentais, e, portanto, o modelo não é válido, o que explica porque a superfície de resposta exhibe uma sela (Figura 21), sem ponto de máximo nem de mínimo.

A partir da análise dos resultados obtidos para a resposta múltipla, foram analisadas as superfícies de respostas e curvas de níveis para a absorvância do Sb e As individualmente, obtidas de forma sequencial em cada experimento. A Figura 22 mostra as superfícies de respostas e curvas de níveis para o As e Sb respectivamente.

Figura 22. a) superfície de resposta e curva de níveis para o As e b) superfície de resposta e curva de níveis para o Sb

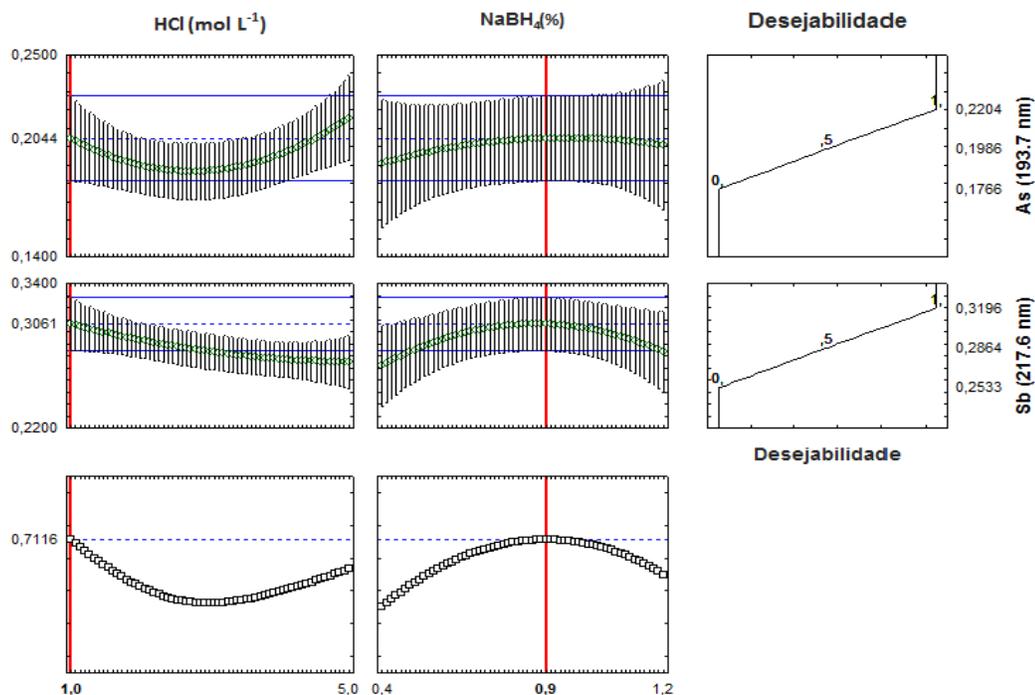


Nos experimentos com respostas individuais foi verificado que no estudo do melhor sinal analítico para o As, a variável independente significativa foi a concentração do HCl, enquanto que para o estudo da melhor resposta do Sb, a variável que se mostrou significativa foi a concentração do NaBH₄.

A partir destas constatações, optou-se por utilizar um perfil de uma função de desejabilidade para o As e o Sb, através de uma técnica conhecida como otimização com restrição. A técnica é aplicada quando se tem mais de uma variável dependente (respostas) e se deseja obter os valores ótimos das variáveis independentes, através de uma função que satisfaça simultaneamente às respostas. A aplicação da função de desejabilidade permite eficiência, economia e objetividade na otimização de métodos (CALADO e MONTGOMERY, 2003; CANDIOTI *et al.*, 2014; NOVAES *et al.*, 2017).

Sendo assim, através do software Statística versão 6.0 (Statsoft) foi aplicada a função de desejabilidade ao experimento proposto, a fim de converter as respostas individuais de As e Sb em uma única resposta que satisfizesse o compromisso de sinal analítico para os dois elementos químicos para medida sequencial. A Figura 23 apresenta o gráfico da função de desejabilidade obtido.

Figura 23. Gráfico do perfil da desejabilidade para o experimento proposto



Um gráfico de perfil de desejabilidade converte as múltiplas respostas em uma única resposta global, utilizando equações matemáticas. Assim, cada resposta é convertida em uma função individual de desejabilidade que varia de 0 a 1, sendo que 1 é a resposta totalmente desejável e 0 a resposta totalmente indesejável (CALADO e MONTGOMERY, 2003, NOVAES *et al.*, 2017).

Os gráficos de desejabilidade global (Figura 23) mostraram que existem valores máximos para as concentrações de HCl e NaBH₄, os quais satisfazem a resposta analítica para o As e Sb simultaneamente. Através das linhas verticais vermelhas é possível perceber os valores máximos das variáveis para a melhor resposta de cada elemento químico individualmente. Já nos últimos gráficos, a linha vertical vermelha expressa os valores máximos das concentrações das variáveis para o melhor compromisso de resposta para o As e Sb juntos (1,0 mol L⁻¹ de HCl e 0,9% (m v⁻¹) de NaBH₄).

Estes valores encontrados para as concentrações de HCl e NaBH₄ são menores do que os valores relatados na literatura para determinação de As e Sb totais e suas espécies inorgânicas em amostras de material particulado atmosférico, utilizando HG-AAS com fluxo contínuo. A exemplo, Ferreira *et al.* (2011) e Macedo *et al.* (2009) usaram 2,0 mol L⁻¹ de HCl e 2,15 % (m v⁻¹) de NaBH₄. Silva Junior *et al.* (2017) usaram 3,0 mol L⁻¹ de HCl e 1,5 % (m v⁻¹) de NaBH₄ para a determinação e especiação de Sb em amostras de solo, utilizando análise de injeção de fluxo multiseringa e detecção por HG-AFS.

5.3.2 Parâmetros analíticos

Para a análise de especiação química, empregando amostragem em suspensão e detecção por FS-HG-AAS, os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) foram calculados pela multiplicação de 3 e 10 vezes o desvio padrão, respectivamente. O valor do desvio padrão (s) foi obtido a partir de dez medidas sequenciais das absorvâncias de As e Sb, e divididos pela inclinação da equação da reta, obtida pela curva de calibração, construída com sete soluções padrões entre 0,5 e 30 µg L⁻¹ de ambos elementos (IUPAC, 1978).

A exatidão foi confirmada através da concordância (%) entre o valor encontrado utilizando a metodologia otimizada, e o valor estabelecido do CRM de cinzas atmosféricas (BCR 176R), para As e Sb. A precisão foi expressa como desvio padrão relativo (%RSD, n=3) (MILLER E MILLER, 2002).

A Tabela 28 mostra os valores de LoD e LoQ, as concentrações certificadas e encontradas e suas respectivas concordâncias para determinação sequencial de As e Sb inorgânicos totais, através da análise do CRM de cinzas volantes (BCR 176R) por FS-HG-AAS, utilizando a metodologia otimizada, bem como os valores de RSD (n=3), Teste t e as concentrações encontradas para as espécies iAs^{3+} , iAs^{5+} , iSb^{3+} e iSb^{5+} do CRM BCR 176R.

Tabela 28. Parâmetros analíticos para método proposto para a determinação sequencial das concentrações de As e Sb inorgânicos totais em cinzas atmosféricas (BCR 176R) empregando amostragem em suspensão e detecção por FS-HG-AAS, Teste t e concentrações das espécies iAs^{3+} , iAs^{5+} , iSb^{3+} e iSb^{5+} do CRM BCR 176R

Elementos (mg kg ⁻¹)	LoD	LoQ	Valor certificado (BCR 176R)	Valor encontrado	RSD (%)	Concordância (%)	Teste-t p ≤ 0,05
iAs_{total}	0,07	0,23	54 ± 5	53 ± 2	3,13	98 ± 3	2,16
iAs^{3+}			-	24,5 ± 0,7	2,66	-	-
iAs^{5+}			-	29,6 ± 0,4	1,45	-	-
iSb_{total}	0,31	1,03	850 ± 50	856 ± 39	3,98	101 ± 5	0,66
iSb^{3+}			-	261 ± 2	0,78	-	-
iSb^{5+}			-	614 ± 3	0,51	-	-

Resultados expressos como média ± desvio padrão para nível de 95% (n=3) // $As^{5+} = As_{total} - As^{3+}$ // $Sb^{5+} = Sb_{total} - Sb^{3+}$

Os limites de detecção e quantificação variaram entre 0,07 mg kg⁻¹ e 0,23 mg kg⁻¹ para o As, e entre 0,31 mg kg⁻¹ e 1,03 mg kg⁻¹ para o Sb, respectivamente, sendo considerados satisfatórios para a análise química quantitativa (FERREIRA *et al.*, 2011; MACEDO *et al.*, 2009).

As concordâncias obtidas foram 98 ± 3 % para As e 101 ± 5 % para Sb, confirmando a boa exatidão do método. A precisão para determinação sequencial de

As e Sb foi de 3,13 % e 3,98 %, respectivamente. Foi aplicado o teste t para comparação dos valores experimentais em relação aos valores preditos, sendo que os $t_{\text{calculado}}$ encontrados, para comparação de ambos os resultados para as concentrações de As e Sb foram iguais a 2,16 e 0,66, respectivamente. Os resultados mostraram que não existe diferença significativa para o nível de confiança de 95% ($t_{\text{crítico}} = 4,303$) entre os valores. O CRM de cinzas atmosféricas não oferece valores certificados das espécies inorgânicas de As (iAs^{3+} e iAs^{5+}) e Sb (iSb^{3+} e iSb^{5+}), sendo necessário verificar outras formas de confirmação da exatidão neste trabalho.

Logo, para avaliar a exatidão e precisão do método analítico otimizado em relação a determinação destas espécies inorgânicas, foram realizados testes de adição e recuperação, em dois níveis de concentração (5,00 e 10,00 $\mu\text{g L}^{-1}$), para as espécies inorgânicas de arsênio (iAs^{3+} e iAs^{5+}), e ainda, comparação entre as concentrações de Sb inorgânico total, encontradas por FS-HG- AAS e por ICP-MS, para amostras de poeira urbana.

Nas Tabelas 29 e 30 são mostrados os resultados dos testes de adição e recuperação para as espécies inorgânicas de As e a comparação entre as duas técnicas para Sb inorgânico total, respectivamente.

Tabela 29. Resultados referentes aos testes de adição e recuperação para as espécies de iAs para análise de poeira urbana empregando a amostragem em suspensão e detecção por FS-HG-AAS

Amostra 15SC	Concentração adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração encontrada de iAs^{3+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Recuperação (%)
	0,00	8,29 \pm 0,15	1,76	-
	5,00	13,04 \pm 0,53	4,07	95 \pm 8
	10,00	16,46 \pm 0,32	1,92	82 \pm 2
	Concentração adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração encontrada de iAs^{5+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Recuperação (%)
	0,00	15,00 \pm 0,05	0,31	-
	5,00	20,03 \pm 0,44	2,22	101 \pm 6
10,00	24,27 \pm 0,36	1,50	93 \pm 6	

Resultados expressos como média \pm desvio padrão (n=3).

Tabela 30. Resultados da comparação entre métodos independentes para determinação de Sb inorgânico total em amostras de poeira urbana empregando FS-HG-AAS e ICP-MS

Amostras	Concentração de Sb (mg kg^{-1})		RSD (%)	Concordância (%)
	FS-HG-AAS	ICP-MS		
7SC	5,80 \pm 0,30	6,61 \pm 0,11	4,67	88 \pm 4
15SC	5,13 \pm 0,14	5,71 \pm 0,07	1,59	90 \pm 1
18SC	2,64 \pm 0,12	3,30 \pm 0,12	0,94	80 \pm 1

Resultados expressos como média \pm desvio padrão (n=3).

Para os testes de adição e recuperação das espécies iAs^{3+} e iAs^{5+} (Tabela 29), as recuperações encontradas variaram entre 82 \pm 2 % e 101 \pm 6 %, estando dentro da faixa aceitável (80-120 %). A precisão obtida pelo RSD foi melhor do que 4,07 % (n=3).

As concordâncias encontradas, para a comparação dos resultados de Sb inorgânico total entre as técnicas (FS-HG-AAS e ICP-MS), mostradas na Tabela 30 foram 80 \pm 1 %, 88 \pm 4 % e 90 \pm 1 %, sendo consideradas adequadas para a análise quantitativa. É importante destacar, que a técnica ICP-MS possui maior sensibilidade quando comparada à FS-HG-AAS (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009), o que corrobora com a constatação de que o método analítico proposto possui boa exatidão. A precisão obteve um RSD melhor do que 4,67 % (n=3).

Foi aplicada a análise de variância (ANOVA) para a comparação entre os dois métodos independentes. Foi verificado que o valor $F_{\text{calculado}}$ (0,31) não excede o valor do $F_{\text{crítico}(1,4;0,05)}$ (7,71) para nível de confiança de 95 %, conforme apresentado na Tabela 31. O valor de p foi igual a 0,61, sendo maior do que 0,05, mostrando que existe a probabilidade de 61 % dos valores serem concordantes entre eles.

Tabela 31. Resultado da ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	Valor-F	Valor-P	F crítico
Entre grupos	0,95	1	0,95	0,31	0,61	7,71
Dentro dos grupos	12,43	4	3,11			
Total	13,39	5				

SQ = soma dos quadrados / gl = graus de liberdades / MQ = média dos quadrados

É relevante destacar que a maioria dos trabalhos voltados para análise de especiação de As e Sb em amostras de solo ou material particulado atmosférico utilizaram técnicas hífenadas. Alsioufi, Campa e Sánchez-Rodas (2016) utilizaram HPLC-HG-AFS e Quiroz *et al.* (2013) utilizaram HPLC-HG-AAS para especiação de Sb em material particulado atmosférico e poeira de estrada. A técnica HPLC-ICP-MS foi empregada para especiação química de iSb em amostras de material particulado atmosférico (IIJIMA *et al.*, 2010) e de iAs em amostras de solo (RAHMAN, CHEN E NAIDU, 2009; LIANG *et al.*, 2006).

Apesar das técnicas hífenadas supracitadas serem relevantes, devido aos baixos limites de detecção e alta seletividade (JABLONSKA-CZAPLA, 2015), a técnica otimizada neste trabalho (FS-HG-AAS) mostrou ser atrativa para amostras de poeira urbana, devido à possibilidade de especiação química de iAs e iSb de forma sequencial rápida e preparo da amostra na forma de suspensão, a qual é simples, barata e minimiza os erros associados à etapa de preparo de amostra e a interconversão das espécies (ALMEIDA *et al.*, 2013; ARAUJO *et al.*, 2008).

5.3.3 Aplicação Analítica

As condições experimentais otimizadas foram aplicadas em 08 amostras de poeira urbana, sendo 03 amostras provenientes de Jaguaquara (4JC, 5JC e 9JC) e 05 de Salvador (4SC, 7SC, 11SC, 15SC e 18SC). A fração C (< 38 µm) foi escolhida por ser a menor fração das amostras de poeira urbana obtida neste trabalho, sendo portanto, a mais propensa a exibir maiores concentrações de elementos químicos, segundo estudos sobre poeira urbana de frações variadas em diferentes trabalhos (FUJIWARA *et al.*, 2011; LANZERTORF, 2018; LOGANATHAN *et al.*, 2013; JAYARATHNE *et al.*, 2017). Além disso, as partículas mais finas são provavelmente as mais fáceis de serem ressuspensas, podendo associar-se ao material particulado atmosférico respirável e/ou inalável, causando desconforto e doenças respiratórias (GOOSENS E BUCK, 2009; ZHAO *et al.*, 2016).

A Tabela 32 mostra os resultados da determinação sequencial das concentrações de As e Sb inorgânico total e análise de especiação química das suas espécies inorgânicas (iAs³⁺, iAs⁺⁵, iSb³⁺ e iSb⁵⁺) em amostras de poeira urbana,

coletadas nas cidades baiana de Jaguaquara e Salvador. As concentrações de iAs^{5+} e iSb^{5+} foram calculadas subtraindo-se as concentrações totais de As e Sb pelas concentrações de iAs^{3+} e iSb^{3+} , respectivamente.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 32, observa-se que as concentrações de arsênio inorgânico total nas amostras de poeira urbana variaram entre $2,16 \pm 0,79 \text{ mg kg}^{-1}$ (4JC) e $23,29 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ (15JC) com uma concentração média de $7,83 \pm 6,57 \text{ mg kg}^{-1}$. Em relação à concentração de iAs^{3+} , as amostras 5JC, 4SC, 15SC e 18SC exibiram percentagens de ocorrência de 42 %, 18 %, 36 % e 36 %, respectivamente.

Para as amostras 4JC, 9JC, 7SC e 11SC não foram encontrados valores de concentrações para a espécie iAs^{3+} ($< 0,23 \text{ mg kg}^{-1}$), sugerindo assim, que a concentração total de iAs equivale à concentração de iAs^{5+} , e portanto, a percentagem desta última espécie em relação à concentração total foi de 100%, tendo em vista que, na etapa de determinação da concentração total de arsênio, a redução de iAs^{5+} à iAs^{3+} e posterior conversão em AsH_3 foi garantida através do pH ácido do meio (BARRA *et al.*, 2000; CORREIA *et al.*, 2010). Macedo *et al.* (2009) encontraram baixas concentrações de iAs^{3+} em relação à concentração total de iAs para uma amostra de rocha fosfática e uma de fertilizante fosfatado.

Para as concentrações de iSb , as amostras 4JC, 9JC e 11SC exibiram concentrações abaixo do LoQ do método proposto ($< 1,03 \text{ mg kg}^{-1}$). Para as amostras 5JC, 4SC, 7SC, 15SC e 18SC as concentrações totais de iSb variaram entre $1,46 \pm 0,2$ (5JC) e $5,48 \pm 0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ (7SC), com uma média de $3,20 \pm 1,96 \text{ mg kg}^{-1}$. Não foram encontrados valores para as concentrações de iSb^{3+} , indicando que as concentrações de iSb^{5+} equivalem aos valores das concentrações totais de iSb , encontradas para estas amostras de poeira urbana, exibindo percentagem de 100% dessa espécie inorgânica nas amostras, visto que, a redução de iSb^{5+} à iSb^{3+} , na etapa de determinação da concentração total de iSb foi também garantida através do pH ácido do meio como mencionado anteriormente (BARRA *et al.*, 2000; CORREIA *et al.*, 2010). Ferreira *et al.* (2011) também encontraram baixas concentrações de iSb^{3+} , em material particulado atmosférico, chegando a apenas 15 % da concentração de Sb total.

Tabela 32. Concentrações totais de As e Sb e de suas espécies inorgânicas (iAs^{3+} , iAs^{5+} , iSb^{3+} e iSb^{5+}) determinadas em amostras de poeira urbana, provenientes de Jaguaquara e Salvador. Entre parêntesis são mostradas as percentagens de cada espécie em relação à concentração total do elemento

Amostras	$iAs_{total}/ mg\ kg^{-1}$	$iAs^{3+}/ mg\ kg^{-1}$	$iAs^{5+}/ mg\ kg^{-1}$	$iSb_{total}/ mg\ kg^{-1}$	$iSb^{3+}/ mg\ kg^{-1}$	$iSb^{5+}/ mg\ kg^{-1}$
4JC	2,67 ± 0,07	<0,2	2,67 ± 0,07(100%)	< 1,03	< 1,03	< 1,03
5JC	7,73 ± 0,13	3,22± 0,03 (42%)	4,51± 0,10 (58%)	1,46 ± 0,2	< 1,03	1,46± 0,2(100%)
9JC	3,02 ± 0,36	<0,2	3,02± 0,36(100%)	< 1,03	< 1,03	< 1,03
4SC	5,53± 0,16	0,99± 0,04 (18%)	4,55± 0,12 (82%)	1,49 ± 0,18	< 1,03	1,49± 0,18 (100%)
7SC	5,85 ± 0,08	<0,2	5,85± 0,08(100%)	5,48 ± 0,30	< 1,03	5,48± 0,30(100%)
11SC	4,25 ± 0,05	<0,2	4,25± 0,05(100%)	< 1,03	< 1,03	< 1,03
15SC	23,29± 0,02	8,29 ± 0,15 (36%)	15,00± 0,05 (64%)	5,13 ± 0,14	< 1,03	5,13± 0,14(100%)
18SC	10,87 ± 0,18	3,89± 0,16 (36%)	6,99± 0,01(64%)	2,46 ± 0,12	< 1,03	2,46± 0,12(100%)

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3)// $As^{5+} = As_{total} - As^{3+}$ // $Sb^{5+} = Sb_{total} - Sb^{3+}$

5.3.3.1 Concentrações de As e Sb nas cidades de Jaguaquara e Salvador

As concentrações médias de iAs total ($4,47 \pm 2,87$) e iSb total ($1,46 \pm 0,02$) para as amostras da cidade de Jaguaquara (4JC, 5JC, 9JC) são menores quando comparadas às concentrações médias de iAs total ($9,84 \pm 7,62$) e iSb total ($3,64 \pm 1,97$) para as amostras de poeira urbana coletadas na cidade de Salvador (4SC, 7SC, 11JC, 15SC e 18SC).

Estes resultados podem refletir à maior taxa de urbanização da cidade de Salvador, tendo em vista que As e Sb são constituintes inorgânicos que podem estar relacionados à emissões antrópicas em áreas urbanas, com o intenso tráfego (DELMASTRO *et al.*, 2015; QUIROZ *et al.*, 2013; SMICHOWSKI, 2008). Estes elementos em ambiente urbano, geralmente também são associados às atividades industriais somadas às emissões relacionadas ao tráfego de veículos (ALSIOUFI, CAMPA e SÁNCHEZ-RODAS, 2016; LANZERTORF, 2018; SHAO, XIAO e WU, 2013). No entanto, podem ser advindos da própria composição do solo, tendo em vista que estes elementos traço podem estar ligados à óxidos de ferro e alumínio e/ou à substâncias orgânicas no solo (SHAO, XIAO e WU, 2013; SHEN *et al.*, 2014).

Lanzertorfer (2018) encontrou concentrações médias de 17 mg kg^{-1} (iAs) e 12 mg kg^{-1} (iSb), para amostras de poeira de estrada, porém, na Áustria, e Fjiwara *et al.* (2011) encontraram concentrações de $5,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (iAs) e 11 mg kg^{-1} (iSb) em amostras de poeira urbana, na Argentina. Estes valores são maiores quando comparados às concentrações encontradas de iAs e iSb para as amostras de poeira urbana de Salvador, exceto para a concentração de iAs, no trabalho de Fjiwara *et al.* (2011).

Silva Junior *et al.* (2017) determinaram iSb, iSb^{3+} e iSb^{5+} em amostras de solo, coletadas nas Ilhas Baleares, Espanha, e encontraram valores que variaram entre $0,11$ e $0,22 \text{ mg kg}^{-1}$ para iSb, $0,01$ e $0,08$ para iSb^{3+} , e entre $0,11$ e $0,17$ para iSb^{5+} . Estes valores são menores quando comparados aos valores encontrados neste estudo, para as concentrações de iSb e iSb^{5+} , variando entre $1,46 \text{ mg kg}^{-1}$ (5JC) e $5,48 \text{ mg kg}^{-1}$ (7SC). Com já discutido no capítulo 3, através das análises estatísticas é possível inferir que as concentrações de Sb nas amostras de poeira urbana, provenientes de Jaguaquara e Salvador sejam provenientes de fontes antrópicas, podendo estar relacionada a emissões industriais, e principalmente ao

desgaste de componentes de veículos e a interação deste com o asfalto (DELMASTRO *et al.*, 2014; DONG *et al.*, 2017).

Em relação às espécies inorgânicas de As e Sb, nas amostras de poeira urbana analisadas nas cidades investigadas, verificou-se que existe uma maior incidência da presença de iAs^{5+} e iSb^{5+} . Essas espécies, no meio ambiente são menos tóxicas quando comparadas às espécies trivalentes. Entretanto, as espécies inorgânicas são mais tóxicas que suas espécies orgânicas (ALSIOUFI, CAMPA e SÁNCHEZ-RODAS, 2016; LADEIRA *et al.*, 2014; SHEN *et al.*, 2014; WILSON *et al.*, 2010).

5.3.3.2 Valores de fator de enriquecimento e índice de geocumulação

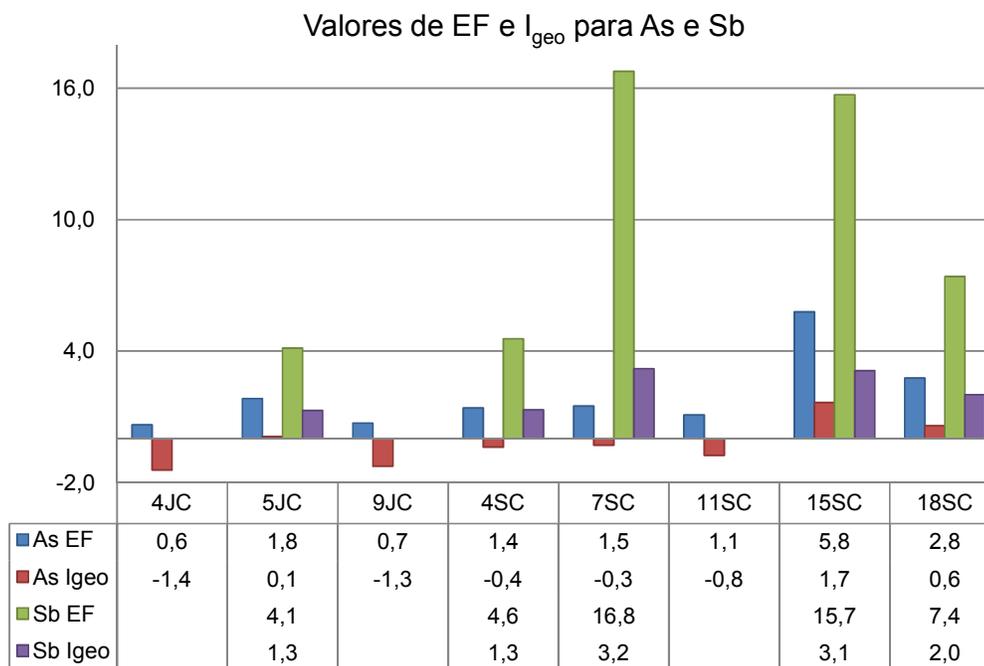
Os valores do fator de enriquecimento (EF) e o índice de geocumulação (I_{geo}) foram calculados para as concentrações de iAs e iSb para as 08 amostras investigadas nesta parte do trabalho, com o objetivo de avaliar a contribuição antrópica e o impacto causado pelos constituintes no meio ambiente, respectivamente. A Figura 24 mostra os valores determinados de EF e I_{geo} para as amostras de Jaguaquara e Salvador.

Conforme os valores de EF e I_{geo} (Figura 24) para as amostras 4JC, 5JC e 9JC ($EF < 2$; $I_{geo} < 0$) infere-se que as concentrações de iAs não foram enriquecidas, podendo ser consideradas relacionadas à concentração de *background* da crosta terrestre, e que o ambiente, para estes sítios amostrais não está poluído em relação à concentração de iAs . Os mesmos resultados são encontrados para as amostras 4SC, 7SC e 11SC, de Salvador, as quais não apresentaram enriquecimento das concentrações de iAs ($EF < 2$) e classificação do ambiente urbano como não poluído ($I_{geo} < 0$) em relação à concentração do mesmo elemento químico nestas amostras.

Em relação à amostra de Salvador, 15SC, o valor de EF para iAs foi de 5,8 e do I_{geo} de 1,7, indicando que a concentração de iAs , neste ponto amostral foi moderadamente enriquecido e que o ambiente pode ser considerado moderadamente poluído em relação à concentração de iAs . Para a amostra de Salvador, 18SC, o valor de EF foi de 2,8 e do I_{geo} de 0,6. Estes valores sugerem que

as concentrações de iAs, para esta localidade, possui um ligeiro enriquecimento, sendo o ambiente classificado como não poluído a moderadamente poluído.

Figura 24. Valores de EF e I_{geo} para as concentrações de iAs e iSb para as amostras de poeira urbana provenientes de Jaguaquara e Salvador



Os valores de EF e I_{geo} relacionados às concentrações de iSb não foram determinados para as amostras 4JC, 9JC e 11JC, devido às concentrações de iSb estarem abaixo do LoQ ($< 1,03 \text{ mg kg}^{-1}$) para as amostras citadas, como pode ser visto na Tabela 32. Desta forma, foram avaliados os valores de EF e I_{geo} em relação às concentrações de iSb para as amostras 5JC, 4SC, 7SC, 15SC e 18SC.

De acordo com os valores de EF e I_{geo} (Figura 24) para as amostras 5JC, 4SC e 18SC ($3 < EF < 10$; $1 < I_{geo} \leq 2$), as concentrações de iSb foram consideradas moderadamente enriquecidas por fontes antrópicas e os ambientes classificados como moderadamente impactados por este constituinte. Para as amostras de Salvador, 7SC e 15SC, os valores de EF e I_{geo} encontrados ($EF > 10$; $I_{geo} > 3$) mostram um forte enriquecimento para as concentrações de iSb e um ambiente fortemente poluído em relação ao mesmo elemento.

Alguns trabalhos mostram que as concentrações de As podem estar relacionados às concentrações naturais da crosta terrestre, podendo estar relacionadas à minérios do solo (SHAO, XIAO E WU, 2013; SHEN *et al.*, 2014). Zhao, Lu e Chao (2014) utilizaram os valores de EF e I_{geo} para avaliar a contribuição antrópica e impacto ambiental causado por constituintes inorgânicos, em amostras de poeira de rua, na China, sugerindo que a concentração de As era proveniente de fontes naturais. Este resultado corrobora com os resultados encontrados neste estudo, para os valores de EF e I_{geo} , em relação às concentrações de iAs nas amostras 4JC, 5JC, 9JC, 4SC, 7SC e 11SC.

No entanto, outros trabalhos apontam, que a ocorrência de As e Sb em áreas urbanas estão relacionadas principalmente à queima de carvão em indústrias e atividades relacionadas ao tráfego, como desgaste de componentes em veículos (DEL MASTRO *et al.*, 2015; PAN *et al.*, 2015 VARRICA *et al.*, 2013).

García-Rico *et al.* (2016), através da análise dos valores de EF e I_{geo} , encontraram concentrações de As moderadamente enriquecidas e um ambiente moderadamente poluído por este elemento químico, em amostras de poeira, no México, inferindo que as concentrações de As seriam provenientes de fontes antrópicas, principalmente relacionadas ao tráfego de veículos.

Padoan, Romé e Ajmone-Marsan (2017), por meio da avaliação do valor de EF, descobriram que as concentrações de Sb estavam moderadamente enriquecidas por fontes antrópicas, em amostras de poeira de estrada, na Itália, sugerindo que em vias urbanas, o tráfego de veículos seria a maior fonte de emissão de Sb para a poeira.

Desta forma, tendo em vista que Salvador apresenta um intenso volume de tráfego e é cercada por centros industriais de grande porte, como o Pólo Industrial de Camaçari (COPEC), Centro Industrial de Aratu (CIA) e a Refinaria Landulfo Alves (RLAM) (DOS SANTOS, 2012; LYRA, 2008) é possível sugerir que as concentrações de iAs e iSb, encontradas neste trabalho, para as amostras de Salvador, sejam provenientes de fontes antrópicas, relacionadas às atividades industriais, como queima de combustíveis fósseis e às emissões relacionadas ao tráfego e ao desgaste de componentes em veículos.

5.4 Conclusões

Através do planejamento Doehlert usando a resposta da função da desejabilidade foi possível encontrar as condições ótimas experimentais para a geração de hidretos ($[HCl]= 1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[NaBH_4]= 0,9 \% \text{ m v}^{-1}$) para a determinação sequencial de As e Sb em amostras de poeira urbana, empregando FS-HG-AAS.

O método analítico otimizado para determinação sequencial de iAs e iSb e as suas espécies inorgânicas foi exato, através da análise do CRM de cinzas atmosféricas (BCR 176R, iAs e iSb) e o teste de adição e recuperação das espécies inorgânicas de As (iAs³⁺ + iAs⁵⁺) empregando amostragem em suspensão e detecção por FS-HG- AAS. A comparação das concentrações de iSb total em poeira urbana não apresentou diferença significativa com a técnica ICP-MS, quando relacionada com o método proposto. A precisão foi melhor do que RSD de 4,67 % (n=3). Os limites de quantificação obtidos foram iguais a 0,23 mg kg⁻¹ (As) e 1,03 mg kg⁻¹ (Sb), sendo adequados para determinação de traço em amostras de poeira urbana.

O preparo de amostra usando amostragem em suspensão e a detecção por FS-HG-AAS mostrou ser uma excelente opção para determinação sequencial da concentração total e da análise de especiação química de iAs e iSb em amostras de poeira urbana, tendo em vista as vantagens em relação às outras técnicas espectroanalíticas, como baixo custo operacional, simplicidade e rapidez no preparo de amostra e de análise.

As amostras de poeira urbana com tamanho aerodinâmico da partícula < 38 µm, provenientes de Jaguaquara e Salvador, apresentaram concentrações de iAs⁵⁺ e iSb⁵⁺ maiores em relação às espécies trivalentes e mais tóxicas.

As amostras de poeira urbana, coletadas em Salvador, apresentaram as maiores concentrações de iAs e iSb totais e suas espécies inorgânicas, para todas as amostras, em relação às amostras de Jaguaquara.

Os valores de EF e I_{geo} mostraram que as concentrações de iAs e iSb, para algumas amostras de Salvador, apresentaram um enriquecimento moderado e forte, respectivamente, com um ambiente moderadamente poluído por iAs, e fortemente poluído por iSb, sugerindo contribuições antrópicas para a ocorrência desses

constituintes inorgânicos na área urbana soteropolitana, associadas às intensas atividades industriais e tráfego veicular.

Logo, este trabalho visa contribuir para novos estudos sobre análise de especiação química de iAs e iSb em amostras de poeira urbana, sendo inédito no país sobre o tema apresentado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através deste trabalho foi possível caracterizar as amostras de poeira urbana coletadas nas áreas das cidades de Jaguaquara e Salvador, Bahia, no que diz respeito aos constituintes inorgânicos, e fazer uma avaliação sobre a ocorrência de 17 constituintes inorgânicos e a relação destes com as características de cada localidade.

As técnicas espectroanalíticas de ICP OES (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn), ICP-MS (Sb e V), EDXRF (K, P, S, Si e Ti) e FS-HG-AAS (As e Sb), aplicadas para análise da poeira urbana, mostraram eficiência na avaliação da constituição inorgânica, exibindo exatidão e precisão, além de LoQ e LoD adequados para as análises quantitativas, sendo consideradas satisfatórias e confiáveis para a análise química.

Os planejamentos simultâneos de no mínimo três níveis, como o planejamento Box-Behnken e Doehlert, auxiliaram na escolha das melhores condições experimentais nos trabalhos realizados.

Os valores encontrados de fator de enriquecimento (EF) e índice de geocumulação (I_{geo}) possibilitaram a avaliação antrópica dos constituintes inorgânicos e seu impacto nas áreas urbanas das cidades baianas, em relação à poeira.

Através das análises de componentes principais (PCA), de agrupamento hierárquico (HCA) e da correlação de *Pearson* foi possível identificar as correlações entre os elementos químicos e suas prováveis fontes emissoras para o meio ambiente.

Mediante os valores do quociente de risco (HQ) e do índice de risco (HI) foi identificado que não existe risco de efeitos adversos à saúde humana em relação às concentrações de Cd e Mo presentes nas amostras de poeira urbana provenientes da cidade de Jaguaquara, e em relação às concentrações de Cd, Cu, Mo, Pb, Sb e Zn, presentes nas amostras de poeira urbana, coletadas em Salvador.

Baseado nos resultados encontrados para as menores frações ($C < 38 \mu m$) das amostras de poeira urbana, para as duas cidades, infere-se que quanto menor o

tamanho aerodinâmico da partícula, maior a contribuição por constituintes inorgânicos para uma ressuspensão na atmosfera.

Neste trabalho, todos os resultados mostraram que a área urbana de Salvador possui as maiores concentrações para todos os constituintes inorgânicos avaliados, mais elementos enriquecidos, maior impacto ambiental causado por um maior número de constituintes inorgânicos e maior contribuição antrópica de fontes emissoras, em relação à área urbana de Jaguaquara.

A partir das verificações, sugere-se que a maior taxa de urbanização seja determinante para o aumento das concentrações de constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana. Acredita-se que o tráfego de veículos tenha a maior contribuição antrópica e seja a principal fonte emissora para a ocorrência e aumento da concentração dos constituintes inorgânicos avaliados neste estudo, que estão relacionados a esta ação antrópica.

Cabe enfatizar que este trabalho é inédito no Brasil sobre poeira urbana, podendo servir de contribuição para novos trabalhos na área de Química Analítica e Ambiental.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Determinar os constituintes K, P, S, Si e Ti utilizando EDXRF, e, aplicar a metodologia de análise de especiação de As e Sb utilizando FS-HG-AAS, em todas as amostras de poeira urbana, de Jaguaquara e Salvador, para uma avaliação mais detalhada destes constituintes nas cidades estudadas;

Desenvolver estudos voltados para a análise de especiação química de outros elementos químicos em amostras de poeira urbana, para o entendimento dos efeitos adversos à saúde humana, através de estudos de biodisponibilidade e ensaios de bioacessibilidade;

Estabelecer estudos voltados para a mobilidade dos constituintes inorgânicos no meio ambiente, através da extração sequencial química;

Determinar e avaliar constituintes inorgânicos em amostras de PM_{10} e $PM_{2,5}$ nas cidades de Jaguaquara e Salvador para possíveis comparações com os resultados encontrados neste estudo para a poeira urbana;

Determinar e avaliar constituintes inorgânicos em amostras de poeira urbana provenientes de outros municípios da Bahia, com o objetivo de traçar um perfil no estado.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, K., TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. **Environment International**, v.30, p. 1009-1017, 2004.
- AHMED, M.; GUO, X.; ZHAO, X.-M. Determination and analysis of trace metals and surfactant in air particulate matter during biomass burning haze episode in Malaysia. **Atmospheric Environment**, v.141, p. 219-229, 2016.
- AIMAN, U.; MAHMOOD, A.; WAHEED, S.; MALIK R. N. Enrichment, geo-accumulation and risk surveillance of toxic metals for different environmental compartments from Mehmood Booti dumping site, Lahore city, Pakistan. **Chemosphere**, v.144, p. 2229–2237, 2016.
- ALMEIDA, T. S.; SANT'ANA, M. O.; CRUZ, J. M.; TORMEN, L.; CURTIUS, A. J.; ALVES, J. P. H.; GARCIA, C. A. B.; SANTOS, P. A.; ARAUJO, R. G. Optimization Method for Sequential Determination of Cu and Fe in Airborne Particulate Matter Collected on Glass Fiber Filters by Slurry Sampling FAAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society [online]**, v.24, n.4, p. 700-706, 2013.
- ALSIOUFI, L.; DE LA CAMPA A. M. S.; SÁNCHEZ-RODAS, D. Microwave extraction as an alternative to ultrasound probe for antimony speciation in airborne particulate matter. **Microchemical Journal**, v.124, p. 256–260, 2016.
- AMATO, F.; PANDOLFI, M.; ESCRIG, A.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; PEY, J.; PEREZ, N.; HOPKE, P.K. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2770-2780, 2009.
- AMATO, F.; PANDOLFI, M.; MORENO, T.; FURGER, M.; PEY, J.; ALASTUEY, A.; BUKOWIECKI, N.; PREVOT, A.S.H.; BALTENSPERGER, U.; QUEROL, X. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 6777-6787, 2011.
- AMATO, F., CASSEE, F.R., DENIER VAN DER GON, H.A.C., GEHRIG, R., GUSTAFSSON, M., HAFNER, W., HARRISON, R.M., JOZWICKA, M., KELLY, F.J., MORENO, T., PREVOT, A.S.H., SCHAAP, M., SUNYER, J., QUEROL, X. Urban air quality: the challenge of traffic non-exhaust emissions. **Journal of Hazardous Materials**, v.275, p.31-36, 2014.
- AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multielementares. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p.1784-1790, 2008.
- ATIEMO, A. M.; OFOSU, F. G.; ABOH, I. J. K.; OPPON, O. C. Levels and sources of heavy metal contamination in road dust in selected major highways of Accra, Ghana. **X-Ray Spectrom**, v. 41, p. 105–110, 2012.

ARAUJO, R. G. O.; OLESZCZUK, N.; RAMPAZZO, R.T.; COSTA, P. A.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; FERREIRA, S.L.C. Comparison of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmium in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 77, p. 400-406, 2008.

ARAÚJO, V. M. R. **Monitoramento da qualidade do ar na região do vale do aço - MG: municípios de Coronel Fabriciano e Ipatinga**. 2011. Dissertação (Mestre em Engenharia Industrial). Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano.

AZIMZADEH, H. R.; FALLAHZADEH, R. A.; GHANEIAN, M.T.; ALMODARESI, S. A.; ESLAMI, H.; TAGHAVI, M. Investigation of chemical characteristics and spatiotemporal quantitative changes of dust fall using GIS and RS technologies; a case study, Yazd city, central plateau of Iran. **Environmental Health Engineering and Management Journal**, v. 4, p. 45-53, 2017.

ABDEL-LATIF, N. M.; SALEH, I. A. Heavy Metals Contamination in Roadside Dust along Major Roads and Correlation with Urbanization Activities in Cairo, Egypt. **Journal of American Science**, v.8, p. 379-389, 2012.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª Edição. Bookman, Porto Alegre, 2002.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J. DE LA GUARDIA, M. Especificação de Arsênio - Uma Revisão. **Química Nova**, v.23, n.1, 2000.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L.S.; ESCALEIRA, L.A. Response surface methodology (RSM) as tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v.76, p. 965-977, 2008.

BUKOWIECKI, N.; LIENEMANN, P.; HILL, M.; FURGER, M.; RICHARD, A.; AMATO, F.; PREVÔT, A. S. H.; BALTENSPERGER, U.; BUCHMANN, B.; GEHRING, R. PM₁₀ emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. **Atmospheric Environment**, v.44, p. 2330-2340, 2010.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, E. M. C. A espectrometria Atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, p.1533-1542, 2008.

CAKMAK, S.; DALES, R.; KAURI, L. M.; MAHMUD, M.; RYSWYK, K. V.; VANOS, J.; LIU, L.; KUMARATHASAN, P.; THOMSON, E.; VICENT, R.; WEICHTHAL, S. Metal composition of fine particulate air pollution and acute changes in cardiorespiratory physiology. **Environmental Pollution**, v.189, p. 208-214, 2014.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando oStatística**. 1ª ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2003.

CANDIOTI, L. V.; ZAN, M. M.; CAMARA, M. S.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123-138, 2014.

CARUGNO, M.; CONSONNI, D.; RANDI, G.; CATELAN, D.; GRISOTTO, L.; BERTAZZI, P. A.; BIGGERI, A.; BACCINI, M.; Air pollution exposure, cause-specific deaths and hospitalizations in a highly polluted Italian region. **Environmental Research**, v.147, p.415-424, 2016.

CASTILHO, I. N. B.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; DE ANDRADE, J. B.; SMICHOWSKI, P.; SHALTOUT, A. A.; COLARES, L.; CARASEK, E. Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters. **Talanta**, v. 88, p.689-695, 2012.

CASTRO, N. P. P.; VERBEL, J. T. O. Química verde: Un nuevo reto. **Ciencia e Ingeniería Neogranadina**, v.21, p.169-182, 2011.

CHARLESWORTH, S.; DE MIGUEL, E.; A. ORDÓÑEZ, A. A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. **Environmental Geochemical Health**, v.33, p.103-123, 2011.

CHEN, M.; MA, L.; CHEN, X. New procedures for arsenic speciation: A review. **Talanta**, v.125, p. 78–86, 2014.

CONDER – Companhia de Desenvolvimento Urbano do Estado da Bahia. Disponível em: <<http://www.informs.conder.ba.gov.br>>. Acesso em: 21 de junho de 2018.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de Padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p.481-487, 2007.

CORREIA, C.L.T; GONÇALVES, R.A.; AZEVEDO, M.S.; VIEIRA, M.A.; CAMPOS, R.C. Determination of total arsenic in seawater by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p.57-160, 2010.

DA ROCHA, G. O.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; VASCONCELOS, P. C.; OLIVEIRA, F. S.; CARVALHO, L. S.; CONCEIÇÃO, L. S.; DE ANDRADE, J. B. Quantification and Source Identification of Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes at Three Sites in Salvador Basin, Brazil, Impacted by Mobile and Stationary Sources, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.20, n.4, p.680-692, 2009.

DA SILVA, L. I. D.; YOKOYAMA, L.; MAIA, L. B.; MONTEIRO, M. I. C.; PONTES, F. V. M.; CARNEIRO, M. C.; ALCOVER NETO, A. Evaluation of bioaccessible heavy metal fractions in PM10 from the metropolitan region of Rio de Janeiro city, Brazil, using a simulated lung fluid. **Microchemical Journal**, v.118, p.266-271, 2015.

DEL MASTRO, A. M.; SMICHOWSKI, P. Chemical profile of size-fractionated soils collected in a semiarid industrial area of Argentina. **Atmospheric Environment**, v. 98, p. 299-307, 2014.

DEL MASTRO, A.M.; LONDONIO, AGUSTÍN.; REBAGLIATI, R.J.; PEREYRA, M. DAWIDOWSKI, L.; GÓMEZ, D.; SMICHOWSKI, P. Plasma-based techniques applied

to the determination of 17 elements in partitioned top soils. **Microchemical Journal**, v.123, p. 224–229, 2015.

DENATRAN- Departamento Nacional de Trânsito. Disponível em:<<https://www.denatran.gov.br/estatistica/635-frota-2018>>. Acesso em: 10 de maio de 2018.

DE OLIVEIRA, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p.174-182, 2003.

DOREĐEVIĆ, D.; MIHAJLIDI-ZELIĆ, A.; RELIĆ, D. Differentiation of the contribution of local resuspension from that of regional and remote sources on trace elements content in the atmospheric aerosol in the Mediterranean area. **Atmospheric Environment**, v.39, p. 6271- 6281, 2005.

DONG, S.; GONZALEZ , R.O.; HARRISON, R. M.; GREEN, D.; NORTH, R.; FOWLER, G.; WEISS, D. Isotopic signatures suggest important contributions from recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM10 in London, United Kingdom. **Atmospheric Environment**, v.165, p. 88-98, 2017.

DOS SANTOS, D. C. **Quantificação de espécies de arsênio e antimônio presentes em material particulado atmosférico na Baía de Todos os Santos, Bahia**. 2012. Tese (Doutorem Energia e Ambiente) - Pós-Graduação em Energia e Ambiente. Universidade Federal da Bahia, Salvador.

EQANI, S.A.M.A.S.; KANWAL, A.; BHOWMIK, A.K.; SOHAIL, M.; ULLAH, R.; ALI, S.M.; ALAMDAR, A.; ALI, N.; FASOLA, M.; SHEN, H. Spatial distribution of dust-bound trace elements in Pakistan and their implications for human exposure. **Environmental Pollution**, v. 213, p.213-222, 2016.

FENG, S.; LIU, H.; ZHANG, N.; LIN, H.; DU, X.; LIU, Y. Contamination assessment of copper, lead, zinc and chromium in dust fall of Jinan, NE China. **Environmental Earth Science**, v.66, p.1881-1886, 2012.

FERREIRA S. L. C.; KORN, M. G. A.; FERREIRA, H. S.; SILVA, E. G. P.; ARAUJO, R. G. O.; SOUZA, A. S.; MACEDO, S. M.; LIMA, D.C.; JESUS R. M.; AMORIM, F. A. C.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Application of multivariate techniques in optimization of spectroanalytical methods. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.42, p.475-491, 2007.

FERREIRA , S. L. C.; MACEDO, S. M.; DOS SANTOS, D. C.; DE JESUS, R. M.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUEIROZ, A. F. S.; DE ANDRADE, J. B. Speciation analysis of inorganic antimony in airborne particulate matter employing slurry sampling and HG QT AAS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1887-1891, 2011.

FERREIRA, S. L. C. **Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos**. Ed. Vento Leste, 1ª ed. 2015, Salvador-Ba.

- FRANCO J. F.; PACHECO, J.; BELALCÁZAR, L. C.; BEHRENTZ, E. Characterization and source identification of VOC species in Bogotá, Colombia. **Atmósfera**, v.28, p.1-11, 2015.
- FUJIWARA, F.; REBAGLIATI, R.J.; DAWIDOWSKI, L.; GOMEZ, D.; POLLA, G.; PEREYRA, V.; SMICHOWSKI, P. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. **Atmospheric Environment**, v.45, p.1497-1505. 2011.
- GAO, J.; TIAN, H.; CHENG, K.; LU, L.; WANG, Y.; WU, Y.; ZHU, C.; LIU, K.; ZHOU, J.; LIU, X.; CHEN, J.; HAO, J. Seasonal and spatial variation of trace elements in multi-size airborne particulate matters of Beijing, China: Mass concentration, enrichment characteristics, source apportionment, chemical speciation and bioavailability. **Atmospheric Environment**, v.99, p.257-265, 2014.
- GARCÍA-RICO, L.; MEZA-FIGUEROA, D.; GANDOLFI, A. J.; DEL RÍO-SALAS, R.; ROMERO, F. M.; MEZA-MONTENEGRO, M. M. Dust-Metal Sources in an Urbanized Arid Zone: Implications for Health-Risk Assessments. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.70, p. 522-533, 2016.
- GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ARTAXO, P. Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant-Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.39, p. 5307-5324, 2005.
- GOOSSENS, D.; BUCK, B. Dust dynamics in off-road vehicle trails: Measurements on 16 arid soil types, Nevada, USA. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p.458-469, 2009.
- GUGAMSETTY, B., WEI, H., LIU, C.N., AWASTHI, A., HSU, S.-C., TSAI, C.J. Source characterization and apportionment of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{0.1} by using positive matrix factorization. **Aerosol Air Quality Research**, v.12, p.476-491, 2012.
- GUNAWARDANA, C., EGODAWATTA, P., GOONETILLEKE, A. Adsorption and mobility of metals in build-up on road surfaces. **Chemosphere**, v.119, p.1391 -1398, 2015.
- HAN, N.M.M.; LATIF, M. T.; OTHMAN, M.; DOMINICK, D.; MOHAMAD, N.; JUAHIR, H.; TAHIR, N. M. Composition of selected heavy metals in road dust from Kuala Lumpur city centre. **Environmental Earth Science**, v.72, p.849-859, 2014.
- HANRAHAN, G.; LU, K. Application of Factorial and Response Surface Methodology in Modern Experimental Design and Optimization. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.36, p.141-151, 2006.
- HETEM, I. G.; ANDRADE, M. F. Characterization of fine particulate matter emitted from the resuspension of road and pavement dust in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. **Atmosphere**, v.7, p. 1-10, 2016.

HOLLER, J. F.; SKOOG, A. D.; CROUCH, R. S. **Princípios de análise instrumental**. 6ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HU, X.; ZHANG, Y.; DING, Z.; WANG, T.; LIAN, H.; SUN, Y.; WU, J. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, v.57, p.146-152, 2012.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/por-cidade-estado-estatisticas.html?t=destaques&c=2917607>>. Acesso em: 17 de abril de 2018.

IJIMA, A.; SATO, K.; IKEDA, T.; SATO, H.; KOZAWA, K.; FURUTA, N. Concentration distributions of dissolved Sb(III) and Sb(V) species in size-classified inhalable airborne particulate matter. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 356-363, 2010.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede_estacoes_conv_graf>. Acesso em 10 de agosto de 2018.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Spectrochimica Acta B**, v. 33, p. 241, 1978.

IZHAR, S.; GOEL, A.; CHAKRABORTY, A.; GUPTA, T. Annual trends in occurrence of submicron particles in ambiente air and health risk posed by particle bound metals. **Chemosphere**, v.146, p.582-590, 2016.

JABLONSKA-CZAPLA, M. Arsenic, Antimony, Chromium, and Thallium Speciation in Water and Sediment Samples with the LC-ICP-MS Technique. **International Journal of Analytical Chemistry**, v.2015, p.1-13, 2015.

JADOON, W. A.; KHPALWAK, W.; CHIDYA, R. C. G.; ABDEL-DAYEM, S. M.M.A.; TAKEDA, K. MAKHDOOM, M.A.; SAKUGAWA, H. Evaluation of Levels, Sources and Health Hazards of Road-Dust Associated Toxic Metals in Jalalabad and Kabul Cities, Afghanistan. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.74, p.32-45, 2018.

JAFARI, A. J.; KERMANI, M.; KALANTARY, R. R.; ARFAEINIA, H. The effect of traffic on levels, distribution and chemical partitioning of harmful metals in the street dust and surface soil from urban areas of Tehran, Iran. **Environmental Earth Sciences**, v.77, p.1-17, 2018.

JANCSEK-TURÓCZI, B.; HOFFER, A.; NYÍRŐ-KÓSA, I.; GELENCSÉR, A. Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust. **Journal of Aerosol Science**, v.65, p.69-76, 2013.

JAYARATHNE, A.; EGODAWATTA, P.; AYOKO, G.A.; GOONETILLEKE, A. Geochemical phase and particle size relationships of metals in urban road dust. **Environmental Pollution**, v.230, p. 218-226, 2017.

JI, Y.; FENG, Y.; WU, J.; ZHU, T.; BAI, Z.; DUAN, C. Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. **Journal of Environmental Science**, v.20, p.571-578, 2008.

JIRIES, A.G., HUSSEIN, H. H.; HALAS, Z. The quality of water and sediments of street runoff in Amman, Jordan. **Hydrology Proceedings**, v.15, p. 815-824, 2001.

KARANASIOU, A.; CAVALLI, F.; DIAPOULI, E.; RECHE, C. On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 4, p.2409-2419, 2011.

KHAIRY, M. A.; BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A. R.; WADE, T. L. Multielement determination by flame atomic absorption of road dust samples in Delta Region, Egypt. **Microchemical Journal**, v. 97, p.234-242, 2011.

KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ, 2016. 572p.

KURT-KARAKUS, P.B. Determination of heavy metals in indoor dust from Istanbul, Turkey: estimation of the health risk. **Environment International**, v.50, p.47-55, 2012.

LADEIRA, A.C.Q.; PANIAGO, E. B.; DUARTE, H. A.; CALDEIRA, C. L. Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 8, p. 18-23, 2014.

LANZERSTORFER, C. Heavy metals in the finest size fractions of road-deposited sediments. **Environmental Pollution**, v.239, p. 522-531, 2018.

LI, S.; HUAYUN, X.; DAISHE, W. Speciation of heavy metals in airborne particles, road dusts, and soils along expressways in China. **Chinese Journal of Geochemistry**, v.32, p.420-429, 2013.

LI, Z.G.; FENG, X.B.; LI, G.H.; BI, X.Y.; ZHU, J.M.; QIN, H.B.; DAI, Z.H.; LIU, J.L.; LI, Q.H.; SUN, G.Y. Distributions, sources and pollution status of 17 trace metal/metalloids in the street dust of a heavily industrialized city of central China. **Environmental Pollution**, v.182, p.408-416, 2013.

LIANG, Z.; FARZANA, A. K.; MAHMUDUR, R. M.; RAVENDRA, N. Speciation of arsenic by ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry using ammonium eluents. **Journal of Separation Science**, v. 29, n. 17, p. 2671-2676, 2006.

LYRA, D. G. P. **Modelo Integrado de Gestão da Qualidade do Ar da Região Metropolitana de Salvador**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. Road-deposited sediment pollutants: a critical review of their characteristics, source apportionment,

andmanagement. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.43, p.1315 -1348, 2013.

LOHMANN, U.; FEICHTER, J. Global indirect aerosol effects: a review.

Atmospheric Chemistry and Physics, v.5. p.715-737, 2005.

LOUIE, H.; WU, M.; DI, P.; SNITCH, P.; CHAPPLE, G. Direct determination of trace elements in sea-water using reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.17, p.587-591, 2002.

LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; MINHO, A. S. Trace Metals in the Urban Aerosols of Rio de Janeiro City. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p.628-638, 2012.

LU, X.; WANG, L.; LI, L. Y.; LEI, K.; HUANG, L.; KANG, D. Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China, **Journal of Hazardous Materials**, v.173, p.744-749, 2010.

MACEDO, S. M.; DE JESUS, R.M.; GARCIA, K. S.; HATJE, V.; QUEIROZ, A. F. S.; FERREIRA, S.L.C. Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design. **Talanta**, v.80, p.974-979, 2009.

MACEDO, S. M.; DOS SANTOS, D.C.; DE JESUS, R. M.; DA ROCHA, G. O.; FERREIRA, S.L.C.; DE ANDRADE, J. B. Development of an analytical approach for determination of total arsenic and arsenic (III) in airborne particulate matter by slurry sampling and HG-FAAS. **Microchemical Journal**, v.96, p.46-49, 2010.

MAGALHÃES, L. C.; JUNIOR, H. A. N.; LIMA, A. C.; COUTRIM, M. X. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 33, n.3, p.519-523, 2010.

MARTUZEVICIUS, D.; LUO, J.; REPONEN, T.; SHUKLA, R.; KELLEY, A. L.; CLAIR, S. T.; GRINSHPUN, S. A. Evaluation and Optimization of an Urban PM_{2.5} Monitoring Network. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 7, p. 67-77, 2005.

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

MATOS, W. O; ROSENI, F.; NOBREGA, J. A.; Resolução CONAMA, N° 357 e, Técnicas Espectroanalíticas: Meios Adequados Aos Fins. **Analytica**, n. 22, p. 74-85, 2006.

MEN, C.; LIU, R.; XU, F.; WANG, Q.; GUO, L.; SHEN, Z. Pollution characteristics, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China. **Science of the Total Environment**, v.612, p.138–147, 2018.

MENEZES-FILHO, J.A.; DE SOUZA, K.O. F.; RODRIGUES, J.L. G.; SANTOS, N. R.; BANDEIRA, M. J.; KOIN, N.L.; OLIVEIRA, S.S.P.; GODOY, A.L.P.C.; MERGLER, D. Manganese and lead in dust fall accumulation in elementary schools near a ferromanganese alloy plant. **Environmental Research**, v.148, p.322–329, 2016.

MICHALS KI, R.; SZOPA, S.; JABLONSKA, M.; LYKO, A. Application of Hyphenated Techniques in Speciation Analysis of Arsenic, Antimony, and Thallium. **The Scientific World Journal**,v. 2012, p. 1-17, 2012.

MILLER, J. N.; MILLER, J., C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 4^a ed. New York: Prentice Hall, 2000.

MKOMA, S. L.; DA ROCHA, G. O; DOMINGOS, J. S. S.; SANTOS, J. V. S.; CARDOSO, M. P.; DA SILVA, R. L.; DE ANDRADE, J. B. Atmospheric particle dry deposition of major ions to the South Atlantic coastal area observed at Baía de Todos os Santos, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n.1, p.37-55, 2014.

MOHD HAN, N.M.; LATIF , M.T.; OTHMAN, M.; DOMINICK, D.; MOHAMAD, N.; JUAHIR, H.; TAHIR, N. M. Composition of selected heavy metals in road dust from Kuala Lumpur city centre. **Environmental Earth Science**, v.72, p.849-859, 2014.

MOHMAND, J.; EQANI, S.A.M.A.S.; FASOLA, M.; ALAMDAR, A.; ALI, N.; MUSTAFA, I.; LIU, P.; PENG, S.; SHEN, H. Human exposures to toxic metals via contaminated dust: Bioaccumulation trends and risk assessment. **Chemosphere**, v.132, p.142-151, 2015.

MONTASER, A Optical emission spectrometry with an inductively coupled plasma operated in argon-nitrogen atmosphere. **Analytical Chemistry**, v. 52, n.2, p. 255-259, 1980.

MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry**. Wiley VCH, New York, 1998.

MONTASER, A.; GOLIGHTLY ,D. W. **Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry**. 2^a ed., VHC Publisher: New York, 1992.

MUMMULAGE, S.; EGODAWATTA, P.; AYOKO, G. A.; GOONETILLEKE, A. Sources of hydrocarbons in urban road dust: Identification, quantification and prediction. **Environmental Pollution**, v. 216, p.80-85, 2016.

MURAKAMI, M.; SAHA, M.; IWASAKI, Y.; YAMASHITA, R.; KOIBUCHI, Y.; TSUKADA, H.; TAKADA, H.; SUEKI, K.; YASUTAKA, T. Source analysis of radiocesium in river waters using road dust tracers. **Chemosphere**, v.187, p.212-220, 2017.

NAJMEDDIN, A.; KESHAVARZI, B.; MOORE, F.; LAHIJANZADEH, A. Source apportionment and health risk assessment of potentially toxic elements in road dust from urban industrial areas of Ahvaz megacity, Iran. **Environmental Geochemistry and Health**, p.1-22, 2017.

NEVES, A. F. **Vanádio no material particulado atmosférico na região de ressurgência de Cabo Frio - RJ**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

NOVAES, C. G.; Yamaki, R. T.; de Paula, V. F.; do Nascimento Júnior, B. B.; Barreto, J. A.; Valasques, G. S.; Bezerra, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual de Química**,v.9, p.1184-1215, 2017.

ORLANDINI, S.; GOTTI, R.; FURLANETTO, S. Multivariate optimization of capillary electrophoresis methods: A critical review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.87, p.290-307, 2014.

PADOAN, E.; ROMÈ, C.; AJMONE-MARSAN, F. Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and roadside soils along a peri-urban transect. **Science of the Total Environment**, v. 601, p. 89-98, 2017.

PAN, H.; LU, X.; LEI, K. A comprehensive analysis of heavy metals in urban road dust of Xi'an,China: Contamination, source apportionment and spatial distribution. **Science of the Total Environment**,v. 609, p. 1361-1369, 2017.

PANERO, F. S.; VIEIRA, M. F. P.; CRUZ, A. M. F.; MOURA, M. F. V.; DA SILVA, H. E. B. Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. **Eclética Química**,v.3, p.33-40, 2009.

PANT, P., HARRISON, R.M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. **Atmospheric Environment**, v.77, p.78–97, 2013.

PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S.; ROCHA, G. O.; BAHIA, N. C.; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; ARBILLA, G.; DE ANDRADE, J. B. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 36, p.7837-7850, 2007.

QIU, H.; TIAN, L.; HO, K-F.; PUN, V. C.; WANG, X.; YU, I. T. S. Air pollution and mortality: Effect modification by personal characteristics and specific cause of death in a case-only study. **Environmental Pollution**, v.199, p.192-197, 2015.

QUIROZ, W. ;CORTÉS, M.; ASTUDILLO, F.; BRAVO, M.; CERECEDA , F.; VIDAL, V.; LOBOS, M. G. Antimony speciation in road dust and urban particulate matter in Valparaiso, Chile: Analytical and environmental considerations. **Microchemical Journal**,v.110, p. 266- 272, 2013.

- RAHMAN, F.; CHEN, Z.; NAIDU, R. A comparative study of the extractability of arsenic species from silverbeet and amaranth vegetables. **Environmental Geochemistry and Health**, v.31, n.2, p.103, 2009.
- RAJARAM, B. S.; SURYAWANSHI, P. V.; BHANARKAR, A. D.; RAO, C. V. C. Heavy metals contamination in road dust in Delhi city, India. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 10, p. 3929-3938, 2014.
- RASHED, M. N. Total and Extractable Heavy Metals in Indoor, Outdoor and Street Dust from Aswan City, Egypt. **Clean**, v. 36, p.850-857, 2008.
- RIBEIRO, V. S.; DOS SANTOS, G. S.; DOS SANTOS, W. N. L.; ARAUJO, R. G. O.; GARCIA, C. A. B. Multivariate optimization for the determination of total inorganic arsenic in produced water samples using Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 13, p. 30 - 37, 2016.
- RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the continental crust. In: **Treatise on geochemistry**. Holland, H. D. and Turekian, K. K., Elsevier, Amsterdam, v.3, p.1-64, 2003.
- SAHAKYAN, L.; MAGHAKYAN, N.; BELYAEVA, O.; TEPANOSYAN, G.; KAFYAN, M.; SAGHATELYAN, A. Heavy metals in urban dust: contamination and health risk assessment: a case study from Gyumri, Armenia. **Arabian Journal of Geosciences**, v.9, p.1-11, 2016.
- SHAKYA, P. R. Chemical Associations of Lead, Cadmium, Chromium, Nickel and Zinc in Household Dust of Kathmandu Metropolitan Area, Pakistan. **Journal of Analytical and Environmental Chemistry**, v.14, 2013.
- SAMIKSHA, S.; RAMAN, R. S. A note on unusual Si/Al ratios in PM10 and PM2.5 road dust at several locations in India. **Chemosphere**, v.181, p.376-381, 2017.
- SANTELLI, R. E.; FREIRE, A. S.; OLIVEIRA, E. P.; LEMOS, V. A.; NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A. Use of functionalized resin for matrix separation and trace elements determination in petroleum produced formation water by inductively coupled plasma mass spectrometry. **ISRN Analytical Chemistry**, v.2012, p.1-8, 2012.
- SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. S.; SOUZA, A. S.; MATOS, PEREIRA, R. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v.9, n. 17, p.3413-3432, 2013.
- SARADHI, I. V.; SANDEEP, P.; PANDIT, G. G. Assessment of elemental contamination in road dust using EDXRF. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 302, p. 1377-1383, 2014.
- SHAO, L.; XIAO, H.; WU, D. Speciation of heavy metals in airborne particles, road dusts, and soils along expressways in China. **Chinese Journal of Geochemistry**, v.32, p.420-429, 2013.

SEN, I. S.; PEUCKER-EHRENBRINK, B.; GEBOY, N. Complex Anthropogenic Sources of Platinum Group Elements in Aerosols on Cape Cod, USA. **Environmental Science Technology**, v. 47, p.10188-10196, 2013.

SHABBAJ, I.; ALGHAMDI, M. A.; SHAMY, M.; HASSAN, S. ALSHARIF, M. M.; KHODER, M. Risk Assessment and Implication of Human Exposure to Road Dust Heavy Metals in Jeddah, Saudi Arabia. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.15, p.1-22, 2018.

SHEN, H.; SUN, J.; CAO, J.; ZHAN, L.; ZHANG, Q.; LEI, Y.; GAO, J.; HUANG, R.; LIU, S.; HUANG, Y.; ZHU, C.; XU, H.; ZHENG, C.; LIU, P.; XUE, Z. Chemical profiles of urban fugitive dust PM_{2.5} samples in Northern Chinese cities. **Science of the Total Environment**, v.569, p.619-626, 2016.

SHI, G.; CHEN, Z.; XU, S.; ZHANG, J.; WANG, L.; BI, C.; TENG, J. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. **Environmental Pollution**, v.156, p.251-260, 2008.

SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. **Spectrochimica Acta Part B**, v.57, p.1905-1913, 2002.

SILVA JUNIOR, M. M.; PORTUGAL, L. A.; SERRA, A. M.; FERRER, L.; CERDÀ, V.; FERREIRA, S. L. C. On line automated system for the determination of Sb(V), Sb(III), trimethyl antimony(v) and total antimony in soil employing multisyringe flow injection analysis coupled to HGAFS. **Talanta**, v.165, p.502-507, 2017.

SKOOG, D. A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**. 8^a ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SLEJKOVEC, Z. I.; ELTEREN, J. T. V.; SALMA, I.; ZEMPLÉN-PAPP, E. Speciation of arsenic in coarse and fine urban aerosols using sequential extraction combined with liquid chromatography and atomic fluorescence detection. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 366, n. 8, p. 830-834, 2000.

SMICHOWSKI, P. Traffic-related elements in airborne particulate matter. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.43, p.22-48, 2008.

SOUZA, G. S. **Avaliação da bacia hidrográfica do rio Paraguaçu utilizando análise multivariada**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SPOLNIK, Z.; BELIKOV, K.; VAN MEEL, K.; ADRIAENSSENS, E.; DE ROECK, F.; VAN GRIEKEN, R. Optimization of measurement conditions of an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with high-energy polarized beam excitation for analysis of aerosol filters. **Applied Spectroscopy**, v.59, p.1465–1469, 2005.

SURYAWANSHI, P. V.; RAJARAM, B. S.; BHANARKAR, A. D.; RAO, C.V.C. Determining heavy metal contamination of road dust in Delhi, India. **Atmósfera**, v.29, p.221-234, 2016.

SWIETLIK, R.; STRZELECKA, M.; TROJANOWSKA, M. Evaluation of traffic-related heavy metals emissions using noise barrier road dust analysis. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.22, p.561-567, 2013.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, v. 29, p.338-350, 2006.

TIAN, S.; LIANG, T.; LI, K.; WANG, L. Source and path identification of metals pollution in a mining area by PMF and rare earth element patterns in road dust. **Science of the Total Environment**, v.633, p.958-966, 2018.

THORPE, A., HARRISON, R.M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. **Science Total Environmental**, v.400, p.270-282, 2008.

TOLEDO, V. E. Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM₁₀ in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Monitoring Assessment**, v.139, p.49-59, 2008.

TREJO, L. M. M.; NUÑEZ, M. Q.; SALAS, B. V. Heavy metals in urban road sediments of the city of Mexicali, Mexico. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 30, n.1, p.15-26, 2014.

USEPA (1989). Risk assessment guidance for Superfund, vol. I: human health evaluation manual. EPA/540/1-89/002. Office of Solid Waste and Emergency Response. Disponível em: <<https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part>>. Acesso em 10 de abril de 2018.

USEPA (1997). Exposure factors handbook. EPA/600/P-95/002Fa-c. Washington, DC: U.S. EPA National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=12464>. Acesso em 10 de abril de 2018.

USEPA (2001). Risk assessment guidance for Superfund: volume III — part A, process for conducting probabilistic risk assessment. EPA 540-R-02-002. Washington, D.C.: US Environmental Protection Agency. Disponível em: <<https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-volume-iii-part>>. Acesso em 10 de abril de 2018.

USEPA (2002). Child specific exposure factors handbook. EPA-600-P-00-002B. Washington, DC: National Center for Environmental Assessment—Washington Office. Disponível em: <https://ofmpub.epa.gov/eims/eimscomm.getfile?p_download_id=36528>. Acesso em 10 de abril de 2018.

USEPA (2004). Risk assessment guidance for superfund, Volume 1, Human health evaluation manual (Part E, Supplemental guidance for dermal risk assessment). US-EPA. Washington. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/part_e_final_revision_10-03-07.pdf>. Acesso em: 01/05/2018.

USEPA (2008). Provisional peer reviewed toxicity values for cobalt (CASRN 7440-48-4). Superfund Health Risk Technical Support Center National Center for Environmental Assessment. Cincinnati, USA. Disponível em: <https://hhprtv.ornl.gov/issue_papers/Cobalt.pdf>. Acesso em 10 de abril de 2018.

USEPA (2011). Exposure factors handbook 2011 edition. EPA/600/R-09/052F. Washington, D.C.: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency; 2011. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=236252>. Acesso em 10 de abril de 2018.

USEPA (2016). Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables (May 2016). Disponível em: <<https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables-may-2016>>. Acesso em 15 de abril de 2018.

USEPA, 2007. METHOD 3051A. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em 10 agosto de 2016.

VALOTTO, G.; RAMPAZZO, G.; VISIN, F.; GONELLA, F.; CATTARUZZA, E.; GLISENTI, A.; Formenton, G.; Tieppo, P. Environmental and traffic-related parameters affecting road dust composition: A multi-technique approach applied to Venice area (Italy). **Atmospheric Environmental**, v.122, p.596-608, 2015.

VARRICA, D.; BARDELLI, F.; DONGARRÀ, G.; TAMBURRO, E. Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. **Atmospheric Environment**, v.64, p.18-24, 2013.

VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; ÁVILA, S. G.; ARAÚJO, M. P.; NAOTO, E.; NASCIMENTO, K. H.; CAVALCANTE, F. S.; SANTOS, M.; SMICHOWSKI, P.; BEHRENTZ, E. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. **Atmospheric Environment**, v.45, p.5770-5777, 2011.

VEGUERÍA, S. F. J.; GODOY, J. M.; DE CAMPOS, R. C.; GONÇALVES, R. A. Trace element determination in seawater by ICP-MS using online, offline and bath procedures of preconcentration and matrix elimination. **Microchemical Journal**, v.106, p.121-128, 2012.

VIANA, M.; KUHNBUSCH, T. A. J.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; HARRISON, R. M.; HOPKE, P. K.; WINIWARTER, W.; VALLIUS, M.; SZIDAT, S.; PRÉVÔT, A. S. H.; HUEGLIN, C.; BLOEMEN, H.; WAHLIN, P.; VECCHI, R.; MIRANDA, A. I.; KASPERGIEBL, A.; MAENHAUT, W.; HITZENBERG, R. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**, v.39, p.827-849, 2008.

VOUTSA, D.; SAMARA, C. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. **Atmospheric Environment**, v.36, p. 3583-3590, 2002.

WANG, X. S. Discriminating sources of chemical elements in urban street dust using multivariate statistical techniques and lead isotopic analysis. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, p.1-14, 2016.

WEI, B.; YANG, L., A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. **Microchemical Journal**, v.94, n.2, p.99-107, 2010.

WILSON, S.C.; LOCKWOOD, P. V.; ASHLEY, P. M.; TIGHE, M. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. **Environmental Pollution**, v.158, p. 1169-1181, 2010.

WUANA, R. A; OKIEIMEN, F. E. Review Article Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **ISRN Ecology**, v. 2011, p.1-20, 2011.

YANG, X. J.; WAN, P.; FOLEY, R. Effect of Sample Digestion, Air Filter Contamination, and Post-adsorption on the Analysis of Trace Elements in Air Particulate Matter. **Clean - Soil, Air, Water**, v.40, n.11, p.1217-1221, 2012.

YANG, Y. ; YINGXIA, L.; BEN, L.; SHEN, Z.; STENSTROM, M. K. Metal enrichment and lead isotope analysis for source apportionment in the urban dust and rural surface soil. **Environmental Pollution**, v. 216, p.764-772, 2016.

YEUNG, Z. L. L.; KWOK, R. C. W.; YUA, K. N. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). **Applied Radiation and Isotopes**, v. 58, p.339-346, 2003.

ZANNONI, D.; VALOTTO, G.; VISIN, F.; RAMPAZZO, G. Sources and distribution of tracer elements in road dust: the Venice mainland case of study. **Journal of Geochemical Exploration**, v.166, p.64-72, 2016.

ZEREINI, F.; WISEMAN, C. L. S. Characterizing metal(loid) solubility in airborne PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in Frankfurt, Germany using simulated lung fluids, **Atmospheric Environmental**, v.89, p.282-289, 2014.

ZHANG, R.; WANG, G.; GUO, S.; ZAMORA, M. L.; YING, Q.; LIN, Y. WANG, W.; HU, M.; WANG, Y. Formation of Urban Fine Particulate Matter. **Chemical Reviews**, v.115, p.3803-3855, 2015.

ZHAO, N.; LU, X.; CHAO, S. Level and Contamination Assessment of Environmentally Sensitive Elements in Smaller than 100 µm Street Dust Particles from Xining, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, p.2536-2549, 2014.

ZHAO, H.; SHAO, Y.; YIN, C.; JIANG, Y.; LI, X. An index for estimating the potential metal pollution contribution to atmospheric particulate matter from road dust in Beijing. **Science of the Total Environment**, v.550, p.167–175, 2016.

ZHENG, N., LIU, J.S., WANG, Q.C., LIANG, H.Z. Health risk assessment of heavy metal exposure to street dust in the zinc smelting district, Northeast of China. **Science of The Total Environment**, v.408, p.726–733, 2010.