

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

**Inventário de cargas de metais a partir de fontes
difusas de poluição**

Patrícia Barcelos Pusch

Campinas - SP
2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

Inventário de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição

Patrícia Barcelos Pusch

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Dissertação de Mestrado apresentada à
Comissão de pós-graduação da Faculdade de
Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da
Universidade Estadual de Campinas, como
parte dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Civil, na Área de
Concentração de Saneamento e Ambiente.

Campinas - SP
2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P978i Pusch, Patrícia Barcelos
Inventário de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição / Patrícia Barcelos Pusch.-- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: José Roberto Guimarães, Marco Tadeu Grassi
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Escoamento urbano. 2. Metais pesados. 3. Poluição. 4. Drenagem. I. Guimarães, Jose Roberto. II. Grassi, Marco Tadeu. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. IV. Título.

Titulo em Inglês: Inventory of metal loads from diffuse sources of pollution

Palavras-chave em Inglês: Diffuse pollution, Metals, Urban runoff, BMP

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Mônica Ferreira do Amaral Porto e Pedro Sérgio Fadini

Data da defesa: 27/02/2007

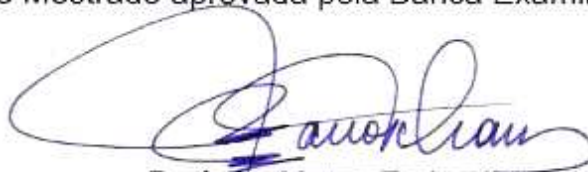
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

Inventário de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição

Patrícia Barcelos Pusch

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Presidente e Co-orientador
UFPR/FEC



Prof. Dr. Mônica Ferreira do Amaral Porto
Poli-USP



Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini
PUC-Campinas/FEC

Campinas, 27 de fevereiro de 2007

Ao meu marido Igor Pusch

Aos meus pais, José Carlos e Dalva

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus,

Aos meus pais e marido pelo incentivo e carinho,

Aos meus orientadores Prof. Dr. José Roberto Guimarães e Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pela amizade, oportunidade e orientação,

À Universidade Federal do Paraná e ao Laboratório de Química Ambiental e Materiais (LABQAM) desta universidade, pela estrutura, equipamentos e materiais disponibilizados,

Aos amigos do LabSan – UNICAMP,

Aos integrantes do Grupo de Química Ambiental da UFPR (Vanessa e Daniele) e aos ex-integrantes do Grupo de Química Ambiental da UFPR (Graziele, Fernando, Sueli, Cecília e Elizabeth), por toda ajuda e dedicação e amizade,

Àqueles, que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho,

Ao Programa de Pós-Graduação da Engenharia Civil – UNICAMP.

Sumário

	página
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
LISTA DE ANEXOS.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo Geral.....	5
2.2 Objetivos Específicos.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Urbanização e impactos	7
3.2 Fontes de contaminação dos corpos aquáticos	8
3.3 Metais nas águas de drenagem urbana	10
3.3.1 Fontes antropogênicas	11
3.3.1.1 Construção civil.....	12
3.3.1.2 Tráfego	13
3.3.1.3 Deposição atmosférica	14
3.4 Estimativa de cargas de metais	15

3.5 Gestão das águas de drenagem urbana	16
3.5.1 BMP estruturais.....	18
3.5.3 BMP não estruturais.....	20
4.0 MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4.1 Reagentes.....	24
4.1.1 Solução simulada de água de chuva	24
4.1.2 Modificador de matriz	25
4.2 Instrumentação.....	25
4.2.1 Espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG) 26	
4.2.2 Voltametria	28
4.2.3 Digestão fotoquímica	30
4.3 Local de Amostragem	31
4.4 Técnicas Limpas	32
4.5 Coleta das Amostras	32
4.5.1 Material construtivo e rodas de veículos	33
4.5.2 Telhas.....	34
4.5.3 Pneus.....	35
4.5.4 Óleos lubrificantes.....	36
4.5.5 Deposição atmosférica	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Limites de Detecção.....	39

5.2 Contribuição dos materiais construtivos na liberação de metais pela ação da precipitação	40
5.3 Contribuição das telhas na liberação de metais pela ação da precipitação.....	48
5.4 Contribuição de partes integrantes dos veículos na liberação de metais pela ação da precipitação	54
5.5 Contribuição da deposição atmosférica como fonte de metais	57
5.6 Estimativa de cargas de metais cádmio, cobre, chumbo e zinco nas águas de escoamento urbano	60
5.7 Simulação de aplicação de BMP no cenário estudado	73
6. CONCLUSÕES	77
7. SUGESTÕES.....	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
ANEXOS.....	93

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 Diagrama esquemático representando fontes de poluição urbana, impactos causados e aplicações de BMP.	22
FIGURA 4.1 Curvas analíticas típicas utilizadas na determinação dos metais cádmio, cobre e chumbo por EAA-FG.	27
FIGURA 4.2 Voltamogramas típicos da determinação de zinco por VRAPD	29
FIGURA 4.3 Curva de adição padrão típica para determinação do zinco por VRAPD..	29
FIGURA 4.4 Suporte utilizado para apoiar as telhas durante a lavagem das mesmas com chuva sintética.	35
FIGURA 4.5 Foto do coletor utilizado para coleta das amostras provenientes de deposição seca e úmida, mostrando suporte em madeira, frasco plástico e funil de PET.	37
FIGURA 5.1 Representação das concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados dos materiais construtivos pela água de chuva sintética.	41
FIGURA 5.2 Representação das concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados das construções em madeira pela água de chuva sintética	46
FIGURA 5.3 Representação das concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados das telhas pela água de chuva sintética	49
FIGURA 5.4 Representação das concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco extraídos na água de chuva sintética a partir de óleos lubrificantes	55
FIGURA 5.5 Estimativa do aporte de cádmio a partir das fontes contribuintes estudadas	69
FIGURA 5.6 Estimativa do aporte de cobre a partir das fontes contribuintes estudadas	70
FIGURA 5.7 Estimativa do aporte de chumbo a partir das fontes contribuintes estudadas	70
FIGURA 5.8 Estimativa do aporte de zinco a partir das fontes contribuintes estudadas	71

FIGURA 5.9 Representação da carga reduzida e remanescente (em percentual) no cenário, resultante das simulações de BMP.....	75
---	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 Fontes de poluição e principais poluentes.	9
TABELA 4.1 Programas de aquecimento para a determinação dos metais cádmio, cobre e chumbo por EAA-FG.	26
TABELA 4.2 Parâmetros instrumentais das determinações de zinco.	30
TABELA 4.3 Volumes utilizados para geração da amostra de chuva composta.....	38
TABELA 5.1 Limites de detecção para os metais cádmio, cobre, chumbo e zinco.....	40
TABELA 5.2 Concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados dos materiais construtivos pela água de chuva sintética	41
TABELA 5.3 Concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados das construções em madeira pela água de chuva sintética.....	46
TABELA 5.4 Concentrações de metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados das telhas pela água de chuva sintética	49
TABELA 5.5 Concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco extraídos na água de chuva sintética a partir de óleos lubrificantes	54
TABELA 5.6 Cargas dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco provindas da deposição atmosférica.....	58
TABELA 5.7 Dados populacionais e indicadores	61
TABELA 5.8 Setores do bairro	61
TABELA 5.9 Áreas verdes do bairro	61
TABELA 5.10 Relação estimada do número de veículos por residência	61
TABELA 5.11 Informações sobre zoneamento, uso e ocupação do solo no cenário estudado	62
TABELA 5.12 Áreas de revestimento e telhados das construções do cenário.....	63
TABELA 5.13 Informações sobre a precipitação em Curitiba.....	64

TABELA 5.14 Hipóteses empregadas em cada fonte contribuinte estudada	64
TABELA 5.15 Resultantes obtidas a partir das hipóteses empregadas	65
TABELA 5.16 Cargas anuais dos metais nas amostras de deposição atmosférica	66
TABELA 5.17 Valores normalizados dos metais liberados pelo desgaste de freio	66
TABELA 5.18 Cálculo das estimativas de cargas	67
TABELA 5.19 Estimativa de carga dos metais ($\text{kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$).....	67
TABELA 5.20 Áreas (ha) estimadas para o cálculo das cargas anuais	68
TABELA 5.21 Estimativa de carga dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco nas águas de escoamento urbano no cenário	68
TABELA 5.22 Resultado da simulação das medidas não estruturais aplicadas no cenário estudado.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS

®	marca registrada
° C	graus Celsius (unidade de temperatura)
µg	micrograma (unidade massa = 10^{-3} g)
µL	microlitro (unidade de volume = 10^{-6} L)
µmol	micromol (unidade de quantidade de matéria = 10^{-6} mol)
ABCP	Associação Brasileira de Cimentos Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag	prata
Al	alumínio
Al ₂ O ₃	óxido de alumínio
BMP	Boas Práticas de Gestão (do inglês “Best Management Practices”)
CCA	Cromo-Cobre-Arsênio
CCB	Cromo-Cobre-Boro
Cd	cádmio
CdCO ₃	carbonato de cádmio
CdS	sulfeto de cádmio
cm ²	centímetros quadrados (unidade de área = 10^{-4} m ²)
Co	cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cu	cobre
Detran	Departamento de trânsito
EEA-FG	Espectroscopia de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite
ETA	Estação de Tratamento de Água
EUA	Estados Unidos da América
Fe	ferro

g	grama (unidade de massa)
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
ha	hectares (unidade de área = 10 ⁴ m ²)
hab	habitantes
HNO ₃	ácido nítrico
i _p	intensidade de corrente de pico
IPPUC	Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba
k	constante - múltiplo do desvio padrão do controle
kg	quilograma (unidade de massa = 1000 gramas)
km	quilômetro (unidade de distância)
L	litro (unidade de volume)
LD	Limite de detecção
m	coeficiente angular da equação de reta de uma curva analítica
m ²	metros quadrados (unidade de área)
mg	miligramas (unidade de massa = 10 ⁻³ gramas)
Mg	magnésio
MgO	óxido de magnésio
Mg(NO ₃) ₂	nitrato de magnésio
mm	milímetros (unidade de distância = 10 ⁻³ metros)
Mn	manganês
mV	milivolts (intensidade de corrente = unidade de tensão)
N ₂	nitrogênio gasoso
NaCl	cloreto de sódio
NADP	Programa Nacional de Deposição Atmosférica (do inglês “National Atmospheric Deposition Program”)
NBR	Norma Brasileira
ND	Não Detectado
NH ₄ H ₂ PO ₄	dihidrogênio fosfato de amônia
Ni	níquel
nm	nanômetro (comprimento de onda = 10 ⁻⁹ metros)
Pb	chumbo
PbWO ₄	tungstato de chumbo
PbCrO ₄	cromato de chumbo
Pb ₃ O ₄	óxido de chumbo

$[\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$	dicarbonatodihidroxochoumbo (II)
PbS	sulfeto de chumbo
PET	polietileno tereftalato
pH	potencial hidrogeniônico
PMC	Prefeitura Municipal de Curitiba
PMSS	Programa de Modernização do Setor de Saneamento
s	segundos
Si	silício
Simepar	Sistemas Meteorológicos do Paraná
S_{br}	sinal médio do branco
s_{br}	desvio padrão do branco
S_m	sinal mínimo distinguível
SNSA	Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental
T	temperatura
T_{dep}	tempo de deposição
$T_{equil.}$	tempo de equilíbrio
T_{purga}	tempo de purga
UFPR	Universidade Federal do Paraná
U.S.EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (do inglês “United States Environmental Protection Agency”)
UV	ultravioleta
V	volume
VRAPD	Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial
ZE-E	Zona Especial Escolar
Zn	zinco
ZnO	óxido de zinco
ZnS	sulfeto de zinco
ZnCl	cloreto de zinco
ZnSO ₄	sulfato de zinco
ZR	Zona Residencial
ZE- CF	Zona Especial Comendador Franco

LISTA DE ANEXOS

1. Informações sobre os metais cádmio, cobre, chumbo e zinco.....	94
2. Avaliação dos materiais construtivos empregados no cenário estudado realizada por meio de inspeção visual nos dias 16 e 17 de junho de 2006	96
3. Memorial de cálculo da estimativa das áreas construtivas (revestimento e cobertura) para os setores residencial, comercial, industrial e Centro Politécnico	97
4. Valores dos metais carreados pela ação da precipitação provenientes dos materiais construtivos e telhas, considerando as características construtivas do cenário.....	98
5. Memorial de cálculo das áreas (ha) estimadas do cenário.....	99

RESUMO

Pusch, Patrícia Barcelos. **Inventário de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 96p. Dissertação de Mestrado.

A drenagem urbana tem sido identificada como fonte substancial de contaminantes para os corpos aquáticos. A lixiviação de materiais construtivos, os veículos e a deposição atmosférica aportam cargas significativas de metais para as águas de escoamento urbano. Foram determinadas as concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn em amostras provindas de materiais construtivos e telhas; de partes integrantes de veículos, como óleo lubrificante; desgaste de pneus e freios, e da deposição atmosférica. Os metais Cd, Cu e Pb foram determinados por Espectroscopia de Absorção Atômica em Forno de Grafite (EAA-FG) e a determinação de Zn por Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (VRAPD). Foram estimadas as cargas dos metais num cenário, as quais ficaram na ordem de kg ano^{-1} . A tendência obtida foi $\text{Zn} \gg \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Foi simulada a aplicação de algumas medidas não estruturais no cenário, tais como regulamentação e educação ambiental. Estas medidas podem reduzir cerca de 10 % da carga de Cd, 33 % da carga de Cu, 24 % da carga de Pb e 24 % da carga de Zn. Observou-se a relevância das contribuições destas fontes difusas no processo de contaminação dos corpos aquáticos e que medidas não estruturais podem contribuir na redução dos impactos causados pelos metais.

Palavras chaves: Poluição difusa, metais, drenagem urbana, BMP.

ABSTRACT

Pusch, Patrícia Barcelos. **Inventory of metal loads from diffuse sources of pollution.** Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 96p. Dissertação de Mestrado.

The urban runoff has been identified as substantial source of pollutants for the aquatic bodies. The lixiviation of construction materials, the vehicles and atmospheric deposition contribute significantly to the input of metals in these waters. The concentration of Cd, Cu, Pb and Zn was evaluated in samples obtained from constructive materials and roof, vehicle parts such as lubricating oil and wear of tires and brakes, and also from atmospheric deposition. Metals Cd, Cu and Pb were evaluated by an Atomic Absorption Spectrophotometer equipped with a Graphite Furnace (GFAAS) and Zn evaluation was carried out by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV). The metals loads were estimated in a specific scenario and the resulting loads were in the order of kg year⁻¹. The tendency was Zn>>Pb>Cu>Cd. The application of non-structural BMP, such as regulation and environmental education, was simulated in the scenario. These BMP may reduce about 10 % of Cd load, 33 % of Cu load, 24% of Pb load and 24 % of Zn load. It was observed that the contribution of diffuse sources to the contamination of aquatic bodies is relevant and non-structural BMP may contribute to reduce the impacts caused by metals.

Words keys: Diffuse pollution, metals, urban runoff, BMP.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o conseqüente processo de urbanização acelerado e sem planejamento adequado vêm causando inúmeros efeitos deletérios ao meio ambiente, principalmente aos recursos hídricos. Tucci e Orsini (2005) citam que o desenvolvimento urbano causa basicamente dois impactos ambientais, o primeiro está relacionado à alteração do ciclo hidrológico, como por exemplo, a impermeabilização do solo por meio de telhados, ruas e calçadas e pátios que colaboram com a redução de infiltração no solo e aumento do escoamento superficial. O outro impacto está relacionado ao aporte de poluentes devido a fatores antropogênicos tais como uso do solo, atividades locais, volume de tráfego na região, entre outros.

Esse aporte pode comprometer a qualidade das águas e pode ser pontual ou difuso (GRASSI, 2001). As fontes pontuais, tais como descargas de efluentes domésticos ou industriais, lixo urbano, entre outras, são fontes que podem ser facilmente identificadas e monitoradas. Este tipo de poluição, por apresentar impacto mais visível e danos óbvios, tem levado a um crescente desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de esgotos industriais e domésticos. Os parâmetros para avaliação dos impactos ambientais deste tipo de fonte já estão padronizados no Brasil. Devido a essa preocupação, existem leis que estabelecem os limites máximos de descarga de diversos contaminantes em corpos aquáticos, além do fato de existir um controle mais rigoroso por meio de medidas punitivas.

Por outro lado, as fontes difusas de contaminação apresentam características bastante diferenciadas. As cargas são geradas ao longo de extensas áreas e, associadas à chuva e ao escoamento que dela resulta, chegam aos corpos de água de forma intermitente. A deposição atmosférica contribui no aporte de diversos

contaminantes para as águas de escoamento urbano e a drenagem de águas pluviais em ambientes urbanos é uma importante fonte de poluentes contaminantes de maneira difusa (PORTO, 1995).

Segundo Mitchell (2005), a drenagem urbana é considerada como uma fonte substancial de metais nesta água, sendo relatados níveis significativos de metais (LEE e BANG, 1999). Os metais mais comumente encontrados nestas águas são o zinco, chumbo, cobre, cádmio, cromo e níquel, sendo que sua presença em ambientes aquáticos é preocupante devido a sua toxicidade. Os impactos causados pelas altas concentrações destes metais nos corpos aquáticos são complexos e os efeitos nos níveis de toxicidade são altamente variáveis (WONG *et al.*, 2000).

De acordo com Davis *et al.* (2001) diversas fontes contribuem com o aporte de metais nas águas de escoamento, os autores relatam que os processos de lixiviação de materiais construtivos contribuem com concentrações significativas de metais nestas águas. Segundo (Boller e Steiner, 2002; Boller, 2003), os telhados também liberam metais, tanto pelo processo de lixiviação das telhas como também a partir da lavagem de material depositado nos telhados provindos da deposição atmosférica. Os veículos também são considerados como fontes substanciais de metais, por meio do desgaste de freios e da borracha de pneus, como também pelo derramamento de gasolina e óleos lubrificantes (DAVIS *et al.*, 2001; AKTER e MADANY, 1993; LOUGH *et al.*, 2005). Os processos de deposição atmosférica também são reconhecidos como fontes contaminantes das águas de escoamento (PITT e LALOR, 2000). As concentrações de espécies metálicas presentes nestas águas variam entre bacias hidrográficas e estão relacionados com fatores topográficos, hidrológicos e meteorológicos (DAVIS *et al.*, 2001).

A poluição por cargas difusas não era reconhecida até o final de 1960. Atualmente, em diversos países, vários estudos apontam as cargas difusas como o principal motivo pelos quais muitos de seus recursos aquáticos ainda encontram-se poluídos (MITCHELL, 2005; BREZONIK e STADELMANN, 2002). Devido unicamente à poluição difusa, cerca de 40 % dos rios, estuários e lagos norte-americanos que já

possuem um controle adequado de cargas pontuais ainda são impróprios para a pesca e nado (U.S.EPA, 1999; U.S. EPA 2002).

No Brasil, esta temática ainda é pouco estudada e embora seja evidente a importância de maiores atenções, a Política Nacional de Recursos Hídricos e a Resolução CONAMA 357/05 não contemplam a problemática da geração de cargas a partir de fontes difusas (SILVA, 2003).

Os debates sobre o assunto estão se iniciando, grupos de pesquisa específicos e alguns trabalhos (Silva, 2003; Grassi e Prestes *et al.*, 2005; Prodanoff, 2005) vêm abordando o assunto. Segundo Sodré *et al.* (2005) a identificação e o monitoramento de cargas difusas ainda representam um grande desafio, principalmente porque os métodos de avaliação das cargas são limitados devido à natureza do tipo de poluição. Em alguns países desenvolvidos como, por exemplo, os Estados Unidos da América, programas para identificação de fontes difusas e medidas para prevenir, reduzir ou remediar a poluição difusa vêm sendo aplicadas por meio de práticas de gestão ou manejo, BMP, do inglês “Best Management Practices” (TUCCI, 2003).

Em função de todos estes aspectos, acredita-se que estudos que busquem identificar as contribuições de contaminação de sistemas aquáticos naturais podem colaborar especialmente como forma de gerar informações que venham subsidiar os órgãos ambientais no estabelecimento de normas e programas eficientes de controle e abate dos contaminantes envolvidos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Gerar resultados e informações sobre a temática de fontes difusas de poluição urbana, por meio da realização de um inventário de cargas de metais a partir destas fontes e também discutir alguns aspectos dos modelos de BMP, medidas de gestão ou manejo das águas de drenagem urbana.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco: (i) em soluções obtidas a partir da lavagem de superfícies envolvendo materiais construtivos tais como paredes e telhas e da lavagem de componentes individuais de automóveis, como freio e pneu; (ii) em óleo lubrificante novo e usado, após extração dos metais para soluções aquosas; (iii) a partir da coleta de amostras de deposição atmosférica seca e úmida.
- Estimar as cargas anuais dos metais provindas das fontes citadas, em um cenário específico;
- Apresentar os aspectos da gestão das águas de drenagem urbana e discutir alguns modelos de BMP, principalmente com relação à questão da presença de metais nas águas de escoamento urbano provenientes de fontes difusas de poluição.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Urbanização e impactos

O processo de expansão urbana sem planejamento e fiscalização vem acarretando ocupações em áreas sujeitas às inundações, como leitos de corpos de água e ainda em áreas de mananciais, podendo inclusive contaminar as fontes de abastecimento de água para a população (GRASSI, 2001).

A urbanização pode causar pelo menos dois grandes impactos ambientais. O primeiro está relacionado com o ciclo hidrológico, onde o aumento populacional causa diretamente um aumento no volume, na vazão e nas velocidades de escoamento das águas e, conseqüentemente, uma diminuição do volume de recarga para o lençol freático. Além disso, com o aumento das áreas impermeáveis são criadas ilhas de calor em centros urbanos, que podem aumentar o volume de precipitação. A enchente urbana é um exemplo deste impacto e, além disso, as inundações nas cidades podem causar doenças principalmente em áreas que não possuem saneamento básico, o que é uma situação comum no Brasil. Os atuais sistemas de drenagem pluvial no Brasil não atendem a essas necessidades, ou seja, foram planejados visando o escoamento rápido das águas de drenagem e em alguns casos não houve a devida preocupação com o horizonte futuro, às vezes, antes mesmo das obras estarem concluídas, os sistemas já não comportavam a demanda. Foram utilizados indiscriminadamente aterros, desmatamentos, canalizações e retificações de córregos e lançamentos de água pluvial em locais inadequados. Atualmente, sabe-se que todas essas medidas somente transferem o problema para jusante, além do fato de obras de canalização terem custo elevado (TUCCI, 2003).

O segundo impacto está relacionado com o aporte de poluentes tais como, carbono orgânico, nutrientes como nitrogênio e fósforo, metais, sedimentos erodidos, bactérias, entre outros, para os corpos receptores provenientes de atividades antropogênicas, como implantação de indústrias, construções, aumento do número de veículos automotores, entre outras (GOONETILLEKE *et al.*, 2005).

3.2 Fontes de contaminação dos corpos aquáticos

Existem dois tipos de aporte de contaminantes nos corpos receptores, a fonte pontual e a difusa (GRASSI, 2001). As fontes pontuais podem ser facilmente identificadas e monitoradas, podendo surgir a partir da descarga de sub-produtos gerados em estações de tratamento de água e esgoto, de efluentes industriais tratados ou não-tratados. Em geral, a fonte de poluição pontual pode ser reduzida ou eliminada através de tratamento apropriado para posterior lançamento em um corpo receptor (LIMA, 2001). Desta maneira, é possível estabelecer medidas de controle ou, em alguns casos, ações que visam punir os responsáveis pelo descarte de resíduos que não se enquadram à legislação vigente.

As fontes difusas de contaminação apresentam características bastante diferenciadas, são geradas em extensas áreas e estão diretamente relacionadas com a precipitação e ao escoamento (NIX, 1994). De acordo com Porto (1995), a deposição atmosférica e a drenagem de águas pluviais são fontes que contribuem para o aporte de maneira difusa. Estas cargas poluidoras não podem ser monitoradas a partir de seu ponto de origem devido à dificuldade de sua identificação e por isso o estabelecimento de padrões de qualidade para estas fontes é bastante complicado. De acordo com Silva (2003), a quantidade de carga gerada depende do tipo e do uso do solo, de características hidrológicas e topográficas, cobertura vegetal, estação do ano, eficiência na limpeza das ruas, entre outros fatores.

Porto (1995) destaca que a identificação das fontes geradoras da poluição difusa é importante para que se avalie corretamente seu potencial poluidor, os impactos gerados e, também, quais são as medidas de controle adequadas. Wong *et al.* (2000) destacam algumas fontes geradoras de poluição difusa e seus principais poluentes, descritas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 Fontes de poluição e principais poluentes.

Fontes	Poluentes						
	Sólidos	Nutrientes	Microorga- nismos	Carga Orgânica	Metais	Óleos e graxas	Orgânicos sintéticos
Erosão do solo	✓	✓		✓	✓		
Fertilizantes		✓			✓		
Esgoto	✓	✓	✓	✓			
Veículos (combustão)		✓			✓	✓	
Veículos (combustível)	✓				✓	✓	
Veículos (desgaste)	✓				✓		
Processos industriais	✓	✓			✓	✓	✓
Pinturas e preservativos					✓	✓	
Pesticidas					✓	✓	✓

Fonte adaptada de Wong *et al.*, 2000.

No cenário mundial, muitos estudos vêm relatando as fontes difusas como causadoras de contaminação de corpos receptores, como por exemplo:

Crowdary *et al.* (2005) relatam que na Índia e Ásia entre 1980 e 2000, o crescimento populacional e o aumento significativo das plantações de arroz e conseqüentemente o uso de agroquímicos tais como fertilizantes e pesticidas foi o

principal responsável pela contaminação de corpos aquáticos devido ao escoamento de água de chuva contendo estes poluentes;

Na metrópole de Hong Kong a carga poluente provinda da deposição atmosférica causada pela intensa industrialização e aumento da emissão veicular é a principal responsável pela contaminação dos corpos aquáticos (LEE *et al.*, 2006);

Taebi e Droste (2004) relatam que o escoamento das águas pode ser responsável pela maioria dos efeitos nocivos causados a rios, lagos e outros corpos aquáticos receptores a jusante ou mesmo dentro de áreas urbanas. Os autores relatam que a descarga que surge a partir de um grande evento de precipitação pode impactar muito mais o corpo aquático do que cargas relacionadas a um efluente sanitário. Geralmente, as águas de escoamento contêm compostos orgânicos, partículas sólidas e compostos inorgânicos, principalmente metais, tanto na forma particulada quanto dissolvida.

3.3 Metais nas águas de drenagem urbana

Davis *et al.* (2001) relatam que os metais nas águas de escoamento urbanos merecem um interesse particular devido a sua toxicidade, que pode exercer um impacto de curto prazo, caracterizado pela concentração ou atividade no ambiente, e em longo prazo, caracterizado pela bioacumulação e ainda devido ao fato de que os metais não podem ser degradados. Vários estudos têm relatado níveis significativos de metais em águas de drenagem urbana (LEE e BANG, 1999, PRESTES *et al.*, 2006). Os metais mais comumente encontrados na águas de escoamento são o cádmio, cobre, cromo, chumbo, níquel e zinco, sendo que os efeitos tóxicos nos corpos aquáticos são altamente variáveis. A toxicidade depende, ainda, de complexas interações dos tóxicos com outras características das águas superficiais, como dureza, alcalinidade, pH e concentração de oxigênio dissolvido, bem como da biodisponibilidade dos metais (WONG *et al.*, 2000).

Geralmente as concentrações de metais encontradas em águas de escoamentos são superiores para o zinco, com valores da ordem de 20 a 5.000 $\mu\text{g L}^{-1}$, seguido do chumbo e do cobre, com valores de 5 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ e do cádmio, normalmente inferiores a 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ (WU *et al.*, 1998; BARRET *et al.*, 1998). Segundo Tsihrintzis e Hamid (1997), dependendo da intensidade do evento da chuva, as concentrações de metais nas águas de escoamento urbano são duas vezes superiores às características de efluentes sanitários e também fatores como sazonalidade, período antecedente aos eventos de chuva e a intensidade das chuvas influenciam na concentração destes metais nas águas de escoamento (ZARTMAN, 2001; BARRET *et al.*, 1998; LEE *et al.*, 2002; SANSALONE *et al.*, 1996). Além destes fatores, Herngrey *et al.* (2005) destaca a importância das atividades antropogênicas na variação das concentrações de metais nas águas de escoamento. Algumas informações a respeito dos metais Cd, Cu, Pb e Zn estão descritas no Anexo 1.

3.3.1 Fontes antropogênicas

As fontes de descarga de metais nas águas de drenagem urbana são numerosas e os mecanismos podem ser altamente complexos. Por este motivo as concentrações de espécies metálicas presentes nas águas de drenagem variam entre bacias hidrográficas, entre diferentes eventos de precipitação e também ao longo de um mesmo evento (CHUI *et al.*, 1982). As atividades antropogênicas relacionadas às construções e ao tráfego, assim como a deposição atmosférica seca e úmida são reconhecidas como fonte substancial de metais para estas águas (DAVIS *et al.*, 2001; SANSALONE e BUCHBERGER, 1997).

3.3.1.1 Construção civil

A ação do tempo e da atmosfera sobre os materiais empregados na construção civil pode provocar a corrosão e liberação de metais que são transportados pela água pluvial até atingir os corpos aquáticos receptores (BOLLER e STEINER, 2002; BOLLER, 2003).

Davis *et al.* (2001) estimaram a concentração de metais em águas de escoamento provenientes da lixiviação de alguns materiais construtivos, tais como tijolo, concreto, madeira, entre outros. O experimento consistiu na lavagem de uma área pré-determinada, 0,09 m², com um volume de água de chuva sintética de aproximadamente 200 a 300 mL. Os valores encontrados dos metais Pb, Cu, Cd e Zn pelos autores para construções de material tijolo, por exemplo, foram 94, 25, 0,6 e 630 µg m⁻², respectivamente.

Segundo Van Metre e Mahler (2003), os telhados são considerados fonte de contaminantes, entre eles, os metais devido a lixiviação das telhas. Chang *et al.* (2004) avaliaram as concentrações de metais provenientes das águas de escoamento de telhados constituídos de telhas distintas, como alumínio pintado, aço galvanizado e telhas constituídas por membranas asfálticas, denominadas “*shingle*”. Os autores encontraram concentrações de zinco de 212,3 mg L⁻¹ na amostra proveniente da telha de aço galvanizado. O chumbo foi encontrado nas seguintes concentrações: 0,70; 0,13 e 0,25 µg L⁻¹ para as amostras provenientes das telhas “*shingle*”, alumínio e aço galvanizado, respectivamente.

A variação da quantidade lixiviada de metais provenientes tanto de materiais construtivos como dos telhados é devido a diversos fatores como, por exemplo, a poluição atmosférica, intensidade e composição química da precipitação, sendo que chuva com pH ácido tende a favorecer nos processos de lixiviação. Além disso, fatores meteorológicos e as propriedades físico-químicas dos contaminantes também contribuem no aporte de metais lixiviados (DAVIS *et al.*, 2001). Förster (1996 e 1999)

destaca que esta variação está relacionada às características dos materiais construtivos, tais como textura, idade e tratamento empregado nestes materiais.

3.3.1.2 Tráfego

Os veículos, por meio do desgaste de pneus e freios, vazamentos de óleos e também partículas liberadas por emissão, são fontes de metais para as águas de escoamento urbano. Segundo Gardner e Carey (2004) as concentrações elevadas dos metais zinco e chumbo em um rio que recebe águas de drenagem urbana em Columbus (EUA) são devido ao elevado tráfego da região.

Lough *et al.* (2005) avaliaram as taxas de emissão provenientes da combustão veicular em um túnel em Milwaukee (EUA) e encontram valores da ordem de $100 \mu\text{g km}^{-1} \text{veículo}^{-1}$ para os metais chumbo, cobre e zinco. Nos veículos, acredita-se que o zinco ocorre devido ao desgaste de freios e pneus e também da liberação de óleos lubrificantes, já os metais Cu e Cd são provenientes principalmente do desgaste de freios, enquanto o Pb tem na gasolina a principal fonte, especialmente nos países onde o tetraetil-chumbo ainda é empregado como agente anti-detonante (SÖRME *et al.*, 2001, LOUGH *et al.*, 2005).

Segundo Wanielista e Youself (1991), a quantidade destes contaminantes está relacionada, entre outros fatores, ao volume de tráfego, à idade da frota e tipo de combustível utilizado. Davis *et al.* (2001) descrevem os veículos como fontes substanciais de metais para as águas de escoamento urbano.

3.3.1.3 Deposição atmosférica

A atmosfera desempenha um papel importante no que diz respeito ao transporte de diversas espécies químicas entre as várias regiões do globo e dentre as principais espécies transportadas pelo movimento das massas de ar constituintes da atmosfera estão os íons, espécies metálicas e orgânicas (SPOKES e JICKELS, 1995; LEAL *et al.*, 2004). As espécies metálicas são originadas a partir de diversas fontes naturais e antropogênicas. As últimas incluem a queima de combustíveis fósseis, exaustão veicular, polimento de superfícies metálicas, entre outras (HOU *et al.*, 2005). Segundo Spokes e Jickels (1995), a atmosfera é o principal vetor de transporte dos metais, tais como zinco, cádmio e cobre provenientes de ações antropogênicas.

A remoção de poluentes atmosféricos pode ocorrer pela deposição seca e úmida. A importância relativa entre esses dois processos de deposição varia de acordo com a localidade e é função da intensidade da queda de chuva na área. A deposição úmida contribui com cerca de 80 % da remoção atmosférica de elementos tais como o chumbo, cádmio, níquel e zinco para os oceanos, ao passo que 40 % da deposição atmosférica de ferro e alumínio ocorrem por via seca (SPOKES e JICKELS, 1995).

Garnaud *et al.* (1999) determinaram os teores de metais na deposição atmosférica seca e úmida em Paris e cidades vizinhas, na França. Os autores verificaram fluxos de deposição dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco nos seguintes valores: 10; 10; 30 e 50 mg m⁻² ano⁻¹, respectivamente. A deposição seca e úmida foi avaliada numa área industrial na Suíça por Mason *et al.* (1999), os autores determinaram os teores dos metais Cd, Pb, Zn e Cu nas deposições seca e úmida por um período de três meses. Segundo os autores a deposição úmida foi responsável pela maior quantidade dos metais, exceto para o Cu, quando comparados com a deposição seca e os valores obtidos nas amostras de deposição úmida foram de 497; 136 e 13,7 mg para zinco, chumbo e cádmio, respectivamente. Já as amostras de deposição seca apresentaram valores de 334; 50 e 7,7 mg para os metais zinco, chumbo e cádmio,

respectivamente. Com relação ao cobre, na amostra de deposição seca foi encontrado 108,5 mg deste metal e na amostra de deposição úmida 87 mg.

Segundo Bilos *et al.* (2001) tem sido observada uma intensificação global da poluição atmosférica, principalmente nas áreas urbanas e industriais. Neste contexto, a deposição atmosférica pode ser considerada uma importante fonte de metais potencialmente tóxicos (SABIN *et al.*, 2005).

3.4 Estimativa de cargas de metais

Buscando uma melhor avaliação destas contribuições para as águas de escoamento urbano, alguns trabalhos realizaram estimativa de cargas dos metais numa área específica ou bacia hidrográfica. No trabalho realizado por Prestes *et al.* (2006), a partir da coleta de 21 amostras de águas de escoamento de rua de tráfego médio, os autores estimaram as cargas dos metais chumbo, cobre e cádmio para a bacia do Bacacheri na cidade de Curitiba - Paraná. Os resultados obtidos foram expressivos, iguais a 1520; 950 e 25 kg por ano, respectivamente.

Davis *et al.* (2001) também realizaram uma estimativa de cargas dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco nas águas de escoamento, no entanto os autores buscaram identificar as fontes contribuintes destas cargas. Os autores avaliaram a contribuição de veículos, materiais construtivos, telhados e deposição atmosférica e identificaram que os materiais construtivos contribuíram para a carga de todos os metais estudados, e também que os telhados contribuíram com grande parcela da carga de zinco. As cargas resultantes destas estimativas dependeram de diversos fatores, tais como das características construtivas do local de estudo, do número de veículos estimados, entre outros (DAVIS *et al.*, 2001). De acordo com os autores referidos, a estimativa de cargas de cádmio, cobre, chumbo e zinco, considerando uma área residencial e somente um tipo de material construtivo, foram 0,0012; 0,038; 0,069 e 0,646 kg ha⁻¹ ano⁻¹, respectivamente. Neste mesmo estudo, considerando uma área

comercial e, portanto outra característica construtiva, as cargas dos mesmos metais estudados foram significativamente maiores e iguais a 0,0022; 0,243; 0,180 e 2,16 kg ha⁻¹ ano⁻¹, respectivamente.

Neste contexto, a identificação das contribuições de contaminação de sistemas aquáticos é importante, pois segundo Mohaupt *et al.* (2001), somente a partir desta avaliação é possível a aplicação de medidas de gestão das águas de drenagem urbana, a fim de minimizar os impactos causados por estes contaminantes.

3.5 Gestão das águas de drenagem urbana

No intenso processo de urbanização desenvolvido a partir de 1950, os sistemas de drenagem urbana foram subordinados aos sistemas rodoviários urbanos e avenidas de fundos de vales, sendo que fatores condicionantes topográficos, geotécnicos e hidrográficos não foram levados em consideração nestes sistemas. A ocupação de áreas irregulares e a concepção do escoamento rápido das águas de escoamento utilizada nos sistemas de drenagem urbana, muito utilizada pelos engenheiros naquela época, também contribuíram para o agravamento da atual situação dos sistemas de drenagem que já não comportam a demanda (TUCCI, 2003). Neste contexto, os aspectos quantitativos relacionados à drenagem urbana vêm recebendo maiores atenções, principalmente porque a questão das enchentes e inundações é visivelmente problemática (TOMAZ, 2005). Contudo, o aspecto relacionado à qualidade das águas de escoamento urbano ainda é bastante limitado, embora Tucci e Orsini (2005) relatam que a qualidade destas não é melhor que a qualidade de efluentes de um tratamento de esgoto secundário.

No Brasil, assim como em muitos países em desenvolvimento, a identificação e o monitoramento das fontes difusas ainda representam um grande desafio. Esta questão é agravada, pois os sistemas de drenagem urbana que deveriam ser do tipo separador absoluto na realidade recebem a contribuição de esgotos domésticos

provindos de inúmeros pontos irregulares, resultando em diferentes níveis de cargas de poluição. Uma das formas de avaliar a qualidade das águas pluviais é por meio de parâmetros que caracterizam a poluição orgânica e a quantidade de metais (TUCCI 2005). De acordo com Silva (2003), a quantificação da carga poluidora é um elemento fundamental para qualquer gestão que vise conservação e uso sustentável da água.

Segundo Hairston e Stribling (1995), para estabelecer medidas de prevenção e programas de controle para esta problemática são necessários aspectos legais e institucionais. Em nosso país temos a Política Nacional de Recursos Hídricos de 1997, e também a resolução CONAMA 357/05, que trata de enquadramento de corpos aquáticos, limites de descargas entre outros assuntos, mas ambas não tratam da questão do lançamento de águas pluviais que levam a poluição difusa para rios, córregos e lagoas (TOMAZ, 2005; SILVA, 2003).

Nos Estados Unidos da América, depois de muitos esforços para controlar a poluição causada pelas fontes pontuais, foi constatado que a qualidade das águas ainda não estava adequada devido ao uso e ocupação do solo que continuavam gerando poluição. A partir da avaliação dos efeitos da poluição difusa em corpos aquáticos realizada por um grupo de estudiosos em 1977, foi possível a diferenciação entre poluição pontual e difusa e em 1987 o congresso americano alterou o *Clean Water Act*, legislação sobre o meio ambiente e soluções ambientais, incluindo as cargas difusas. A seção 319 do *Clean Water Act* autoriza a EPA, Agência de Proteção Ambiental, do inglês “Environmental Protection Agency” a providenciar subvenções para assistir os estados em programas de controle da poluição difusa (U.S.EPA, 2000 apud Silva, 2003) os quais são realizados por meio de BMP.

As medidas estruturais tendem a obedecer aos mecanismos naturais do escoamento, ou seja, o controle dos poluentes ocorre por meio de infiltração e armazenamento. Estas medidas podem ser associadas com medidas não estruturais, como por exemplo, políticas públicas, legislação e regulamentação da drenagem urbana, também por meio de plano de ações para controle de inundações de bacias, programas de monitoramento e educação ambiental (TUCCI, 2003; TOMAZ, 2005).

3.5.1 BMP estruturais

Os modelos de BMP estruturais visam o controle das águas de escoamento assim como a redução de poluentes por meio de obras de engenharia extensivas ou intensivas. As medidas extensivas são aquelas que agem buscando modificar as relações entre precipitação e vazão, como a alteração da cobertura vegetal do solo, que reduz e retarda os picos de enchente e também controla a erosão. Já as medidas intensivas são aquelas que agem buscando retardar o escoamento e incluem a construção de reservatórios e bacias de retenção ou detenção (TUCCI, 2005).

Segundo Tucci (2005) as medidas que aplicam os sistemas de infiltração e percolação dependem das características e do estado de umidade da camada superior do solo, pois determinados tipos de solo apresentam mais dificuldades para permear e durante uma chuva intensa podem ficar submersos. As trincheiras e bacias de infiltração são práticas que visam retardar temporariamente o escoamento das águas pluviais, assim como permitir sua infiltração no solo (TOMAZ, 2005). Segundo Tucci (2003) as trincheiras de infiltração são valas rasas escavadas e preenchidas com pedra britada ou areia; já as bacias de infiltração são semelhantes às trincheiras, no entanto, geralmente apresentam áreas maiores e objetivam a recarga das águas subterrâneas. Field *et al.* (1990) relatam que as trincheiras podem proporcionar uma alta eficiência na remoção de possíveis poluentes, devido ao processo de infiltração. Trabalhos realizados por estes autores relatam remoções de 80 a 100 % de sólidos suspensos e 15 a 80 % para alguns metais em águas de escoamento urbano. Segundo Administração Federal de Rodovia (2000) apud Tomaz (2005) as trincheiras podem remover cerca de 80 % da carga de metais presentes em águas de escoamento e nas bacias de infiltração essa remoção pode chegar até 99 %.

Outro tipo de BMP estrutural que utiliza a infiltração como princípio de remoção de contaminantes é a vala gramada. Segundo Tomaz (2005), as valas gramadas são canais abertos revestidos com grama ou vegetação e são geralmente aplicadas num primeiro estágio, precedendo outra prática como, por exemplo, as trincheiras de

infiltração. De acordo com Field *et al.* (1990) as valas gramadas apresentam baixo custo, contudo, segundo O Estado de Geórgia (2000) apud Tomaz (2005) sua eficiência na remoção de metais em águas de escoamento é baixa, em torno de 40 %.

Os *wetlands* que são comumente utilizados como tratamento final de esgoto doméstico também vêm sendo relatados como sistemas eficientes no tratamento de águas de drenagem urbana (FIELD *et al.*, 1990). Alguns autores relatam que este processo pode remover nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo, sólidos suspensos e também metais. Segundo Martin (1985) apud Field *et al.* (1990), cerca de 70 % da carga de chumbo e 60 % da carga de zinco presentes em águas de escoamento podem ser removidas por este tipo de processo.

O pavimento poroso, também conhecido como pavimento permeável é um tipo de BMP estrutural. Este consiste de um pavimento de asfalto comum, constituído de agregados com vazios de até 40 %. São comumente utilizados em pátios de estacionamento e *playgrounds* (TOMAZ, 2005). De acordo com Administração Federal de Rodovia (2000) apud Tomaz (2005), a eficiência dos pavimentos porosos na remoção de metais em águas de escoamento é de aproximadamente 99 %.

Segundo Tucci (2005), os sistemas de armazenamento tais como as lagoas ou reservatórios de retenção e detenção, são medidas estruturais que além de minimizar o impacto causado pela redução da capacidade de armazenamento da bacia causado pela impermeabilização, também podem controlar a redução de poluentes particulados sólidos. As lagoas ou reservatórios de detenção são mantidos secos na maior parte do tempo e visam basicamente o controle quantitativo e as lagoas ou reservatórios de retenção que são mantidos com lâminas de água podem também melhorar a qualidade da água (TUCCI, 2005). Segundo Field *et al.* (1990) a eficiência na remoção de certos contaminantes presentes em águas de escoamento urbano, numa lagoa ou reservatório de detenção é inferior a 20 % enquanto que em lagoas ou reservatórios de retenção a remoção pode ser de até 90 %. Os autores ainda relatam que até 50 % da carga de zinco presentes nas águas de escoamento pode ser removida por este último citado.

Segundo Tucci (2003), a eficiência de remoção ou redução dos contaminantes pode aumentar significativamente combinando os sistemas, como por exemplo, lagoas de retenção precedidas por *wetlands*.

3.5.3 BMP não estruturais

As BMP não estruturais são medidas que não necessitam de obras de engenharia. Segundo Taylor (2002), BMP não estruturais são medidas que visam prevenir e/ou minimizar os possíveis poluentes presentes nas águas de escoamento. Estas medidas são aplicadas por meio de instrumentos de regulamentação, como leis e também instrumentos de persuasão. São exemplos de BMP não estruturais:

- Controle no planejamento das cidades: visando minimizar as áreas impermeáveis;
- Controles institucionais e planejamentos estratégicos: visam à implementação de planos por meio de fundos de investimentos;
- Procedimentos para prevenção da poluição: tais como, manutenção de redes de drenagem, treinamento de pessoal para realização dos serviços entre outros;
- Regulamentação: execução de leis locais e licenças ambientais, para minimizar, por exemplo, problemas como erosão e descargas de poluentes nas águas de drenagem, entre outras leis;
- Programas de educação ambiental: como campanhas publicitárias, programas de incentivo a educação ambiental nas escolas; varrição e limpeza de ruas.

Com relação à eficiência na remoção de contaminantes por procedimentos de varrição e limpeza de ruas, Gromaire *et al.* (2000) relatam que a limpeza intensiva de ruas pode reduzir cerca de 15% nas cargas de Cu, Cd e Pb, já a redução da carga de zinco não foi significativa. De acordo com Pitt *et al.* (2004) a eficiência na remoção de contaminantes por meio de varrição de ruas é baixa, pois dependem de diversos fatores, tais como: características dos pavimentos, frequência de varrição e contaminantes a serem removidos.

De acordo com Taylor (2002), alguns modelos de BMP não estruturais apresentam vantagens de serem economicamente viáveis, ou seja, possuem um menor custo quando comparadas com as BMP estruturais, além disso, podem ser aplicadas no controle de um poluente específico e também apresenta maior flexibilidade comparada com os modelos estruturais.

No entanto, uma melhor eficiência na remoção de contaminantes é alcançada quando combinadas a aplicação de medidas estruturais à medidas não estruturais resultam numa maior eficiência na remoção de contaminantes.

Para obtenção de melhores resultados na aplicação destas medidas se faz necessário um profundo conhecimento das fontes difusas, tais como os tipos de contaminantes, sua concentração, efeitos de toxicidade entre outros, pois estes conhecimentos são fundamentais para definição da melhor prática a ser aplicada e seu grau de eficiência na remoção dos poluentes. Além disso, são importantes estudos de viabilidade econômica, relacionando fatores tais como custo da obra, eficiência na remoção dos poluentes e vida útil do modelo aplicado (TAYLOR, 2002).

Na Figura 3.1 está representado um esquema ilustrando a aplicação de BMP estruturais e não estruturais em uma área urbana.

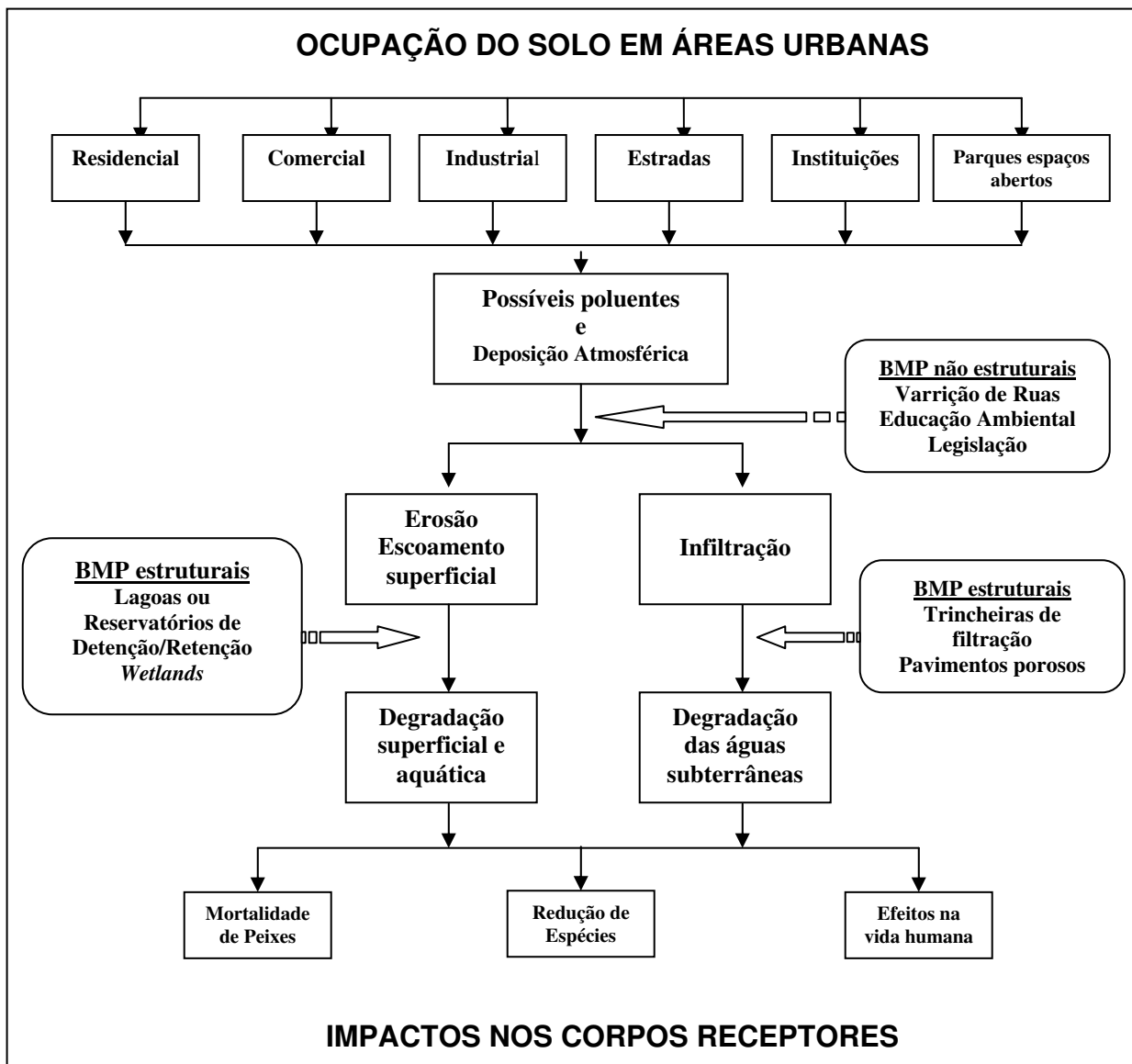


FIGURA 3.1 Diagrama esquemático representando fontes de poluição urbana, impactos causados e aplicações de BMP.

Fonte adaptada: Tsihrintzis e Hamid (1997)

4.0 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, estão descritos os reagentes utilizados, o procedimento de preparação da solução simulando água de chuva utilizada no procedimento de coleta das amostras e modificador de matriz.

Estão descritos o local de amostragem e os procedimentos de coleta das amostras que no caso dos materiais construtivos e telhas visaram simular o processo de lixiviação destes a partir da lavagem de paredes e telhas com solução simulando água de chuva. No caso das amostras providas de desgaste de freios o procedimento foi realizado a partir da lavagem de rodas de veículos, das amostras providas de desgaste de pneus o procedimento foi a partir da raspagem destes e a adição de solução simulando água de chuva. Já o procedimento de coleta da amostra provinda de derramamento de óleos lubrificantes pelos veículos, foi realizado a partir de certo volume de óleo lubrificante adicionado à solução simulando água de chuva. Também estão descritos os procedimentos para coleta das amostras providas de deposição atmosférica.

Também estão descritos neste capítulo os métodos empregados para determinação dos metais nestas amostras por meio de Espectroscopia de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG) e Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (VRAPD).

4.1 Reagentes

As soluções de cobre, chumbo, cádmio e zinco foram preparadas pela diluição das respectivas soluções padrão de 1000 mg L⁻¹ (marcas Tritisol e Merck). Os reagentes utilizados para a preparação da água de chuva sintética foram das marcas Merck e Biotec.

No caso do hidróxido de amônio, utilizado para ajuste do pH, este foi previamente purificado segundo procedimento descrito por Campos *et al.* (2002). No preparo de todas as soluções foi utilizada água ultra-pura do tipo Milli-Q[®] (Millipore).

4.1.1 Solução simulada de água de chuva

A solução que simulava água de chuva, denominada de chuva sintética, foi preparada de acordo com procedimento sugerido por Davis *et al.* (2001), cujos reagentes utilizados na preparação da água de chuva foram H₂SO₄, HNO₃ e NaCl, nas seguintes proporções:

$$23 \mu\text{mol L}^{-1} (\text{NaCl}) + 18 \mu\text{mol L}^{-1} (\text{H}_2\text{SO}_4) + 18 \mu\text{mol L}^{-1} (\text{HNO}_3) \quad (4.1)$$

O pH da chuva sintética preparada de acordo com as proporções relatadas é igual a 4,0. No entanto este pH foi ajustado para aproximadamente 5,5 que é o valor aproximado do pH das precipitações na cidade de Curitiba (Simepar 2005).

Para este ajuste do pH da chuva sintética foi utilizado hidróxido de amônia, previamente purificado (CAMPOS *et al.*, 2002).

4.1.2 Modificador de matriz

Para a determinação dos metais chumbo e cádmio por espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite foi utilizado um modificador de matriz químico, que é uma substância ou mistura de substâncias que adicionada à amostra pode estabilizar os diferentes analitos a altas temperaturas, reduzindo assim a perda do analito durante a etapa de pirólise. Pode também tornar a matriz mais volátil, aumentando a volatilidade de concomitantes, ou ainda aumentar o tempo de vida da superfície de atomização, entre outras (PEREIRA FILHO, 2003). O modificador de matriz utilizado no presente trabalho foi baseado no trabalho descrito por Amorim Filho *et al.* (2004). Os reagentes utilizados na preparação do modificador foram fosfato de amônia e nitrato de magnésio, nas seguintes proporções:

$$8,20 \text{ mmol L}^{-1} (\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) + 0,38 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] \quad (4.2)$$

4.2 Instrumentação

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas analíticas na determinação das concentrações de espécies metálicas em amostras de chuva. Para as determinações dos metais cádmio, cobre e chumbo foi empregada a espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (EAA-FG). Para a determinação do zinco foi utilizada a voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (VRAPD), devido a possibilidade de detecção de concentrações acima de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ que é a concentração máxima detectável por EAA-FG.

4.2.1 Espectroscopia de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG)

As determinações das concentrações dos metais cádmio, cobre e chumbo em amostras provenientes das lavagens com água de chuva sintética de diversos materiais construtivos, telhas e de partes integrantes de automóveis, assim como em amostras de deposição atmosférica, foram realizadas em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica Shimadzu (modelo AA-6800), com atomização eletrotérmica em forno de grafite Shimadzu (modelo GFA 6500), equipado com corretor de lâmpada de deutério para correção de fundo e amostrador automático (ASK 6100). Nestas determinações foram utilizados tubos de grafite pirolítico.

As curvas de aquecimento para cada um dos elementos foram desenvolvidas de acordo com as características das matrizes em estudo e segundo o manual de utilização do equipamento e estão descritas na Tabela 4.1.

Na Figura 4.1 são apresentadas curvas analíticas típicas utilizadas na determinação da concentração dos metais cádmio, cobre e chumbo nas amostras. As concentrações utilizadas nas curvas analíticas foram àquelas recomendadas pelo manual do equipamento (AAS COOKBOOK, 2004).

TABELA 4.1 Programas de aquecimento para a determinação dos metais cádmio, cobre e chumbo por EAA-FG.

Estágio	Temperatura (°C)			Tempo (s)	Fase	Vazão de Ar (L min ⁻¹)	Leitura
	Pb	Cd	Cu				
1	150	150	120	20	Secagem	0,1	Não
2	250	250	250	10	Secagem	0,1	Não
3	800	500	800	23	Pirólise	1,0	Não
4	2400	2200	2300	2	Atomização	0,0	Sim
5	2500	2300	2400	2	Limpeza	1,0	Não

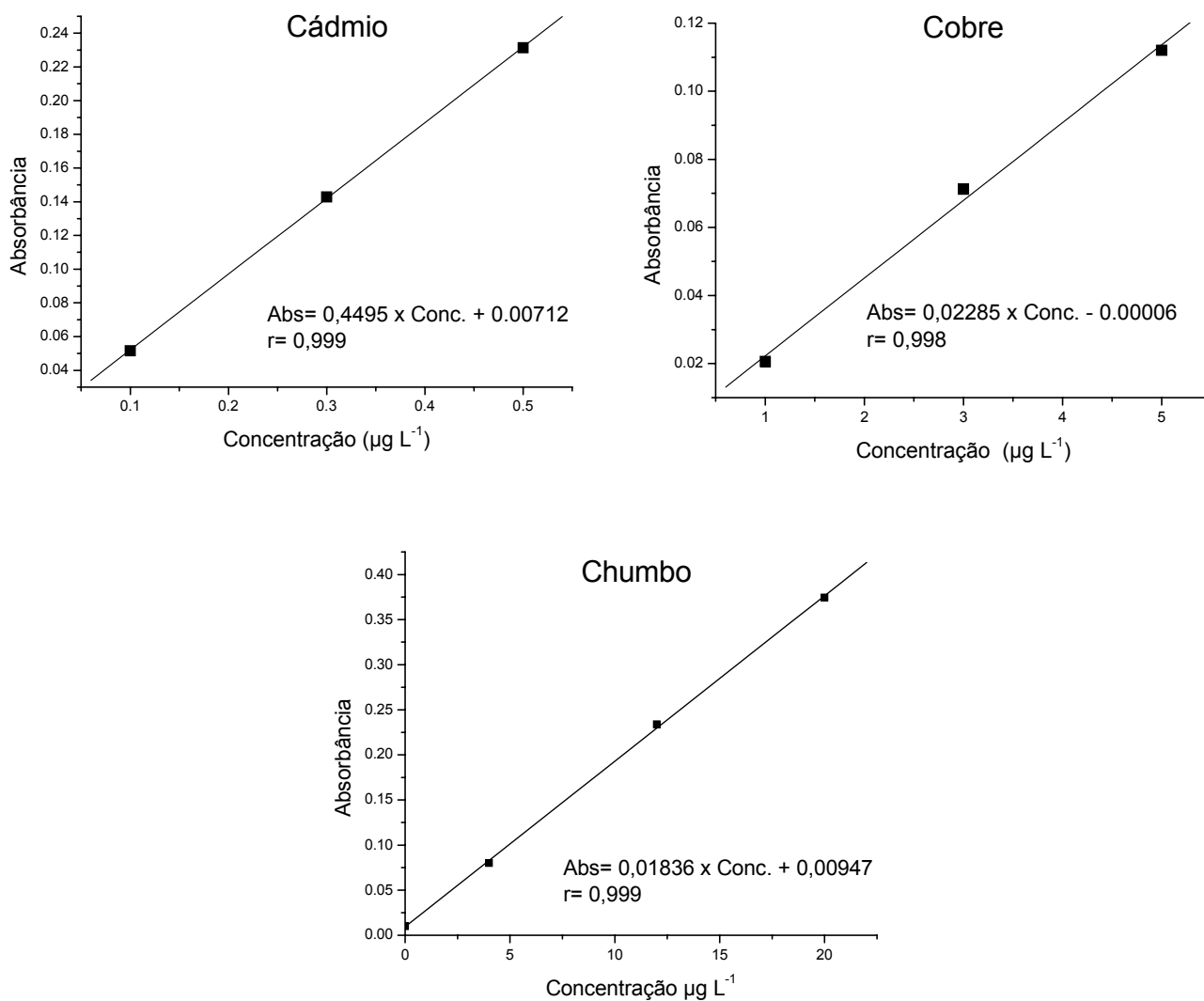


FIGURA 4.1 Curvas analíticas típicas utilizadas na determinação dos metais cádmio, cobre e chumbo por EAA-FG.

As curvas analíticas para Cd, Cu e Pb representadas na Figura 4.1 apresentaram um comportamento linear com valores adequados para os coeficientes de regressão linear (R). Normalmente os valores dos coeficientes de regressão linear na maior parte das vezes foram superiores a 0,99 e em nenhum caso foi inferior a 0,97.

4.2.2 Voltametria

As concentrações de zinco nas amostras provenientes das lavagens com água de chuva sintética de diversos materiais construtivos, telhas e de partes integrantes de automóveis, assim como em amostras de deposição atmosférica, de uma maneira geral apresentaram valores muito superiores às concentrações detectáveis por EAA-FG que nas condições de trabalho do equipamento correspondem a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Dessa maneira, as determinações de zinco nessas amostras foram realizadas empregando-se Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (VRAPD).

Nessas determinações utilizou-se um polarógrafo EG&G PAR M394 e um módulo de eletrodo de mercúrio SMDE EG&G PAR M303A, com uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. O eletrodo de referência empregado foi um eletrodo de Ag/AgCl, um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar e como eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de gota pendente de mercúrio. Foi utilizado o método da adição de padrão, que consiste em adicionar quantidades conhecidas das espécies de interesse sobre a amostra. A adição de padrão é amplamente utilizada em experimentos desta natureza, com o objetivo de minimizar o efeito de matriz nas determinações analíticas (HARRIS, 2001).

Na Figura 4.2 estão representados voltamogramas típicos para a determinação de zinco por VRAPD em amostras provindas da lavagem dos materiais com água de chuva sintética.

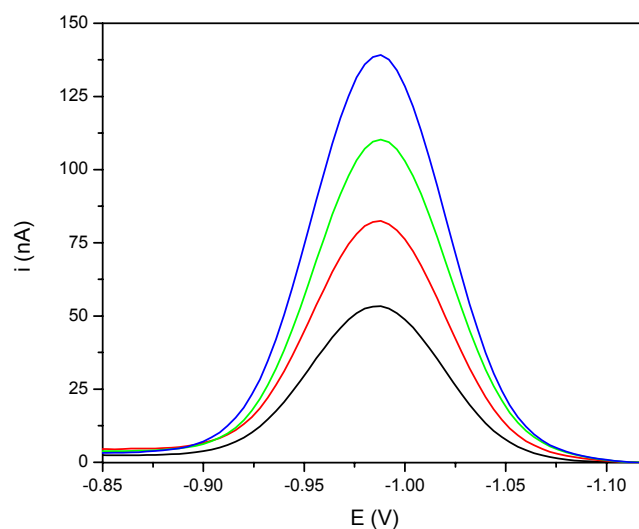


FIGURA 4.2 Voltamogramas típicos da determinação de zinco por VRAPD

(—) amostra, (—) $9,90 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} , (—) $19,6 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} ,
(—) $29,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} $T_{\text{purga}} = 900 \text{ s}$; $T_{\text{dep.}} = 30 \text{ s}$; $T_{\text{equi.}} = 10 \text{ s}$

A partir dos voltamogramas mostrados na Figura 4.2 foram obtidas as correntes de pico para o metal em estudo no potencial igual a $-0,960 \text{ V}$ e a partir das correntes de pico foram construídos gráficos que relacionam essas intensidades de corrente às concentrações do padrão de zinco adicionado, conforme mostra a Figura 4.3.

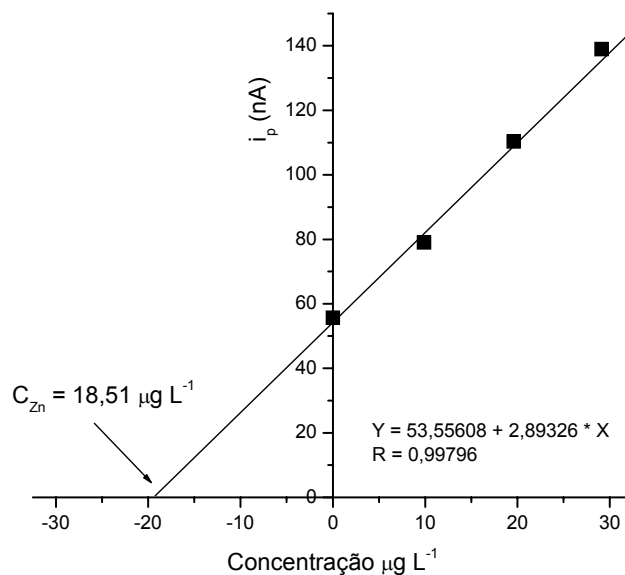


FIGURA 4.3 Curva de adição padrão típica para determinação do zinco por VRAPD.

Após a construção da curva de adição padrão, a concentração do zinco na amostra é determinada pela equação da reta obtida. As determinações foram conduzidas na presença de ácido nítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os parâmetros instrumentais das determinações estão descritos na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 Parâmetros instrumentais das determinações de zinco.

Parâmetros	Valores
Tempo de purga inicial com N_2	900 s ⁽¹⁾
Módulo de pulso	Diferencial
Velocidade de varredura	8 mV s ⁻¹
Altura do pulso	50 mV
Potencial de deposição	-1,2 V
Potencial inicial de varredura	- 1,2 V
Potencial final de varredura	- 0,7 V
Tempo de equilíbrio	10 s
Tempo de deposição	10 a 300 s ⁽²⁾

Nota: (1) A purga é realizada com N_2 gasoso, para remoção do oxigênio dissolvido, que pode gerar ondas polarográficas intensas e assim interferir na determinação do metal em estudo.

(2) O tempo de deposição variou entre 10 e 300 s, dependendo da intensidade de corrente gerada nas determinações das concentrações de zinco nas amostras.

4.2.3 Digestão fotoquímica

Amostras que continham substâncias orgânicas foram submetidas a um processo de digestão fotoquímica assistida por microondas, para que estas substâncias fossem destruídas e não interferissem na determinação do zinco por voltametria, pois substâncias orgânicas podem complexar o zinco formando um composto não eletroativo por voltametria.

No processo de digestão das amostras foi utilizado um reator fotoquímico UV LAB EL 10, comercializado pela UMEX (Dresden, Alemanha), ativado por forno microondas doméstico (Electrolux ME 900) (SODRÉ *et al.*, 2004).

O reator possui capacidade para processar até 15 mL de amostra. A parede interna do reator é de quartzo de elevada permeabilidade à radiação UV enquanto que a parede externa é constituída de vidro de borossilicato, de baixa permeabilidade ao UV. O espaço entre ambas é preenchido com vapor de mercúrio à baixa pressão. A energia gerada em um forno microondas doméstico é suficiente para promover a excitação dos átomos de mercúrio que passam a emitir radiação UV de elevada intensidade, especialmente no comprimento de onda de 254 nm (SODRÉ *et al.*, 2004).

A digestão fotoquímica das amostras, descrita por Sodré *et al.* (2004), consistiu primeiramente na transferência de uma alíquota de 12,0 mL da amostra em um reator juntamente com 20,0 µL de peróxido de hidrogênio (30 %). O reator aberto foi inserido no forno microondas juntamente com um béquer contendo 1 L de água, para dispersar o calor gerado e evitar perdas da amostra por ebulição. Em seguida a amostra foi submetida a ciclos de irradiação com duração de 3 minutos. A cada ciclo de digestão a água do béquer era trocada e o reator colocado em banho de gelo por aproximadamente 5 minutos. Para a digestão das amostras deste presente trabalho foram necessários 12 minutos.

4.3 Local de Amostragem

A região de estudo deste trabalho foi o bairro Jardim das Américas onde está localizado o Centro Politécnico, um dos campi da Universidade Federal do Paraná (UFPR), no município de Curitiba, capital do Estado do Paraná. As amostras dos materiais construtivos foram obtidas a partir da lavagem com água de chuva sintética de prédios dentro do próprio campus. Já as amostras de deposição seca e úmida foram coletadas no pátio interno do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná localizada no Centro Politécnico. O procedimento detalhado da coleta de todas as amostras está descrito no item 4.5.

4.4 Técnicas Limpas

Para eliminar qualquer tipo de contaminação de frascos, soluções-padrão e amostras, todos os procedimentos deste trabalho foram desenvolvidos com base no emprego de técnicas limpas. (CAMPOS *et al.*, 2002). Todo o material utilizado na coleta, transporte e nas determinações das concentrações dos metais foram lavados com água corrente, detergente comercial diluído e escova. Em seguida, foram enxaguados e deixados por um período mínimo de 24 horas em banho de detergente diluído (5 %). Após este período, os frascos foram novamente enxaguados, primeiramente com água corrente e posteriormente com água destilada e, finalmente, deixados em repouso por no mínimo 24 horas em banho de HNO₃ (10 %). A seguir, foram enxaguados com água Milli-Q® e preenchidos completamente com uma solução de ácido nítrico diluída e armazenados até serem utilizados (CAMPOS *et al.*, 2002; U.S. EPA, 1994).

4.5 Coleta das Amostras

No presente trabalho vários ensaios foram realizados para a geração de amostras provenientes das fontes difusas que constitui este inventário. As fontes contribuintes foram provenientes de três categorias: material construtivo (paredes e telhas); automóveis (freio, pneu e óleo lubrificante) e deposição atmosférica (seca e úmida).

É importante salientar que os procedimentos de coleta das amostras providas de materiais construtivos e de partes integrantes de veículos foram realizados como descrito no trabalho de Davis *et al.* (2001), exceto para as amostras de telhas. As amostras providas de deposição atmosférica foram baseadas no trabalho descrito por Zheng *et al.* (2005). Cabe destacar que foram obtidas amostras denominadas controles, ou seja, amostras que continham somente água de chuva sintética, as quais foram processadas da mesma forma que todas as amostras coletadas e no caso das

amostras de deposição atmosférica seca, foi realizado uma amostra controle que continha somente água Mili-Q, que também foi processada da mesma forma que as amostras coletadas.

As amostras providas de paredes de tijolos cerâmicos, madeira tratada e não tratada, das telhas cerâmica branca e vermelha e de partes integrantes de veículos, que pudessem conter substâncias orgânicas e assim interferirem na determinação voltamétrica do metal zinco, sofreram processo de digestão fotoquímica ativada por microondas, de acordo com o procedimento descrito anteriormente no item 4.2.3.

4.5.1 Material construtivo e rodas de veículos

As amostras foram coletadas a partir da lavagem com água de chuva sintética de diferentes tipos de material construtivo, sendo eles: parede de bloco pintado de branco, parede revestida com pastilhas cerâmicas; pilar de concreto bruto; parede de tijolo aparente poroso; tijolo cerâmico e também um poste metálico bruto.

A amostragem foi realizada dentro do Centro Politécnico da UFPR nas proximidades do Laboratório de Química Ambiental, em paredes externas de construções de laboratórios e salas de aula. Com o auxílio de um frasco borrifador, um volume de aproximadamente 200 mL de chuva sintética foi utilizado para lavar uma parte da parede, em uma área demarcada de 0,09 m² e as amostras foram coletadas em sacos plásticos. As amostras foram levadas ao laboratório e então filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm de porosidade para remover o material particulado. Em seguida as amostras foram acidificadas com HNO₃ até pH menor que 2,0. Posteriormente, as amostras acidificadas e também aquelas que passaram pelo processo de digestão foram armazenadas em refrigeração a uma temperatura aproximada de 4°C até o momento das determinações dos metais.

Para a coleta das amostras provenientes do desgaste de freios de automóveis, um veículo de passeio foi conduzido até uma oficina mecânica e suspenso com a ajuda de um macaco hidráulico. A área das rodas frontais, aproximadamente 300 cm², foi lavada com 300 mL de água de chuva sintética utilizando-se um borrifador. A solução resultante da lavagem foi coletada e então preparada com o mesmo procedimento de descrito anteriormente.

4.5.2 Telhas

As amostras foram coletadas a partir da lavagem de diferentes tipos de telhas novas com água de chuva sintética. Foram elas: telhas cerâmicas (branca, vermelha e esmaltada); de concreto; fibrocimento e telhas metálicas (galvanizada, galvalume e zincada).

Primeiramente, as telhas foram lavadas com auxílio de uma escova de espuma para remoção de possíveis materiais particulados. Após a pré-lavagem, as telhas foram enxaguadas com água destilada e posteriormente com água Milli-Q[®]. As telhas ainda foram protegidas com sacos plásticos e mantidas verticalmente para ajudar no processo de secagem em temperatura ambiente. Na bancada do laboratório, com ajuda de um suporte (Figura 4.4) as telhas foram lavadas com água de chuva sintética empregando frascos plásticos borrifadores. Um volume de aproximadamente 200 mL de chuva sintética foi utilizado para lavar as telhas.



FIGURA 4.4 Suporte utilizado para apoiar as telhas durante a lavagem das mesmas com chuva sintética.

As amostras foram coletadas em sacos plásticos e posteriormente filtradas em filtro de acetato de celulose 0,45 μm de porosidade. Em seguida, as amostras foram acidificadas com HNO_3 até pH menor que 2,0. Posteriormente, as amostras foram armazenadas sob refrigeração a uma temperatura de aproximadamente 4°C até o momento das determinações dos metais.

4.5.3 Pneus

Para a coleta de amostras de pneu, primeiramente foi necessário lavar o pneu com sabão e então enxaguá-lo com água fria e posteriormente com água quente, para remoção de eventuais materiais particulados e/ou óleos e graxas. O pneu foi apoiado numa superfície limpa e deixado secar naturalmente e posteriormente foi raspado com o auxílio de uma escova de aço. As partículas foram coletadas em uma folha de papel manteiga e transferidas para um frasco plástico previamente lavado e seco. No laboratório, uma massa de aproximadamente 100 mg das partículas de pneu foram misturadas a 100 mL de água de chuva sintética. Essa mistura permaneceu em agitador mecânico com uma velocidade moderada por um período de 24 horas. Posteriormente a amostra foi filtrada em membrana 0,45 μm , quando então foi

acidificada com HNO_3 até pH menor que 2,0 e armazenada sob refrigeração a uma temperatura de aproximadamente 4°C até o momento da determinação dos metais.

4.5.4 Óleos lubrificantes

Uma amostra de óleo lubrificante usado foi obtida de um galão de armazenamento de resíduos de óleos mantido em um posto de serviços automotivos em Curitiba. No laboratório, cerca de 5 mL desta amostra foram adicionados a um volume de 95 mL de água de chuva sintética. Esta amostra foi mantida sob agitação mecânica moderada por cerca de 24 horas e em seguida foi armazenada sob refrigeração a 4° C para auxiliar na separação da fase aquosa. Após a separação das frações, foram coletadas cuidadosamente amostras da fração aquosa e estas foram acidificadas com HNO_3 até pH menor 2,0. Este mesmo procedimento também foi realizado para uma amostra de óleo lubrificante virgem.

4.5.5 Deposição atmosférica

As amostras de deposição atmosférica seca e úmida foram coletadas em um coletor manual, constituído de um galão de PET cortado num formato de funil com 29 cm de diâmetro interno, uma tela de nylon® para evitar as contaminações das amostras por folhas e/ou insetos e frascos plásticos de 1 L, onde foram mantidas as amostras coletadas, conforme a Figura 4.5. Os procedimentos de coleta das amostras de deposição seca e úmida foram baseados no trabalho descrito por Zheng *et al.* (2005).



FIGURA 4.5 Foto do coletor utilizado para coleta das amostras provenientes de deposição seca e úmida, mostrando suporte em madeira, frasco plástico e funil de PET.

O procedimento de coleta de deposição atmosférica seca e úmida ocorreu intermitentemente, num período de 30 dias (15 de agosto de 2006 a 15 de setembro de 2006). Foram coletadas 3 amostras de deposição seca, em períodos que intercalaram os eventos de chuva, na primeira coleta o período sem chuva foi de 5 dias, na segunda coleta o período sem chuva foi de 4 dias e na terceira foi de 6 dias.

Para a coleta das amostras de deposição seca, foi utilizado um volume de 200 mL de água Milli-Q[®] para lavagem do material depositado no funil do coletor manual, sendo então coletada no frasco abaixo do funil. As amostras foram acidificadas até pH menor que 2,0 com HNO₃ e armazenadas sob refrigeração a 4° C até o momento da determinação das concentrações dos metais.

A coleta das amostras de deposição atmosférica úmida foi realizada em todos os eventos de precipitação que ocorreram no período de estudo, totalizando aproximadamente 6 litros de amostra coletados em 10 eventos de chuva. As amostras

foram acidificadas até pH menor que 2,0 com HNO₃ e armazenadas sob refrigeração a 4° C. Uma amostra composta foi gerada a partir da normalização dos volumes dos 10 eventos de chuva coletados em função do volume total coletado no período amostrado. Nesta amostra composta foram determinadas as concentrações dos metais em estudo. Na Tabela 4.3 estão descritos os volumes coletados e os volumes utilizados para geração de 1 Litro de chuva.

TABELA 4.3 Volumes utilizados para geração da amostra de chuva composta

Amostras	Volumes de chuva coletados (mL)	Volumes normalizados amostra composta (mL)
1	104	18
2	85	14
3	165	27
4	850	140
5	30	5
6	1000	164
7	850	140
8	1000	164
9	1000	164
10	1000	164
Total	6082	1000

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Limites de Detecção

O limite de detecção (LD) é definido como a concentração mínima de analito que pode ser detectada em um nível confiável (Skoog, 2002). Na avaliação do limite de detecção da técnica de espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite para os metais cádmio, cobre e chumbo, foram realizadas 10 medidas de uma solução denominada controle, que consistiu na medida de absorbância da água Milli-Q®. O LD depende da razão entre a magnitude do sinal do analito e o da intensidade das flutuações estatísticas no sinal de controle, ou também chamado de branco (SKOOG, 2002). O limite de detecção foi calculado pela seguinte equação:

$$LD = \frac{S_m - S_{br}}{m} \quad (5.1)$$

onde S_m é o sinal mínimo distinguível, S_{br} é o sinal médio do controle e m é o coeficiente angular da equação de reta de uma curva analítica.

O sinal analítico mínimo distinguível (S_m) é considerado a soma do sinal médio do branco (S_{br}) mais um múltiplo de k do desvio-padrão do controle (s_{br}), (SKOOG, 2002).

$$S_m = S_{br} + ks_{br} \quad (5.2)$$

Experimentalmente, Sm pode ser determinado por medidas do controle repetidas de 10 a 20 vezes. Os dados resultantes são tratados estatisticamente para obter S_{br} e s_{br}. Vários autores recomendam o uso de k igual a 3 para o limite de detecção.

Para a técnica de voltametria, o limite de detecção deveria ser realizado a partir de medidas do sinal do controle em cada tempo de deposição. No entanto, este tempo variou de 10 a 300 s, dependendo das características das amostras. Por este motivo, estabeleceu-se o valor da concentração de zinco na matriz, ou seja, na água de chuva sintética, como sendo o valor mínimo detectável. Na Tabela 5.1 estão descritos os limites de detecção dos metais em estudo.

TABELA 5.1 Limites de detecção para os metais cádmio, cobre, chumbo e zinco

	Cádmio	Cobre	Chumbo	Zinco
S _{br}	0,293	0,00493	0,0104	-
s _{br}	0,00128	0,000625	0,00174	-
S _m = S _{br} + k s _{br}	0,00332	0,00680	0,0152	-
m	0,449	0,0228	0,0183	-
LD (µg L ⁻¹)	8,58 10 ⁻³	0,0820	0,285	3,18

5.2 Contribuição dos materiais construtivos na liberação de metais pela ação da precipitação

Os diversos materiais empregados em construções apresentam composição química bastante variada, destacando a presença de metais. Pela ação da precipitação, o material construtivo pode ser desgastado e os metais presentes neste serem lixiviados e então carregados pela água de chuva (DAVIS *et. al.*, 2001).

As amostras dos materiais construtivos estudadas no presente trabalho foram obtidas “lavando-se” paredes externas com água de chuva sintética. As concentrações de cádmio, cobre, chumbo e zinco foram então determinadas em amostras providas dos seguintes elementos construtivos: paredes de tijolo pintado de branco, revestida

com pastilhas cerâmicas, de concreto bruto, de tijolo de barro aparente, de tijolo cerâmico aparente e também de um poste metálico bruto. Os resultados obtidos para a lavagem dos materiais construtivos estão descritos na Tabela 5.2 e representados na Figura 5.1.

TABELA 5.2 Concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados dos materiais construtivos pela água de chuva sintética

Material Construtivo: Revestimento	Concentração de metais ($\mu\text{g m}^{-2}$)			
	Cd	Cu	Pb	Zn
Concreto	ND	16,7	5,08	320
Pastilhas	ND	ND	ND	199
Estrutura metálica	0,215	2,05	5,33	460
Bloco pintado	0,475	3,82	31,5	166
Tijolo cerâmico	0,0265	6,56	5,46	55,8
Tijolo de barro	ND	1,77	ND	144

Notas: ND - Não Detectado

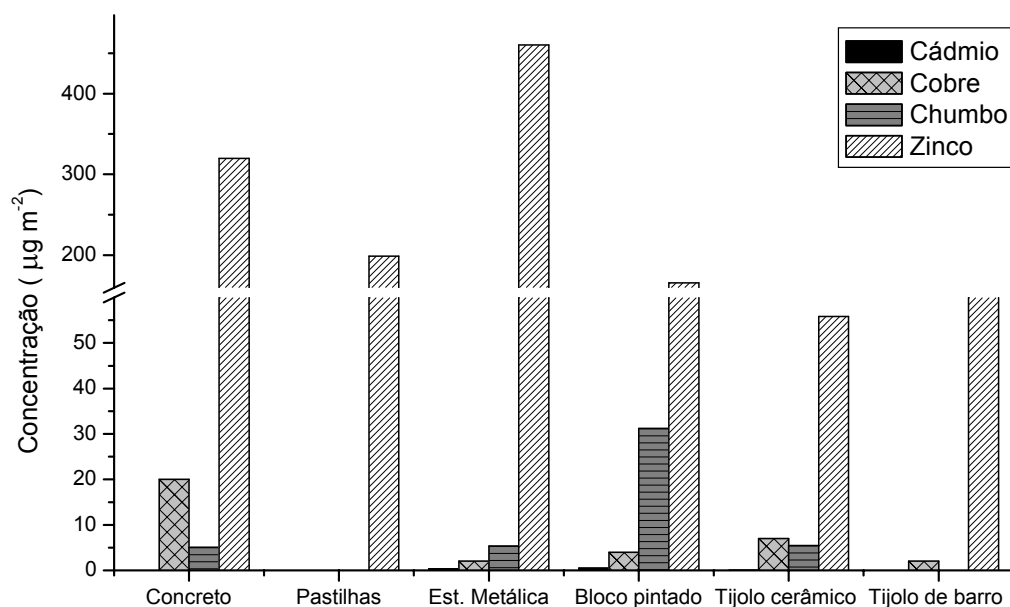


FIGURA 5.1 Representação das concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados dos materiais construtivos pela água de chuva sintética.

A partir do gráfico mostrado na Figura 5.1 é possível observar que os diferentes materiais estudados contribuem com quantidades distintas dos quatro metais. Entretanto, é igualmente possível observar que as concentrações de zinco foram sempre superiores às das demais metais avaliados. Em média, a quantidade de zinco lixiviada foi de $200 \mu\text{g m}^{-2}$. Observa-se ainda que, em todos os casos, as quantidades de cádmio são as mais baixas entre os quatro metais. Este metal esteve presente em quantidades de cerca de $0,010 \mu\text{g m}^{-2}$

Percebe-se ainda que dos materiais construtivos estudados, o concreto e a alvenaria de bloco pintado contribuíram com quantidades significativas de metais lixiviados pela ação da precipitação. Já a amostra provinda do poste metálico apresentou a maior concentração do metal zinco quando comparado aos demais materiais avaliados. Finalmente, destes materiais, a pastilha cerâmica vitrificada foi o material que menos lixiviou metais pela ação da precipitação.

A exposição do concreto, uma mistura de areia, brita, cimento, cal e água, às intempéries climáticas pode ocasionar a lixiviação dos seus componentes e estes podem ser carregados para os corpos aquáticos receptores. Dependendo das concentrações de poluentes encontradas nestes componentes, estes podem resultar em efeitos nocivos ao meio ambiente. De acordo com Goguel e St John (1993), as concentrações de metais em construções de concreto decorrem principalmente do uso do cimento. Na avaliação de amostras de cimento, estes autores determinaram concentrações significativas dos metais chumbo e zinco, além de quantidades menos significativas de cobre e cádmio.

Contudo, a concentração de metais em cimentos certamente pode variar. Maringolo (2005) relata que a concentração de metais em cimentos tipo Portland (os mais comumente utilizados no Brasil) depende de uma série de variáveis que vão desde as matérias-primas naturais até combustíveis utilizados. Além disso, em alguns tipos de cimento são adicionados escórias de alto forno, pozolanas e até cimento branco. Portanto, seria inconsistente do ponto de vista estatístico afirmar com segurança a faixa de concentração de metais nos cimentos brasileiros. No entanto, um

trabalho realizado pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) apontou concentrações de vários metais no clínquer, matéria-prima na fabricação do tipo mais empregado de cimento. No referido trabalho foram encontrados os seguintes valores: 10,5; 21 e 51 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para os metais chumbo, cobre e zinco, respectivamente. Portanto, os resultados descritos na literatura confirmam a tendência $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ encontrada na amostra oriunda do material concreto e, assim sendo, sugerem que o cimento pode ser considerado a principal fonte pelas concentrações dos metais Zn, Cu e Pb neste material construtivo. A alta incidência do emprego deste material construtivo, o concreto pode ser considerado um potencial contribuinte de zinco nas águas de escoamento urbano.

A pastilha cerâmica é um tipo de revestimento externo muito empregado em fachadas de construções nos bairros urbanos de Curitiba. As pastilhas são constituídas de cerâmica e algumas são revestidas com material vitrificado. A amostra avaliada neste trabalho foi obtida da lavagem com água de chuva sintética de uma fachada externa de um prédio situado no Centro Politécnico da UFPR. Nesta amostra, os metais Cd, Cu e Pb não puderam ser quantificados, pois estavam presentes em concentrações inferiores às daquelas dos limites de detecção determinados para cada um deles. Possivelmente, isso ocorreu devido a pastilha apresentar revestimento vitrificado. Para o Zn, contudo, a concentração encontrada foi igual a 199 $\mu\text{g m}^{-2}$. Como o rejunte das pastilhas é feito de argamassa cuja composição apresenta cimento, é provável que a presença de zinco seja proveniente deste rejunte.

Estruturas metálicas são feitas de aço, podendo ser constituídas de diferentes matérias-primas, conforme a utilização da estrutura. Por exemplo, existem os aços carbono, manganês, cromo e ainda outros materiais mais brutos, como o ferro fundido. Este tipo de material é empregado em elementos construtivos tais como passarelas, estruturas de apoio de *outdoors*, fachadas, coberturas de postos de gasolina, torres de transmissão e antenas. A amostra avaliada neste trabalho foi oriunda da lavagem de um poste metálico sem tratamento, com água de chuva sintética. As concentrações obtidas foram 0,215; 2,05; 5,33 e 460 $\mu\text{g m}^{-2}$, para os metais cádmio, cobre, chumbo e zinco, respectivamente. Deve ser salientado que o material apresentava desgaste

aparente em alguns pontos, caracterizando a existência de corrosão devido às intempéries, provavelmente. Tais condições podem ter sido responsáveis pela liberação dos metais. Considerando os valores de concentração obtidos e o emprego deste tipo de material em diversos tipos de construções, este material pode ser considerado como potencial fonte de contaminação das águas de escoamento urbano por espécies metálicas.

As alvenarias são elementos construtivos e podem ter aplicações estruturais ou simplesmente de vedação. Existem diversos tipos de tijolos empregados na construção de alvenarias no ramo construtivo, entre eles o tijolo cerâmico, o bloco de concreto, o tijolo de barro, o tijolo cerâmico com lodo de estação de tratamento de água (ETA), entre outros. Também é comum a aplicação de tratamento sobre alvenarias como, por exemplo, chapisco, reboco, caiação, pintura, entre outros. Neste trabalho foram obtidas amostras oriundas da lavagem com água de chuva sintética de três tipos de paredes externas constituídas de bloco de concreto pintado de branco, tijolo cerâmico e tijolo de barro.

Na amostra de bloco de concreto pintado, todos os metais em estudo foram detectados e as concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn foram 0,475; 3,82; 31,5 e 166 $\mu\text{g m}^{-2}$, respectivamente. A elevada concentração de zinco nesta amostra se deve provavelmente ao cimento presente na composição deste material, conforme discutido anteriormente. O chumbo também foi encontrado em concentração expressiva nesta amostra. Segundo Barnes e Davis (1996) a tinta pode ser considerada uma fonte deste metal, pois apresenta em sua composição o carbonato de chumbo $[\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ e o chumbo deste composto pode ser liberado pela ação das intempéries climáticas. Além do carbonato, os pigmentos também podem conter outras substâncias que apresentam o metal em sua formulação, exemplos: PbWO_4 (pigmento amarelo), PbCrO_4 (amarelo cromo), Pb_3O_4 (vermelho), $2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$ (branco) (ATSDR, 1999). Portanto, a concentração de chumbo na amostra provinda deste material pode estar relacionada com a pintura.

A amostra de tijolo cerâmico deste trabalho foi oriunda da lavagem com água de chuva sintética de uma parede (recém construída). Segundo Oliveira *et al.* (2003), este material é constituído de argilas, compostos secundários como sílica, carbonatos, elementos metálicos e também de impurezas. Entre as espécies metálicas estão os elementos ZnS, MgO, Al₂O₃ entre outros. As concentrações de zinco encontradas foram superiores aos demais metais estudados, sendo a tendência encontrada Zn>>Cu>Pb>Cd. Contudo, a concentração de metais neste tipo de material certamente pode variar, pois os materiais refratários apresentam estruturas e composições diversificadas devido aos processos de fabricação (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

O tijolo de barro é constituído de uma mistura de barro e contém argila, além de muitas impurezas e geralmente são utilizados como vedações sem efeitos estruturais devido à sua composição muito variada. A amostra de tijolo de barro deste trabalho foi obtida a partir da lavagem de uma parede deste material, com água de chuva. Deve-se mencionar que no procedimento de coleta desta amostra, ocorreu uma rápida absorção desta água pelo tijolo de barro, reduzindo o volume coletado e, além disso, houve alteração de cor da água de lavagem (tom avermelhado), devido à cor do material constituinte do tijolo. Nesta amostra foram detectados somente os metais cobre e zinco cujas quantidades lixiviadas foram iguais a 1,77 e 144 $\mu\text{g m}^{-2}$, respectivamente. As concentrações dos demais metais foram inferiores ao limite de detecção.

Davis *et al.* (2001) avaliaram a concentração de metais provenientes da lavagem com água de chuva sintética em 30 amostras de tijolos e estes autores encontraram concentrações de chumbo variando de 7 a 4500 $\mu\text{g m}^{-2}$, para o cobre a variação foi de 6 a 280 $\mu\text{g m}^{-2}$, para o metal zinco foi de 26 a 23000 $\mu\text{g m}^{-2}$ e o cádmio foi encontrado em concentrações de até 6,8 $\mu\text{g m}^{-2}$. Embora o autor não mencionou qual o tipo de tijolo empregado, percebe-se que as concentrações encontradas são altamente variadas, condizendo com as concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco obtidas nas amostras de tijolos avaliadas no presente estudo.

Ainda na categoria material construtivo, foram avaliadas amostras obtidas a partir da lavagem com chuva sintética de portas de madeira (com tratamento e sem

tratamento) e de um barracão de madeira pintado de branco, localizados dentro do Centro Politécnico na UFPR. Os resultados obtidos para a lavagem das construções em madeira estão descritos na Tabela 5.3 e representados na Figura 5.2.

TABELA 5.3 Concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados das construções em madeira pela água de chuva sintética

Tipos de construções de madeiras	Concentrações ($\mu\text{g m}^{-2}$)			
	Cádmio	Cobre	Chumbo	Zinco
Madeira sem tratamento	0,0683	1,38	5,41	113
Madeira tratada	0,0936	5,48	724	310
Madeira pintada	0,164	1,75	25,4	252

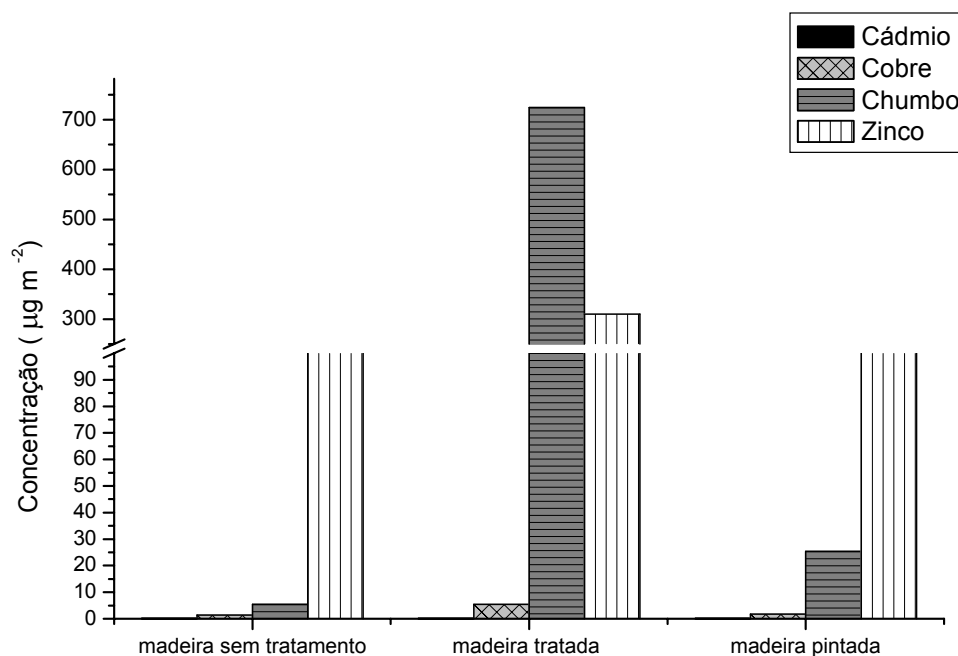


FIGURA 5.2 Representação das concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados das construções em madeira pela água de chuva sintética

A partir do gráfico mostrado na Figura 5.2 é possível observar que as madeiras estudadas contribuem com quantidades distintas dos quatro metais. Entretanto, é possível observar ainda que as concentrações de zinco foram superiores quando comparadas às concentrações dos demais metais avaliados, exceto para a amostra

provinha da madeira tratada, cuja concentração de chumbo foi significativamente superior à concentração de zinco. Em média, a quantidade de zinco lixiviada foi de $200 \mu\text{g m}^{-2}$. Observa-se ainda que, em todos os casos, as quantidades de cádmio são as mais baixas entre os quatro metais. Este metal esteve presente em quantidades de cerca de $0,010 \mu\text{g m}^{-2}$.

A amostra provinda da lavagem da madeira tratada com água de chuva sintética apresentou as maiores concentrações dos metais Cu, Pb e Zn. Esta amostra apresentou coloração marrom escura, enquanto nas outras amostras não houve alteração de cor, indicando, provavelmente, a lixiviação do material utilizado como preservativo na madeira. O tratamento empregado neste material provavelmente contribuiu para as elevadas concentrações nesta amostra. Segundo Carvalho (2000), na formulação de verniz ou preservativos de madeiras são adicionados aditivos para melhorar as propriedades secantes das mesmas e na sua composição estão presentes substâncias como óleos graxos e também naftalenos ou octoatos de cobalto, chumbo, cobre, zinco, ferro entre outros. Os preservativos utilizados em madeira para proteção contra cupins, fungos e outras pragas são constituídos da associação de vários sais, entre eles o sulfato de cobre, sulfato de zinco, ácido arsênico e bórico, entre outros. Os preservativos mais comumente utilizados no Brasil são o CCA, que é produzido à base de uma mistura contendo cromo, cobre e arsênio e o CCB que é produzido à base de cromo, cobre e boro (JANKOWSKY, 1990).

Pitt e Lalor (2000) monitoraram e avaliaram os metais liberados por vários tipos de madeiras num processo de “lavagem” destas com água. De acordo com os autores, a amostra provinda da madeira compensada não tratada apresentou concentrações bastante inferiores às concentrações da amostra provinda da madeira. Neste trabalho, as concentrações obtidas na amostra provinda de madeira não tratada também foram inferiores às detectadas na amostra provinda de madeira tratada, reafirmando a citação referida pelos autores.

A amostra provinda do barracão pintado apresentou concentração de chumbo muito parecida com a concentração deste metal na amostra provinda de bloco de

cimento pintado, reafirmando a sugestão que as concentrações de chumbo são devidas às tintas.

As variações de concentrações dos metais obtidas em amostras de água de chuva proveniente da lavagem de diferentes tipos de materiais de construção indicam que as próprias superfícies são as responsáveis por estes valores e não são somente provenientes da deposição atmosférica, afirma Ni *et al.* (1995) apud Davis e Burns (1999). Avaliando as concentrações de metais obtidos a partir da lavagem com água de chuva sintética de todos os materiais construtivos estudados neste trabalho, percebeu-se que cada material contribuiu com valores distintos dos metais estudados, comprovando assim esta citação referida.

Portanto, a partir das quantidades dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviadas pela ação da precipitação, dos diversos tipos de materiais construtivos avaliados, estes podem ser considerados como fonte contribuinte de metais nas águas de escoamento urbano.

5.3 Contribuição das telhas na liberação de metais pela ação da precipitação

Devido à exposição constante das telhas às intempéries climáticas, estas sofrem um intenso processo de lixiviação decorrente da ação da precipitação (Boller, 2003), carreando para as águas de escoamento os diversos componentes constituintes, entre eles, os metais.

As amostras de telhas estudadas no presente trabalho foram obtidas “lavando-se” telhas novas, com água de chuva sintética. As concentrações de cádmio, cobre, chumbo e zinco foram então determinadas em amostras provindas de telhas cerâmicas, de concreto, fibrocimento e telhas metálicas. Os resultados obtidos para a lavagem das telhas estão descritos na Tabela 5.4 e representados na Figura 5.3.

TABELA 5.4 Concentrações de metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados das telhas pela água de chuva sintética

Material Construtivo:	Concentração de metais ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
Telhas	Cd	Cu	Pb	Zn
Cerâmica branca	0,0326	ND	ND	8,95
Cerâmica vermelha	0,0128	ND	2,25	22,4
Cerâmica esmaltada	0,0277	ND	219	13,1
Cimento	0,00910	1,87	ND	ND
Fibrocimento	0,103	11,3	ND	141
Zincada	0,0294	7,95	1,41	2460
Galvanizada pintada	0,501	2,63	8,55	223
Galvanizada (galvalume)	0,0140	4,44	ND	92,5

Notas: ND - Não Detectado.

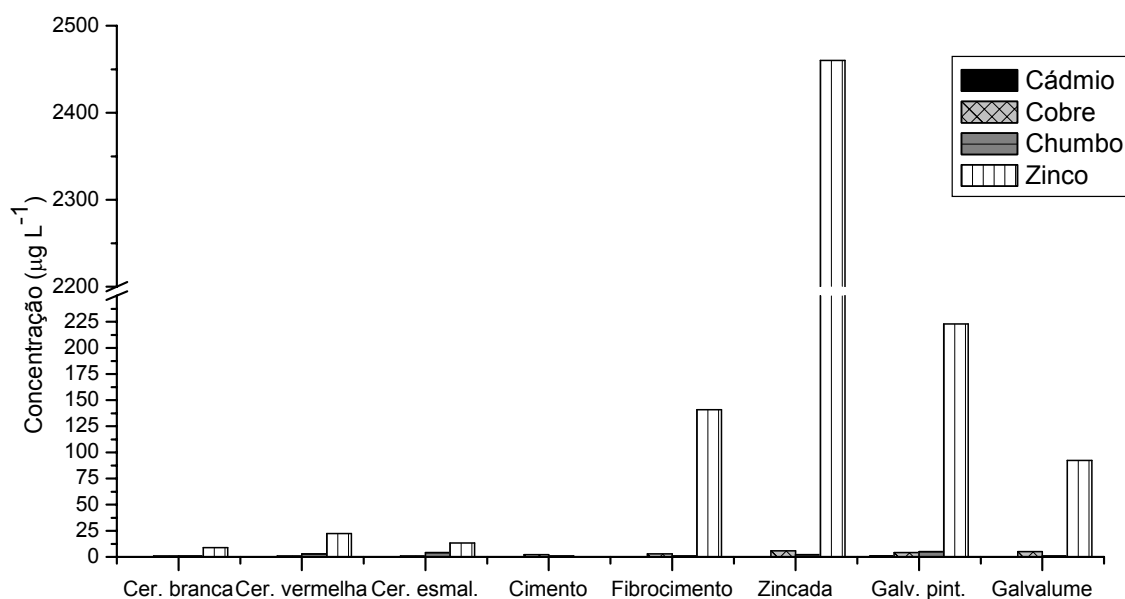


FIGURA 5.3 Representação das concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco lixiviados das telhas pela água de chuva sintética

A partir do gráfico mostrado na Figura 5.3 é possível observar que as telhas estudadas contribuem com quantidades distintas dos quatro metais. Entretanto, é possível notar que as concentrações de zinco foram superiores na maior parte das amostras avaliadas. Em média, a quantidade de zinco lixiviada foi de $420 \mu\text{g m}^{-2}$.

Observa-se ainda que, em todos os casos, as quantidades de cádmio são as mais baixas entre os quatro metais. Este metal esteve presente em quantidades de cerca de $0,09 \mu\text{g m}^{-2}$. Nota-se também que os metais cobre e chumbo não foram detectados em três e quatro amostras de telhas estudadas, respectivamente.

As telhas cerâmicas são as mais comumente empregadas em coberturas das construções civis no Brasil e são comercializadas em vários padrões, tais como as telhas francesas, coloniais, paulistas, entre outras. Podem receber algum pré-tratamento, como pintura ou esmaltação. Neste trabalho foram avaliados três tipos de telhas cerâmicas: vermelha, branca e esmaltada e as amostras foram obtidas a partir da lavagem destas com água de chuva sintética. Nestas amostras, o zinco foi o metal que apresentou as maiores concentrações, variando de $8,95$ a $22,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Segundo Gadd e Kennedy (2001) apud Tordo (2004), as telhas cerâmicas podem contribuir com concentrações de zinco variando de $0,01$ a $44 \mu\text{g L}^{-1}$, portanto os valores encontrados para este metal no presente estudo estão de acordo com os valores descritos na literatura.

As diferentes quantidades de metais lixiviados podem estar relacionadas com a composição diferenciada do material cerâmico. A telha cerâmica branca amostrada apresentava rajadas rosadas e era constituída da mistura de argila vermelha e branca e possivelmente teve o tempo de queima diferenciado da telha cerâmica vermelha. De acordo com Eppler (2002), as argilas brancas são mais puras que as argilas vermelhas, possivelmente por este fato as amostras de telha branca apresentaram menores concentrações dos metais estudados que a amostra proveniente da telha cerâmica vermelha no presente trabalho, exceto para o metal cádmio. Não foi detectado cobre em nenhuma amostra provinda de telhas cerâmicas. Diversos trabalhos na literatura relatam altas concentrações deste metal em amostras de água de chuva proveniente de telhados cerâmicos (GADD e KENNEDY, 2001 apud TORDO, 2004; GOOD, 1993; THOMAS e GREENE, 1993; BANNERMAN, 1994, ZOBRIST *et al.*, 2000). No entanto, o processo de coleta nestes são geralmente realizados "*in situ*", sendo que a água escoar por calhas ou canaletas, que têm o cobre como principal constituinte.

Destaca-se que neste trabalho a amostragem foi realizada em telhas não usadas visando somente à contribuição do material construtivo telha. Possivelmente por este motivo não foram encontradas concentrações de cobre nas amostras estudadas.

Na amostra proveniente da lavagem de telha cerâmica esmaltada com água de chuva sintética, destacou-se a concentração de chumbo superior à concentração dos demais metais nesta amostra e também quando comparados às demais telhas cerâmicas avaliadas. Segundo Godinho *et al.* (2005), uma massa cerâmica utilizada na fabricação de telhas apresenta baixa concentração de óxidos e citam, por exemplo, que o óxido de chumbo apresenta valor inferior 0,01 % (em massa). No entanto, a camada de revestimento de telhas denominada esmaltação contém compostos de chumbo e também cádmio, zinco e cobre em menores concentrações (SOARES *et al.*, 2002). O esmalte pode apresentar em sua composição cerca de 30 % de óxido de chumbo e 5 % por óxido de zinco (ZANNINI, 2006). É possível que a concentração de chumbo superior aos demais metais na amostra provinda da telha cerâmica esmaltada esteja relacionada à camada de esmaltação e não da massa de constituição argilosa.

Ainda com relação às amostras providas das telhas cerâmicas, o metal cádmio foi detectado em todas as amostras estudadas. De acordo com Camargo *et al.* (2005), o óxido de cádmio entre outros óxidos analisados no processo de lixiviação em massas cerâmicas, foi o único óxido estudado cujo teor de lixiviação foi superior ao valor de 0,5 mg L⁻¹ permitido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT/ NBR 10004/2004. Portanto, é possível que este metal tenha sido encontrado em todas as amostras avaliadas neste estudo devido ao fato do óxido de cádmio, presente em massas cerâmicas, ser mais facilmente lixiviado. De uma maneira geral, as concentrações dos metais avaliados nestas amostras foram altamente variáveis, caracterizando que a matéria prima utilizada (argila) e o processo de tratamento final (esmaltação) podem ter influenciado nestas variações.

Neste trabalho, também foram avaliadas amostras providas da lavagem de telha de cimento e fibrocimento com água de chuva sintética. As telhas de cimento são produzidas por extrusão da massa de cimento, sendo a cura desenvolvida sobre

moldes de alumínio e a coloração é obtida pela adição de corantes diretamente à massa que constitui o produto. Já as telhas de fibrocimento são resultantes da mistura do cimento tipo portland comum a um mineral fibroso, que pode ser o amianto que também é conhecido como asbesto, ou ainda fibras sintéticas. Logo, ambas as telhas de cimento e fibrocimento tem como principal elemento o cimento. Deve-se mencionar que no procedimento de coleta da amostra provinda da telha de cimento, ocorreu uma rápida absorção desta água pela telha, reduzindo o volume coletado. Nesta amostra foram detectadas os metais cádmio e cobre em concentrações iguais a 0,00910 e 1,87 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Já a amostra proveniente da telha de fibrocimento, apresentou concentrações mais elevadas destes mesmos metais iguais a 0,103 e 11,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O metal chumbo não foi detectado em ambas as amostras e o metal zinco somente foi detectado na amostra provinda da telha de fibrocimento, cuja concentração obtida foi 141 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Foram estudadas amostras de telhas metálicas, as quais são constituídas por chapas metálicas comumente empregadas em construções comerciais e principalmente industriais, como cobertura ou como fechamentos laterais de barracões industriais. As amostras foram obtidas a partir da lavagem com água de chuva sintética de três tipos de telhas metálicas: uma telha zincada; outra galvanizada pintada e outra revestida com um liga de alumínio e zinco, denominada galvalume (ANANDA, 2006).

Na amostra da telha zincada a concentração de zinco foi bastante superior aos demais metais estudados, igual a 2460 $\mu\text{g L}^{-1}$. Segundo a USIMINAS (2006), neste tipo de telha, a zincagem que é camada de proteção galvânica ou catódica forma uma barreira contínua e impermeável à umidade. Esta proteção é constituída de zinco e também em menores proporções de cobre, cádmio, titânio, níquel e ferro. Certamente a elevada concentração de zinco está relacionada a esta camada protetora referida. Ainda pode-se destacar que a tendência encontrada igual a $\text{Zn} \gg \text{Cu} > \text{Pb}$ está de acordo com a tendência descrita na literatura (GADD e KENNEDY, 2001 apud TORDO 2004).

Na amostra proveniente da telha galvanizada pintada, a concentração de zinco foi cerca de 10 vezes inferior à concentração da amostra de telha zincada, pois

segundo Ananda (2006), este tipo de telha apresenta uma menor camada protetora de zinco, comparada à telha zincada, devido ao posterior tratamento com tinta poliéster. No entanto, a concentração de chumbo na amostra provinda desta telha foi superior à telha zincada, possivelmente devido à pintura (DAVIS e BURNS 1999). Outro fator relevante a ser considerado é com relação à cor da telha amostrada, (tom esverdeado), nesta amostra a concentração de cobre foi igual a $2,63 \mu\text{g L}^{-1}$ que segundo Ananda (2006) podem estar relacionadas aos óxidos de cobre utilizados para obtenção desta coloração.

A amostra provinda da telha galvalume apresentou concentrações inferiores de dos metais estudados, exceto para o cobre, comparado às demais telhas metálicas estudadas. Segundo Ananda (2006), neste tipo de telha o processo de proteção é realizado por uma camada de revestimento constituída principalmente por alumínio e zinco (55 % Al, 43,5 % Zn e 1,5 % Si) em massa. Possivelmente, a concentração inferior de zinco nesta amostra pode estar relacionada à composição da liga que apresenta quantidade inferior deste metal, comparada aos demais materiais de proteção empregados nas telhas zincadas e galvanizadas pintadas.

Foi possível perceber que as concentrações nas três amostras de telhas metálicas estudadas foram variadas, contudo a tendência encontrada igual a $\text{Zn} \gg \text{Cu} \approx \text{Pb} > \text{Cd}$ também foi observada em amostras providas de águas de escoamento de telhados com este tipo de telhas (GNECCO *et al.*, 2005). Boller (2003) encontrou valores de 0,1 a 4 mg L^{-1} de zinco em amostras de escoamento de telhados metálicos, valores estes condizentes com os encontrados no presente trabalho. Gadd e Kennedy (2001) apud Tordo (2004) relataram que telhados metálicos galvanizados, por exemplo, podem contribuir com concentrações de zinco de até 44 mg L^{-1} .

Cabe ressaltar que fatores externos como composição química da chuva (He *et al.*, 2001), sua intensidade, o vento, assim como o próprio desgaste do material com o decorrer dos anos, contribuem para um aumento das concentrações dos metais (FÖRSTER, 1999). Contudo, neste trabalho, os fatores externos referidos não contribuíram para as concentrações de metais obtidas nas amostras providas das

telhas estudadas, pois as telhas eram novas e as amostras foram coletadas em bancada, assim como acessórios comumente empregados em estruturas de telhados, como cumeeiras, rufos, arremates e parafusos também não foram considerados.

5.4 Contribuição de partes integrantes dos veículos na liberação de metais pela ação da precipitação

O óleo lubrificante que vaza dos veículos, assim como o desgaste da borracha de pneus e também dos freios destes veículos são depositados nas ruas e avenidas. Estes materiais podem ser lavados pela água de chuva e contribuir com elevadas concentrações de metais nas águas de escoamento (DAVIS *et al.*, 2001). Neste contexto, foram estudadas amostras obtidas a partir de partes integrantes de veículos, tais como óleo lubrificante, pneus e freios.

Foram determinadas as concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco em amostras provenientes da mistura de uma alíquota de óleo usado com água de chuva sintética e também de uma alíquota de óleo virgem com água de chuva sintética. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 5.5 e representados na Figura 5.4.

TABELA 5.5 Concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco extraídos na água de chuva sintética a partir de óleos lubrificantes

Óleos	Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$ de óleo)			
	Cádmio	Cobre	Chumbo	Zinco
Novo (Virgem Multiviscoso)	ND	ND	8,69	78,8
Usado	2,31	3,54	5,83	$1,79 \cdot 10^5$

Notas: ND - Não Detectado.

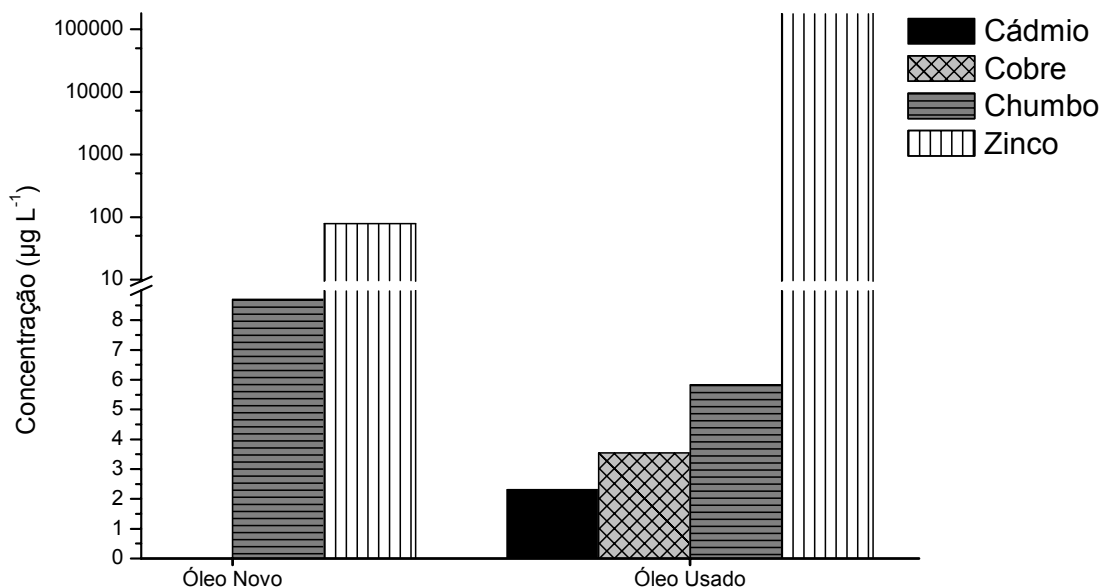


FIGURA 5.4 Representação das concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco extraídos na água de chuva sintética a partir de óleos lubrificantes

Na amostra provinda do óleo novo somente foram detectadas concentrações de chumbo e zinco. Já na amostra do óleo usado foram detectados todos os metais estudados e em concentrações superiores à amostra provinda do óleo virgem, exceto para o chumbo. Conforme o motor do veículo é desgastado, o óleo absorve metais tais como zinco, cobre, chumbo e cádmio (ZIEBA-PALUS, 1998) e, portanto, as concentrações destes metais tendem a aumentar com o tempo nos óleos.

Gardner e Carey (2004) relatam que os óleos de motor apresentam concentrações variadas de muitos metais potencialmente tóxicos. No presente trabalho foi possível perceber a variação das concentrações dos metais estudados tanto nas amostras provindas do óleo novo como na amostra do óleo usado. A tendência encontrada foi $Zn \gg Pb > Cu > Cd$.

As concentrações de zinco em ambas as amostras foram significativamente superiores aos demais metais estudados. Segundo Zieba-Palus e Koscielniak (2000), o metal zinco está presente na constituição de aditivos que agem como agentes anti-

oxidantes e anti-corrosivos nos óleos lubrificantes. As concentrações obtidas deste metal foram muito parecidas com as concentrações detectadas por Davis *et al.* (2001) em amostras providas de alíquotas de óleos novos e usados obtidas a partir do mesmo procedimento de amostragem realizada no presente trabalho.

Uma amostra de raspas de pneu que ficou em contato com água de chuva sintética também foi estudada. Tal amostra foi avaliada em termos de metais Cu, Pb e Zn e Cd. Esses elementos foram quantificados em massa e os valores encontrados foram iguais a 4,45, 1,92 e 893 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu, Pb e Zn, respectivamente. O metal cádmio não foi detectado.

A quantidade de zinco nesta amostra foi significativa, cerca de 200 vezes superior aos outros metais estudados. Segundo Councell *et al.* (2004), o pneu apresenta uma estrutura complexa, formada por diversos materiais como borracha, tecido de nylon[®] e poliéster[®]. De acordo com Adachi e Tainosho (2004), o pó residual devido ao desgaste da borracha de pneu é uma fonte substancial de zinco e menores proporções de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd e Pb. Segundo Smolders e Degryse (2002) os óxidos de zinco são utilizados no processo de vulcanização nos pneus e de acordo com Zabaniotou e Stavropoulos (2003) este óxido representa 1,9 % em massa na composição de um pneu típico e 2,1 % em pneus de caminhão.

Ainda com relação aos veículos, foram determinadas as concentrações dos metais em amostras provenientes do desgaste dos freios, a partir da lavagem das rodas dos veículos. As concentrações obtidas para os metais cádmio, cobre, chumbo e zinco foram 0,407; 1733; 6,23 e 5350 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Esta tendência $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ também foi observada por Davis *et al.* (2001) em amostras providas do desgaste de freios de automóveis coletadas a partir do mesmo procedimento empregado neste trabalho.

As pastilhas de freio apresentam em sua composição mais de dez compostos diferentes, tais como borracha, metais, lubrificantes, enchimento cerâmico, resinas fenólicas, entre outros e aproximadamente 48 % em massa de uma pastilha de freio é

constituída de metais (ÖSTERLE e URBAN, 2004). Segundo Sternbeck *et al.* (2002) os diversos tipos de borrachas empregados nas pastilhas de freios são as responsáveis pela grande variação de metais presentes neste material, como por exemplo, cobre, níquel, alumínio, ferro, chumbo, zinco e cádmio e também da variação da concentração destes (DAVIS *et al.*, 2001; NIXON e SAPHORES, 2003). As partículas provindas do desgaste de freios de automóveis podem ser consideradas como uma das principais fontes do metal cobre presente nas águas de escoamentos urbanos, pois estas não ficam em suspensão na atmosfera, ou seja, elas se depositam nas ruas, avenidas e estrada e então são lavadas e carregadas pelas chuvas (GARG *et al.*, 2000).

A partir das quantidades dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco nas amostras provindas dos componentes individuais dos veículos estudados, estes componentes podem ser considerados como fonte contribuinte de metais nas águas de escoamento urbano.

5.5 Contribuição da deposição atmosférica como fonte de metais

As deposições seca e úmida representam uma fonte potencialmente significativa de metais de origem antrópica (SPOKES e JICKELS, 1995). Neste contexto, no presente trabalho foram determinadas as concentrações dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco provindas da deposição atmosférica seca e úmida.

As amostras foram obtidas a partir de um sistema de coleta direto e a amostra obtida é denominada *bulk* (ZHENG *et al.*, 2005), sendo representativa de todo o volume de precipitação ocorrido num dado evento de chuva. Este sistema de coleta tem sido comumente utilizado em vários estudos, tais como o do Programa Nacional de Deposição Atmosférica, NADP, do inglês “*National Atmospheric Deposition Program*”, realizado em mais de 200 cidades nos Estados Unidos (RAO, 1992 apud ZHENG *et al.*, 2005).

O período de coleta para cada amostra de deposição seca foi inferior a 7 dias. Tal procedimento está de acordo com Zheng *et al.* (2005), pois num período superior a 2 semanas pode ocorrer perda de material pela volatilização de espécies depositadas. Já a amostra de deposição úmida foi obtida a partir de uma amostra composta referente a 10 eventos de chuva. As cargas dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco (L) foram calculadas a partir das concentrações destes metais ($\mu\text{g L}^{-1}$), do volume amostrado (V), da área do funil coletor (ha) e do período amostrado (T), segundo a equação 5.

$$L = C \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right) \times \frac{10^{-9}(\text{kg})}{(\mu\text{g})} \times V(\text{L}) \times \frac{1}{A(\text{ha})} \times \frac{1}{T} \quad (5.3)$$

As cargas dos metais estudados obtidas para as amostras provindas de deposição seca e úmida estão descritas na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 Cargas dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco provindas da deposição atmosférica.

Deposição atmosférica	Carga dos metais (kg ha ⁻¹ mês ⁻¹)			
	Cd	Cu	Pb	Zn
Seca ⁽¹⁾	4,63 10 ⁻⁵	5,28 10 ⁻⁴	1,79 10 ⁻³	5,08 10 ⁻³
Úmida ⁽²⁾	1,60 10 ⁻⁵	1,55 10 ⁻³	2,24 10 ⁻³	0,179
Total ⁽³⁾	6,23 10 ⁻⁵	2,01 10 ⁻³	4,03 10 ⁻³	0,184

Notas: (1) Referente à média de 3 amostras coletadas no período de 30 dias amostrado;

(2) Referente aos 10 eventos ocorridos no período de 30 dias amostrado;

.....(3) Soma da deposição seca e úmida.

A partir dos dados contidos na Tabela 5.6, é possível observar que as cargas dos metais provenientes da deposição úmida foram superiores as cargas dos metais provindas da deposição seca para a maioria dos metais, exceto para o cádmio.

Ressalta-se que neste trabalho medições referentes à temperatura, direção e velocidade do vento e intensidade das precipitações não foram consideradas. Segundo Sabin *et al.* (2005), estes parâmetros não apresentam efeitos significativos nas concentrações dos metais em amostras de deposição atmosférica seca e úmida.

As cargas dos metais obtidas nas amostras de deposição seca apresentaram a seguinte ordem: Zn>Pb>Cu>Cd. Esta tendência está de acordo com o descrito na literatura, nos trabalhos desenvolvidos por Artaxo e Castanho (2001), Zheng *et al.* (2005) e Muezzionoglu e Czimecioglu (2006).

Com relação às cargas dos metais estudados obtidas a partir da deposição úmida, a tendência encontrada foi a mesma das amostras de deposição seca: Zn>Pb>Cu>Cd. Esta tendência também foi relatada por Zheng *et al.* (2005) e Deboudt *et al.* (2004). No entanto, os valores de cargas descritos pelos autores são superiores aos determinados no presente estudo. Contudo, a carga de zinco comparada aos demais metais nesta amostra foi significativa, representando cerca de 97 % da carga atmosférica total. A elevada concentração deste metal na amostra de chuva composta, aproximadamente $178 \mu\text{g L}^{-1}$, contribuiu para esta carga. Valores semelhantes para o metal zinco foram citados por Sabin *et al.* (2005) e Muezzinoglu e Ciezmeocioclu (2006).

Segundo Taesdemir *et al.* (2006), a presença dos metais zinco, chumbo e cobre em amostras de deposição em áreas urbanas pode estar relacionada às emissões industriais, fontes veiculares tais como combustão e ainda partículas de freio. De acordo com o estudo realizado por Azimi *et al.* (2005), regiões com maior tráfego de veículos apresentaram maiores concentrações de cobre e chumbo. Os autores também citaram que as elevadas concentrações de zinco são provindas das coberturas metálicas comumente empregadas nas construções da região. No presente trabalho, é possível que tenha havido contribuição das fontes veiculares, pois o local de amostragem foi próximo a duas rodovias com grande intensidade de tráfego (BR 277 e BR 216). Além disso, nas proximidades do local de coleta as construções apresentam coberturas metálicas e, portanto, as concentrações de zinco superiores aos demais metais nas amostras de deposição tanto seca quanto úmida podem estar relacionadas a estes fatores (AZIMI *et al.*, 2005).

5.6 Estimativa de cargas de metais cádmio, cobre, chumbo e zinco nas águas de escoamento urbano

A estimativa de cargas foi realizada em um cenário urbano específico, definido para o bairro Jardim das Américas, localizado em Curitiba – PR. Foram consideradas várias informações para a delimitação deste cenário, tais como características das construções, número de veículos, dados sobre precipitação, entre outros. Para auxiliar no cálculo da estimativa de cargas de metais neste cenário, foi criado um modelo matemático em planilhas de cálculo e a organização dos dados apresentou a seguinte estrutura:

- Estudo do cenário:

Por meio de inspeção visual, os tipos de materiais construtivos empregados nas construções, assim como o percentual de ocorrência, foram estimados numa área de aproximadamente 1 ha. Esta inspeção foi realizada nos dias 16 e 17 de junho de 2006 e abrangeu os três setores do bairro: residencial, comercial e industrial, além do Centro Politécnico, um dos campi da Universidade Federal do Paraná. A partir desta pesquisa também foi possível estimar a razão de ocupação do terreno, igual a 20 residências/ha. Os dados obtidos nesta pesquisa estão descritos no Anexo 2. Alguns materiais construtivos e telhas utilizadas nas construções inspecionadas, mas que não foram objeto de estudo neste trabalho, foram substituídos para possibilitar o cálculo da estimativa de cargas de metais a partir das fontes contribuintes do presente estudo.

Informações sobre o percentual de ocupação do bairro por setores, percentual de área verde, densidade demográfica, entre outras, foram fornecidas pelo Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba – IPPUC (Tabelas 5.7, 5.8, 5.9).

TABELA 5.7 Dados populacionais e indicadores

Indicador	Bairro – Jd. das Américas
Densidade demográfica (hab/ domicílio)	3,53
População total (habitantes)	13.966
Taxa de crescimento anual (%)	1,99

Fonte adaptada: IPPUC (2005).

TABELA 5.8 Setores do bairro

Setores	Quantidade	Percentual que representa no bairro⁽¹⁾
Residências	3960	76
Comércio	1191	22
Indústria	86	2

Notas: (1) Não está incluído o Centro Politécnico

Fonte adaptada: IPPUC (2005).

TABELA 5.9 Áreas verdes do bairro

Indicador	Bairro – Jd. das Américas
Área verde ⁽¹⁾ (m ²)	54.757,71
Área verde por habitante (m ²)	3,92
Percentual área verde em relação à cidade (%)	< 1
Percentual da área verde no bairro ⁽¹⁾ (%)	1,41

Notas: (1) Não está incluído o Centro Politécnico

Fonte adaptada: IPPUC (2005).

O número de veículos do bairro foi fornecido pelo Detran do Paraná e a relação veículos por residência foi estimada a partir deste valor e o número de domicílios fornecidos pelo IPPUC (2005), de acordo com a Tabela 5.10.

TABELA 5.10 Relação estimada do número de veículos por residência

Número de veículos ⁽¹⁾	Número de residências ⁽²⁾	Relação estimada (veíc./res)
7920	3960	2,0

Fonte adaptada: (1) Detran (2005).

..... (2) IPPUC (2005).

O cenário abrange em sua maior parte a zona residencial Z-R2, uma parte na zona especial educacional ZE-E e outra pequena parte na Zona SE-CF que

corresponde a área entre a BR 116 e a estrada de ferro, de acordo com Lei 9.800 que dispõe sobre o zoneamento, uso e ocupação do solo no município de Curitiba (PMC – Prefeitura Municipal de Curitiba). A partir das informações obtidas nesta Lei, foi possível estimar as áreas construtivas (revestimentos e telhados) em cada setor do bairro (residencial, comercial, industrial e Centro Politécnico). Na Tabela 5.11 estão descritas resumidamente as informações sobre o zoneamento.

TABELA 5.11 Informações sobre zoneamento, uso e ocupação do solo no cenário estudado

Bairro Jd. das Américas Zona: R2/ SE – CF/ ZE- E	Residencial	Comercial	Industrial	Centro Politécnico
Área mínima do terreno (m ²)	360 a 450		1000	-
Taxa de ocupação máxima (%)	50 %			30 %
Taxa de permeabilidade (%)	25 %			
Pavimentos permitidos	2	1	1	4

Fonte adaptada: PMC - Lei 9.800 de 03 de janeiro de 2000 – Quadro IV

A partir destas informações foram estabelecidas algumas premissas para o cálculo da área média construtiva de revestimento e cobertura das construções do cenário.

Para os setores residencial, comercial e industrial do bairro Jardim das Américas foram consideradas as seguintes premissas:

- ✓ Área média dos terrenos: 400 m²
- ✓ Área construída estimada: 200 m² para os setores residência e comercial, 500 m² para industrial;
- ✓ Pé direito das construções: 3 metros;
- ✓ Muros: dimensão estimada: 10 x 40 metros, com altura igual a 2,5 metros;
- ✓ 60 % das construções residenciais apresentam 2 pavimentos¹;
- ✓ Área do telhado igual à área construída.

¹ Percentual estimado com base na pesquisa de campo

Para o Centro Politécnico foram consideradas as seguintes premissas:

- ✓ Área do Centro Politécnico: aproximadamente 17 % da área do bairro;
- ✓ Área construída: 30 % da área total;
- ✓ Número de prédios estimados: 40 prédios;
- ✓ Áreas dos prédios estimadas: 5000 m²;
- ✓ Pé direito das construções: 3 metros;
- ✓ 80 % das construções no Centro Politécnico possuem 4 pavimentos²;
- ✓ Muros: estimada pelo perímetro, aproximadamente 2000 metros;
- ✓ Área do telhado igual à área construída.

Considerando as informações obtidas a partir do estudo do cenário e as premissas mencionadas, foi possível estimar um valor médio para área de revestimento e cobertura das construções do cenário. Deve-se destacar que o Centro Politécnico da UFPR não foi considerado no modelo de cálculo para esta estimativa, pois devido as características construtivas estas poderiam super estimar as áreas construtivas de revestimento e cobertura do cenário, além disso, menos de 30 % de sua área é construída e quase todo o restante é recoberto por vegetação. O memorial de cálculo está descrito no Anexo 3 e as áreas resultantes estão descritas na Tabela 5.12.

TABELA 5.12 Áreas de revestimento e telhados das construções do cenário

Resumo	
Área de revestimento	620 m ²
Área do telhado	175 m ²

- Dados de precipitação:

O período escolhido para o cálculo da estimativa de cargas de metais, no cenário estudado, foi o período de coleta de amostras, outubro de 2005 a setembro de 2006. Os dados de precipitação para a região de Curitiba neste período foram

² Percentual estimado com base na pesquisa de campo

fornechos pelo Instituto Tecnol3gico SIMEPAR. Na Tabela 5.13 est3o descritos os dados de precipita33o.

TABELA 5.13 Informa33es sobre a precipita33o em Curitiba

Mês	Precipita33o (mm)	Dias com chuva	Dias sem chuva
Outubro/05	168,2	18	12
Novembro/05	78,4	12	19
Dezembro/05	54,0	11	19
Janeiro/06	114,1	15	16
Fevereiro/06	143,6	14	14
Março/06	129,6	17	14
Abril/06	17	8	22
Junho/06	20	4	26
Mai/06	28,7	7	24
Julho/06	37,8	6	25
Agosto/06	42,6	9	22
Setembro/06	115,8	8	22
Total	949,80	129	236

Fonte adaptada: Simepar (2005 e 2006)

- Hip3teses e Resultantes:

Para o c3lculo da estimativa de cargas dos metais no cen3rio foram necess3rias considera33es a respeito de cada fonte contribuinte estudada. Na Tabela 5.14 est3o descritas as hip3teses utilizadas e suas respectivas fontes.

TABELA 5.14 Hip3teses empregadas em cada fonte contribuinte estudada

Cen3rio: Bairro Jardim das Am3ricas		
Material Construtivo	20 res./ha	Estimada – Inspe33o de campo
	620 m ² /res.	C3lculo estimado - Tabela 5.12
Telhados	175 m ² /res.	C3lculo estimado - Tabela 5.12
Ve3culos	2 ve3culos por resid3ncia	Rela33o estimada - Tabela 5.10
	24000 km/veic x ano	Davis <i>et al.</i> (2001)
Freios		Hewit e Rashed (1990) apud Davis <i>et al.</i>
	75 µg Cu/km x ve3culo	(2001)
Pneus	0,05 g/km/pneu	Davis <i>et al.</i> (2001)
3leo lubrificante	0,2 L-3leo/1000 km	Davis <i>et al.</i> (2001)

Combinando estas hipóteses com os dados obtidos no estudo do cenário e dados da precipitação, foi possível o cálculo das resultantes. Estas resultantes são os valores que delimitam o cenário. Na Tabela 5.15 estão descritas as resultantes obtidas.

TABELA 5.15 Resultantes obtidas a partir das hipóteses empregadas

Fontes		Considerações			Resultante
Material	20		620	129	1.599,600
Construtivo – Revestimento	res/ha	-	m ² /res.	eventos chuva ano ⁽¹⁾	m ² / ha x ano
Telhados	20 res/ha	-	175 m ² /res.	0,95 m chuva ano ⁽¹⁾	3.324,300 L / ha x ano
Freios	20 res/ha	2 veículos/ res.	24.000 km / veículo x ano	-	960,000 km / ha x ano
Pneus		4 pneus	960.000 km / ha x ano	0,05 g/ km x pneu	192,000 g pneu/ ha x ano
Óleo Lubrificante			960.000 km / ha x ano	0,2 L óleo / 1000 km	192 L óleo / ha x ano

Notas:(1) Tabela 5.13 – Dados do Simepar

- Dados experimentais:

Para o cálculo da estimativa de carga, houve necessidade de estimar as cargas anuais de deposição seca e úmida a partir das cargas mensais. Para isto as seguintes premissas foram utilizadas:

- ✓ Para estimar os valores dos 30 dias amostrados, foi considerado o número dos eventos de chuva e o volume total precipitado no período de outubro de 2005 a setembro de 2006 (Tabela 5.13);
- ✓ A deposição seca anual foi calculada considerando o fato de que nesse período ocorreram 129 eventos de chuva e, portanto 236 dias sem chover (Tabela 5.13) Assim, a deposição seca anual foi estimada multiplicando-se o valor da deposição seca diária pelo número de dias sem chuva;

- ✓ A deposição úmida foi calculada considerando que o volume amostrado correspondeu a aproximadamente 105 mm de chuva (Simepar) e, portanto 11 % da precipitação total do período de estudo igual a 949,8 mm (Tabela 5.13). A partir desta relação foi possível ajustar o valor para o período de um ano. Estas cargas anuais estão descritas na Tabela 5.16.

TABELA 5.16 Cargas anuais dos metais nas amostras de deposição atmosférica

Deposição atmosférica	Cargas (kg ha ⁻¹ ano ⁻¹)			
	Cd	Cu	Pb	Zn
Seca	3,64 x 10 ⁻³	4,15 x 10 ⁻³	0,0141	0,0399
Úmida	1,46 x 10 ⁻⁴	0,0141	0,0204	1,63

Também foi necessário ajustar os valores dos metais liberados pelo desgaste de freios de automóveis segundo a abordagem descrita por Hewit e Rashed (1990) apud Davis *et al.*, (2001). As concentrações dos metais providas dos freios foram normalizadas a partir da quantidade estimada de metal cobre liberada por este material por veículo, ou seja, 75 µg Cu/km veículo, descrita pelos autores referidos. Na Tabela 5.17 estão descritos os valores normalizados.

TABELA 5.17 Valores normalizados dos metais liberados pelo desgaste de freio

Pastilhas de Freio	Cd	Cu	Pb	Zn
Concentração obtida no presente estudo (µg L ⁻¹)	0,407	1733	6,23	5350
Valores normalizados - (µg km ⁻¹ veículo ⁻¹)	1,76 x 10 ⁻³	75	0,270	232

Outro ajuste necessário foi com relação às concentrações obtidas para cada material construtivo e telhas. Estes valores foram ajustados relacionando os materiais construtivos característicos de cada setor do cenário com o percentual que estes representam no mesmo (Anexo 4), resultando em valores utilizados para estimativa de cargas de metais (Tabela 5.18).

- Estimativa de cargas:

A partir da multiplicação das resultantes obtidas pelas concentrações e/ou cargas dos metais nas fontes contribuintes estudadas (Tabela 5.18), foi possível estimar as cargas dos quatro metais em $\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$, as quais estão resumidas na Tabela 5.19.

TABELA 5.18 Cálculo das estimativas de cargas

Fontes difusas estudadas	Resultante	Contribuições a partir das fontes/Cargas dos metais ($\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$)							
		Cádmio		Cobre		Chumbo		Zinco	
		Conc.	Carga	Conc.	Carga	Conc.	Carga	Conc.	Carga
Construções	1.599,600 $\text{m}^2 / \text{ha ano}$	0,38 $\mu\text{g}/\text{m}^2$	$6,08 \times 10^{-4}$	4,05 $\mu\text{g}/\text{m}^2$	$6,48 \times 10^{-3}$	32,8 $\mu\text{g}/\text{m}^2$	0,0525	190 $\mu\text{g}/\text{m}^2$	0,304
Telhados	3.324,300 $\text{L} / \text{ha ano}$	0,0467 $\mu\text{g}/\text{L}$	$1,55 \times 10^{-4}$	2,42 $\mu\text{g}/\text{L}$	$8,05 \times 10^{-3}$	12,2 $\mu\text{g}/\text{L}$	0,0405	281,7 $\mu\text{g}/\text{L}$	0,936
Desgaste de freios	960,000 $\text{km} / \text{ha ano}$	0,0176 $\mu\text{g}/\text{km-veic}$	$1,69 \times 10^{-5}$	75,0 $\mu\text{g}/\text{km-veic}$	0,072	0,270 $\mu\text{g}/\text{km-veic}$	$2,59 \times 10^{-4}$	232 $\mu\text{g}/\text{km-veic}$	0,222
Desgaste de pneus	192,000 $\text{g pneu} / \text{ha ano}$	0,000 $\mu\text{g}/\text{g}$	0	4,45 $\mu\text{g}/\text{g}$	$8,55 \times 10^{-4}$	1,92 $\mu\text{g}/\text{g}$	$3,68 \times 10^{-4}$	893 $\mu\text{g}/\text{g}$	0,171
Óleo lubrificante	192 $\text{L óleo} / \text{ha ano}$	2,31 $\mu\text{g}/\text{Lóleo}$	$4,44 \times 10^{-7}$	3,54 $\mu\text{g}/\text{Lóleo}$	$6,8 \times 10^{-7}$	5,83 $\mu\text{g}/\text{Lóleo}$	$1,12 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^5$ $\mu\text{g}/\text{Lóleo}$	0,035
Dep. atm.seca			$3,64 \times 10^{-4}$		$4,15 \times 10^{-3}$		0,0140		0,0399
Dep.atm.úmida			$1,45 \times 10^{-4}$		0,0141		0,0204		1,63
Carga Total			0,00129		0,106		0,128		3,34

TABELA 5.19 Estimativa de carga dos metais ($\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$)

Metais	Carga ($\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$)	Percentual
Cádmio	0,00129	< 1 %
Cobre	0,106	3 %
Chumbo	0,128	4 %
Zinco	3,34	93 %

Para o cálculo da área do cenário em hectares, área esta necessária para estimar as cargas anuais foram considerados alguns fatores que podem implicar na redução destas cargas no cenário a partir da redução da área devido a permeabilidade. Foram considerados os seguintes fatores:

- ✓ Taxa de permeabilidade: igual a 25 % da área do terreno (Tabela 5.11);
- ✓ Áreas verdes: cerca de 1,4 % do bairro (Tabela 5.9);
- ✓ Percentual de área ocupada por residências, comércios, indústrias, desconsiderando ruas e passeios³ ; 71 % do bairro (estimada pelo programa Google Earth).

Considerando estes fatores foram então calculadas as áreas do cenário a serem utilizadas no modelo de cálculo da estimativa de cargas (Anexo 5). As áreas estimadas e o cálculo das cargas anuais estão descritas na Tabela 5.20 e as estimativas de cargas dos metais estão descritas na Tabela 5.21.

TABELA 5.20 Áreas (ha) estimadas para o cálculo das cargas anuais

Fontes contribuintes	Área estimada (ha)
Construções e Telhados	168
Componentes dos veículos	92
Deposição Atmosférica	280

TABELA 5.21 Estimativa de carga dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco nas águas de escoamento urbano no cenário

Metais	Carga (kg ano ⁻¹)	Percentual
Cádmio	0,262	< 1 %
Cobre	13,9	2 %
Chumbo	24,6	3 %
Zinco	682	95 %

As cargas dos metais no cenário apresentaram a seguinte tendência: Zn>>Pb>Cu>Cd. Esta tendência também foi observada em diversos trabalhos na

³ Não está contabilizada a área do Centro Politécnico

literatura (Wu *et al.*, 1998; Barret *et al.*, 1998; Davis *et al.*, 2001). Percebe-se ainda que a carga de zinco foi significativamente superior aos demais metais.

Nas Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 estão representadas as contribuições estimadas dos metais estudados para cada fonte específica no cenário.

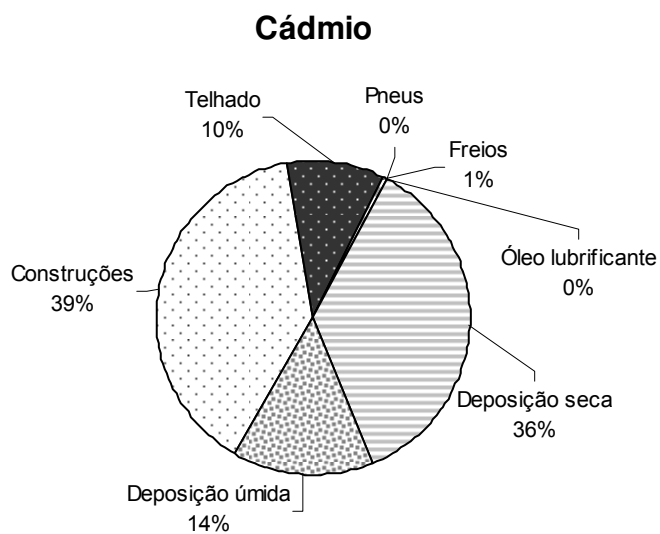


FIGURA 5.5 Estimativa do aporte de cádmio a partir das fontes contribuintes estudadas
Carga total estimada = $0,262 \text{ kg ano}^{-1}$

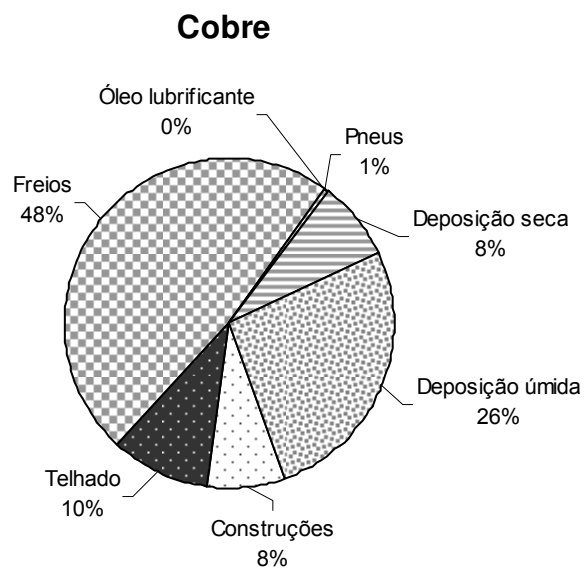


FIGURA 5.6 Estimativa do aporte de cobre a partir das fontes contribuintes estudadas
Carga total estimada = 13,9 kg ano⁻¹

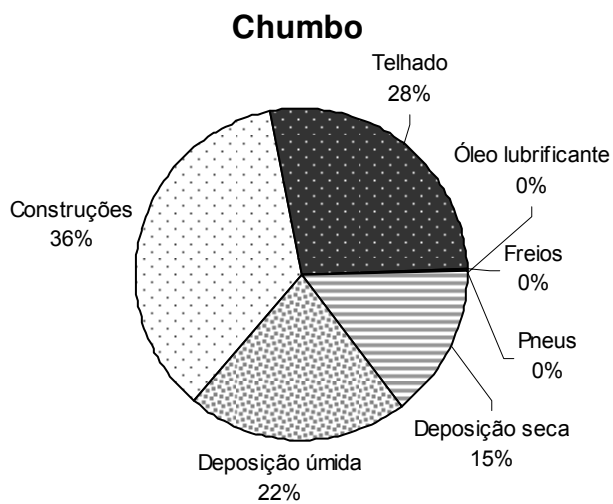


FIGURA 5.7 Estimativa do aporte de chumbo a partir das fontes contribuintes estudadas
Carga total estimada = 24,6 kg ano⁻¹

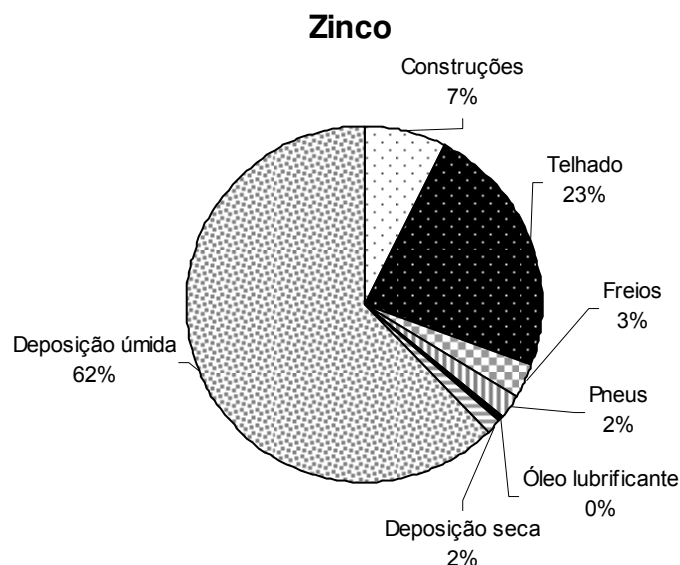


FIGURA 5.8 Estimativa do aporte de zinco a partir das fontes contribuintes estudadas
Carga total estimada = 682 kg ano⁻¹

A partir dos gráficos mostrados nas Figuras 5.5 e 5.7, nota-se que as construções devem ser as principais responsáveis pelas cargas de chumbo e cádmio contribuindo com cerca de 40 % da carga total. No cenário estudado estimou-se que a alvenaria pintada deve ser o material construtivo mais empregado, podendo este representar a maior contribuição para estes percentuais. Os telhados devem contribuir com cerca de 20 % da carga de chumbo, possivelmente causada pelas telhas cerâmicas empregadas no cenário, estimadas em cerca de 20 % das construções do cenário.

Com relação às fontes contribuintes provindas das partes integrantes dos automóveis, o desgaste de freio pode ser o maior responsável pela carga de cobre (Figura 5.6), representando cerca de 50 % desta carga. Deve-se ressaltar que a hipótese adotada (Hewit e Rashed, 1990 apud Davis *et al.*, 2001), cujo desgaste dos freios libera cerca de 75 µg de cobre por km/veículo, pode não estar coerente com veículos brasileiros, e assim superestimar esta contribuição. Destaca-se ainda que esta hipótese adotada combinada ao fator número de veículos por residência no cenário igual a 2, também pode ter contribuído para este percentual de carga significativo. De

acordo com Boller e Steiner (2002) além do número de veículos, o tipo do pavimento e a quantidade de semáforos pode influenciar nesta contribuição.

Avaliando as figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 pode-se perceber que os pneus devem contribuir com 2 % da carga de zinco e 1% com a carga de cobre e com valores inferiores a este para as cargas dos demais metais estudados. A contribuição do óleo lubrificante deve ser inferior a 1% para a carga de todos os metais estudados.

Pode-se observar igualmente que a deposição atmosférica seca deve contribuir significativamente para as cargas de cádmio e chumbo (Figuras 5.5 e 5.7) e em menores proporções para as cargas de cobre e zinco (Figuras 5.6 e 5.8). Já a deposição atmosférica úmida sugere ser a principal responsável pelas elevadas cargas de zinco e em menores proporções para as cargas de cobre, chumbo e cádmio.

A deposição atmosférica vem sendo identificada como uma potencial fonte de metais para as águas de escoamento. Sabin *et al.* (2005), relatou que esta fonte contribuiu com cerca de 57 % da carga anual de metais na bacia estudada na região de Los Angeles (EUA). De acordo com Deboudt *et al.* (2004) a deposição úmida representou cerca de 70; 21; 58 e 65 % dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco, respectivamente, da carga anual provinda das águas de escoamento de uma região do Estreito de Dover (EUA).

Estas avaliações permitiram observar que as águas de escoamento superficial urbano podem carrear cargas poluidoras provindas de diversas fontes contribuintes e que estas cargas estão diretamente relacionadas com o cenário, ou seja, as considerações e hipóteses adotadas podem definir a maior ou menor contribuição das fontes contribuintes. No entanto, para que se possa realizar qualquer atenuação destes impactos faz-se necessário, além da identificação das fontes contribuintes, a adoção de medidas capazes de prevenir ou reduzir estes impactos.

5.7 Simulação de aplicação de BMP no cenário estudado

Para exemplificar como seria possível a redução de contaminantes nas águas de escoamento por meio de BMP, neste trabalho foram simuladas aplicações de algumas BMP no cenário estudado, visando reduzir as cargas estimadas dos metais.

É importante relatar que para aplicação das medidas estruturais é necessária uma avaliação criteriosa do cenário estudado, pois inúmeros fatores tendem a variar a qualidade das águas de escoamento, como intensidade da precipitação, intervalo entre eventos de chuva, entre outros. Também é importante a caracterização minuciosa dos contaminantes transportados (AHLMAN *et al.*, 2005).

De acordo com Ahlman *et al.* (2005), outra avaliação que deve ser realizada para a aplicação correta destas medidas está relacionada aos sistemas de drenagem urbana, por exemplo, se o sistema é do tipo separador absoluto, se existem infiltrações ou ligações clandestinas de esgotos na rede de drenagem, ou ainda qual seria a contribuição da carga poluente, proveniente do material construtivo do sistema de drenagem empregado, pois todos estes fatores implicariam no aumento da carga de poluentes estimada. Ainda de acordo com os autores referidos, mensurar a eficiência de uma medida estrutural não é tão simples, pois esta depende de inúmeros fatores tais como *design* da BMP (altura, comprimento, largura, volume, modelo numérico, etc); localização geográfica, área e cota da bacia, coeficiente de permeabilidade, tipo e compacidade do solo, entre outros. Portanto para avaliar a eficiência de medidas estruturais na remoção de contaminantes se faz necessário a implantação de sistemas piloto.

Tendo em vista estes fatores, a simulação de medidas estruturais no cenário estudado demandaria inúmeros parâmetros que não foram avaliados e outros que não fazem parte do escopo deste trabalho. Por esses motivos, no presente trabalho foram simuladas somente BMP não estruturais visando redução das cargas estimadas dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco para o cenário.

Foram simuladas algumas medidas regulatórias, de educação e de prevenção. Hipoteticamente, considerou-se que essas medidas seriam plenamente concretizadas num período de 10 anos.

As medidas não estruturais simuladas foram:

- Legislação: redução de 50 % nos teores de cobre nas pastilhas de freio, estimando-se que haja redução proporcional da quantidade liberada deste metal por km, por veículo;
- Legislação: redução de 50 % nos níveis de chumbo nas tintas e vernizes, estimando-se que haja redução proporcional da quantidade liberada deste metal provindo dos seguintes materiais: alvenaria pintada, madeira pintada, madeira tratada, telha cerâmica esmaltada;
- Legislação: redução de 50 % na quantidade de zinco nas telhas metálicas, estimando-se que haja redução proporcional da quantidade liberada deste metal pelas telhas zincadas, galvanizada pintada e galvalume;
- Educação ambiental: redução de 20 % das cargas dos metais estudados provindas da deposição atmosférica por meio de varrição de ruas e aumento de áreas permeáveis;
- Prevenção e educação: redução de 10 % no número de veículos no período estimado.

Cabe destacar que a simulação destas medidas foi baseada no trabalho descrito por Ahlman *et al.* (2005). Na Tabela 5.20 estão descritas as cargas atuais dos metais no cenário estudado, com a simulação das medidas não estruturais e o resultado das reduções e na Figura 5.9 estão representadas as cargas reduzidas e remanescentes, em percentual a partir destas simulações.

TABELA 5.22 Resultado da simulação das medidas não estruturais aplicadas no cenário estudado

	Cd	Cu	Pb	Zn
Carga atual (kg ano ⁻¹)	0,262	13,9	24,6	682
Carga depois do controle das fontes (kg ano ⁻¹)	0,236	9,28	18,8	518
Redução (%)	10	33	24	24

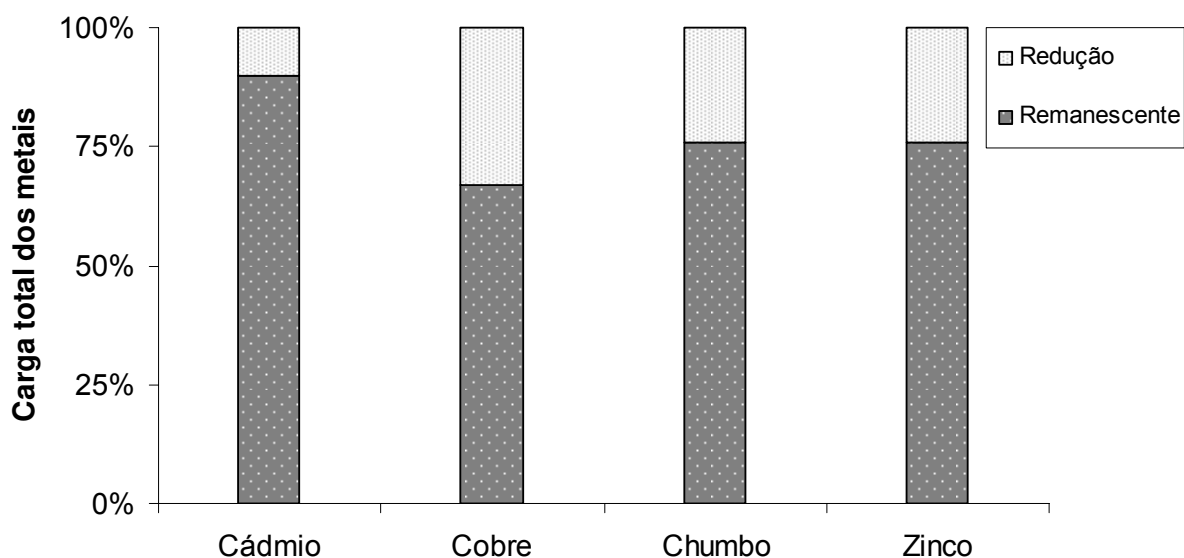


FIGURA 5.9 Representação da carga reduzida e remanescente (em percentual) no cenário, resultante das simulações de BMP

A partir do gráfico na Figura 5.9 sugere-se que a maior redução de carga seria para o cobre, cerca de 33 %, seguida das reduções de zinco igual a 24%, de chumbo igual a 24% e em menor proporção do cádmio, de aproximadamente 10%. Observa-se ainda que essas medidas não estruturais podem não ser suficientes para abater completamente as cargas dos metais, contudo tendenciam ser bastante satisfatórias, considerando o fato das simulações terem envolvido, exclusivamente, medidas de natureza não estrutural.

No trabalho desenvolvido por Ahlman *et al.* (2005), os autores simularam somente aplicações de medidas não estruturais tais como regulamentação para redução do cobre e zinco de telhas e redução do cobre em pastilhas de freios,

educação ambiental para redução das cargas provindas de deposição atmosférica, entre outras, e as reduções resultantes foram bastante expressivas, cerca de 98% da carga de cobre, 26% da carga de zinco, 28% da carga de chumbo e 23% da de cádmio.

No entanto, no presente trabalho o intuito da apresentação deste assunto foi apresentar algumas medidas para o controle dos contaminantes nas águas de escoamento urbano neste caso, os metais. Porém, a aplicação de BMP não estrutural e/ou estrutural pode reduzir ou ainda prevenir os impactos causados por inúmeros outros poluentes como sólidos em suspensão, nutrientes tais como nitrogênio e fósforo, além de microorganismos patogênicos presentes nas águas de escoamento urbano.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um inventário de cargas dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco a partir da avaliação de fontes difusas de poluição urbana. As seguintes fontes contribuintes foram estudadas: materiais construtivos e telhas; partes integrantes de veículos, tais como derramamento de óleo lubrificante, desgaste de pneus e freios; e, também, a deposição atmosférica. Todas as amostras foram obtidas a partir de experimentos controlados e descritos na literatura, exceto as amostras de deposição seca e úmida, as quais foram obtidas a partir de um sistema de coleta direta, cujo procedimento também está descrito na literatura. Todos os procedimentos de amostragem empregados se mostraram adequados.

Para determinação dos metais cádmio, cobre e chumbo foi utilizado a técnica de espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (EAA-FG) e para a determinação de zinco foi utilizada a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (VRAPD) devido a possibilidade de detecção de concentrações acima de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ sem a necessidade de diluição das amostras. Ambas as técnicas foram adequadas na determinação das concentrações dos metais.

A identificação das fontes difusas de metais contribuiu para um melhor entendimento das fontes difusas urbanas. Com relação aos materiais construtivos, por exemplo, a madeira tratada e as telhas metálicas zincadas lixiviaram chumbo e zinco, nas concentrações de 724 e $2460 \mu\text{g m}^{-2}$, respectivamente. Portanto, conclui-se que o uso de certos materiais construtivos pode contribuir com efeitos negativos nas águas de escoamento urbano. Com relação aos componentes individuais dos automóveis,

destacaram-se as concentrações elevadas de zinco nas amostras de óleos lubrificantes virgens e usados iguais a 78,8 e $1,79 \cdot 10^5 \mu\text{g L}^{-1}$ de óleo, respectivamente, enquanto o desgaste de freio apresentou concentrações significativas de cobre e zinco, iguais a 1733 e $5350 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, sendo estes valores semelhantes aos descritos na literatura. As concentrações da maioria dos metais estudados, exceto cádmio foram superiores nas amostras de deposição úmida comparadas à deposição seca, destacando a concentração significativa de zinco, igual a $178 \mu\text{g L}^{-1}$, semelhante a outras descritas na literatura.

Estimaram-se as cargas anuais dos metais nas águas de escoamento a partir dos resultados obtidos pelas contribuições individuais das fontes estudadas e a delimitação de um cenário específico - bairro Jardim das Américas (Curitiba – Paraná). Tal delimitação foi realizada por meio de pesquisa de campo, hipóteses e informações disponíveis na literatura. As estimativas de cargas realizadas para os metais estudados atingiram valores expressivos iguais a 13,9; 24,6 e 682 kg ano^{-1} , para os metais Cu, Pb e Zn, respectivamente. A tendência obtida foi $\text{Zn} \gg \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$, também foi obtida em outros trabalhos descritos na literatura.

Os resultados estimados mostraram que os materiais construtivos e as telhas contribuíram com cargas de todos os metais estudados. Isso possivelmente ocorreu devido à elevada densidade demográfica do cenário e dos tipos de materiais construtivos empregados neste. Observou-se, por exemplo, que em cerca de 75 % das construções do cenário era empregada a alvenaria pintada e percebeu-se que este material construtivo deve ser o principal responsável pelas cargas de chumbo (36 %) e cádmio (39 %). Com relação aos telhados, pôde-se observar que em cerca de 20 % das construções do cenário foram empregadas telhas cerâmicas e estas se mostraram como principal responsável pela carga de chumbo (28 %). Concluiu-se a partir destas estimativas que estes materiais construtivos devem contribuir com parcelas significativas de cádmio e chumbo nas águas de escoamento. Observou-se ainda que as cargas dos metais poderiam ser reduzidas se houvesse maiores áreas permeáveis, pois estas representam somente 1,4 % da área do cenário.

Estimou-se que a contribuição do desgaste das pastilhas de freios para a carga de cobre deve ser aproximadamente 50 % da carga total no cenário, sendo este valor bastante significativo. Considerando que somente cerca de 29 % da área do cenário é transitável e embora o número elevado de veículos por residência possa ter contribuído para este percentual, conclui-se que neste caso, a contribuição do material de constituição da pastilha de freio deve ser o principal responsável por esta carga de cobre.

Estimou-se que o desgaste dos pneus não contribuiu para a carga da maioria dos metais estudados, exceto para o zinco e cobre cuja contribuição mostrou-se igual a 2 % e 1% respectivamente. Percebeu-se que a contribuição dos óleos lubrificantes também foi inferior a 1 % para a carga de todos os metais estudados, todavia este valor foi coerente com trabalhos descritos na literatura. Cabe salientar que os resultados obtidos para estas avaliações representaram somente a quantidade de metais lixiviados e extraídos nas condições específicas empregadas e que se mecanismos de agitação mais vigorosos ou processos químicos como digestão mais efetivos fossem realizados, maiores níveis de metais poderiam ser obtidos.

Estimou-se que as cargas anuais provindas de deposição úmida foram superiores quando comparadas às provindas de deposição seca. Pode-se concluir que a quantidade de eventos de chuva e a intensidade de precipitação contribuíram com este aporte de metais para as águas de escoamento. A deposição atmosférica seca contribuiu significativamente para as cargas de cádmio (36 %) e chumbo (15 %), metais estes possivelmente provindos de emissões veiculares devido à localização do cenário, entre duas rodovias de intenso fluxo de veículos, enquanto a deposição úmida contribuiu com elevada carga de zinco (63 %), que pode estar relacionada à concentração elevada deste metal na amostra de deposição úmida.

De uma forma geral, foi possível perceber a partir das estimativas obtidas neste trabalho que estas fontes difusas contribuíram no aporte de metais nas águas de escoamento urbano e que estas contribuições estiveram diretamente relacionadas à caracterização do local de estudo.

Neste trabalho também foram apresentados aspectos da gestão das águas de drenagem urbana e algumas propostas de medidas para gestão destas águas com relação à problemática causada por estes metais. A simulação de algumas medidas não estruturais como legislações específicas para redução de Pb e Zn em materiais construtivos e também redução de Cu na pastilha de freio, educação ambiental para redução de cargas de metais provindas da deposição atmosférica e prevenção com redução no número de veículos, visou a redução das cargas estimadas no cenário estudado. Estas simulações resultaram na redução de cerca de 10 % da carga de cádmio, 33 % da carga do cobre e 24 % da carga de chumbo e 24 % da carga de zinco. Pode-se concluir que estas medidas não estruturais simuladas poderiam contribuir na redução dos impactos causados pelos metais, contudo não erradicariam o problema.

Este trabalho contribuiu como um estudo introdutório sobre a temática de fontes difusas a partir das estimativas de cargas de metais obtidas pelas fontes antropogênicas e uma vez identificada a contribuição destas fontes e estimadas as cargas de metais, foi possível demonstrar que medidas como educação ambiental e legislações específicas devem reduzir estas cargas. Contudo, do ponto de vista legal, seriam necessárias revisões das atuais legislações ambientais para inserção desta temática. Seriam necessárias regulamentações, aplicações de medidas através de planos diretores ou ainda a criação de órgãos específicos para administrar e gerir esta questão, por exemplo, por meio de campanhas educacionais e também incentivos às pesquisas tecnológicas e científicas sobre este assunto.

Portanto, este trabalho elucidou inúmeros aspectos sobre a temática de fontes difusas de metais potencialmente tóxicos e, de uma maneira geral, os resultados obtidos representam uma importante contribuição para órgãos ambientais e no aprimoramento de políticas públicas para o controle e abate destes contaminantes.

7. SUGESTÕES

O intuito deste estudo foi gerar informações sobre a temática de fontes difusas por meio de um inventário de cargas dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco. Também foram simuladas algumas BMP não estruturais visando a redução destes contaminantes. Para próximos trabalhos sugere-se:

- Avaliação dos mecanismos de liberação dos metais pelas fontes contribuintes;
- Maior abrangência de cenário ou ainda considerar bacias hidrográficas como cenário;
- Avaliar a contribuição de materiais particulados;
- Avaliar a contribuição de diversos tipos de materiais empregados em pavimentos;
- Maior quantidade de amostras e avaliação de outros contaminantes, por exemplo: outros metais, óleos e graxas, DBO, DQO, entre outros;
- Avaliar efeitos de toxicidade dos metais;
- Estudar a implantação de medidas estruturais no cenário, por meio de projetos pilotos, tais como sistemas de infiltração, reservatórios de detenção e retenção, pavimentos permeáveis, assim como associação destas com medidas não estruturais;
- Implantar modelos matemáticos mais eficientes que possam simular diversos cenários e condições de contorno; e também simular medidas estruturais e não estruturais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAS COOKBOOK Section 4 2004 **Measuring conditions by element of furnace analysis method. Shimadzu Corporation**

ADACHI, K.; TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust 2004 **Environmental International** Vol. 30 pp. 1009 – 1017

AHLMAN, S.; MALM, A.; KANT, H.; SVENSSON, G.; KARISSEN, P. Modeling non structural best management practices focus on reductions in stormwater pollution 2005 **Water Sci. Techn.** Vol. 52 n° 5 pp. 9-16

AKHTER, M.S.; MADANY, I.M. Heavy metals in street and house dust in Bahrain. 1993 **Water, Air and Soil Pollution** Vol. 66 pp.111 -119

AMORIM FILHO, V. R.; FERNANDES, K.G.; MORAES, M.; NETO, J.A .G. Evaluation of the mixtures ammonium phosphate/magnesium nitrate and palladium nitrate/magnesium as modifiers for simultaneous determination of Cd, Cr, Ni and Pb in water by GFAAS. 2004 **J. Braz. Chem. Soc.** Vol. 15 n.1 pp. 28-33.

ANANDA **Produtos em Aço Galvanizado** 2006. Disponível em: www.anandatelha.com.br Acessada: 08/06

AZIMI, S.; ROCHER, V.; GARNAUD, S.; VARRAULT, G.; THEVENOLT., D.R. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France) 2005, **Chemosphere** Vol. 61 pp. 645 -615

BANNERMAN, R. Sources of Urban Storm water Pollutants Defined in Wisconsin **Watershed Protection Techniques** 1994 Vol. 1 pp.30-31

BARNES, G.L.; DAVIS, A.P. Dissolution of lead paint in aqueous solution. 1996. **J. Environ. Eng.** Vol.7 pp. 663.666

BARRET, M.E., IRISH, L.B., MALINA, J.F. e CHARBENEAU, R.J. Characterization of highway runoff in Austin, Texas, Area. 1998 **J. Environ. Eng.** Vol.124 pp. 131-137.

BILOS, C.; COLOMBO J.C.; SKORUPKA, C.N.; RODRÍGUEZ, P. M. J. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. 2001 **Environ. Pollut.** Vol. 111 pp.149– 58.

BOLLER, M. Urban wastewater management in transition in: Toward sustainable urban stormwater managment. 2003 **EAWAG News** Vol. 57 pp. 23-28.

BOLLER, M.; STEINER, M. Diffuse emission and control of copper in urban surface runoff. 2002 **Wat.Sci.Technol.** Vol. 46 pp.173-181.

BREZONIK, P.L.; STADELMANN, T.H Analysis and predictive models of stormwater runoff, volumes, loads, and pollutant concentrations from watersheds in the Twin Cities metropolitan area, Minnesota, USA 2002 **Water Research**, Vol.36 pp.1743-1757.

CAMARGO, A.C.; PORTELA, J.C.S.; YOSHIMURA, H.N. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação das estabilidade frente a agente lixiviante. Parte 2 – Lixiviação. 2005 **Cerâmica Industrial**, Vol. 10 n°. 4 pp. 35 - 40

CAMPOS, M.L.A.M.; BENDO, A.; VIEL, F. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para determinação de metais traços em águas naturais. 2002 **Quím. Nova** Vol. 25, n°.5 pp. 808-813

CARVALHO, G.A. Apostila Materiais Poliméricos II. Univ. Caxias do Sul In: **Tintas e Vernizes**.2000 Disponível em www.ucs.br/acet/deng/prof/glaucio/aulas/mat_pol2/tintas.pdf. Acessada em 06/2005

CASTANHO, A.D.A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. 2001 **Atmospheric Environment** Vol. 35 pp. 4889 - 4902

CHANG, M.; MCBROOM, M.W.; BEASLEY, R.S. Roofing as a source of nonpoint water pollution. 2004 **Journ.of Environm. Man.** Vol 73 pp. 307–315

CHUI, T. W.; MAR, B. W.; HORNET, R. R. A pollutant loading model for highway runoff 1982 **J. Environ. Eng.**, ASCE Vol 6 pp 1193–1210.

CROWDARY, V.M.; RAO, N.H.; SARMA, P.B.S. Decision support framework for assessment of non-point-source pollution of groundwater in large irrigation projects 2005 **Agricultural Water Management** Vol. 75 pp. 194–22

COUNCELL, T.B.; DUCKENFIELD, K.; LANDA e.; CALLENDER e; Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment 2004 **Environ. Sci. Technol.**, Vol. 38 pp. 4206-4214

DAVIS, A.P.; BURNS, M. Evaluation of lead concentration in runoff from painted structures 1999 **Water Research**. Vol. 33 n°. 13, pp. 2949 – 2958.

DAVIS, A.P.; SHOKOUHIAN, M.; NI, S. Loading estimates of lead, copper, cadmium and zinc in urban runoff from specific sources. 2001. **Chemosphere** Vol. 44 pp.997-1009.

DEBOUDT, K.; FLAMENT, P. BERTHO, M.L. Cd, Cu, Pb and Zn Concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in western Europe 2004 **Water, Air and Soil Pollution** Vol. 151 pp. 335-359

DETRAN - PR – Consulta pessoal a assessora técnica do Departamento de Trânsito do Paraná .Set/05

EPPLER, R.A. Selecionando matérias- primas para esmaltes 2002 **Cerâmica Industrial** Vol. 7 pp. 14-18

FIELD, R.; O' SENA, M.; CHIN, K.K. **Integrated stormwater management in Best management practices for urban stormwater runoff control**. 1990 Lewis Publications – Boca Raton.

FÖRSTER, J. Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulation of treatment and local infiltration 1996. **Wat. Sci. Tech.** Vol. 33 n°.6 pp 39-48.

FÖRSTER, J. Variability of roof runoff quality 1999. **Wat. Sci. Tech.** Vol. 39 n°.5 pp 137-144.

GARDNER, C. B.; CAREY, A.E. Trace metal and major ion inputs into the Olentangy river from an urban storm sewer 2004. **Environ. Sci. Technol.**Vol.38 pp. 5319-5326.

GARG, B. D; CADLE, S.H.; PATRICIA, A.; MULAWA; GROBLICKI, P.J; Brake wear particulate matter emission 2000. **Environ. Sci. Technol.**Vol.34 pp. 4463-4469.

GARNAUD, S., MOUCHEL, J, M., CHEBBO, G., THÉVENOT, D.R. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison whit urban runoff. 1999 **Sci. Tot. Environ.** Vol 235 pp. 235-245.

GNECCO, I.; BERRETA, C.; LANZA, L.G. BARBERA, P. L. Stormwater pollution in the urban environment of Genoa, Italy 2005 **Atmospheric Research** Vol. 77 pp. 60-73

GODINHO, K.O.; HOLANDA, J.N.F.; SILVA, A.G.P. Obtenção e avaliação de propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos à base de argila e vidros reciclados. 2005. **Cerâmica** Vol. 51 pp.419-427

GOGUEL, R.L., ST. JOHN, D.A. Chemical identification of portland cements in New Zealand concretes: II, The Ca-Sr-Mn plot in cement identification and effect of aggregates. 1993 **Cement and Concrete Research** Vol. 23 pp. 283-293

GOOD, J.C. Roof runoff as diffuse source of metals and aquatic toxicity in storm water 1993 **Wat. Sci. Tech.** Vol. 28(3-5) pp. 317-322

GOONETILLEKE, A.; THOMAS e.; GILBERT, D. Understanding the role of land use in urban stormwater quality management 2005. **Journ. of Environ. Man** . Vol 74 pp. 31-42

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. 2001. **Quím. Nova**, Cadernos Temáticos Nº. 1 pp. 31-40.

GRASSI, M.T.; PRESTES, E.C. A água de chuva e a poluição de rios nas cidades. 2005. **Gazeta Alternativa**.

GROMAIRE, M.C. 2000 The Quality of Street Clenaing Water – Comparison with dry and wet weather flows in a Parision Combined Sewer System **Urban Water** n°2 pp. 39-46

HAIRSTON, J.; STRIBLING, L. **Water quality in: Controlling nonpoint source pollution** 1995 .Disponível em: www.aces.edu/pubs/docs/ANR-0750/W.Q.4.5.1.pdf
Acessada 06/05

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa in: **Fundamentos da Espectrofotometria** 2005 Cáp. 21- Espectroscopia Atômica

HE, W.; WALLINDER, O.; LEYGRAF, C. A laboratory study of copper and zinc runoff during first flush and steady-state conditions 2001 **Corrosion Science** Vol. 43 pp. 127-146

HERNGREY, L, GOONETILLEKE, A.; AYOKO, A.G. Understanding heavy metal and suspended solids relationships in urban stormwater using simulated rainfall 2005 **Journ. of Environ. Management** Vol. 12 pp.1-10

HOU, H., TAKAMATSU, T., KOSHIKAWA, M.K. AND HOSOMI, M. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. 2005 **Atmos. Env.**, Vol. 39: pp. 3583-3595.

IPPUC – Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba in: **Bairros em números 2006**. Disponível em: www.ippucnet.ippuc.org.br/bancodedados/curitiba_em_dados_pesquisa.asp. Acessada em:09/06

JANKOWSKY, I.P. **Fundamentos de Preservação de Madeiras Universidade de São Paulo** 1990 – Escola Superior de Agricultura“ Luis de Queiroz” Disponível em. www.ipef.br/publicacoes/docflorestais/cap11.pdf Acessada em: 09/06

LEAL, T.F.M.; FONTENELE, A.P.G.; PEDROTTI, J.J. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo 2004. **Quím. Nova**, Vol. 27 n°.6 pp. 855-861

LEE, J. H.; BANG, K. W. Characterization of urban stormwater runoff. 1999. **Wat. Res.** Vol. 34 n°.6 pp. 1773-1780

LEE, J. H.; BANG, K. W.; CHOE, J.S. YU, M.J. First flush analysis of urban storm runoff. 2002 **Sci. Tot. Environ.** Vol. 293 pp. 163 – 175

LEE, C.S.; XIANGDONG, L.; SHU, W. THORNTON, I. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics 2006 **Sci. Tot. Environ** Vol. 1 pp.45-61

LIMA, E.B.N.R. **Modelação integrada para gestão qualidade da água na bacia do rio Cuiabá**. 2001 Tese de Doutorado, Universidade do Rio de Janeiro, COPPE.

LOUGH, G.C.; CHAUER, J.J.; PARK, J.S.; SHAFER, S.M.; DEMINTER,J; WEINSTEIN, J. Emissions of metals associated with motor vehicle roadway 2005. **Environ. Chem. Technol.** Vol. 39 pp. 826-836.

MARINGOLO, W. Consulta pessoal ao assessor técnico da Associação Brasileira de Cimento Portland. ABCP .Set/05

MASON, Y.; AMMANN, A.A.; ULRICH, A.; SIGGI, L. Behavior of Heavy Metals, Nutrients, and Major Components during Roof Runoff Infiltration 1999 **Environ. Sci. Technol.** Vol. 33 pp. 1588-1597.

MITCHELL, G. Mapping hazard from urban non-point pollution: a screening model to support sustainable urban drainage planning. 2005 **Journ. of Environ. Man.** Vol.74 pp. 1–9

MOHAUPT, V.; SIEBER, U.; Van Den R.J.; VERSTAPPEN, C.G.; LANGENFELD, F.; BRAUN, M. **Diffuse Sources of Heavy Metals in the Rhine Basin**. 2001 Water Sci. Tech. Vol. 77. pp. 41 -52

MUEZZINOGLU, A.; CIZMECIOGLU, S.C. Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area. 2006 **Atmospheric Research** Vol. 81 pp. 1 -16

NIX, J. S. Urban stormwater modeling and Simulation in **The urban runoff problem and modeling**. 1994. Publication Boca Raton – New York.

NIXON, H.; SAPHORES, J.D. Institute of transportation studies, University of California, Irvine in **The impacts of motor vehicle operation on water quality: a preliminary assessment**. 2003 Disponível em: www.its.uci.edu/its/publications/papers/WR-03-01.pdf Acessada em 04/05

OLIVEIRA, A.P.N.; MONTEDO, O.K.R.; PIZETE, I.; CASAGRANDE, M. Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Mecânica in **Matérias-primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final**. 2003. Cerâmica Informação, n. 10, pp. 57-65.

ÖSTERLE, W, URBAN, I. Friction layers and friction films on PMC brake pads. 2004. **Wear** Vol. 257 pp. 215–226

PEREIRA-FILHO E. R. **Análise de suspensões de materiais biológicos por espectrometria de absorção atômica: novas alternativas em atomização empregando análise quimiométrica**. 2003 Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, SP.

PITT, R. BANNERMAN R., SUTHERLAND, R. 2004 The role of street cleaning in stormwater management. Disponível em: www.pii.eng.ua.edu/publications/stormwater/treatability/street20cleaning.pdf

PITT, R.; LALOR, M. Models and Applications to Urban Water Systems - The Role of Pollution Prevention in **Stormwater Management** 2000 Disponível em: www.unix.eng.ua.edu/~rpitt/publications/stormwater/treatability/pollution/prevention/and/stormwater.pdf Acessada em 06/05

PMC. Prefeitura Municipal de Curitiba. **Lei nº 9800 de 03 de janeiro de 2000** Disponível em: <http://www.curitiba.pr.gov.br/Secretaria.aspx?o=2> Acessada em: 09/06

PORTO, M. Aspectos qualitativos do escoamento superficial em áreas urbanas, Cap. 9, p. 387-428 in Tucci, C.E.M., Porto, R.L. e Barros, M.T. 1995 **Drenagem urbana**, 428 p., Coleção ABRH de Recursos Hídricos, vol.5, Porto Alegre.

PRESTES E.C; ANJOS, V.E.; SODRÉ, F.F.;GRASSI, M.T. Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. 2006 **J. Braz. Chem. Soc.** Vol. 17 pp. 53-60

PRODANOFF, J.E.A. Avaliação da poluição difusa gerada por enxurradas em meio urbano. 2005 Tese de Doutorado, Universidade do Rio de Janeiro, COPPE.

RESOLUÇÃO CONAMA 357, 17 de março de 2005. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf Acessada 09/05

SABIN, L.D.; LIM, J.H.; STOLZENBACH, K.D.; SCHIFF, K.C. Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment 2005 **Water Research** Vo. 39. pp. 3929-3937

SANSALONE, J.J.; BUCHBERGER, S.G. Partitioning and first flush of metals in urban roadway stormwater. 1997 **J. Environ. Eng.** Vol. 123 (2) pp. 134-143

SANSALONE, J.J.; BUCHBERGER, S.G.; AL-ABED, S.R. Fractionation of heavy metals in pavement runoff. 1996. **Sci. Total Environ.** Vol. 189 pp.371-378

SILVA, A.L. **Utilização do modelo WinHSPF no estudo das cargas difusas de poluição da bacia do Ribeirão da Estiva, SP.** 2003. Dissertação - Mestrado – Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo.

SIMEPAR - Disponível em <http://www.simepar.com.br> Acessada em: 08/06

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Princípios de Análise Instrumental in **Introdução à Espectroscopia Atômica Óptica** 2002 5º ed. ED. Bookman

SMOLDERS e.; DEGRYSE, F. fate and effect of zinc from tire debris in soil **Environ. Sci. Technol.** 2002 Vol. 36 pp. 3706 – 3710.

SOARES, S.A.; CASTILHOS JR., A.B.; MARTINS, A.; BREITENBACH, F.E.; PEREIRA, S.W.; BALDO, S. W. Universidade Federal de Santa Catarina - Centro Técnico Engenharia Sanitária e Ambiental in **Análise de ciclo de vida de produtos do setor cerâmico da construção civil.** 2002. Disponível em: www.habitare.infohab.org.br/relatorios/12/relatorio1.pdf

SODRÉ, F. F.; ZAMORA-PERALTA, P. G.; GRASSI, M. T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. 2004 **Química Nova** Vol. 27 pp.695-700

SODRÉ, F.F.; PRESTES E.C.; ANJOS, V.E.; GRASSI, M.T. Identification of copper sources to urban surface waters using the principal component analysis based on aquatic parameters. 2005 **J. Environ. Monit.** Vol. 7 n° 6. pp 581-585

SÖRME, L.; BERGBACK, B.; LOHM, U. Goods in the anthroposphere as a metal emissions source – a case study of Stockholm, Sweden 2001. **Water, Air, and Soil Pollution** Vol. 1 pp. 213-227

SÖRME, L.; LAGERKVIST, R. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. 2002 **Sci.Tot. Environ.** Vol. 298 pp. 131-145.

SPOKES, L.T.; JICKELS, T.D. Speciation of metals in the atmosphere. 1995 **Chemical Speciation In The Environment** Blackie Academic & Professional, First Edition pp.137-168

STERNBECK, J.; SJODIN, A.; ANDREÁSSON, K. (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies 2002 **Atmospheric Environment** Vol. 36 pp 4735-4744

TAEBI, A., DROSTE, R.L. Pollution loads in urban runoff and sanitary wastewater. 2004 **Sci. Tot. Environ.** Vol. 327 pp.175-184.

TAESDEMIR, Y.; KURAL, CAN., CINDORUK, S.S.; VARDAR, N. Assessment of trace element concentrations and their estimated dry deposition fluxes in an urban atmosphere. 2006 **Atmospheric Research** Vol. 81 pp 17 -35

TAYLOR, A.C. 2002 Cooperative Research Centre for Catchment Hydrologic – Technical Report n°1 in: **Non-structural stormwater quality best management practices – an overview of a project investigating their use, value, cost and evaluation**

THOMAS, P.R., GREENE, G.R. Rainwater quality from different roof catchments. **Wat. Sci. Tech.** Vol. 28(3-5), pp. 291-297

TOMAZ, P. 2005 Controle de poluição difusa em área urbana. Cap 2 **Poluição Difusa** Ed. Plinio Tomaz, pp.204.

TORDO, O.C. **Caracterização e avaliação do uso de águas de chuva para fins potáveis.** Dissertação de mestrado. 2004 Universidade Regional de Blumenau, Engenharia Ambiental.

TSIHRINTZIS, V.A.; HAMID, R. Modeling and Management of Urban Stormwater Runoff Quality: A Review. 1997 **Water Resources Management** Vol.11 pp. 137–164.

TUCCI, C.E.M. 2003 Drenagem Urbana in **Ciência e Cultura.** Vol 55 pp. 36-37

TUCCI, C.E.M.; DOMINGOS, S.; NETTO, O.M.C. 2003 A questão da drenagem urbana no Brasil in **Elementos para formulação de uma política nacional de drenagem urbana**. Versão 1. texto para discussão. Ministério das Cidades e SNSA

TUCCI, C.E.M. 2005 **Gestão de águas pluviais urbanas** Ministério das Cidades – Global Water Partnership - World Bank – Unesco.

TUCCI, C.E.M.; ORSINI, L.F. 2005 Gestão de Território e Manejo Integrado das Águas Urbanas in **Águas urbanas no Brasil: Cenário atual e desenvolvimento sustentável** Ministério das Cidades, PMSS, SNSA.

US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. PUBLIC HEALTH SERVICE. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). In **Toxicological Profile for Cadmium** 1999; **Toxicological Profile for Copper** 2002; **Toxicological Profile for Lead** 1999; **Toxicological Profile for Zinc** 2003. Disponível em: www.atsdr.cdc.gov/toxicologicalprofiles/tp Acessada em 10/05

U.S.EPA, Method 1669 – **Sampling ambient water for determination of trace metals at EPA Water Quality Criteria level**. Office of Science and Technology Eng. and Analysis Division. Washington, D.C. 1994
Disponível em: www.h2o.em.state.nc.us/lab/qa/epamethods/1669.pdf Acessada 06/2005

U.S.EPA **Preliminary data summary of urban stormwater best management practices**. Environmental Protection Agency . Publication # EPA 821-R-996-012. 1999
Disponível em: www.epa.gov/ost/stormwater/usw_c.pdf Acessada em 06/05

U.S.EPA **National Water Quality Inventory: 2002** Report to Congress Disponível em: www.epa.gov/305b/2002report Acessada em 03/07

USIMINAS. Catálogo de perfis metálicas Disponível em: www.usiminas.com.br
Acessada: 10/06

WANIELISTA, P.M.; YOUSELF, Y. **Stormwater management in receiving water quality**. 1991 Publications John Wiley . New York

WONG, T.; BREEN, P.; LLOYD, S. Technical report 00/1 in **Water sensitive road design – design options for improving stormwater quality of road runoff** 2000
Disponível em: www.catchment.crc.or.au/pdfs/technical.200001.pdf Acessada em 06/05

WU, J.S.; ALLAN, C.J.; SAUNDERS, W.L.; EVETT, J.B. Characterization and pollutant loading estimation for highway runoff. 1998. **J. Environ. Eng.** Vol.124 pp. 584-592

VAN METRE, P.C.; MAHLER, B.J. The contribution of particles washed from rooftops to contaminant loading to urban streams. 2003 **Chemosphere** Vol. 52 pp.1727–1741

ZABANIOTOU, A.A.; STAVROPOULOS, G. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization 2003 **J.Anal. Appl. Pyrolysis** Vol. 70 pp; 711 -722

ZANNINI, P. Investigação analítica sobre o ataque ácido e alcalino em superfícies cerâmicas esmaltadas. 2006. **Cerâmica Industrial** Vol. 11 nº. 1 pp. 12-17

ZARTMAN, R.E.; RAMSEY, R.H.; HUANG, A. Variability of total and dissolved elements in stormwater runoff. 2001 **J.Soil Water Conserv.** Vol. 56 pp. 263 -266

ZHENG, M.; GUO. Z.; FANG, M.; KENNETH, A.; RAHN, A; KESTER, A; Dry and wet deposition of elements in Hong Kong 2005 **Marine Chemistry** Vol 97 pp. 124– 139

ZIEBA – PALUS, J. Examination of used motor by flame AAS for criminalistic purposes: a diagnostic study 1998 **Forensic Science International** Vol. 91 pp. 171 – 179

ZIEBA – PALUS, J. KOSCIELNIAK, P. An analysis of the similarity of motor on the basis of their elemental composition 2000 **Forensic Science International** Vol. 112 pp. 81 - 90

ZOBRIST. J.; MUELLER, S.R.; AMMANN, A.; BUCHELI, D.; MOTTIER, V.; OCHS, M. Quality of roof runoff for groundwater infiltration. 2000 **Water Research** Vol. 34 nº. 5 pp.1455-1462

ANEXOS

1. Informações sobre os metais cádmio, cobre, chumbo e zinco.

Cádmio

Não apresenta função biológica conhecida; ocorre naturalmente na forma CdS e CdCO_3 e subprodutos da extração do chumbo, zinco e cobre; ⁽¹⁾

As fontes de contaminação pelo cádmio incluem os processos de galvanização e a disposição de resíduos sólidos, plásticos e tintas (amarelo-cádmio e vermelho-cádmio) ⁽¹⁾

Algumas fontes antropogênicas são: deposição atmosférica, desgaste da borracha de pneus, combustão, indústrias de cimento, fertilizantes e fungicidas; ⁽¹⁾

Em águas naturais ou no mar, o cádmio pode estar na forma de íon hidratado ou complexado a compostos orgânicos ou inorgânicos, enquanto forma solúvel, ele pode migrar para a água. Não apresenta mobilidade nas formas insolúveis ou quando está adsorvido nos sedimentos; ⁽¹⁾

É retido por plantas aquáticas e terrestres e se for ingerido concentra-se no fígado e rins dos animais ⁽¹⁾

Concentrações encontradas em águas de escoamento urbano: $0,1$ a $12 \mu\text{g L}^{-1}$;

O limite permitido para descargas de efluentes, segundo a legislação Resolução CONAMA 357/05 é $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ⁽²⁾

Fonte adaptada: ⁽¹⁾ATSDR (1999); ⁽²⁾ Resolução CONAMA 357/05

Cobre

Ocorre naturalmente no meio ambiente: pedra, solo, água e em baixas concentrações no ar. Também está presente em plantas e animais, no entanto em altas concentrações pode ser tóxico; ⁽¹⁾

É considerado um micronutriente, porém em concentrações elevadas pode apresentar efeitos tóxicos; ⁽¹⁾

É muito utilizado na agricultura como algicidas, fungicidas, fertilizantes e também é utilizado industrialmente como metal de acabamento em preservativos de madeira e tratamento de água; ⁽¹⁾

Algumas fontes antropogênicas são: produção de metais não ferrosos, produção de madeira, aço e ferro, indústrias têxteis e químicas. Além disso, emissões provenientes de incineração de resíduos, combustão veiculares e agricultura; ⁽¹⁾

Em águas naturais está presente na forma de íons hidratados livres, complexado a substâncias orgânicas e inorgânicas; ⁽¹⁾

Concentrações encontradas em águas de escoamento urbano: 5 a $200 \mu\text{g L}^{-1}$; ⁽¹⁾

O limite permitido para descargas de efluentes, segundo a legislação CONAMA 357/05 é $1,02 \text{ mg L}^{-1}$ ⁽²⁾

Fonte adaptada: ⁽¹⁾ATSDR (2002); ⁽²⁾ Resolução CONAMA 357/05

Chumbo

Não apresenta função biológica conhecida, ocorre naturalmente em pequenas quantidades, como por exemplo a galena (PbS); ⁽¹⁾

Este metal e seu dióxido são utilizados em baterias e na síntese do tetraetilchumbo, como antidetonante na gasolina, em ligas de solda, cerâmicas, tintas, entre outros; ⁽¹⁾

Algumas fontes antropogênicas são: deposição atmosférica, desgaste de pinturas, estruturas, processos industriais, queima de combustíveis, tais como óleo, carvão, combustão veicular; ⁽¹⁾

Na atmosfera o metal se encontra na forma particulada. Em águas naturais depende do pH e do conteúdo de sal dissolvido. Em águas naturais e mar, a concentração do metal dissolvido é baixa devido à combinação deste com ânions como hidróxidos, carbonatos e sulfatos, que apresentam baixa solubilidade; ⁽¹⁾

Concentrações encontradas em águas de escoamento urbano: 5 a 200 µg L⁻¹; ⁽¹⁾

O limite permitido para descargas de efluentes, segundo a legislação CONAMA 357/05 é 0,5 mg L⁻¹ ano. ⁽²⁾

Fonte adaptada: ⁽¹⁾ATSDR (1999); ⁽²⁾ Resolução CONAMA 357/05

Zinco

Não ocorre naturalmente na forma elementar. É geralmente extraído do minério como óxido de zinco (ZnO); ⁽¹⁾

O zinco metálico é utilizado em revestimentos anti-corrosivos para a proteção de materiais compostos por ferro e aço, em misturas para fundições e em latão, chapas e lâminas de revestimentos de baterias elétricas, coberturas e acessórios exteriores de construções, em alguns processos de impressão, papel, celulose, processos de galvanização e indústrias químicas. Também pode ser utilizado como aditivo de certas borrachas e tintas; ⁽¹⁾

Os principais compostos de zinco são o óxido (ZnO) comumente utilizado em indústrias cerâmicas, sulfato de zinco (ZnSO₄) aplicado em indústria têxtil e enriquecimento de solo e o cloreto de zinco (ZnCl) como preservativo de madeiras, desodorizante em diversos fluídos e como mordente em tintas; ⁽¹⁾

Algumas fontes antropogênicas são: construções, telhados, freios, óleo lubrificante, deposição seca e úmida; ⁽¹⁾

Concentrações encontradas em águas de escoamento urbano: 20 a 5000 µg L⁻¹; ⁽¹⁾

O metal ocorre principalmente na forma de Zn²⁺ e tende a ser adsorvido e transportado pelos sólidos suspensos em águas poluídas.

O limite permitido para descargas de efluentes, segundo a legislação CONAMA 357/05 é 5,0 mg L⁻¹; ⁽²⁾

Fonte adaptada: ⁽¹⁾ATSDR (2003); ⁽²⁾ Resolução CONAMA 357/05

2. Avaliação dos materiais construtivos empregados no cenário estudado realizada por meio de inspeção visual nos dias 16 e 17 de junho de 2006

Materiais construtivos	Residencial ⁽¹⁾	Comercial ⁽²⁾	Industrial ⁽³⁾	Centro Politécnico ⁽⁴⁾
Concreto aparente (%)	5	0	0	(5)
Pastilhas vitrificadas (%)	3	15	0	(5)
Estrutura metálica (%)	1	10	20	(5)
Alvenaria pintada (%)	75	50	70	(5)
Tijolo cerâmico (%)	5	5	5	(5)
Madeira pintada (%)	1	10	5	(5)
Madeira tratada (%)	1	1	0	(5)
Outros ⁴ (%)	9	9	0	(5)

Telhas	Residencial ⁽¹⁾	Comercial ⁽²⁾	Industrial ⁽³⁾	Centro Politécnico ⁽⁴⁾
Cerâmica branca (%)	5	0	0	(5)
Cerâmica vermelha (%)	40	40	0	(5)
Cerâmica esmaltada (%)	10	0	0	(5)
Cimento (%)	25	25	15	(5)
Fibrocimento (%)	5	25	15	(5)
Galvanizada pintada (%)	5	4	45	(5)
Zincada (%)	10	5	10	(5)
Alumínio	0	0	15	(5)
Outros ⁵	1	1	0	(5);

Fonte: Pesquisa de campo

(1)Área percorrida: 1 hectare, número médio de construções 20 res./ ha

(2) Área percorrida: 1 hectare, número médio de construções 20 res./ ha

(3)Área percorrida: 1 hectare, número médio de construções variável: de 1 a 10 construções/ ha

(4)Área percorrida: todo o campus; número médio de construções: variável estimado em aproximadamente 40 prédios.

(5)Não foi estimado, pois cada prédio utiliza um tipo de material construtivo

⁴ Pedras ornamentais, granilite, texturização

⁵ Telhas de plástico, telhas de vidro.

3. Memorial de cálculo da estimativa das áreas construtivas (revestimento e cobertura) para os setores residencial, comercial, industrial e Centro Politécnico

Bairro Jd. das Américas	Residencial	Comercial	Industrial	Centro Politécnico
Área exposta da construção	$(20 \times 3 \times 2) + (10 \times 3 \times 2) \times 2 \times 0,6$ = 216 m ²	$(20 \times 3 \times 2) + (10 \times 3 \times 2) \times 1$ = 180 m ²	$(10 \times 3 \times 2) + (50 \times 3 \times 2) \times 1$ = 360 m ²	$(50 \times 3 \times 2) + (100 \times 3 \times 2) \times 4 \times 0,8$ = 2880 m ²
Área dos muros	$= 10 \times 2,5 \times 2 + 40 \times 2,5 \times 2 \times 2$ = 500 m ²	$= 10 \times 2,5 \times 2 + 40 \times 2,5 \times 2 \times 2$ = 500 m ²	$= 20 \times 2,5 \times 2 + 50 \times 2,5 \times 2 \times 2$ = 700 m ²	$= 2000 \times 2$ = 4000 m ²
Total da área exposta	= 766 m ²	= 630 m ²	= 1060 m ²	= 6888 m ²
Área da cobertura	(20×10) = 200 m ²	(20×10) = 200 m ²	(10×50) = 500 m ²	(50×100) = 5000 m ²
Percentual em área dos setores do bairro ⁶	60 %	20 %	3 %	17 %
Correção da área exposta com o percentual correspondente do setor (m ²)	$766 \times 0,60$ = 459,6 m ²	$630 \times 0,20$ = 126 m ²	$1060 \times 0,03$ = 31,8 m ²	$6888 \times 0,17$ = 1170 m ²
Correção da cobertura exposta com o percentual correspondente do setor (m ²)	$200 \times 0,60$ = 120 m ²	$200 \times 0,20$ = 40 m ²	$500 \times 0,03$ = 15 m ²	$5000 \times 0,17$ = 850 m ²
Resumo				
Área exposta total	$= 459,6 + 126 + 31,8 = 617,4 \text{ m}^2$ adotado 620m ²			
Área dos telhados	$= 120 + 40 + 15 = 175 \text{ m}^2$			

⁶ Estimada a partir das áreas descritas Lei de Zoneamento 9800

4. Valores dos metais carreados pela ação da precipitação provenientes dos materiais construtivos e telhas, considerando as características construtivas do cenário.

Material Construtivos	Concentrações carreadas pela ação da precipitação				Percentual dos setores no cenário				Concentrações carreadas pela ação da precipitação considerando os diferentes setores do bairro			
					76%	22%	2%	% do material no bairro				
	Cd	Cu	Pb	Zn	Residencial	Comercial	Industrial		Cd	Cu	Pb	Zn
Concreto	0.0000	16.70	5.08	320	5	0	0	4	0	0.635	0.193	12.1
Pastilhas	0.0000	0.00	0.00	199	2	15	0	5	0	0	0	9.57
Estrutura Metálica	0.215	2.05	5.33	460	3	10	20	5	0.0105	0.100	0.260	22.5
Alvenaria Pintada	0.475	3.82	31.2	166	80	60	70	75	0.358	2.88	23.5	125
Tijolo cerâmico	0.0265	6.56	5.46	56	4	5	5	4	0.00112	0.278	0.232	2.37
Tijolo de barro	0.0000	1.77	0.00	144	0	0	0	0	0	0	0	0
Madeira sem tratamento	0.0683	1.38	5.41	113	0	0	0	0	0	0	0	0
Madeira tratada	0.0936	5.48	724	310	1	1	0	1	0.000917	0.054	7.10	3.04
Madeira pintada	0.1640	1.75	25.4	252	5	9	5	6	0.00964	0.103	1.49	14.80
					Concentração de cada metal no cenário proveniente dos materiais construtivos				0.380	4.05	32.8	190

Telhas	Concentrações carreadas pela ação da precipitação				Percentual dos setores no cenário				Concentrações carreadas pela ação da precipitação considerando os diferentes setores do bairro			
					76%	22%	2%	% do material no bairro				
	Cd	Cu	Pb	Zn	Residencial	Comercial	Industrial		Cd	Cu	Pb	Zn
Cerâmica branca	0.03260	0.000	0.000	8.95	5	0	0	4	0.001239	0	0	0.340
Cerâmica Vermelha	0.01275	0.000	2.250	22.40	40	40	0	39	0.004998	0	0.882	8.78
Cerâmica Esmaltada	0.02770	0.000	219.000	13.05	5	5	0	5	0.00136	0	10.73	0.639
Cimento	0.00910	1.868	0.000	0.000	25	22	15	24	0.002197	0.451	0	0
Fibrocimento	0.1030	11.250	0.000	141.00	5	15	25	8	0.00783	0.855	0	10.716
Galvanizada Pintada	0.501	2.630	8.550	223.0	5	2	40	5	0.02524	0.1326	0.4309	11.24
Zincada	0.02940	7.950	1.410	2.460	10	10	10	10	0.002940	0.7950	0.1410	246.0
Galvalume	0.01395	4.442	0.000	92.5	5	1	10	4	0.000589	0.1875	0	3.905
Concentração de cada metal no cenário proveniente dos materiais construtivos									0.0467	2.42	12.2	282

5. Memorial de cálculo das áreas (ha) estimadas do cenário

Localização	Memorial de cálculo	Área (ha)
Bairro Jd. das Américas	387,4	387,4 (1)
Área Verde = 1,4 % do bairro ⁽¹⁾ (AV)	1,4 %x (1)	5,4236 (2)
Centro Politécnico (C.P.) =17 % do bairro	17 %x (1)	65,86 (3)
Bairro – C.P. = Área 1 (A1)	(1)- (3)	321,54 (4)
(A1)- (AV) = Área do Cenário (AC)	(4) – (2)	316,11(5)
Área Ocupada = 71 % (AO) = (AOc)	0,71 x (5)	224,44 (6)
Ruas = 29 % (AC) = (ATran)	0,29 x (5)	91,67 (7)
Área Permeável =25 % (AOcup.) = (APerm)	0,25 x (6)	56,11 (8)
Adotada na estimativa	Memorial de cálculo	Área estimada (ha)
Construções e Telhados	AOcup. – APerml (6) – (8)	168 ha
Componentes dos Veículos	ÁTrans (7)	92 ha
Deposição atmosférica	A1 - (ÁV + ÁPerm) (4) – ((2) + (8))	260 ha

Nota: (1): Não está incluído o Centro Politécnico