



**ARIANE FERNANDA EVANGELISTA DE SOUZA**

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO  
ATMOSFÉRICO NA CIDADE DE LIMEIRA - SP**

Limeira

2015





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Tecnologia

ARIANE FERNANDA EVANGELISTA DE SOUZA

## **CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NA CIDADE DE LIMEIRA - SP**

Dissertação apresentada à Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Tecnologia, na Área de Tecnologia e Inovação.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Simone Andréa Pozza

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Ariane Fernanda Evangelista de Souza, e orientada pela Profa. Dra. Simone Andréa Pozza

---

Limeira  
2015

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia  
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

So89c Souza, Ariane Fernanda Evangelista de, 1990-  
Caracterização de material particulado atmosférico na cidade de Limeira - SP  
/ Ariane Fernanda Evangelista de Souza. – Limeira, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Simone Andréa Pozza.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de  
Tecnologia.

1. Poluição. 2. Ar - Poluição. 3. Limeira (SP). 4. Metais. I. Pozza, Simone  
Andréa, 1976-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia.  
III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Characterization atmospheric particulate matter in the city of Limeira -  
SP

**Palavras-chave em inglês:**

Pollution

Air - Pollution

Limeira (SP)

Metals

**Área de concentração:** Tecnologia e Inovação

**Titulação:** Mestra em Tecnologia

**Banca examinadora:**

Simone Andréa Pozza [Orientador]

Wiclef Dymurgo Marra Junior

Edson Tomaz

**Data de defesa:** 24-02-2015

**Programa de Pós-Graduação:** Tecnologia

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA E INOVAÇÃO**

Caracterização de material particulado atmosférico na cidade de Limeira-SP

**Ariane Fernanda Evangelista de Souza**

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



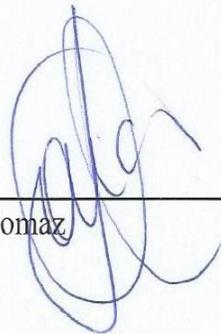
---

Prof. Dra. Simone Andréa Pozza  
FT-UNICAMP  
Presidente



---

Prof. Dr. Wiclef Dymurgo Marra Junior  
EESC-USP



---

Prof. Dr. Edson Tomaz  
FEQ-UNICAMP



## Resumo

Devido aos problemas respiratórios e cardíacos associados ao material particulado (MP) na atmosfera, analisar a concentração e a composição química das Partículas Totais em Suspensão (PTS) e do Particulado Inalável (MP<sub>10</sub>) é relevante para verificar a qualidade do ar de um local. O objetivo deste trabalho foi determinar a composição química das PTS e do MP<sub>10</sub>, bem como conhecer as possíveis fontes destes metais por análise estatística em uma região da cidade de Limeira-SP. O monitoramento de MP foi realizado com Amostradores de Grande Volume (AGV-PTS e AGV-MP<sub>10</sub>), instalados na estação de monitoramento da Faculdade de Tecnologia/UNICAMP. As coletas foram realizadas de março de 2013 a agosto de 2014, a cada seis dias por 24 h, utilizando-se filtros de fibra de vidro. Dentre as variáveis meteorológicas estudadas, temperatura e umidade foram as que mais influenciaram nos dois MP, os resultados mostraram que quando houve o aumento, as concentrações dos particulados diminuíram. Para determinação química, a técnica escolhida foi Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), devido a sua efetividade, alta sensibilidade e por determinar vários elementos em poucos segundos. Foram analisados dez metais de interesse, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb e Zn, dos quais Cd, Cr, Pb e Zn não foram quantificados em nenhuma das amostras estudadas. Para ambos os particulados, Ca, Fe e Na (5,08 µg/m<sup>3</sup>, 3,98 µg/m<sup>3</sup>, 13,28 µg/m<sup>3</sup> respectivamente para as PTS e 2,94 µg/m<sup>3</sup>, 1,96 µg/m<sup>3</sup> e 7,80 µg/m<sup>3</sup> respectivamente para o MP<sub>10</sub>) foram encontrados em maiores concentrações. Pela Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise de Cluster (AC), a principal fonte dos metais nas PTS é o solo, e no MP<sub>10</sub>, podem ser solo e ressuspensão de poeiras do tráfego veicular.

**Palavras-chave:** material particulado; metais; ACP.



## Abstract

Due to respiratory and cardiac problems associated with particulate matter (PM) in the atmosphere, analyze the concentration and the chemical composition of Total Suspended Particles (TSP) and Particulate Inhalable (PM<sub>10</sub>) is relevant to check the air quality of a site. The objective of this study was to determine the chemical composition of TSP and PM<sub>10</sub>, and know the possible sources of these metals by statistical analysis in a region of the city of Limeira, Brazil. The monitoring was carried out with PM Samplers High Volume (Hi-Vol-TSP and Hi-Vol-PM<sub>10</sub>), installed at the monitoring station of the Faculty of Technology / UNICAMP. The samples were collected from March 2013 to August 2014, every six days for 24 h, using glass fiber filters. Among the meteorological variables, temperature and humidity were the most affected in both PM, the results showed that when there was an increase, the concentrations of particulates decreased. For chemical determination, the chosen technique was Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), for its efficiency, high sensitivity, and determine various elements in a few seconds. Were analyzed ten metals of interest, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Zn and Pb, including Cd, Cr, Pb and Zn were not quantified in any of the samples. For both particulates, Ca, Fe and Na (5,08 µg/m<sup>3</sup>, 3,98 µg/m<sup>3</sup>, 13,28 µg/m<sup>3</sup> respectively for the TSP and 2,94 µg/m<sup>3</sup>, 1,96 µg/m<sup>3</sup> and 7,80 µg/m<sup>3</sup> respectively for PM<sub>10</sub>) were found in higher concentrations. By Principal Component Analysis (PCA) and cluster analysis (CA), the main source of metals in TSP is the soil, and the PM<sub>10</sub> can be ground and resuspension of dust from vehicular traffic.

**Keywords:** particulate matter; metals; PCA.



## Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivo.....	3
3. Revisão Bibliográfica .....	5
3.1 Qualidade do ar .....	5
3.2 Principais poluentes atmosféricos.....	6
3.2.1 Monóxido de carbono (CO).....	7
3.2.2 Óxidos de nitrogênio (NO <sub>x</sub> ).....	8
3.2.3 Ozônio (O <sub>3</sub> ).....	8
3.2.4 Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> ).....	8
3.2.5 Material particulado inalável (MP <sub>10</sub> ).....	9
3.3 Padrões de qualidade do ar.....	9
3.4 Material particulado .....	13
3.5 Principais fontes .....	15
3.6 Metais .....	18
3.7 Variáveis meteorológicas .....	19
3.8 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	20
3.9 Outros métodos analíticos .....	23
3.9.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAA).....	23
3.9.2 Espectrometria de Absorção com Atomização Eletrotérmica (ETAAS).....	24
3.9.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HGAAS).....	25
3.9.4 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	26
3.10 Análise estatística.....	27
3.10.1 Correlação linear de Pearson.....	27
3.10.2 Análise de componentes principais (ACP).....	27
3.10.3 Análise de cluster (AC).....	30
4. Metodologia.....	33
4.1 Local de estudo .....	33
4.2 Estação de amostragem .....	34
4.3 Equipamentos .....	36

4.3.1	Amostrador de Grande Volume (AGV-PTS).....	37
4.3.2	Amostrador de Grande Volume (AGV-MP <sub>10</sub> ).....	38
4.4	Amostragem .....	39
4.5	Análise química.....	42
4.5.1	Preparação das amostras.....	42
4.5.2	Determinação dos metais.....	45
4.6	Análise estatística.....	47
5.	Resultados e Discussão .....	49
5.1	Determinação das concentrações das PTS e MP <sub>10</sub> .....	49
5.2	Influências das variáveis meteorológicas nos particulados das PTS e MP <sub>10</sub> .....	53
5.3	Determinação dos analitos.....	56
5.4	Possíveis fontes dos metais .....	60
6.	Conclusões .....	65
7.	Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	67
Referências Bibliográficas .....		69
APÊNDICES .....		83
APÊNDICE A	- Dados de concentração das PTS e MP <sub>10</sub> , pluviosidade, velocidade de vento, temperatura e umidade. ....	85
APÊNDICE B	- Dados da pluviosidade no dia anterior à coleta. ....	87
APÊNDICE C	- Concentração dos metais. ....	89
APÊNDICE D	- Resumo estatístico dos dados de metais. ....	91
APÊNDICE E	- Telas do software R.....	93
ANEXOS.....		91
ANEXO A	- Formulário de calibração AGV - PTS.....	97
ANEXO B	- Formulário de calibração AGV - MP <sub>10</sub> .....	99
ANEXO C	- Formulário de amostragem AGV - PTS.....	101
ANEXO D	- Formulário de amostragem AGV - MP <sub>10</sub> .....	103

*Dedico esta dissertação aos meus queridos pais, Pitágoras e Silmara.*



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, a Deus toda honra, louvor e adoração por mais esta etapa na minha vida, pois até aqui Ele tem me sustentado.

Aos meus queridos pais, Pitágoras e Silmara, pelo amor, carinho e por todo cuidado. Sou grata por orarem por mim para que tudo desse certo neste projeto e pelas próximas realizações profissionais. Amo vocês!

À Prof<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Simone Andréa Pozza, pela orientação desde a graduação, quando comecei como aluna de iniciação científica.

Aos tecnólogos Gilberto de Almeida, Anjaína Fernandes de Albuquerque e Josiane Aparecida de Souza Vendemiatti, dos Laboratórios de Ecotoxicologia e Microbiologia Ambiental Prof. Dr. Abílio Lopes – LEAL, da Faculdade de Tecnologia, por toda ajuda com a metodologia deste trabalho.

Ao laboratório da Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da Unicamp e ao Estat Junior do Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica (IMECC) da Unicamp, pelo apoio na metodologia.

Às alunas de iniciação científica Rita Maria Cardozo da Silva e Letícia Maria Pereira, por toda ajuda com as amostragens e análises no laboratório.

A todos meus familiares que sempre me incentivaram.

Às agências de fomento à pesquisa, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelas bolsas concedidas para a realização deste trabalho.



*“Não há sabedoria alguma, nem discernimento algum, nem plano algum, que possa opor-se ao Senhor”.*

*(Provérbios 21:30)*



## Lista de ilustrações

<b>Figura 1</b> - Relação entre o diâmetro das partículas com os mecanismos de formação. 16	16
<b>Figura 2</b> - Localização da cidade de Limeira. .... 33	33
<b>Figura 3</b> - Estação de amostragem na cidade de Limeira..... 34	34
<b>Figura 4</b> - Estação de amostragem na Faculdade de Tecnologia..... 35	35
<b>Figura 5</b> - Localização dos equipamentos na estação de amostragem. .... 36	36
<b>Figura 6</b> - Foto do Equipamento AGV- PTS (a) e desenho esquemático (b)..... 37	37
<b>Figura 7</b> - Foto do Equipamento AGV- MP <sub>10</sub> (a) e desenho esquemático (b) ..... 38	38
<b>Figura 8</b> - Filtro em dessecador..... 40	40
<b>Figura 9</b> - Filtro em balança analítica AND. .... 41	41
<b>Figura 10</b> - Corte de duas tiras (a) antes e (b) depois..... 42	42
<b>Figura 11</b> - Inserção de pedaços de filtro em béqueres identificados..... 43	43
<b>Figura 12</b> - Digestão dos filtros..... 43	43
<b>Figura 13</b> - Lavagem da parte interna (a) do vidro relógio e (b) do béquer..... 44	44
<b>Figura 14</b> - Volume de 20 mL da solução..... 44	44
<b>Figura 15</b> - Filtração..... 45	45
<b>Figura 16</b> - ICP-OES Optima 8300. .... 46	46
<b>Figura 17</b> - Concentração das PTS mensal..... 50	50
<b>Figura 18</b> - Concentração de MP <sub>10</sub> mensal..... 52	52
<b>Figura 19</b> - Relação das concentrações de MP com a temperatura. .... 53	53
<b>Figura 20</b> - Relação das concentrações de MP com a velocidade do vento..... 54	54
<b>Figura 21</b> - Relação das concentrações de MP com a pluviosidade..... 55	55
<b>Figura 22</b> - Relação das concentrações de MP com a umidade. .... 56	56
<b>Figura 23</b> - Concentração de metais em PTS. .... 58	58
<b>Figura 24</b> - Concentração de metais em MP <sub>10</sub> ..... 59	59



## Lista de tabelas

<b>Tabela 1</b> - Classificação dos poluentes.....	7
<b>Tabela 2</b> - Padrões de qualidade do ar estabelecido pelo CONAMA 03/90. ....	10
<b>Tabela 3</b> - Novos padrões válidos para o Estado de São Paulo e valores estabelecidos pela OMS (2014). ....	11
<b>Tabela 4</b> - Critérios para episódios agudos de poluição do ar.....	12
<b>Tabela 5</b> - Índice de Qualidade do Ar.....	13
<b>Tabela 6</b> - Traços metálicos naturais em filtros de fibra de vidro. ....	40
<b>Tabela 7</b> - Concentração mensal das PTS.....	49
<b>Tabela 8</b> - Concentração mensal de MP <sub>10</sub> . ....	51
<b>Tabela 9</b> - Especificações das soluções padrão. ....	56
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros analíticos: Branco, LD e LQ.....	57
<b>Tabela 11</b> - Comparação da concentração de metais em MP <sub>10</sub> em µg/m <sup>3</sup> . ....	60
<b>Tabela 12</b> - Correlação de Pearson entre os metais e PTS.....	60
<b>Tabela 13</b> - Correlação de Pearson entre os metais e MP <sub>10</sub> .....	61
<b>Tabela 14</b> - Coeficientes associados aos componentes principais para PTS.....	61
<b>Tabela 15</b> - Coeficientes associados aos componentes principais para MP <sub>10</sub> .....	62
<b>Tabela 16</b> - Valores para a base de PTS. ....	63
<b>Tabela 17</b> - Valores para a base de MP <sub>10</sub> .....	63
<b>Tabela 18</b> - Cluster para PTS.....	63
<b>Tabela 19</b> - Cluster para MP <sub>10</sub> . ....	64



## Lista de abreviaturas e siglas

**ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas

**AC** - Análise de Cluster

**ACP** - Análise de Componentes Principais

**AF** - Análise Fatorial

**AGV** - Amostrador de Grande Volume

**AGV-MP<sub>10</sub>** - Amostrador de Grande Volume - partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm

**AGV-PTS** - Amostrador de Grande Volume - partículas totais em suspensão

**AQI** - Air Quality Index (Índice da Qualidade do ar)

**CH<sub>4</sub>** - Metano

**CETESB** - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

**CO** - Monóxido de Carbono

**CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente

**EDXRF** - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia)

**EEA** - European Environment Agency (Agência Europeia do Ambiente)

**EMBRAPA** - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

**ETAAS** - Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica)

**FAA** - Flame Atomic Absorption (Absorção Atômica com Chama)

**FMC** - Fumaça

**FT** - Faculdade de Tecnologia

**HCl** - Ácido Clorídrico

**HGAAS** - Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos)

**HNO<sub>3</sub>** - Ácido Nítrico

**IBGE** - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**ICP-MS** - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado)

**ICP-OES** - Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

**IQ** - Instituto de Química

**IMECC** - Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica

**LD** - Limite de Detecção

**LQ** - Limite de Quantificação

**MP** - Material Particulado

**MP<sub>2,5</sub>** - Fração do material particulado total em suspensão com partículas de diâmetro aerodinâmico médio de 2,5 µm

**MP<sub>10</sub>** - Fração do material particulado total em suspensão com partículas de diâmetro aerodinâmico médio de 10 µm

**NAAQS** - National Ambient Air Quality Standards (Padrões Nacionais para Qualidade do Ar)

**NBR** - Norma Brasileira

**NO** - Monóxido de Nitrogênio

**NO<sub>2</sub>** - Dióxido de Nitrogênio

**NO<sub>x</sub>** - Óxidos de Nitrogênio

**NBR** - Norma Brasileira

**O<sub>3</sub>** - Ozônio

**OMS** - Organização Mundial da Saúde

**PCFA** - Principal Component Factor Analysis (Componentes Principais Análise Fatorial)

**ppm** - Partes por Milhão

**PSI** - Pollutant Standard Index (Índice de Normas de Poluente)

**PTS** - Partículas Totais em Suspensão

**RMC** - Região Metropolitana de Campinas

**SO<sub>2</sub>** - Dióxido de Enxofre

**TRXF** - Total Reflection X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raio X)

**US EPA** - United States Environmental Protection Agency (Órgão de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

**UNICAMP** - Universidade Estadual de Campinas

## 1. Introdução

Da mesma forma que a água é essencial, o ar também é imprescindível para todos os seres vivos, bem como para os seres humanos, pois é responsável por manter a vida na Terra. Deste modo, a qualidade do ar está relacionada à saúde e ao bem estar da população.

Com o desenvolvimento, aumentaram as emissões industriais, a quantidade de veículos cresceu de forma incontrolável e, principalmente, houve o aumento da população no planeta, devido a maior expectativa de vida, fazendo com que a qualidade do ar ficasse comprometida, atingindo não somente a saúde humana, mas também a fauna e a flora.

Neste contexto, a preocupação global com a poluição atmosférica está crescendo significativamente e a cada ano surgem novos estudos sobre o tema. Mesmo que em ritmo menor, o Brasil não é diferente, visto que o país tem se desenvolvido e é hoje, uma das grandes economias mundiais.

Com a qualidade do ar afetada, muitos problemas de saúde crônicos e agudos têm sido observados constantemente, ocasionados pela poluição atmosférica, gerando custos para uma cidade e que poderiam ser reduzidos caso existisse um monitoramento mais efetivo.

Sendo assim, o poluente atmosférico é uma substância química que em determinada concentração, pode causar danos aos seres humanos, aos animais, vegetais e aos materiais, e variáveis como clima, topografia, densidade populacional e o nível de indústrias locais influenciam nessa concentração (BRAGA *et al.*, 2005).

O material particulado (MP), foco deste estudo, formado pela mistura de partículas sólidas e líquidas, é um dos poluentes mais preocupantes, pois devido a sua diversidade de diâmetros, pode ser encontrado facilmente no trato respiratório.

Estudos epidemiológicos indicaram ligação entre mortalidade e as partículas, principalmente as com diâmetro aerodinâmico abaixo de 10  $\mu\text{m}$ , que podem penetrar no trato respiratório, aumentando a incidência de doenças respiratórias e cardiovasculares (POPE III e DOCKERY 1999; MANSHA *et al.*, 2012).

A presença de traços metálicos nas partículas pode agravar mais a qualidade do ar, pois se sabe da problemática de muitos compostos inorgânicos: alguns em pequenas concentrações, já podem ser extremamente tóxicos para a saúde humana. Por isso, é importante determinar e quantificar os metais nas partículas de ar.

Existem hoje muitas tecnologias para quantificar estes analitos, em destaque tem-se a técnica de ICP-OES, na qual é possível determinar uma significativa gama de elementos da tabela periódica em poucos segundos, fazendo-se o uso do plasma, que alcança altas temperaturas, favorecendo a eficiência de quantificação dos metais.

Os grandes centros urbanos são responsáveis pelas maiores quantidades de poluentes emitidos na atmosfera, ocasionadas pelas fontes poluidoras antrópicas. A cidade de Limeira, localizada no estado de São Paulo, está inserida na Região Metropolitana de Campinas (RMC), uma das mais desenvolvidas do país.

A cidade se destaca ainda pela proximidade com os campos de plantação de cana de açúcar, além de receber nos últimos anos indústrias de diversos ramos e de ser conhecida pela produção de joias e folheados, processos produtivos que podem emitir grande quantidade de MP.

Devido à diversidade de fontes antrópicas, identificá-las é uma tarefa importante. Existem métodos estatísticos capazes de fazer esta avaliação, como a Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise de Cluster (AC), muito utilizadas nos estudos em virtude da sua confiabilidade nos resultados.

## 2. Objetivo

Este trabalho visou avaliar a qualidade do ar em uma determinada região da cidade de Limeira, pelas análises de MP coletados na estação de amostragem da FT-UNICAMP. Para isto, foi necessário:

- Analisar as concentrações das PTS (particulado total) e MP<sub>10</sub> (partícula inalável grossa);
- Correlacionar as concentrações dos particulados com as variáveis meteorológicas (temperatura, velocidade do vento, pluviosidade e umidade);
- Determinar e quantificar as concentrações de Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb e Zn, usando a técnica ICP - OES;
- Identificar as possíveis fontes poluidoras dos metais estudados por métodos estatísticos ACP e AC.



### **3. Revisão Bibliográfica**

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura dos principais temas que fundamentam este trabalho. Na seção 3.1, será abordada a qualidade do ar, identificando a sua importância e as primeiras legislações que foram criadas a seu respeito. A seção 3.2 retrata os principais poluentes atmosféricos e as suas características. Já a seção 3.3 define os padrões de qualidade do ar dos Estados Unidos, Brasil e da Organização Mundial da Saúde (OMS).

A seção 3.4 aborda o MP com suas classificações em relação aos diferentes diâmetros e sua influência na qualidade da saúde humana. A seção 3.5 traz as principais fontes de MP. A seção 3.6 discorre a respeito dos metais e seus efeitos quando estão associados às partículas. Na seção 3.7, as variáveis meteorológicas são abordadas devido a sua influência no MP.

A seção 3.8 aborda o equipamento ICP - OES para determinação dos analitos, bem como o princípio de funcionamento e vantagens e desvantagens. A seção 3.9 relata outros métodos analíticos que podem ser utilizados. E a seção 3.10 traz um estudo sobre o tratamento estatístico por ACP e AC.

#### **3.1. Qualidade do ar**

Os Estados Unidos começaram a avaliar a qualidade do ar em 1976, quando a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency* - US EPA) estabeleceu o Índice de Padrões de Poluentes (PSI), este método avaliava cinco poluentes atmosféricos: MP<sub>10</sub>, ozônio (O<sub>3</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) (CHENG *et al.*, 2007).

O PSI variava em uma escala simples de 0 – 500. A região era considerada poluída quando um poluente atingisse o número 100 em um determinado período do dia, mas o método apresentava uma desvantagem, só era possível monitorar um poluente de cada vez (CHENG *et al.*, 2004).

Em 1999 o PSI foi reformulado, passando para Índice da Qualidade do Ar (AQI), e os estudos em relação à qualidade do ar foram atualizados, servindo informações compatíveis com a realidade de hoje, incluindo o particulado inalável fino (MP<sub>2,5</sub>).

Para Senthilkumar *et al.* (2014), apesar da qualidade do ar estar melhorando lentamente em países desenvolvidos, percebe-se que, nos países em desenvolvimento, há uma piora devido à rápida industrialização e aumento do tráfego de veículos.

### **3.2 Principais poluentes atmosféricos**

O poluente atmosférico pode ser considerado como qualquer forma de matéria presente no ar que, em virtude de sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde humana, bem como pode interferir no bem-estar público, nos materiais, na fauna e na flora (BRAGA *et al.*, 2005).

Em razão da diversidade de poluentes presentes no ar, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), divide-os em duas classificações: poluentes primários, isto é, aqueles emitidos diretamente da fonte poluidora, e poluentes secundários, aqueles que são formados na atmosfera por reações químicas entre o poluente primário e compostos naturais, como o oxigênio (CETESB, 2014).

Existe ainda outra classificação dos poluentes atmosféricos, quanto a sua natureza (Tabela 1).

**Tabela 1-** Classificação dos poluentes.

<b>Comp. de enxofre</b>	SO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Compostos de enxofre reduzido: (H <sub>2</sub> S, mercaptanas, dissulfeto de carbono, etc). Sulfatos
<b>Comp. de nitrogênio</b>	NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , nitratos
<b>Comp. Orgânicos</b>	hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos
<b>Monóxido de carbono</b>	CO
<b>Comp. Halogenados</b>	HCl, HF, cloretos, fluoretos
<b>Metais pesados</b>	Pb, Cd, As, Ni, etc.
<b>MP</b>	Mistura de compostos no estado sólido ou líquido
<b>Oxidantes fotoquímicos</b>	O <sub>3</sub> , formaldeído, acroleína, PAN, etc.

Fonte: CETESB, 2014.

Em função de sua importância e capacidade de monitoramento cinco poluentes servem como indicadores da qualidade do ar, devido à frequência de ocorrência e dos efeitos adversos provocados. São eles:

- Monóxido de Carbono (CO);
- Óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>);
- Ozônio (O<sub>3</sub>);
- Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>);
- Material particulado inalável (MP<sub>10</sub>)

### 3.2.1 Monóxido de carbono (CO)

É formado por processos de combustão incompleta de materiais com carbono ou de combustíveis fósseis. Em pequenas concentrações, o CO já altera a qualidade do ar em locais pouco ventilados (MOUVIER, 1997; BRAGA *et al.* 2005).

As principais fontes emissoras são fogões a gás e os veículos automotivos, sendo o nível de concentração do poluente correlacionado positivamente com o tráfego veicular. O principal efeito adverso é a intoxicação humana, visto que o CO possui afinidade com a

hemoglobina 240 vezes maior que o oxigênio, provocando desde uma vertigem e podendo levar até mesmo ao óbito (MANAHAN, 2000; CANÇADO *et al.*, 2006).

### **3.2.2 Óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>)**

As principais fontes de NO<sub>x</sub> são antropogênicas, dentre elas, a queima de combustível fóssil. Esta atividade predominante da região urbana, faz a concentração reduzir significativamente quando avaliada nas zonas rurais. O nitrogênio na forma de dióxido é tóxico à saúde humana, sendo capaz de atingir zonas profundas do pulmão, em virtude da sua baixa solubilidade. O NO<sub>2</sub> na presença da luz solar e de hidroxilas, forma o ozônio (O<sub>3</sub>), outro poluente que é legislado (CANÇADO *et al.*, 2006; SEINFELD e PANDIS, 2006).

### **3.2.3 Ozônio (O<sub>3</sub>)**

Basicamente é formado a partir de outros poluentes, como O<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>, que foram emitidos para a atmosfera e sofreram reações catalíticas na presença da luz solar. O O<sub>3</sub> é um gás instável que, constantemente, é decomposto e reconstituído na atmosfera. Na troposfera, ele é prejudicial à saúde e à vegetação, mas na estratosfera, funciona com uma barreira, pois absorve radiação na faixa do ultravioleta, protegendo a Terra (MARIN *et al.*, 2008).

### **3.2.4 Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)**

O SO<sub>2</sub> é um contaminante atmosférico de origem predominante antropogênico. Apesar de não ser extremamente tóxico, pode causar alguns efeitos adversos a saúde. Grande parte do SO<sub>2</sub> inalado por uma pessoa em repouso é absorvido nas vias aéreas superiores, enquanto a prática de exercício físico, por favorecer a ventilação alveolar, aumenta a absorção do componente em regiões mais profundas do trato respiratório, podendo causar irritação pulmonar em indivíduos mais sensíveis (MANAHAN, 2000; SEINFELD e PANDIS, 2006).

### **3.2.5 Material particulado inalável (MP<sub>10</sub>)**

São partículas de material sólido e líquido que ficam suspensas na atmosfera e podem atingir longas distâncias em função do seu pequeno diâmetro. A principal fonte do MP<sub>10</sub> é antropogênica, como poeira e fuligem, emitidas de fontes móveis e industriais, ocasionando sérios problemas de saúde (BRAGA *et al.*, 2005).

Como o MP é o foco deste trabalho, maiores detalhes estão descritos no tópico 3.4.

### **3.3 Padrões de qualidade do ar**

A US EPA, foi a pioneira em definir padrões de qualidade para os poluentes do ar, servindo como referência para os demais países, inclusive para o Brasil. Em 1990, a lei *Clean Air Act*, definiu dois padrões para garantir a qualidade do ar (*National Ambient Air Quality Standards – NAAQS*), o primário e o secundário.

O padrão primário visa proteger a saúde pública, principalmente as populações mais suscetíveis como crianças, idosos e pessoas com asma. O padrão secundário visa proteger o bem estar comum, contra a má visibilidade que os poluentes podem ocasionar além dos danos aos animais, à vegetação e às construções (CLEAN AIR ACT, 1990).

No Brasil, a Resolução CONAMA 03/90, legislação federal, estabelece os padrões para sete poluentes, entre eles para as PTS e MP<sub>10</sub>, visando especificar o nível máximo permitido para os poluentes atmosféricos, sendo que a máxima concentração de um poluente é definida em relação a um período médio de tempo.

Define-se o padrão primário como sendo a máxima concentração tolerável que se ultrapassada, pode afetar a saúde humana, e o padrão secundário como a concentração abaixo do que se prevê o mínimo de efeito adverso sobre a população, fauna e a flora e os materiais, podendo ser entendido como o nível desejado de concentração, visto na Tabela 2 (BRASIL, 1990).

**Tabela 2** - Padrões de qualidade do ar estabelecido pelo CONAMA 03/90.

<b>Poluente</b>	<b>Tempo de amostragem</b>	<b>Padrão primário (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Padrão secundário (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>Método de medição</b>
<b>PTS</b>	24 horas <sup>1</sup>	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA <sup>2</sup>	80	60	
<b>MP<sub>10</sub></b>	24 horas	150	150	Separação inercial/filtração
	MAA <sup>3</sup>	50	50	
<b>FMC</b>	24 horas	150	100	Refletância
	MAA	60	40	
<b>SO<sub>2</sub></b>	24 horas	365	100	Pararosanilina
	MAA	80	40	
<b>NO<sub>2</sub></b>	1 hora <sup>1</sup>	320	190	Quimiluminescência
	MAA	100	100	
<b>CO</b>	8 horas <sup>1</sup>		40.000	Infravermelho não dispersivo
			35 ppm	
			10.000	
<b>O<sub>3</sub></b>	1 hora	160	9 ppm	Quimiluminescência
			160	

1 – Não deve ser excedido mais do que uma vez ao ano. 2- Média Geométrica Anual. 3 – Média Aritmética Anual.

Fonte: BRASIL, 1990.

A partir do Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, que foi baseado nos valores da OMS, novos padrões mais restritivos foram adotados para o Estado de São Paulo, incluindo as partículas inaláveis finas (MP<sub>2,5</sub>), que ao longo do tempo, os padrões tornarão ainda mais restritivos, conforme as metas estabelecidas (MI-Metas Intermediárias e PF-Padrões Finais).

Estas metas visam melhorar gradativamente a qualidade do ar do Estado de São Paulo, restringindo até os PF, a fim de preservar a saúde humana. Os padrões vigentes até o momento deste estudo estão destacados em negrito, como observado na Tabela3.

**Tabela 3** - Novos padrões válidos para o Estado de São Paulo e valores estabelecidos pela OMS (2014).

<b>Poluente</b>	<b>Tempo de amostragem</b>	<b>MI 1 (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>MI 2 (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>MI 3 (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>PF (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>OMS (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>
<b>MP<sub>10</sub></b>	24 horas	<b>120</b>	100	75	50	50
	MAA <sup>1</sup>	<b>40</b>	35	30	20	20
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	24 horas	<b>60</b>	50	37	25	25
	MAA	<b>20</b>	17	15	10	10
<b>SO<sub>2</sub></b>	24 horas	<b>60</b>	40	30	20	20
	MAA	<b>40</b>	30	20		
<b>NO<sub>2</sub></b>	1 hora	<b>260</b>	240	220	200	200
	MAA	<b>60</b>	50	45	40	40
<b>O<sub>3</sub></b>	8 horas	<b>140</b>	130	120	100	100
<b>CO</b>	8 horas				9 ppm	
<b>FMC</b>	24 horas	<b>120</b>	100	75	50	
	MAA	<b>40</b>	35	30	20	
<b>PTS</b>	24 horas				240	
	MGA <sup>2</sup>				80	
<b>Pb</b>	MAA				0,5	

1 MAA - Média Aritmética Anual. 2 MGA - Média Geométrica Anual. MI – Meta Intermediária. PF – Padrão Final.

Fonte: CETESB, 2014, OMS, 2014.

Com o Decreto Estadual n° 59113 de 23/04/2013, os níveis de critérios para episódios agudos de poluição também ficaram mais restritivos, divididos em situação de atenção, alerta e emergência. O MP<sub>2,5</sub> foi incluído na lista, em razão de estudos realizados, comprovando a sua periculosidade, visto na Tabela 4.

**Tabela 4** - Critérios para episódios agudos de poluição do ar.

<b>Parâmetros</b>	<b>Atenção</b>	<b>Alerta</b>	<b>Emergência</b>
<b>MP<sub>2,5</sub> (µg/m<sup>3</sup>) 24 horas</b>	125	210	250
<b>MP<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>) 24 horas</b>	250	420	500
<b>SO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>) 24 horas</b>	800	1600	2100
<b>NO<sub>2</sub> (µg/m<sup>3</sup>) 24 horas</b>	1130	2260	3000
<b>CO (ppm) 8 horas</b>	15	30	40
<b>O<sub>3</sub> (µg/m<sup>3</sup>) 8 horas</b>	200	400	600

Fonte: CETESB, 2014.

Outro modelo para avaliar a característica do ar é o Índice de Qualidade do Ar (IQA), uma ferramenta matemática utilizada pela CETESB e que foi desenvolvida pela US EPA. Segundo a CETESB (2014), os poluentes atendidos pelo IQA são: MP<sub>10</sub>, MP<sub>2,5</sub>, FMC, O<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>.

Conforme o programa a MonitoAr (2014), o IQA é baseado nas concentrações monitoradas (Equação 1):

$$I_p = \frac{I_f - I_i}{C_f - C_i} \cdot (C - C_i) + I_i \quad (1)$$

Sendo:

I<sub>p</sub> = índice para o poluente p;

I<sub>f</sub> = valor do IQA máximo da faixa onde o poluente p se encontra (adimensional);

I<sub>i</sub> = valor do IQA mínimo da faixa onde o poluente p se encontra (adimensional);

C<sub>f</sub> = valor máximo da faixa de concentração onde o poluente p se encontra (µg/m<sup>3</sup> ou ppm);

C<sub>i</sub> = valor mínimo da faixa de concentração onde o poluente p se encontra (µg/m<sup>3</sup> ou ppm);

C = concentração média do poluente p (µg/m<sup>3</sup> ou ppm).

Cada poluente tem um índice adimensional calculado, e, em razão deste valor, o ar é qualificado em função do maior índice, ou seja, para o pior caso avaliado (Tabela 5).

**Tabela 5 - Índice de Qualidade do Ar.**

Qualidade	Índice	MP <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) 24h	MP <sub>2,5</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) 24h	O <sub>3</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) 8h	CO (ppm) 8h	NO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) 1h	SO <sub>2</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) 24 h
<b>Boa</b>	0 - 40	0 - 50	0 -25	0 - 100	0 - 9	0 - 200	0 -20
<b>Regular</b>	41 - 80	> 50 - 100	> 25 - 50	>100 - 130	> 9 -11	> 200- 240	>20 - 40
<b>Inadequada</b>	81 - 120	> 100 - 150	> 51 - 75	> 130 - 160	> 11 - 13	> 240 - 320	> 40 - 365
<b>Muito Ruim</b>	121 - 200	> 150 - 250	>75 - 125	> 160 - 200	> 13 - 15	> 320 - 1130	> 365 - 800
<b>Péssima</b>	> 200	> 250	>125	> 200	>15	> 1130	>800

Fonte: CETESB, 2014.

### 3.4 Material particulado

O MP é formado pela mistura de partículas sólidas ou líquidas na atmosfera, de tamanho microscópico e maior que uma molécula. Por ser uma substância complexa, sua descrição não se resume apenas em determinar a concentração, mas também diferenciar seu diâmetro, analisar sua composição química, fase e morfologia. (SEINFELD e PANDIS, 2006).

A morfologia das partículas atmosféricas varia de acordo com a composição química. Se a partícula é higroscópica e a umidade relativa do ar está alta, ela absorve água e se torna esférica e lisa. Caso existam íons presentes e a umidade relativa esteja baixa, cristais sólidos podem se formar dentro da partícula, podendo também ser rugosa (JACOBSON, 2002).

O diâmetro da partícula é fundamental nos estudos, pois quanto menor, mais facilmente poderá se depositar no trato respiratório, e, dependendo da gravidade, pode levar à morte (FRIEDLANDER, 2000).

A circulação na atmosfera de partículas está relacionada com o seu tamanho. Geralmente as com diâmetro maior, como as PTS, se depositam rapidamente na superfície, enquanto as partículas menores, como o MP<sub>10</sub>, são capazes de permanecer mais tempo na atmosfera, por várias semanas, alcançando lugares distantes da sua origem (WANG *et al.*, 2013).

A dinâmica dos aerossóis (transporte e deposição) é influenciada pela massa e variação de tamanho das partículas (KOPANAKIS *et al.*, 2012). O MP é dividido em quatro classes, MP<sub>0,1</sub>, conhecidas como ultrafinas ( $d \leq 0,1\mu\text{m}$ ), MP<sub>2,5</sub>, partículas finas ( $d \leq 2,5 \mu\text{m}$ ), MP<sub>10</sub>, grossa ( $d \leq 10 \mu\text{m}$ ) e PTS ( $d \leq 50 \mu\text{m}$ ). Geralmente, partículas de até 10  $\mu\text{m}$  podem ocasionar problemas de saúde, entretanto as que apresentam tamanhos maiores, as PTS, podem interferir na estética do ambiente (HINDS, 1999; HOINASKI, 2010; REZLER *et al.*, 2011).

Os efeitos do MP na saúde humana dependem da suscetibilidade de cada indivíduo. Em curto prazo de exposição ocorrem irritações, inflamações respiratórias e infecções como a pneumonia. Exposições contínuas podem provocar efeitos mais graves à saúde como doenças respiratórias crônicas, bronquite, além de câncer de pulmão, doenças cardíacas, danos no cérebro, no fígado e rins (EEA, 2010).

Pesquisas anteriores mostraram que a poluição do ar pode afetar o sistema reprodutor feminino, devido ao desregulamento dos hormônios, que altera o sistema imune e aumenta o risco de retardamento do feto e até de partos prematuros (SCHEMBARI *et al.*, 2013).

Alguns metais estão associados ao aumento da pressão cardíaca, sendo que o Al, Ca, e Mn foram associados ao aumento da diastólica (pressão arterial mínima), e o Cd foi relacionado tanto ao aumento da diastólica quanto da sistólica (pressão arterial máxima). Os metais de transição foram correlacionados com a redução nos volumes pulmonares (CAKMAK *et al.*, 2014).

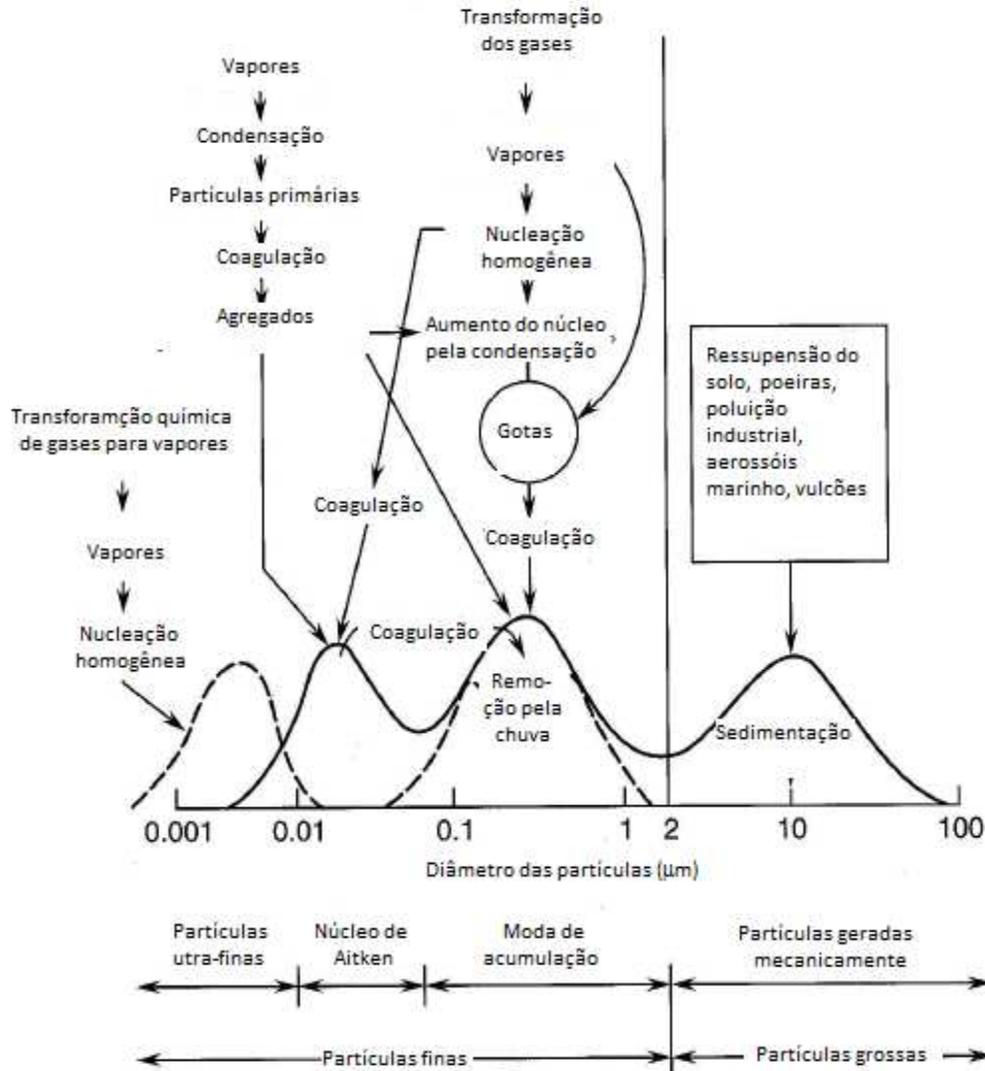
Estudos relacionaram a poluição do tráfego com o aumento de crianças com asma. Embora o problema seja visível, o grande desafio é a descoberta dos poluentes específicos que ocasionam dano à saúde, devido à diversidade dos que são emitidos dos veículos rodoviários (ZORA *et al.*, 2013).

### 3.5 Principais fontes

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

As partículas classificadas como PTS e MP<sub>10</sub>, poluentes primários, podem ser gerados em diferentes fontes, sendo de origem natural, como o solo, pólen, aerossol marinho; e antrópica, como as poeiras de estradas, escapamentos de veículos e emissões industriais de diversas características (CHARLESWORTH *et al.*, 2011; PARK *et al.* 2012; KIM *et al.* 2014).

A Figura 1 esquematiza as diferentes fontes em relação ao diâmetro. O MP é dividido em dois grandes grupos, com subdivisão do primeiro. São eles: partículas finas (partículas ultrafinas, núcleo de Aitken e moda de acumulação) e partículas grossas (aerossol gerado mecanicamente).



**Figura 1** - Relação entre o diâmetro das partículas com os mecanismos de formação.  
**Fonte:** Adaptado de FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000.

As partículas ultrafinas, também conhecidas como gás-partículas, que variam entre 0,001 a 0,01  $\mu\text{m}$ , são geralmente formadas pela condensação de vapores e nucleação de espécies para formar as partículas, por serem muito pequenas, representam baixa massa percentual do total do MP e facilmente são perdidas por se aglutinarem com partículas maiores (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

O particulado de núcleos de Aitken, com diâmetro entre 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ , formado a partir da coagulação de partículas de vapores, também rapidamente é encontrado na atmosfera, devido a sua alta reatividade química e física, sendo aderido pelas partículas da moda de acumulação (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

As de moda de acumulação compreendem as partículas com diâmetro entre  $0,1\mu\text{m}$  e  $2,5\mu\text{m}$ , provenientes das duas faixas anteriores, por isso a representação mássica destas são maiores que as primeiras. Já as partículas grossas, com tamanho acima de  $10\mu\text{m}$ , são basicamente oriundas de processos mecânicos como a movimentação de solo, aerossol marinho e emissões diversas (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Os níveis de concentração de MP oriundos de indústrias tendem a aumentar em locais em que a industrialização está na fase inicial, devido aos problemas de controle de emissões (BASHA *et al.*, 2010).

Atualmente, o tráfego rodoviário é a principal fonte de poluição atmosférica nos grandes centros urbanos. Em função disso, a qualidade do ar ao redor das estradas tem despertado grande preocupação (ALLEN e ADAR, 2011; FORASTER *et al.*, 2011).

Segundo Zhao e Zhao (2012), pesquisas sobre os impactos causados pela poluição atmosférica são necessárias, principalmente próximas às estradas que apresentam tráfego intenso, pois metais relacionados ao fluxo veicular podem ser emitidos.

Unal *et al.* (2011) verificaram que, em Istambul, as concentrações de  $\text{MP}_{10}$  foram mais elevadas em dias de semana comparado aos domingos e feriados. Isso foi justificado em função do tráfego ser reduzido e por existir baixa produção industrial nos finais de semana e feriados.

Bukowiecki *et al.* (2010) concluíram que uma das principais fontes de  $\text{MP}_{10}$  na Suíça é o tráfego de veículos, 41% das emissões provém dos gases emitidos dos escapamentos, 3% do desgaste dos freios e os demais 56% oriundos da ressuspensão de poeiras das estradas, ocasionada pela movimentação dos veículos.

A queima da biomassa é uma das principais fontes de MP na atmosfera no interior de São Paulo, a ressuspensão de solo é a principal fonte de MP, seguido pelas emissões industriais e queima de cana-de-açúcar. As atividades agrícolas e desmatamento também são importantes contribuintes para essas emissões, influenciando na composição química das partículas nas cidades próximas a Piracicaba-SP (LARA *et al.*, 2005).

### 3.6 Metais

De acordo com Zhang *et al.* (2014), muitos estudos são focados em metais no solo e na água, porém existem poucos trabalhos que os avaliaram na atmosfera, por isso a importância deste tema. Segundo Mateus *et al.* (2013), no Brasil, existem poucos estudos sobre a determinação dos elementos químicos presentes nos particulados.

As partículas podem ser tóxicas, afetando a qualidade do ar (HUEGLIN *et al.*, 2005) e provocando problemas sérios de saúde devido à exposição de elementos químicos, como Cd, Pb e As (RIVERA *et al.*, 2011; GOOSSENS e BUCK, 2012). Com a caracterização química, existem modelos matemáticos capazes de determinar a origem do poluente (ALDABE *et al.*, 2011) e pode-se propor estratégias de controle do MP (KHAN *et al.*, 2010).

Conforme Rohr e Wyzga (2012), os elementos podem prejudicar a saúde humana, devendo-se atentar para o níquel, vanádio e resíduos de óleo diesel, pois estão associados a problemas cardíacos agudos em curto prazo. Estudos epidemiológicos e toxicológicos comprovaram o aumento da morbidade provocada pela excessiva exposição de elementos tóxicos como As, Cd, Cr, Ni, Pb e Sb ligados às partículas respiráveis (CASTILHO *et al.*, 2012).

Segundo Makkonen *et al.*, (2010), as partículas menores que 10 µm contém substâncias mais tóxicas do que as partículas maiores. No estudo de Mohanraj *et al.* (2004), aproximadamente entre 70% a 90%, aproximadamente, dos metais pesados se concentram no MP<sub>10</sub>, isto é, quanto menor a distribuição granulométrica da partícula, maior é a concentração do metal.

Shi *et al.* (2008) e Zhao e Zhao (2012), mencionaram que alguns metais, tais como Pb, Cr e Cd, podem se acumular no ambiente urbano devido a sua não biodegradabilidade e longo tempo de residência nas cadeias alimentares.

As fontes naturais são responsáveis por maiores quantidades de traços metálicos de Na, Mg, K, Ca, Si e Al. Em relação à ação antrópica, são encontrados facilmente V, Cr, Mn, Ni, Cu Zn, Cd e Pb (CONTINI *et al.*, 2012).

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

Existem alguns metais pesados que contribuem para a nutrição de plantas, animais e seres humanos, são eles Mn, V, Cr, Ni, Cu, Zn. Tais metais, quando em excesso, podem provocar efeitos tóxicos. Outros compostos como Cd, Pb e Hg são perigosos mesmo em baixas concentrações no organismo (MERESOVA *et al.*, 2008).

Moraes (2009), na cidade de Limeira-SP, determinou Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas frações de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>, com o uso da técnica Fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF). As prováveis fontes destes metais foram a poeira do solo e resíduos da queima de açúcar.

No estudo de Canteras (2010), realizado em Limeira-SP, foram analisadas as possíveis fontes de metais na cidade. O Fe, Ca e K foram os metais encontrados em maior concentração tanto no MP<sub>10</sub>, quanto no MP<sub>2,5</sub>. O Cr, Ni, Pb, Cu, Zn e V foram associados às emissões veicular e industrial.

### **3.7 Variáveis meteorológicas**

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

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

Segundo Choi *et al.* (2008), geralmente em estações secas e com pouco vento, as concentrações tendem a ser elevadas. É nesse período que se observam problemas respiratórios mais frequentes, ao contrário de quando se tem estações chuvosas ou com ventos significativos, em que os níveis de MP tendem a diminuir.

As partículas com metais podem se depositar sobre superfícies urbanas, como estrada, solo, plantas e construções e, em seguida, são ressuspensas por perturbação natural como o vento, humana e veículos automotores (CARAVANOS *et al.*, 2006).

Na China, os parâmetros analisados foram temperatura, umidade relativa do ar, pressão atmosférica e velocidade e direção do vento. Além da meteorologia, concluiu-se que existem outros fatores que influenciam nas concentrações dos poluentes, como por exemplo, o fluxo veicular (CHEN *et al.*, 2009).

O estudo de Akyus e Çabuk (2009), feito na Turquia, revelou que a precipitação e pressão atmosférica foram as que menos interferiram na concentração do material particulado, mas a temperatura e as condições de vento contribuíram para a redução dos particulados.

No estudo de Salvador *et al.* (2011), em Madri, foi possível comprovar a facilidade de dispersão do MP<sub>10</sub>, poeiras oriundas da África foram encontradas na capital da Espanha em períodos de grande movimentação de massas de vento.

### **3.8 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-OES**

O ICP - OES é muito utilizado nos estudos devido as suas vantagens de ser uma técnica multielementar, que usa pequenas quantidades de amostra, possui ampla faixa linear de concentração e, principalmente, ocorrem mínimas interferências químicas e físicas devido à alta temperatura do plasma (HIGSON, 2009).

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

Os aerossóis menores seguem para o plasma, que é formado por três tubos concêntricos de quartzo. No interno, passa o aerossol e nos externos, o gás argônio em

regime turbulento, com vazão entre 5 a 20 L/min. Este gás é o mais usual e produz energia entre 12-15 eV, chegando a temperatura de até 1000 K, enquanto que na chama a energia aproximada é de apenas 7,2 eV (ARRUDA, 2014).

A configuração da tocha pode ser radial, mais comum, ou axial, que permite uma maior intensidade de radiação, pois o caminho óptico é maior, melhorando a precisão com a detecção de menores limites de detecção (LD), mas tem como desvantagem a retirada constante da cauda do plasma, que evita a formação de interferência por óxidos (SKOOG, 2006).

A ionização do argônio inicia-se por uma faísca gerada por um forte campo magnético, produzido por uma bobina, na qual íons e elétrons, sob ação do campo, giram em movimentos circulares, promovendo o aquecimento da tocha. Os aerossóis, por efeito Bernoulli, entram em alta velocidade, são vaporizados, atomizados e excitados (HOLLER *et al.*, 2009).

Para o uso do ICP-OES, não há a necessidade de ionização dos átomos, pois o método utiliza apenas os espectros das linhas atômicas excitadas, somente é necessário para a técnica espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), onde a leitura ocorre pelos íons dos analitos (ARRUDA, 2014).

Os átomos excitados emitem energia na forma de fótons com comprimento de onda ( $\lambda$ ) característico para cada elemento químico, esta radiação é enviada para o espectrômetro, conhecido como sistema óptico, que pode ter duas configurações diferentes, do tipo monocromador ou policromador (HOLLER *et al.*, 2009).

O monocromador é capaz de medir um único comprimento de onda ( $\lambda$ ), enviando um sinal para a fenda de saída do detector, contudo, existe a mudança da ranhura na troca de leitura de um elemento para o outro (varia de 2400 a 3600 ranhuras por mm), e este sistema pode demorar alguns minutos para completar a detecção do analito (SKOOG, 2006).

O policromador possui apenas uma fenda de entrada e várias fendas de saída em grade côncava, conhecido como círculo de Rowland, na qual a radiação incidente

alcança as fotomultiplicadoras chegando rapidamente ao detector programado com os elementos selecionados (HOLLER *et al.*, 2009).

A leitura da concentração de metais no ar com o uso do ICP-OES depende da composição química presente na amostra, do método de extração, pH da solução de extração, temperatura, pressão e tempo de contato no equipamento. Um dos métodos recomendáveis é utilizar o ácido nítrico e a água ultra pura em conjunto com forno de micro-ondas, a 220°C, durante aproximadamente 25 minutos (TRAVERSI *et al.*, 2014).

Gao *et al.* (2014) avaliaram dezenove elementos químicos (Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se e Zn), presentes nas partículas atmosféricas da China, por ICP-OES, devido à grande necessidade de conhecer os metais que estamos sujeitos a inalar todos os dias.

Conforme Duan e Tan (2013), na China, os metais Pb, V, Mn, Ni, Cr, Cd, Cu, Zn e As presentes no MP<sub>2,5</sub>, MP<sub>10</sub>, PTS foram determinados por ICP-OES, sendo que Cr, As, Ni, Pb, Zn, Cu, V, e Cd são cancerígenos, Cd e As são potencialmente mutagênicos e Pb e Hg são extremamente tóxicos.

As principais fontes destes analitos são provenientes de indústrias de ferro e aço e emissões veiculares. A maioria destes metais tóxicos foram encontrados em partículas finas, como MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub>, o que se acredita ser uma característica dos metais atmosféricos na China (DUAN e TAN, 2013).

O estudo de Malandrino *et al.* (2013), na Itália, concluiu que os resultados das concentrações dos metais Ba, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Ti e Zn nas PTS e MP<sub>10</sub> são considerados confiáveis quando determinados por ICP-OES, através do coeficiente de correlação R. Nesse estudo, obteve-se um nível de confiança de 95%.

Entretanto, Ca, Mg, Mn, e Ti, quando comparados com a outra técnica, a FRX (Espectrometria de Fluorescência de Raios X), ficaram significativamente mais baixos. A explicação mais provável é devido à dissolução incompleta destes elementos nas amostras de filtros na etapa de digestão (MALANDRINO *et al.*, 2013).

No trabalho de Pereira *et al.* (2007) em Salvador-BA, Brasil, os metais (Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Ni, Cd, Cr e Pb) foram determinados por ICP-OES, conforme o Método IO-3.4 (1999), mas somente o Cu, Fe, Mn e Zn foram encontrados acima dos seus limites de detecção, evidenciando que os locais estudados não apresentaram fontes relevantes de Cr, Co, Ni, Cd e Pb até o momento.

### **3.9 Outros métodos analíticos**

Os outros métodos analíticos usuais são Espectrometria de Absorção Atômica (Chama - FAA, Atomização Eletrotérmica - ETAAS e Geração de Hidretos - HGAAS) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-MS.

#### **3.9.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAA)**

Conforme Higson (2009), a técnica com chama é o método mais utilizado de espectrometria atômica, os LD dos metais podem chegar até em partes por milhão (ppm) com o uso de procedimento simples. Existem diversas combinações de gás combustível e gás oxidante, o mais usual é a mistura do acetileno (combustível) com o ar (oxidante), combinação que pode elevar a temperatura entre aproximadamente 2000°C e 2200°C.

O princípio do método consiste na atomização, na qual é utilizado um nebulizador onde a amostra em estado líquido passa pelo tubo capilar juntamente com um fluxo de gás em alta pressão, gerando o aerossol. Em seguida, os gases combustível e oxidante são misturados com as gotículas da amostra e sofrem ignição (chama). (SKOOG, 2006).

Para Holler *et al.* (2009), a determinação da concentração do elemento é feita através da curva absorvância produzida pelo feixe de luz gerado entre o queimador e o spray do analito, com o uso da lâmpada de cátodo oco, formado por um anodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico envolto por um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio, o cátodo é construído com o metal com o espectro desejado.

Contudo, a sensibilidade da chama é uma das mais baixas comparadas com outras técnicas, devido à grande perda de amostra para formar o aerossol, restando uma pequena quantidade à atomização em um curto período de tempo de residência, além da temperatura não ser alta o suficiente para eliminar as interferências químicas e espectrais comuns (HOLLER *et al.*, 2009).

### **3.9.2 Espectrometria de Absorção com Atomização Eletrotérmica (ETAAS)**

Esta técnica apresenta maior sensibilidade comparada à chama, pois toda a amostra é atomizada por ficar dentro de um tubo de grafite que favorece no aumento da temperatura, podendo alcançar até 3000°C (HOLLER *et al.*, 2009).

O processo na ETAAS é dividido em três etapas: secagem, na qual a pequena quantidade necessária de amostra é seca a temperatura variando entre 75°C-90°C nos primeiros segundos e depois chegando a 120°C, sem ocorrer perda do analito (ARRUDA, 2014).

A segunda etapa é conhecida como pirólise, com temperaturas mais elevadas, ocorre queima e volatilização dos contaminantes, separando o analito. Por último, há a atomização, um aquecimento brusco a 3000°C, para formar a nuvem atômica, e somente nesta etapa o sinal analítico é gerado (ARRUDA, 2014).

Existem duas maneiras de acoplar o tubo de grafite. A primeira, mais comum e menos cara, é o modo longitudinal, na qual o aquecimento é mais difícil, pois a temperatura não é constante em todo o tubo. O segundo é o modo transversal (mais caro), pois a temperatura é uniforme em todo o grafite, o que favorece a formação de átomos livres e melhora a eficiência do equipamento (SKOOG, 2006).

O método possui as seguintes vantagens: necessita de uma amostragem discreta, o volume introduzido varia apenas entre 0,5 e 10 µL, não há perda do analito por ficar confinado em um tubo de grafite, favorecendo a alta sensibilidade e alta

seletividade e não há recombinação dos átomos devido à alta temperatura (HOLLER *et al.*, 2009).

Como desvantagem, pode haver formação de carbetos, difusão de átomos metálicos na superfície porosa e oxidação química em altas temperaturas. São necessários alguns minutos para a leitura do elemento em função dos ciclos de aquecimento e o preço do equipamento é o dobro da chama (HOLLER *et al.*, 2009; ARRUDA, 2014).

### **3.9.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HGAAS)**

Este método consiste na formação de hidretos em uma solução ácida com pequeno volume de tetrahidroborato, que, ao ser volatilizado, é transferido para a câmara de atomização por um gás de arraste, comumente o argônio, onde ocorre a sua decomposição no tubo de quartzo, formando átomos do analito a uma temperatura entre a 850°C e 1000°C (HOLLER *et al.*, 2009; ARRUDA, 2014).

O método não necessita de altas temperaturas, pois a atomização ocorre no gás formado e não no líquido, favorecendo o aumento da sensibilidade. Outro ponto positivo é a separação do analito da matriz, que melhora a seletividade e o elemento não entra em contato direto com a chama, onde pode gerar outros compostos (ARRUDA, 2014).

Existem algumas limitações, pois o método só é aplicável para elementos que formam hidretos, como arsênio, antimônio, estanho, selênio e chumbo, além da pressão do gás de arraste e a concentração do ácido estarem bem controladas (ARRUDA, 2014).

### 3.9.4 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – (ICP-MS)

A técnica espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma das mais utilizadas nos últimos anos devido a sua característica multielementar em curto período de tempo, baixos LD, eficiente e de fácil interpretação dos resultados com o uso de amostras complexas (HOLLER *et al.*, 2009).

O ICP-MS é uma técnica isotópica e multielementar, pois é capaz de determinar mais de 70 elementos da tabela periódica em poucos minutos em uma única varredura, com excelentes exatidão e precisão, se comparada com as demais técnicas analíticas (OLIVEIRA, 2006).

Segundo SKOOG (2006), o método mais comum de introdução da amostra é a líquida, os aerossóis são formados no nebulizador e seguem para o plasma onde sofrem dessolvatação, vaporização, atomização e por último a ionização. Os íons positivos são encaminhados para o analisador de massas pela interface de cones metálicos do tipo *sampler* e *skimmer*, de aproximadamente 1 mm de diâmetro, e das lentes iônicas por campos magnéticos.

As partículas neutras são eliminadas pela bomba a vácuo (GINÉ-ROSIAS, 1999). Os íons são induzidos por um gás de arraste (íon de fundo), comumente o argônio, que dependendo do elemento químico a ser analisado, pode se caracterizar como um interferente.

Conforme Thomas (2008), o analisador de massa mais utilizado é do tipo quadrupolo. A separação das massas ocorre pela combinação de voltagem e radiofrequência, os pares positivos e negativos do quadruplo conduzem o íon de interesse de uma extremidade à outra, fazendo com que os íons com determinada razão massa/carga (analito) cheguem ao detector enquanto os demais são retirados por um vácuo.

Deve-se levar em consideração que amostras sólidas também podem ser introduzidas pelo método de ablação por laser, em que são volatilizadas pelo laser e

inseridas normalmente pelo gás argônio para o plasma, onde será ionizado (HOLLER *et al.*, 2009).

### **3.10 Análise estatística**

#### **3.10.1 Correlação linear de Pearson**

A correlação linear de Pearson, representada por “r”, avalia a correlação entre duas variáveis contínuas. Os valores variam de -1,00 a +1,00, que indica o quão próximos da reta estão os valores (correlação perfeita ou moderada) ou quanto estão dispersos (correlação fraca ou ausência de relacionamento) (STEVENSON, 2001).

Quanto mais próximo os valores de r (Equação 2) estiverem destes limites, maior será o grau de correlação. Os sinais negativos e positivos indicam que esta correlação é positiva (quando a variável x cresce, a y também cresce) ou negativa (quando a variável x cresce, a y decresce), se for igual a zero, não existe correlação linear entre as variáveis (PAGANO e GAUVREAU, 2006).

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{(\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2) \cdot (\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2)}} \quad (2)$$

#### **3.10.2 Análise de componentes principais (ACP)**

A ACP tem por objetivo transformar a base de dados em amostras mais representativas através de combinações lineares de modo que essas resultantes apresentem as componentes principais (CP) nas primeiras dimensões (Fator 1), também conhecido como arranjo melhor representado, e os demais nas componentes secundárias (Fator 2, 3...n) (VASCONCELOS, 2014).

Segundo Rodrigues e Branco (2006), a ACP descreve as variáveis a partir de um número pequeno do conjunto de dados, identificando as novas variáveis sem perdas de informações significativas do conjunto original, tornando-se independentes.

Em termos matemáticos, se  $x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$ , a matriz formada por  $n$  observações de  $k$  variáveis, com vetor de médias  $\mu_X = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_k)$  e matriz de variância-covariância  $\Sigma_{XX}$ , então as componentes principais  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r$ , com  $r \leq k$ , são definidas na Equação 3, com  $\text{var}(\xi_1) \geq \text{var}(\xi_2) \geq \dots \geq \text{var}(\xi_r)$ .

$$\xi_i = b_j^T X = b_{j1}X_1 + b_{j2}X_2 + \dots + b_{jk}X_k \quad (3)$$

De acordo com Izenman (2013), não existe apenas uma técnica para determinar  $b$ , mas todas devem resultar nos mesmos valores. São apresentados dois métodos para determinar  $b$ , o primeiro deles é baseado em maximizar (Equação 4). O primeiro termo é responsável por garantir que a variância seja máxima, o segundo termo garante que  $b_1$  tenha tamanho unitário.

$$f(b_1) = b_1^T \Sigma_{XX} b_1 - \lambda_1(1 - b_1^T b_1) \quad (4)$$

A segunda forma é estimar  $b_2$  (Equação 5), e nela o terceiro termo garante que os vetores sejam ortogonais. Realizando esse procedimento de forma recursiva, pode-se encontrar  $b$ .

$$f(b_2) = b_2^T \Sigma_{XX} b_2 - \lambda_2(1 - b_2^T b_2) + \mu b_1^T b_2 \quad (5)$$

Para cada CP são apresentados pesos correspondentes a cada variável ( $n$ ). O peso explica a importância de cada variável no CP e seu valor varia de -1 a +1. Quanto mais próximo de um, maior a associação da variável com o componente principal (BARBOSA, 2007).

A análise se baseia em cálculos de autovalores e correspondentes a auto vetores a partir de uma matriz de variâncias-covariâncias. O primeiro auto vetor (Fator 1) a ser determinado será correlacionado com a maior porcentagem da variabilidade total e assim será com os demais, mas diminuindo a porcentagem da variabilidade (FILHO, 2006).

Entretanto, para uma análise confiável, não são recomendadas quantidades grandes de parâmetros a serem estimados, pois a precisão das combinações lineares será menor (MINGOTI, 2005).

Sendo assim, as variáveis que possuem o mesmo comportamento em relação ao tempo indicam que são oriundas de uma mesma fonte, processo de formação ou transporte. As CP são capazes de identificar as principais fontes poluidoras ou uma interação química na região estudada. (CASTANHO, 1999; KONG *et al.*,2010).

Segundo Zhou *et al.* (2014), a ACP é um dos métodos mais utilizados para averiguar as possíveis fontes dos poluentes atmosféricos. Nesse trabalho, os resultados mostraram que pelo Fator 1, Cu, Fe, Mn, Pb, e Zn são de emissões de tráfego de veículos e de fundição industrial. E pelo Fator 2, As, Pb, Cr. da termelétrica a carvão.

Marcazzan *et al.* (2003) utilizaram as técnicas estatísticas multivariadas Componentes Principais Análise Fatorial (PCFA) e Análise Fatorial (FA) para identificar as fontes de MP<sub>10</sub>. O Fator 1 com a maior parte da variância contém Al, Si, Ca, Fe e Ti, provenientes da ressuspensão do solo e o Fator 2 contém os metais Fe, Cu, Zn, Pb, Br, que foram provenientes da poluição do tráfego.

O estudo de Huang *et al.* (2014) na China, mostrou que as fontes dos metais Mg, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, e Sd foram rastreadas utilizando o método ACP. Com o uso da análise, foi possível verificar os metais que são provenientes da ressuspensão do solo, produção de metais não ferrosos, e do óleo combustível produzido na cidade.

No trabalho de Kulshrestha *et al.* (2009) na Índia, foram determinados traços metálicos tóxicos (Pb, Zn, Ni, Fe, Mn, Cr e Cu) em partículas de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> e para identificar as fontes desses inorgânicos, utilizou-se o método ACP. A análise das cargas fatoriais mostrou que o Fator 1 com 38% da variância representou Fe, Zn, Pb e Ni para o MP<sub>10</sub>, e a presença destes metais foi atribuída à ressuspensão de poeira de estradas, desgaste de pneus e peças mecânicas de veículos e queima de óleo.

O Fator 2 representado por Cu e Cr com 20% de variação pode estar atribuído à queima de resíduos sólidos, e o Fator 3, representado por Mn e Cr com 18% de variância, foi relacionado às indústrias próximas.

Em relação ao MP<sub>2,5</sub>, Cu, Cr e Zn representaram o Fator 1, com 30% da variância, o que foi atribuído às emissões industriais, já ao Fator 2, com Pb, Ni e Mn com 28%, foram associados as emissões veiculares, e, por último, o Fator 3, com Ni e Fe, foi relacionado a uma possível fonte de queima de resíduos sólidos (KULSHRESTHA *et al.*, 2009).

Al-khlaifat e Al-khashman (2007) verificaram o coeficiente de Pearson, a correlação alta e positiva entre os metais Pb e Cu, Ni e Zn e entre Zn e Fe das plantas bioindicadoras, sugerindo que são provenientes da mesma fonte de poluição, isto é, estão relacionados com o tráfego veicular, atividades industriais e ressuspensão do solo, respectivamente.

Para confirmar esta correlação, posteriormente, foi utilizado a ACP. Neste caso, o Fator 1, dominado por Pb, Cu, Zn e Ni, com 49,64 % de variância, corresponde às atividades industriais e veiculares. Já no Fator 2, com Fe e Cr, com apenas 15,55% do total da variância, verificou-se que estão em quantidades naturais da planta.

No estudo de Kong *et al.* (2010), os resultados obtidos através da ACP mostraram que as principais fontes das PTS são de construção, poeira da estrada, poeira do solo, queima de biomassa e de algumas indústrias farmacêuticas, contudo, as principais fontes de MP<sub>10</sub> foram a combustão de óleo combustível e de carvão e as emissões veiculares.

### **3.10.3 Análise de cluster (AC)**

A análise de cluster (AC), também conhecida por análise de agrupamentos, é uma técnica multivariada utilizada para classificar objetos em grupos homogêneos que apresentam variáveis semelhantes (IZENMAN, 2013).

Estes objetos agrupados estatisticamente, tendem a ser semelhantes entre si, mas diferentes dos objetos em outros agrupamentos, não havendo qualquer informação inicial

sobre a composição do grupo que foi formado, sendo somente sugerido pelos dados disponíveis (IZENMAN 2013).

Conforme o Portal Action (2014), os resultados da AC é dividido em quatro etapas básicas:

- Coleta de dados;
- Redução de dimensão;
- Geração de agrupamentos;
- Modelo de classificação.

Geralmente AC é utilizada em conjunto com outras técnicas multivariadas com a ACP e o seu uso para identificação de fontes poluidoras está sendo bem empregada (MCLACHLAN, 2004).

Em geral, esse processo é repetido mais de uma vez, para garantir que os resultados não sejam afetados pela atribuição inicial das observações. Após a convergência do método, tem-se o número definido de clusters e a centroide de cada grupo. Com a centroide pode-se identificar as variáveis responsáveis pelas diferentes características de cada cluster (MCLACHLAN, 2004).

Nazir *et al.* (2011) identificaram traços metálicos em amostras de PTS. O particulado foi determinado com o equipamento AGV-PTS, no período de 24 horas de amostragem, com o uso do filtro de fibra de vidro. Pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama foram detectados Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb e Zn. Atividade industrial, emissões de automóveis e poeira do solo, foram as principais fontes de poluição identificadas pela ACP e AC.





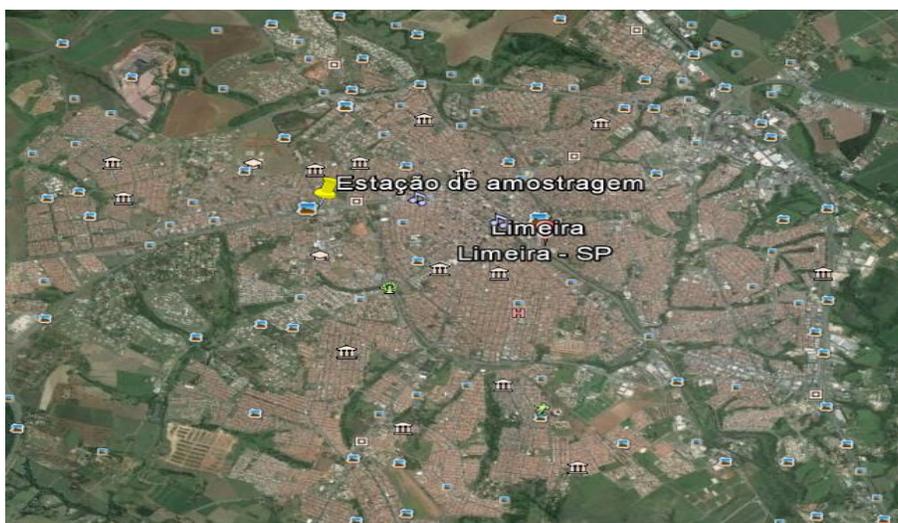
2014 de 294.128 habitantes, abrangendo uma área de 580,711 Km<sup>2</sup>, com densidade demográfica de 475,32 hab/Km<sup>2</sup> (IBGE, 2014).

Limeira é uma cidade da região industrializada, com destaque para área de serviços como a galvanoplastia, além da agricultura consolidada na produção da cana-de-açúcar (LIMEIRA, 2014).

O município faz divisa ao norte com Cordeirópolis e Araras; Engenheiro Coelho, Arthur Nogueira e Cosmópolis, a Leste; Americana e Santa Bárbara D'Oeste, ao Sul e Piracicaba e Iracemópolis, a Oeste, além dos acessos rápidos às principais rodovias do estado de São Paulo, como a Via Anhanguera; Bandeirantes; Washington Luís; Limeira-Piracicaba; e Limeira-Mogi-Mirim (LIMEIRA, 2014).

## 4.2 Estação de amostragem

A estação de amostragem (Figura 3 e Figura 4), local onde estão instalados os equipamentos para PTS e MP<sub>10</sub>, está situada na Faculdade de Tecnologia (FT) – UNICAMP, em Limeira. Este local é próximo à Rodovia SP - Dep. Laércio Corte, que liga Limeira a Piracicaba, com tráfego intenso de veículos. Tem como localização geográfica, Altitude 640 m, Latitude sul: 22°33'45'' e Longitude oeste: 47°25'21''.



**Figura 3** - Estação de amostragem na cidade de Limeira.

Fonte: Google Earth, 2015.



**Figura 4** - Estação de amostragem na Faculdade de Tecnologia.  
Fonte: Google Earth, 2015.

A estação de amostragem (Figura 5) fica em um local afastado de edificações, facilitando a circulação do vento proveniente da região sudeste, isto é, das cidades como Americana, Santa Bárbara D'Oeste, Engenheiro Coelho e Artur Nogueira (LIMEIRA, 2014; CETESB, 2014).

Nesta estação meteorológica, estão situados outros equipamentos como pluviômetro, termômetro e anemômetro, porém devido a falhas na obtenção dos dados, os resultados meteorológicos foram resgatados da CETESB de Americana, pois a distância entre os municípios é de apenas 20,61 Km, assim, somente os dados da pluviosidade foram retirados da estação de estudo.



**Figura 5** - Localização dos equipamentos na estação de amostragem.

### **4.3 Equipamentos**

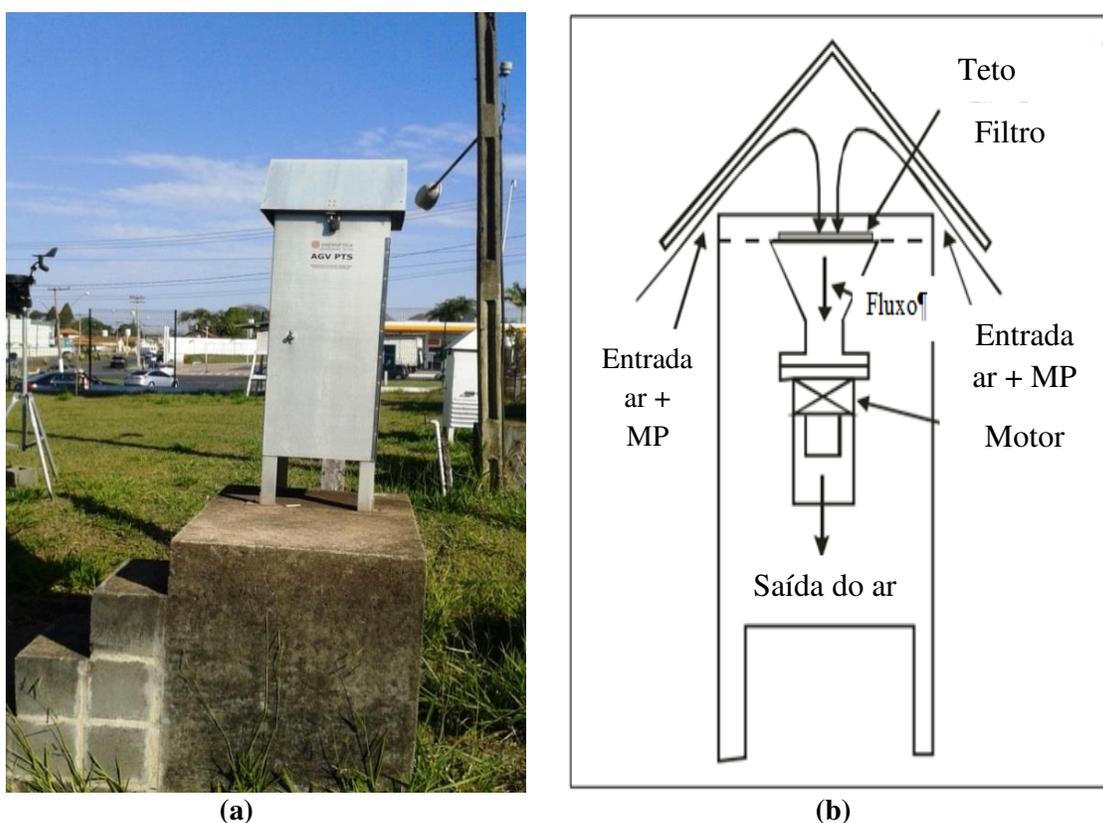
Os pontos de coleta nos equipamentos estão a 2 m do solo, por recomendação do fabricante, para que somente as partículas suspensas no ar sejam coletadas e não as que estão depositadas na superfície. Ao redor dos equipamentos não há pavimentação, mas sim gramado, outro fator que favorece a eficiência das coletas. Também estão localizados a uma distância considerável de obstruções como árvores e prédios, que poderiam comprometer a sucção do ar para o equipamento.

A calibração de ambos foi feita a cada seis meses no local, a fim de garantir uma melhor precisão nas coletas dos particulados, conforme o manual da Energética. O modelo do formulário para o AGV-PTS encontra-se no Anexo A e do AGV-MP<sub>10</sub>, no Anexo B, no final deste trabalho.

As tomadas, escovas e motores também foram trocados periodicamente, a cada 900 horas, com intervalo aproximado a 37 coletas semanais, para garantir a eficiência de amostragem.

### 4.3.1 Amostrador de Grande Volume (AGV-PTS)

A concentração das PTS foi determinada pela análise de amostras coletadas em um AGV-PTS, conhecido por Hi-Vol, fabricado pela Energética (Figura 6). Diferente do AGV-MP<sub>10</sub>, a vazão não é dotada por um controlador, apenas conforme a norma deve permanecer entre  $1,1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  e  $1,7 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ , que, dependendo da velocidade do vento, favorece a coleta das partículas entre 25 e  $50 \mu\text{m}$  (ENERGÉTICA, 2014).



**Figura 6** – Foto do Equipamento AGV-PTS (a) e desenho esquemático (b).  
Fonte: Adaptado do MANUAL DE OPERAÇÃO AGV-PTS, 2015.

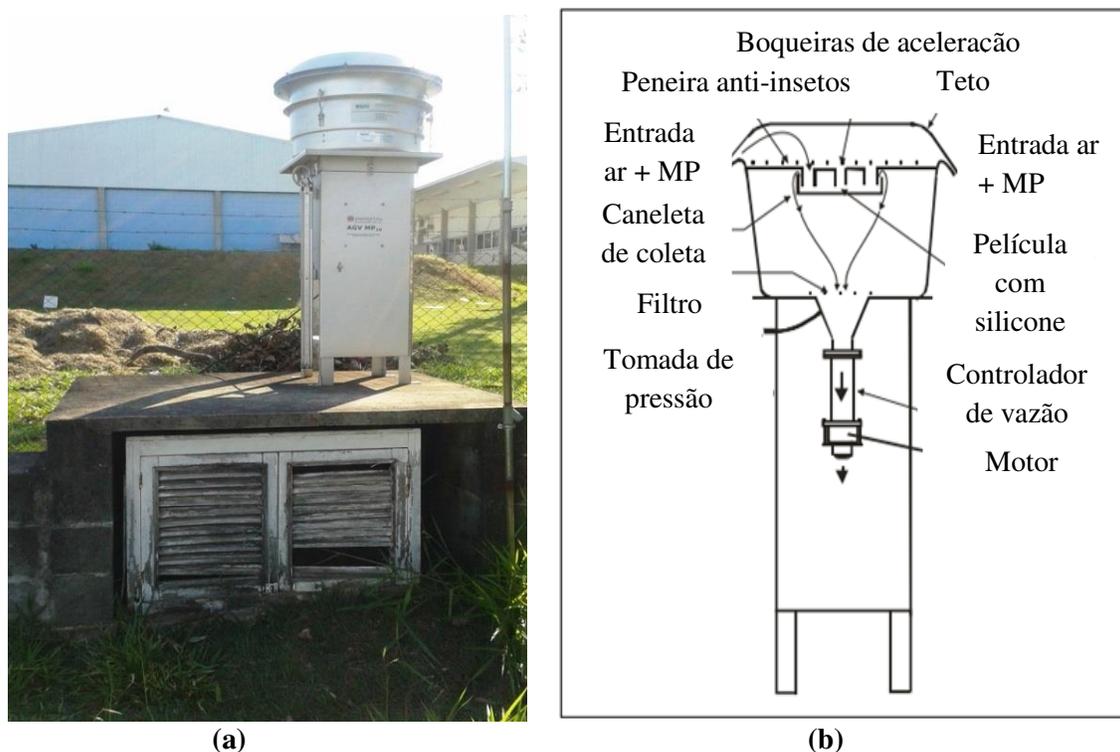
O princípio de funcionamento consiste na aspiração do ar ambiente, através de uma bomba de sucção nas laterais do teto na forma de duas águas, quanto maior a velocidade do fluxo, maior a ponte de corte, isto é, maior a variabilidade de diâmetros coletados e, quanto menor a velocidade, menor o ponto de corte. Posteriormente, as partículas são depositadas diretamente no filtro e o ar é expirado pela cavidade de baixo do

equipamento. O formulário usado para o preenchimento em campo dos dados das PTS encontra-se no Anexo C (ENERGÉTICA, 2014).

#### 4.3.2 Amostrador de Grande Volume (AGV-MP<sub>10</sub>)

A concentração do MP<sub>10</sub> é determinada por meio da análise de amostras coletadas em um AGV-MP<sub>10</sub>, também conhecido por Hi-Vol, fabricado pela Energética (Figura 7).

Devido à velocidade do ar ser um parâmetro crítico para a manutenção do ponto de corte de 10 µm, a vazão média de operação deve ser mantida em 1,13 m<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, com desvios máximos de 10%, em condições reais de temperatura e pressão, obedecendo às recomendações do fabricante (ENERGÉTICA, 2014).



**Figura 7** - Foto do Equipamento AGV-MP<sub>10</sub> (a) e desenho esquemático (b).  
Fonte: Adaptado do MANUAL DE OPERAÇÃO AGV-MP<sub>10</sub>, 2015.

O princípio de funcionamento do equipamento consiste na aspiração do ar para as entradas laterais por uma bomba de sucção. O ar passa por nove boqueiras de aceleração, chegando à primeira câmara de impactação, onde as partículas maiores de 10 µm ficam depositadas sob uma película untada com silicone.

O ar contendo a fração de MP<sub>10</sub> é canalizado para 16 tubos de saída, atravessando a peneira de contenção de insetos e finalmente chegando à segunda câmara de impactação, em que fica depositado sobre o filtro. O formulário usado para o preenchimento em campo dos dados de MP<sub>10</sub> encontra-se no Anexo C (ENERGÉTICA, 2014).

#### **4.4 Amostragem**

As coletas das PTS e MP<sub>10</sub> foram coletadas entre março de 2013 e agosto de 2014, em ciclos de 24 horas, da 00h00 a 00h00, a cada seis dias, para que todos os dias da semana pudessem ser amostrados. A escolha do regime de operação se deu com base nas recomendações das normas brasileiras NBR 13412 (ABNT, 1995) e NBR 9547 (ABNT, 1997), que sugerem que a vazão média de operação dos equipamentos seja mantida a mais constante possível durante o procedimento de amostragem.

O filtro de fibra de vidro borossilicato tem dimensões de 203 mm x 254 mm, porosidade menor que 1 µm, espessura de 0,26 mm, peso de 2,73 g. e traços metálicos naturalmente presentes (Tabela 6). É considerado padrão por apresentar características essenciais para um bom funcionamento de coleta, com eficiência superior a 99.9%, resistente a temperaturas de até 540°C e a tensões (ENERGÉTICA, 2014).

**Tabela 6** - Traços metálicos naturais em filtros de fibra de vidro.

Metal	Concentração ( $\mu\text{g}$ /folha de 203 mm x 254 mm)	Metal	Concentração ( $\mu\text{g}$ /folha de 203 mm x 254 mm)
<b>Cd</b>	1	<b>Fe</b>	100
<b>Ca</b>	2.500	<b>Mg</b>	1.090
<b>Pb</b>	10	<b>Mn</b>	8
<b>Cu</b>	56	<b>Zn</b>	N/D
<b>Cr</b>	0,2	<b>Na*</b>	--

N/D: Não Disponível.\* O Na não foi analisado.

Fonte: ENERGÉTICA, 2014.

Os filtros ficaram no dessecador (Figura 8) 24 horas antes e 24 horas após a amostragem para evitar umidade, com intuito de não comprometer os resultados finais. Foram submetidos à análise gravimétrica, isto é, foram pesados antes e depois da coleta na balança analítica Gehaka semi-micro analítica, marca AND, modelo GR-202, com precisão de no mínimo  $10^{-3}\text{g}$  (Figura 9).



**Figura 8** - Filtro em dessecador.



**Figura 9** - Filtro em balança analítica AND.

A concentração das PTS e  $MP_{10}$  foi calculada pela Equação 6:

$$MP (\mu g m^{-3}) = \frac{M_f - M_i}{V \Delta t} \quad (6)$$

Sendo:

$M_f$ : massa depois da amostragem (g);

$M_i$ : massa antes da amostragem (g);

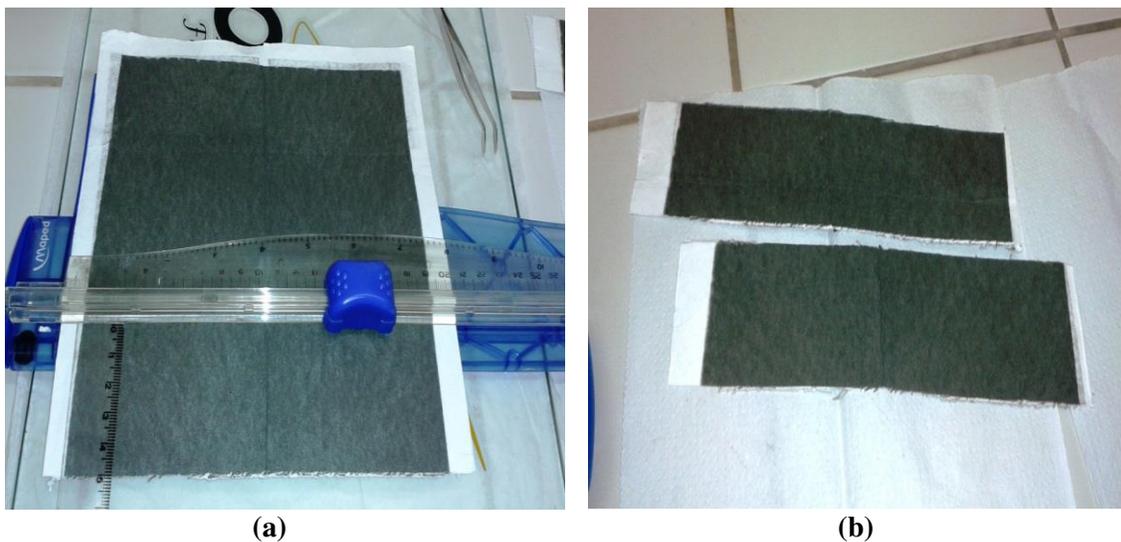
$V$ : vazão média de entrada do ar ( $m^3 min^{-1}$ );

$\Delta t$ : período de amostragem (minutos).

## 4.5 Análise química

### 4.5.1 Preparação das amostras

Para a determinação de Cd, Ca, Cu, Cr, Pb, Fe, Mg, Mn, Ni e Na por ICP-OES, os filtros das PTS e MP<sub>10</sub> foram cortados em duas tiras de 5 cm em um suporte específico (Figura 10), em capela desligada a fim de reduzir ao máximo a perda de materiais.



**Figura 10** - Corte de duas tiras (a) antes e (b) depois.

Em seguida, foram picados e inseridos em béqueres previamente identificados (Figura 11) para a realização da digestão com a solução de extração (167,5 mL de HCl e 55,5 mL de HNO<sub>3</sub> em 1L de água ultrapura Milli-Q). Foram adicionados 10 mL desta solução e, durante 30 minutos, a digestão ocorreu em uma chapa quente a 170°C (Figura 12), protegida com vidro relógio para evitar perda de material por volatilização.



**Figura 11** - Inserção de pedaços de filtro em béqueres identificados.



**Figura 12** - Digestão dos filtros.

Após o tempo da digestão, foram adicionados 10 mL de água ultrapura Milli-Q (Figura 13), de forma que o vidro relógio e as paredes dos béqueres fossem lavados para evitar a perda dos analitos nas vidrarias. A solução ficou em descanso por mais 30 minutos a fim de que aumentasse a eficiência do processo de digestão.



(a)



(b)

**Figura 13** - Lavagem da parte interna (a) do vidro relógio e (b) do béquer.

Para finalizar a etapa da digestão, foram transferidos 20 mL da solução para o tubo falcon de 50 mL (Figura 14) e para evitar o entupimento dos capilares internos do ICP-OES, foi feita a filtração (Figura 15), com filtro PTFE da Macherey-Nagel (porosidade:  $0,45\mu\text{m}$  e diâmetro: 25 mm), onde foram transferidos 12 mL para o tubo falcon de 20 mL, concluindo a preparação das amostras, conforme o Método IO-3.1 (US EPA, 1999).



**Figura 14** - Volume de 20 mL da solução.

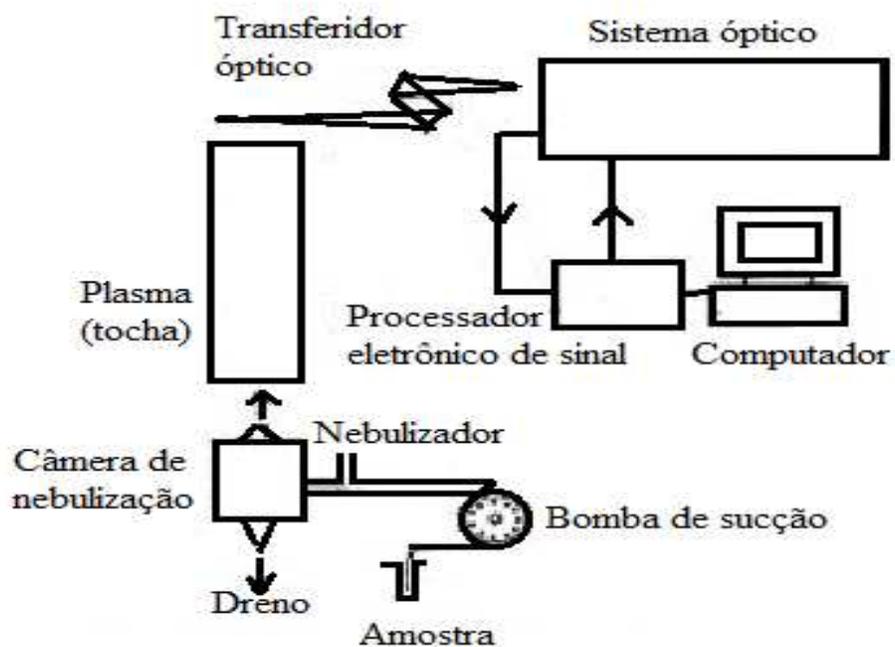


**Figura 15** - Filtração.

O período de coleta foi de março de 2013 a agosto de 2014. Para a determinação dos metais, foi realizado um *pool*, ou seja, foram misturados em proporções iguais e amostras mensais foram armazenadas na geladeira pra serem preservadas. As análises foram feitas no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da Unicamp.

#### **4.5.2 Determinação dos metais**

Posteriormente, os fluidos da digestão foram analisados pelo ICP-OES da Perkin Elmer- Optima 8300 (Figura 16). A amostra de 12 mL foi inserida no equipamento por uma bomba de sucção e os aerossóis formados no nebulizador ultrassônico foram enviados ao plasma de argônio, configurado radialmente para a formação dos íons. Os sinais dos fótons foram lidos no sistema óptico do tipo monocromador e os dados das concentrações de cada analito foram analisados no computador acoplado ao equipamento.



**Figura 16** -ICP-OES Optima 8300.  
 Fonte: PERKIN ELMER, 2014.

A concentração dos metais foi calculada pela Equação 7, em função do volume de ar que foi transposto pelo filtro e em relação às 2 tiras cortadas.

$$C = (c \cdot V \cdot 4,5) / V_p \quad (7)$$

Sendo:

C: concentração final do metal ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ );

c: concentração corrigida lida no equipamento ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ );

V: volume final de extração (20 mL);

4,5: fator de correção para 2 tiras;

$V_p$ : volume nas condições padrão.

## 4.6 Análise estatística

Para a análise estatística de ACP e cluster (método de k-means), foi utilizado o software Stats R, versão 3.1.1 (Apêndice D). Como o R é um programa de código aberto, foi utilizado um pacote pronto na versão 1.15.3, criado pela Estat Junior, consultoria estatística do Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica (IMECC) da Unicamp.

Para a análise de ACP das PTS, foi realizado o ajuste 1 dos dados da concentração dos metais, sem a necessidade de normalização, isto é, tratamento dos valores para realização da leitura, e foram gerados seis coeficientes principais (CP). No entanto, para resultados mais precisos, foram considerados apenas três CP, nos quais se concentrou a maior parte da variabilidade dos dados.

Para o MP<sub>10</sub> foi feito o ajuste 2 das concentrações dos metais, e também não foi necessário fazer a normalização dos dados para gerar os seis CP. Do mesmo modo que as PTS, foram consideradas apenas três CP, em função da variabilidade dos dados ser explicada com esta quantidade.

Em relação a AC, uma vez inseridos os dados no Stats R, pode-se aplicar qualquer função sobre eles, ou seja, os valores em csv (valores separados por vírgula) são transformados em “objetos” compatíveis para o desenvolvimento do cluster.

Para AC, independentemente do método utilizado, deve-se balancear o número de agrupamentos com a variabilidade dos dados. Ao aumentar o número de clusters, aumenta a variância. No entanto, é provável que este aumento não represente a verdade dos dados, pois pode conter apenas uma observação, o que não é um bom sinal para AC. Esse foi o critério utilizado na seleção do número de clusters.

O método de cluster utilizado foi o não hierárquico, conhecido como k-means, que é, possivelmente, o mais encontrado na literatura pela sua simplicidade computacional e pelo fato de ser um dos mais antigos. Geralmente, nem todos os valores de k apresentam grupos considerados relevantes. Para isto, aplica-se o método repetidas vezes, com

diferentes valores, escolhendo o que apresente melhor resultados dos grupos (BUSSAB, 1990).

O k-means é o conjunto de objetos que estão a uma distância aproximada da centróide, ou seja, cada objeto está a uma menor distância euclidiana em relação ao grupo que faz parte do que em relação ao outro grupo.

No caso das PTS, formaram-se 2 grupos, caso aumentasse para 3, iria passar de 80% para 90%, mas o terceiro agrupamento teria apenas uma observação, o que, em geral, não é um sinal significativo para a AC. O mesmo aconteceu para o MP<sub>10</sub>, foram criados 3 grupos, com variância relativa alcançada de 85,6%, se fosse para 4 grupos, este teria também apenas uma observação.

## 5. Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos pela metodologia utilizada e discussão acerca dos mesmos. Na seção 5.1, são apresentados os resultados e a discussão das concentrações das PTS e MP<sub>10</sub> avaliados na estação de amostragem da FT em Limeira, comparando a diferença da massa nos dois tipos de particulado. A seção 5.2 discorre sobre a influência das variáveis meteorológicas (temperatura, velocidade do vento, pluviosidade e umidade) na concentração das partículas. A seção 5.3 apresenta os resultados e a discussão da determinação dos analitos presentes nas amostras. E, finalmente, a seção 5.4 apresenta os resultados e discussão das possíveis fontes dos metais.

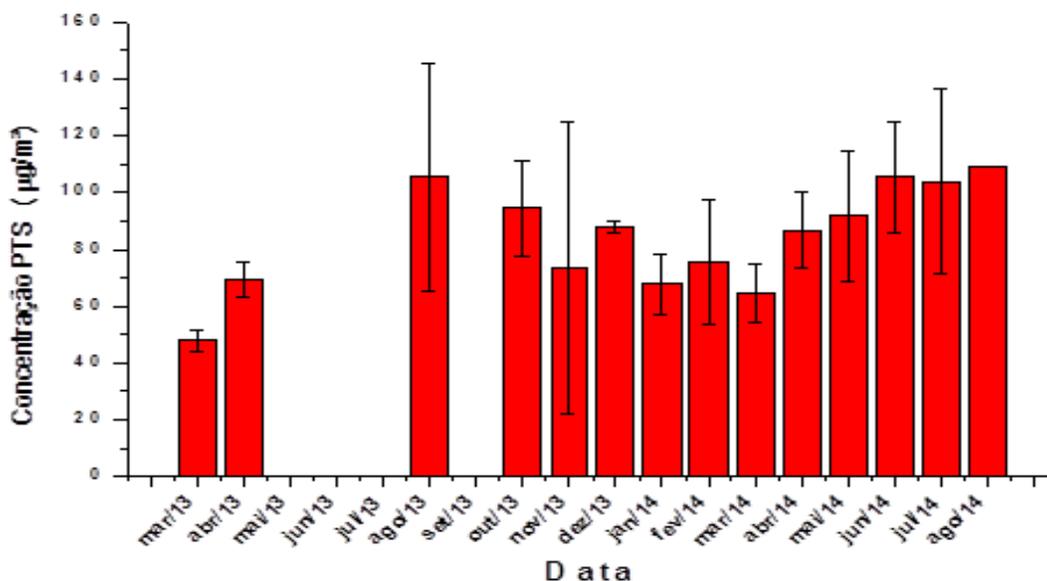
### 5.1 Determinação das concentrações das PTS e MP<sub>10</sub>

Foram determinadas as médias mensais das concentrações das PTS no período de março de 2013 a agosto de 2014 (Tabela 7), os meses intermediários que não estão presentes foram devidos à falta de coletas do particulado por falha no equipamento e falta de energia na estação de amostragem.

**Tabela 7** - Concentração mensal das PTS.

<b>Data</b>	<b>Média (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Mínimo (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Máximo (µg/m<sup>3</sup>)</b>
mar/13	47,80	03,92	43,75	52,42
abr/13	69,67	06,18	60,52	77,94
ago/13	105,39	39,96	60,52	167,86
out/13	94,69	16,73	77,25	113,19
nov/13	73,72	51,48	23,45	168,89
dez/13	87,74	02,07	86,25	90,67
jan/14	67,76	10,75	52,73	77,31
fev/14	75,50	21,66	38,48	99,95
mar/14	64,79	10,29	52,43	79,91
abr/14	86,84	13,41	67,06	101,85
mai/14	91,67	22,90	55,19	124,77
jun/14	105,38	19,37	86,00	132,6
jul/14	103,87	32,58	69,05	135,42
ago/14	109,25	00,16	109,09	109,42

No período seco, em agosto de 2013, percebe-se que as concentrações não apresentaram variações significativas se comparadas com o mesmo mês de 2014. Entretanto, a diferença é nítida em março e abril dos dois anos, meses mais chuvosos, na qual as concentrações foram superiores em 2014, ano considerado atípico pela falta de chuva. Nos últimos três meses de 2014 estudados (período seco), as concentrações médias apresentadas ultrapassaram 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Figura 17).



**Figura 17** - Concentração das PTS mensal.

Quanto à legislação federal CONAMA 03/90, o padrão secundário para as PTS no período de 24 horas é 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e conforme visto no Apêndice A, apenas nos dias 28/08/2013 e 12/11/2013 as concentrações ultrapassaram este limite, registrando 167,86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e 168,89  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente.

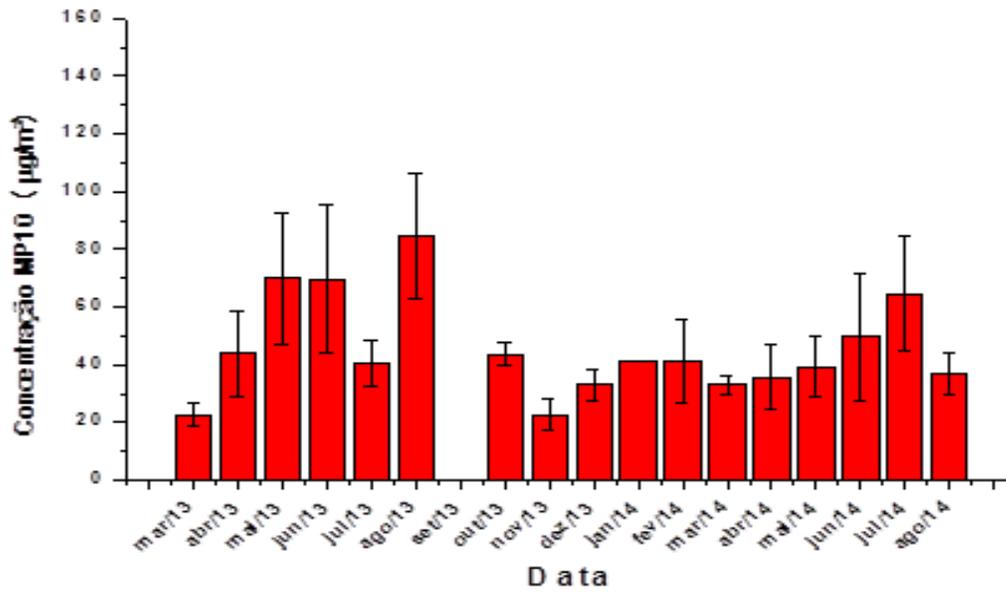
O mês de agosto geralmente é mais seco, contribuindo para o aumento das partículas e, em novembro, começam as temporadas de chuva, mas como foi observado, no final do ano passado, deu-se início a uma severa estiagem como nunca se tinha observado para a época. Com estas concentrações, já pode haver algum tipo de efeito adverso em um indivíduo mais suscetível, como crianças e idosos.

Em relação ao MP<sub>10</sub>, as coletas foram realizadas entre os meses de março de 2013 a agosto de 2014 (Tabela 8). Em setembro de 2013, não houve coleta devido à falha mecânica no equipamento AGV-MP<sub>10</sub>.

**Tabela 8** - Concentração mensal de MP<sub>10</sub>.

<b>Data</b>	<b>Média (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Mínimo (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Máximo (µg/m<sup>3</sup>)</b>
mar/13	22,59	03,96	18,63	26,55
abr/13	43,77	15,056	20,21	57,37
mai/13	70,08	22,78	33,26	97,90
jun/13	69,73	25,51	41,93	114,31
jul/13	40,34	07,97	31,66	50,91
ago/13	84,71	21,81	54,55	114,15
out/13	43,69	04,00	39,58	51,97
nov/13	22,58	05,27	13,71	42,00
dez/13	33,13	05,42	26,12	39,20
jan/14	41,3	0,00	41,3	41,3
fev/14	41,32	14,47	38,17	57,90
mar/14	32,92	03,24	29,00	36,94
abr/14	35,48	11,21	23,86	53,71
mai/14	39,39	10,69	25,84	54,52
jun/14	49,66	22,12	20,00	79,06
jul/14	64,66	20,09	26,63	82,57
ago/14	36,79	07,34	26,63	64,47

Conforme mostra a Figura 18, as concentrações mensais de MP<sub>10</sub>, diferentemente das PTS, no período chuvoso (dezembro a abril), ficaram mais baixas e no período seco (junho a agosto) foram mais altas, porém, no ano de 2014, as concentrações não se apresentaram superiores a 2013, mesmo sendo um ano sem a presença considerável de chuva. Apenas em julho/14 a concentração ficou mais alta, comparado com o ano anterior, deixando claro que a falta de chuva só influenciou nas partículas maiores, as PTS.



**Figura 18** - Concentração de MP<sub>10</sub> mensal.

Pode-se observar (Apêndice A) que nenhuma concentração diária de MP<sub>10</sub> ultrapassou os limites estabelecidos pelo CONAMA 03/90 e US EPA, cujo padrão primário e secundário são iguais a 150 µg/m<sup>3</sup>. Também não foi ultrapassada a primeira meta do Decreto Estadual n° 59113 de 23/04/2013, com concentração máxima permitida de 120 µg/m<sup>3</sup>.

As concentrações mais altas registradas foram nos dias 27/06/2013 e 26/08/2013, com os respectivos valores, 114,31 µg/m<sup>3</sup> e 114,15 µg/m<sup>3</sup>, ambas no período seco do ano.

Porém, segundo o padrão da OMS, dentre as 63 coletas realizadas de MP<sub>10</sub>, 24 amostras encontram-se acima de 50 µg/m<sup>3</sup>, valor máximo permitido. Vale ressaltar que esta concentração é o padrão final do Decreto Estadual n° 59113 de 23/04/2013, que ainda não está em vigor, e, no caso, a cidade não estaria de acordo com a legislação vigente.

## 5.2 Influências das variáveis meteorológicas nos particulados das PTS e MP<sub>10</sub>

As concentrações diárias das PTS e MP<sub>10</sub> foram avaliadas em relação à temperatura, velocidade do vento, pluviosidade e umidade, os valores diários encontram-se no Apêndice A.

Os valores das variáveis meteorológicas foram obtidos da estação meteorológica da CETESB de Americana-SP, cidade próxima do local de estudo (CETESB, 2015). Apenas os dados da pluviosidade foram adquiridos da própria estação meteorológica, pois o volume de chuva pode variar significativamente dentro de uma mesma cidade (QUÍMICA AMBIENTAL, 2015).

A Figura 19 mostra que entre março e abril de 2013 e de dezembro de 2013 a março de 2014, meses mais quentes, as temperaturas ficaram elevadas, contribuindo para a redução dos particulados, entretanto, entre junho e julho de 2014, meses mais secos e frios, com temperaturas mais baixas, as concentrações aumentaram, sazonalidade característica da região sudeste.

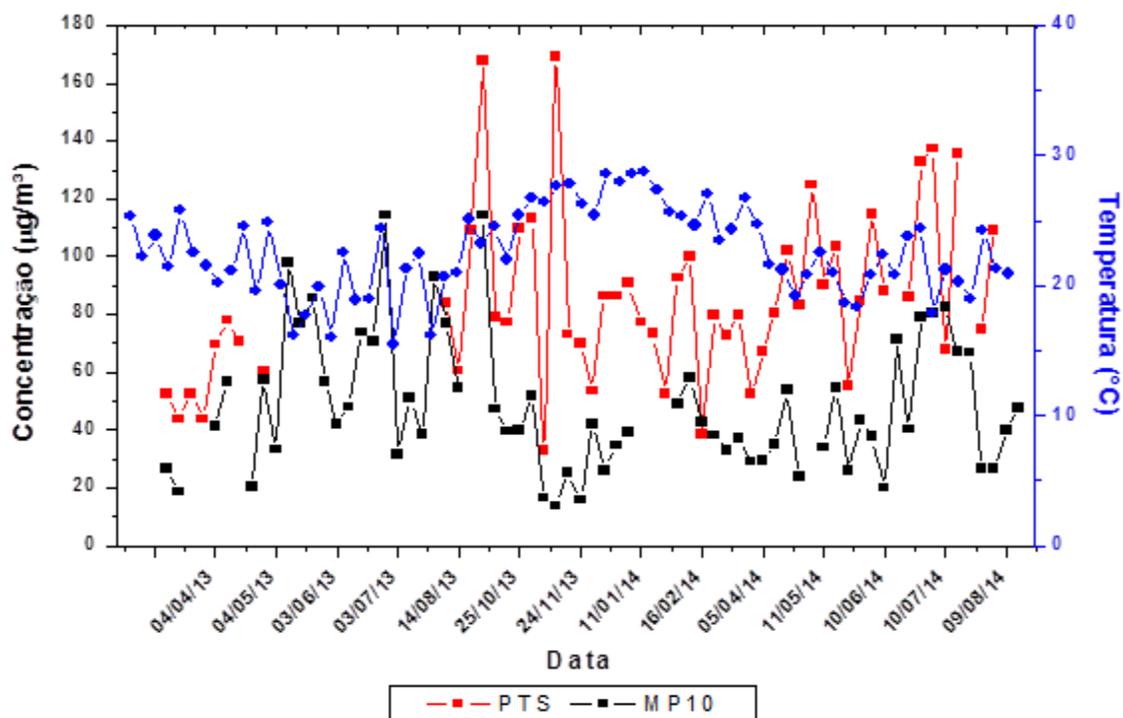


Figura 19 - Relação das concentrações de MP com a temperatura.

De modo geral, a velocidade do vento não contribuiu para a redução de ambos os particulados (Figura 20). De março a outubro de 2013, mesmo com o vento mais intenso, comparado ao ano de 2014, as concentrações se mantiveram elevadas. Com a velocidade do vento mais forte, era esperada a dispersão dos poluentes, reduzindo a concentração.

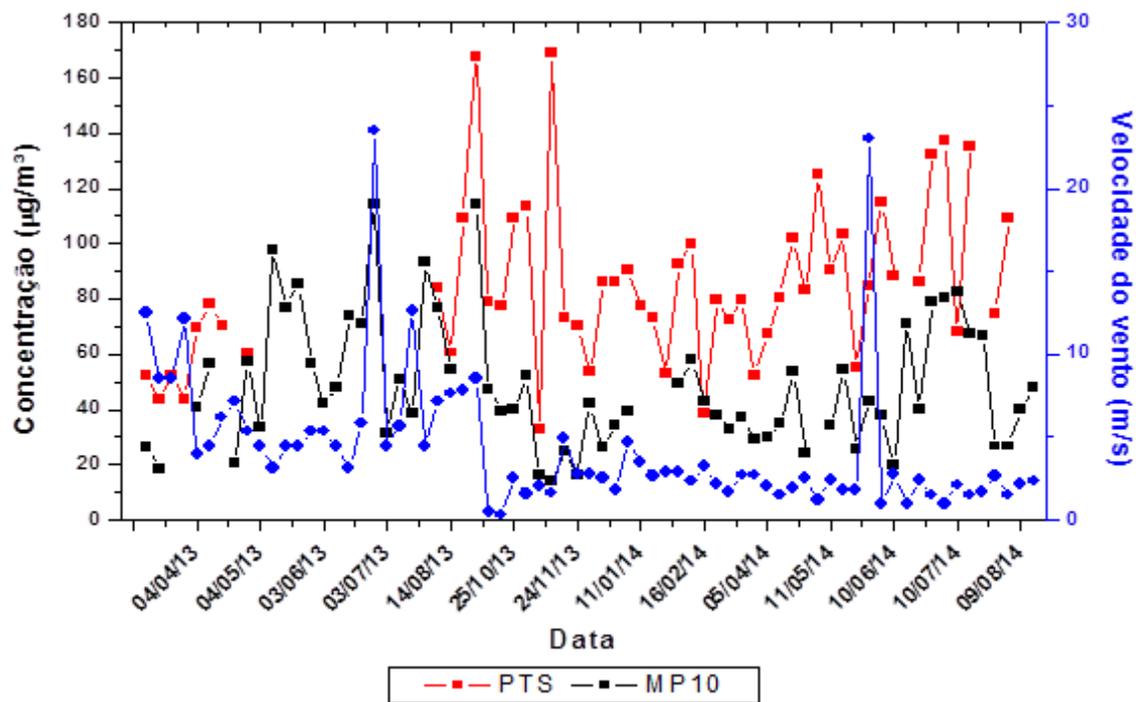
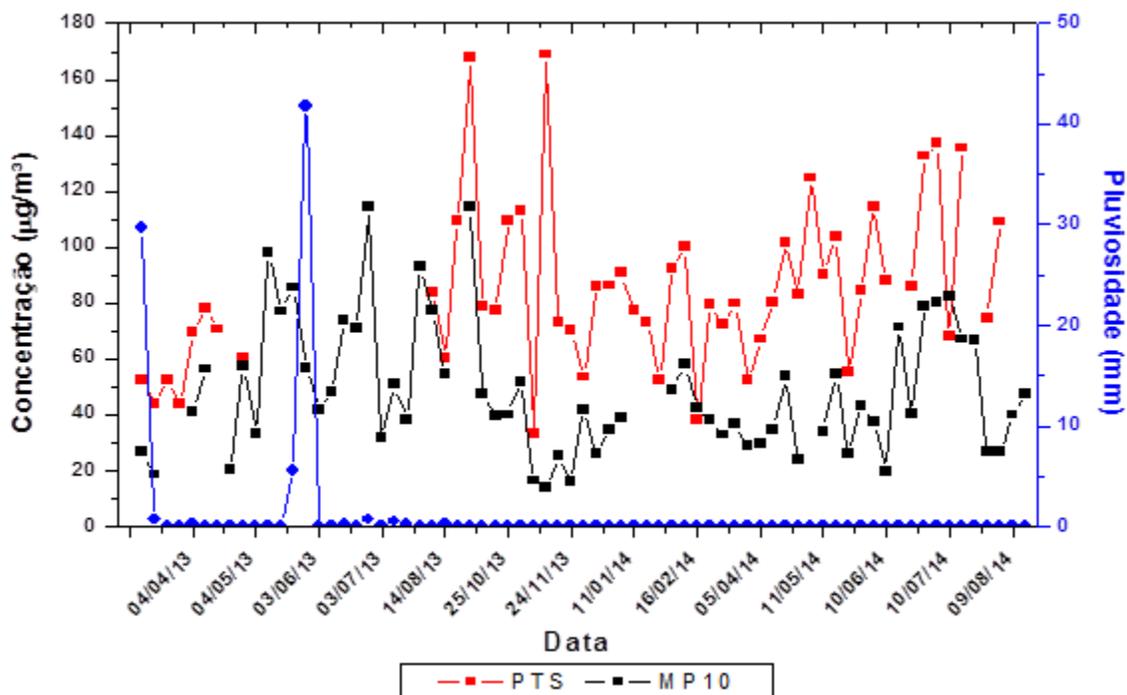


Figura 20 - Relação das concentrações de MP com a velocidade do vento.

Conforme indica a Figura 21, a chuva não contribuiu de forma significativa para a redução da concentração dos particulados, com exceção de março 2013, em que foram inversamente proporcionais, houve redução dos poluentes, enquanto na ausência da pluviosidade, em abril de 2013, as concentrações aumentaram.



**Figura 21** - Relação das concentrações de MP com a pluviosidade.

É importante ressaltar que nos dias anteriores às coletas pode não ter ocorrido precipitação na região estudada, fator que pode afetar a concentração do MP atmosférico (Apêndice B).

Diferentemente do que esperado, a umidade foi maior nos períodos secos do ano de 2013 e 2014. No início de junho de 2013, com a variável meteorológica mais baixa, a concentração de MP<sub>10</sub> aumentou. Já em abril de 2014, a umidade diminuiu e os particulados também reduziram. Já em agosto de 2014, seguindo a mesma tendência, com o aumento da umidade, a concentração de ambas as partículas diminuíram, como visto na Figura 22.

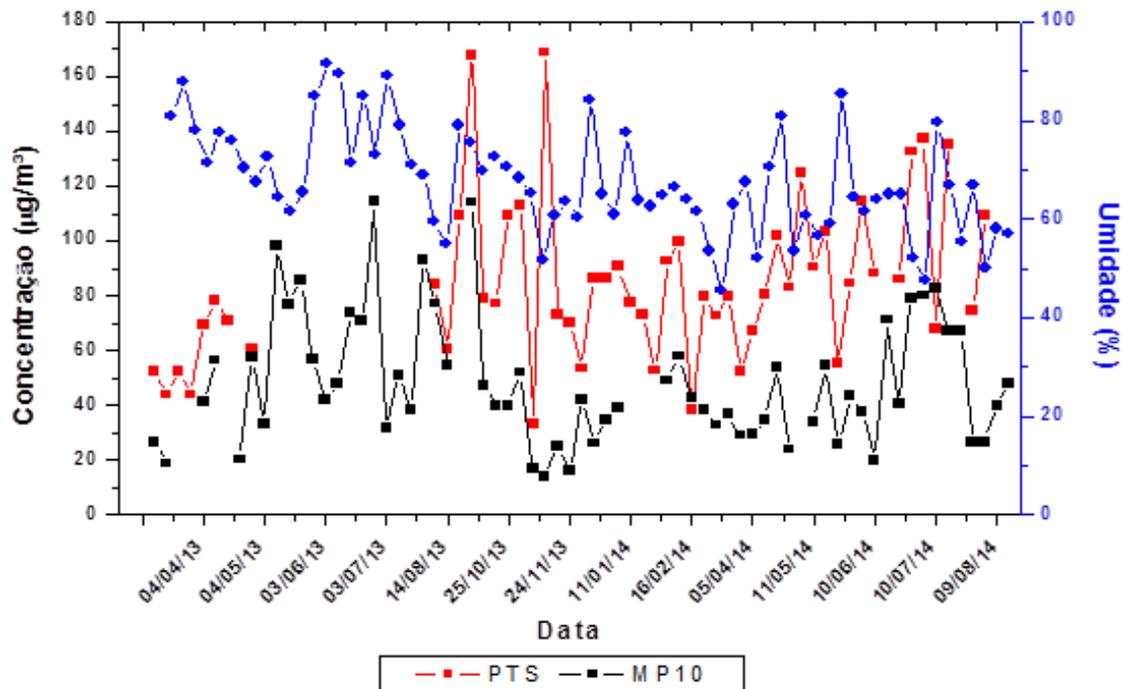


Figura 22 - Relação das concentrações de MP com a umidade.

### 5.3 Determinação dos analitos

A calibração do equipamento foi realizada pelo modelo matemático de regressão linear, na forma de  $y = ax$ , pelo método dos mínimos quadrados. As curvas analíticas variaram entre 0,1 a 10 mg/L: 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg/L. As soluções para construção das curvas foram preparadas a partir de soluções comerciais (Tabela 9) com concentração de 1000 mg/L.

Tabela 9 - Especificações das soluções padrão.

Elemento	Marca	Lote
Cádmio	Ultra scientific	M00366
Cálcio	Specsol	F13K0313A
Cobre	Specsol	F12H0331A
Cromo	Ultra scientific	L01343
Chumbo	Ultra scientific	J00457
Ferro	Specsol	F12I0343A
Magnésio	Specsol	F12J0160A
Manganês	Ultra scientific	M00386
Níquel	Specsol	F12H0107A
Sódio	Ultra scientific	K00734

Para a segurança dos resultados, foram utilizados os mesmos reagentes nas mesmas concentrações e procedimentos dos analitos para determinar o branco e, através do sinal, calculou-se o LD, a menor concentração que pode ser diferenciada do sinal do branco para obter um nível de confiança, e o limite de quantificação (LQ), valor correspondente a menor concentração que o ICP-OES conseguiu detectar com um nível de confiança (Tabela 10).

**Tabela 10** - Parâmetros analíticos: Branco, LD e LQ.

<b>Elemento</b>	<b>Branco (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQ (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Cd</b>	0,06	0,06	0,02
<b>Ca</b>	0,04	0,04	0,13
<b>Cu</b>	0,03	0,03	0,1
<b>Cr</b>	0,06	0,06	0,02
<b>Pb</b>	0,1	0,1	0,33
<b>Fe</b>	0,04	0,04	0,13
<b>Mg</b>	0,06	0,06	0,02
<b>Mn</b>	0,03	0,03	0,1
<b>Ni</b>	0,07	0,07	0,23
<b>Na</b>	0,19	0,19	0,63

O LD (Equação 8) e o LQ (Equação 9) foram calculados conforme o Método IO-3.4 (US EPA, 1999).

$$LD = (3\sigma)/a \quad (8)$$

Sendo:

$\sigma$  = desvio padrão amostral;

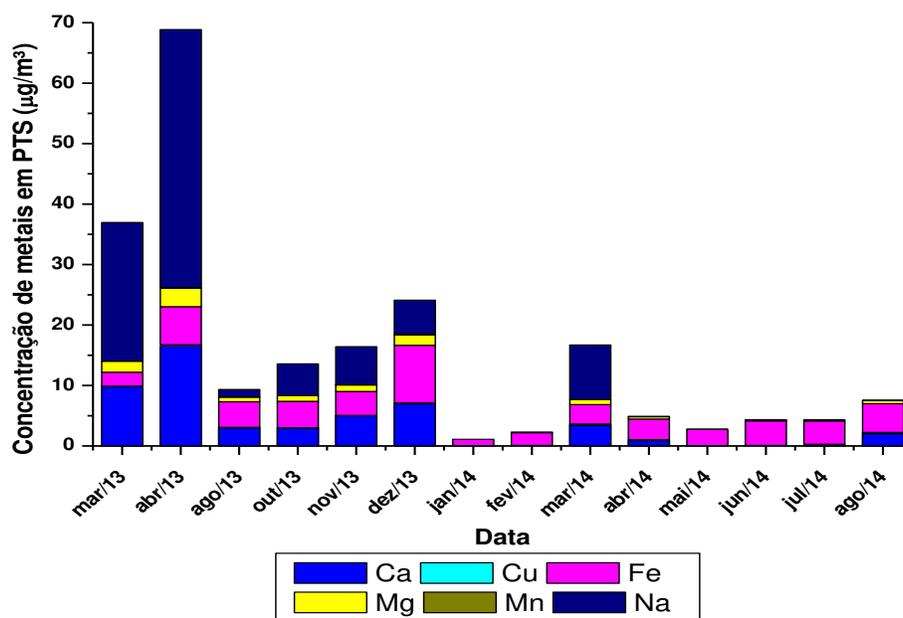
$a$  = coeficiente angular da equação da reta.

$$LQ = 3,3LD \quad (9)$$

Foram analisados dez analitos de interesse pelo método de ICP-OES, sendo estes o Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb e Zn, porém Cd, Cr, Pb e Zn, metais mais tóxicos, não

foram quantificados em nenhuma das amostras estudadas, o que é considerado um resultado favorável, pois Meresova *et al.* (2008) e Castilho *et al.*, (2012) concluíram que Cd, Pb e Cr são perigosos mesmo em pequenas concentrações.

Conforme a Figura 23, para as PTS, os elementos Ca, Fe e Na, obtiveram concentrações mais significantes. Segundo Contini *et al.* (2012), estes metais são provenientes de fontes naturais, como ressuspensão do solo.

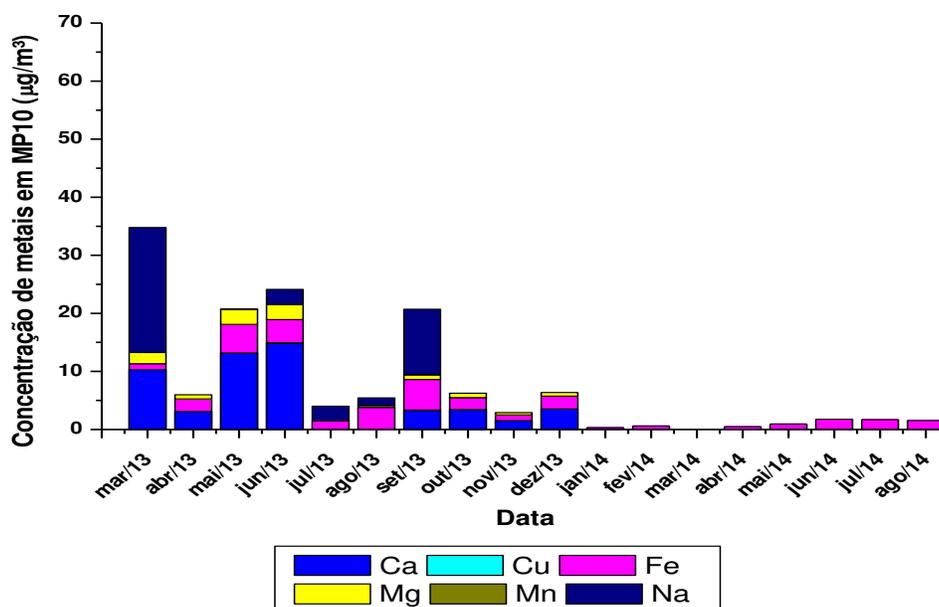


**Figura 23** - Concentração de metais em PTS.

As concentrações dos elementos Ca, Mg e Na foram diminuindo ao longo dos dois anos, indicando possível queda na emissão desses metais. Porém, pode-se perceber que o Ca em 2014 apresentou-se inconstante, de março/14 a abril/14 diminuiu, mas de julho/14 para agosto/14 aumentou. O Cu e Mn foram quantificados, mas em concentrações muito baixas se comparadas com os demais metais, não sendo visíveis na figura acima. O Fe foi o único que se manteve em todos os meses, indicando que sua fonte está em constante atividade.

A mesma relação foi observada para o MP<sub>10</sub> (Figura 24). Os três elementos mais significativos foram Ca, Fe e Na, só que em concentrações menores, se comparados com as PTS, resultados diferentes dos apresentados por Mohanraj *et al.* (2004), Duan e Tan (2013),

em que os metais foram encontrados em maiores concentrações em partículas menores como o  $MP_{10}$ .



**Figura 24** - Concentração de metais em  $MP_{10}$ .

O Ca diminuiu bruscamente nas partículas de  $MP_{10}$  do ano de 2013 para 2014, em que, para as PTS, foi encontrado em pequenas concentrações para este mesmo ano. O Mg e Na, já em concentrações menores, também diminuíram no segundo ano. Assim como para as PTS, o Cu e Mn foram quantificados, mas não aparecem na figura devido à baixa concentração em proporção com os outros elementos. E como observado também nas PTS o Fe manteve-se presente em todos os meses, com exceção de janeiro/14, mas apresentou queda de 2013 para 2014, indicando que este tem facilidade de se ligar às partículas maiores.

Em ambas as frações há diferenças claras quanto à presença dos metais identificados entre os anos estudados, a suposição mais coerente é a baixa velocidade de vento que foi quantificada no ano de 2014, comparada com 2013, contribuindo para a baixa ressuspensão das partículas nos dias de amostragem. O Fe, característico do solo, pode ter se destacado tanto para as PTS e  $MP_{10}$  em razão de sua abundância na natureza. Os dados das concentrações mensais para ambas as partículas encontram-se no Apêndice C.

Comparando-se com os trabalhos de Moraes (2009) e Canteras (2010) realizados na mesma estação de amostragem, em Limeira, em diferentes anos amostrados, pode se observar que a média dos metais no MP<sub>10</sub> foram semelhantes. O Ca e principalmente o Fe aumentaram, enquanto que o Mn e Cu tiveram suas concentrações reduzidas, conforme a Tabela 11.

**Tabela 11** - Comparação da concentração de metais em MP<sub>10</sub> em µg/m<sup>3</sup>.

	<b>Este trabalho</b>	<b>MORAES (2009)</b>	<b>CANTERAS (2010)</b>
<b>Técnica</b>	ICP-OES	EDXRF	SR-TXR
<b>Anos amostrados</b>	2013,2014	2006, 2008,2009	2008,2009
<b>Ca</b>	2,94	0,46	2,46
<b>Mn</b>	0,01	0,04	0,02
<b>Fe</b>	1,96	1,73	0,63
<b>Cu</b>	0,01	0,02	0,03

#### 5.4 Possíveis fontes dos metais

Inicialmente foram calculadas as medidas estatísticas para a distribuição de cada elemento pelo software R (Apêndice E) e a correlação de Pearson para as PTS e MP<sub>10</sub> (Tabelas 12 e 13). As correlações maiores que 0,8 foram destacadas em negrito e indicam que as variáveis possuem uma forte dependência, pois estão próximos a 1.

Todos com valores positivos, indicando que quando a primeira variável aumenta, a segunda também aumenta, ou vice e versa. Destacam-se em ambas as bases de dados os elementos Mg e Ca e Mn e Fe, todos possivelmente originados do solo.

**Tabela 12** - Correlação de Pearson entre os metais e PTS.

	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Na</b>
<b>Ca</b>	1,00	0,40	0,48	<b>0,99</b>	0,39	<b>0,95</b>
<b>Cu</b>	0,40	1,00	0,52	0,43	0,54	0,33
<b>Fe</b>	0,48	0,52	1,00	0,58	<b>0,81</b>	0,27
<b>Mg</b>	<b>0,99</b>	0,43	0,58	1,00	0,44	<b>0,91</b>
<b>Mn</b>	0,39	0,54	<b>0,81</b>	0,44	1,00	0,19
<b>Na</b>	<b>0,95</b>	0,33	0,27	<b>0,91</b>	0,19	1,00

**Tabela 13** - Correlação de Pearson entre os metais e MP<sub>10</sub>.

	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na
Ca	1,000	0,646	0,560	<b>0,990</b>	0,560	0,404
Cu	0,650	1,000	0,680	0,670	0,610	0,084
Fe	0,560	0,676	1,000	0,620	<b>0,900</b>	0,162
Mg	<b>0,990</b>	0,668	0,620	1,000	0,620	0,419
Mn	0,560	0,615	<b>0,900</b>	0,620	1,000	0,156
Na	0,400	0,084	0,160	0,420	0,160	1,000

Para utilizar a ACP, foram usadas seis variáveis (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Na), nas quais foram gerados fatores, denominados CP para as PTS e MP<sub>10</sub>. Entende-se que é possível identificar os agrupamentos dos elementos através dos maiores coeficientes obtidos, destacados em negrito.

Cada coeficiente representa a contribuição do elemento para o cálculo da respectiva componente. Por exemplo, o primeiro coeficiente principal para as PTS (Tabela 14), denominada de CP1 pode ser escrita conforme a Equação 10:

$$CP1 = -0,385 \times Ca - 0,005 \times Cu - 0,184 \times Fe - 0,075 \times Mg - 0,001 \times Mn - 0,901 \times Na \quad (10)$$

**Tabela 14** - Coeficientes associados aos componentes principais para PTS.

	CP1 Solo	CP2	CP3
Ca	0,385	0,254	<b>0,867</b>
Cu	0,005	0,021	0,027
Fe	<b>0,913</b>	0,184	0,359
Mg	0,075	0,094	0,153
Mn	0,001	0,007	0,006
Na	<b>0,901</b>	0,303	0,310

Para as PTS foram formados 3 grupos, mas apenas o primeiro corresponde a uma fonte de poluição de origem natural, o solo. No CP1, com variância de 93%, a forte associação (próximo a 1) entre os elementos Fe e Na demonstra que são provenientes do solo.

Enquanto que o CP2 apresenta apenas 7% variância, isto é, apresenta pouca variabilidade dos dados e com baixo coeficiente, não se observa nenhum agrupamento entre os dados. Na CP3 também não se observa nenhum agrupamento devido a 0% de variância.

Vale ressaltar que esta afirmação é coerente, pois as PTS apresentam diâmetros de até 50 µm, ou seja, partículas grossas geralmente são provenientes do solo, segundo Gunawardena *et al.*, 2012.

Na Tabela 15 são apresentados os CP para o MP<sub>10</sub>.

**Tabela 15** - Coeficientes associados aos componentes principais para MP<sub>10</sub>.

	<b>CP1</b> <b>Veicular</b>	<b>CP2</b> <b>Solo</b>	<b>CP3</b>
<b>Ca</b>	<b>0,669</b>	<b>0,641</b>	0,335
<b>Cu</b>	0,003	0,004	0,004
<b>Fe</b>	0,232	0,237	<b>0,942</b>
<b>Mg</b>	0,128	0,118	0,012
<b>Mn</b>	0,002	0,002	0,007
<b>Na</b>	<b>0,694</b>	<b>0,720</b>	0,010

Para o MP<sub>10</sub> foram formados 3 grupos, mas apenas os dois primeiros correspondem a fontes de poluição. No CP1, com variância de 76%, a associação do Ca e Na demonstram ser provenientes do fluxo veicular, pois estes metais podem ser de ressuspensos de poeiras de estradas, segundo Massoud *et al.* (2011), além da proximidade do equipamento com a movimentada rodovia que liga Limeira a Piracicaba.

No CP2, com variância de 23%, a associação novamente do Ca e Na, assegura que sejam oriundos do solo, conforme Bukowiecki *et al.* (2010). No CP3 também não se observa nenhum agrupamento devido a 0% de variância.

A porcentagem da variância de cada CP das PTS e MP<sub>10</sub> está descrita na Tabela 16 e Tabela 17, respectivamente.

**Tabela 16** - Valores para a base de PTS.

	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>CP5</b>	<b>CP6</b>
<b>Desvio Padrão</b>	15,415	3,972	0,899	0,091	0,046	0,015
<b>Porcentagem da variância explicada</b>	93%	7%	0%	0%	0%	0%
<b>Porcentagem acumulada</b>	93%	100%	100%	100%	100%	100%

**Tabela 17** - Valores para a base de MP<sub>10</sub>.

	<b>CP1</b>	<b>CP2</b>	<b>CP3</b>	<b>CP4</b>	<b>CP5</b>	<b>CP6</b>
<b>Desvio Padrão</b>	7,409	4,177	1,698	0,078	0,018	0,011
<b>Porcentagem da variância explicada</b>	73%	23%	4%	0%	0%	0%
<b>Porcentagem acumulada</b>	73%	96%	100%	100%	100%	100%

Além da ACP, também foi aplicado a AC usando o algoritmo conhecido como k-means. Para as PTS, foi realizado o agrupamento considerando dois clusters, e, com isso, 80% da variância total, isto é, a dispersão que ocorre entre os valores e a média aritmética.

Para as PTS, o cluster 1 identificou a relação entre o Ca, Mg e Na, com os valores acima da média (Apêndice D) em negrito, metais característicos de fontes naturais como o solo, conforme Contini *et al.* (2012). No cluster 2, não foi observado nenhuma relação, semelhante a análise de ACP, pois todos os valores ficaram muito próximos à média amostral ou abaixo dela. (Tabela 18).

**Tabela 18** - Cluster para PTS.

	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Na</b>
<b>Cluster 1</b>	<b>13,00</b>	0,13	4,30	<b>2,45</b>	0,03	<b>32,80</b>
<b>Cluster 2</b>	2,00	0,11	3,90	0,56	0,02	2,30

Em relação ao MP<sub>10</sub>, foram considerados três clusters e a variância alcançada foi de 85,6%. A Tabela 19 contém os dados juntamente com a categorização obtida pela AC. O cluster 1 identificou a relação entre o Ca, Mg e Na, metais possivelmente oriundos da ressuspensão de poeiras de estradas. No cluster 2, o Ca e Mg estão acima da média, provenientes do solo, enquanto no cluster 3 não foi observado nenhuma relação entre os

elementos. Os valores superiores à média amostral (Apêndice D) estão destacados em negrito.

**Tabela 19** - Cluster para MP<sub>10</sub>.

	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Na</b>
<b>Cluster 1</b>	<b>6,79</b>	0,03	3,20	<b>1,40</b>	0,02	<b>16,37</b>
<b>Cluster 2</b>	<b>13,99</b>	0,06	4,50	<b>2,60</b>	0,05	1,27
<b>Cluster 3</b>	0,82	0,00	1,40	0,20	0,00	0,27

Pela AC não foi possível observar diferentes relações entre os elementos. Para isto, seria necessário apresentar mais variáveis, pois quanto maior o número de dados informados, maior a quantidade de clusters e mais facilmente poderia se verificar os conjuntos formados pela proximidade da centroide.

## 6. Conclusões

- As concentrações das PTS estiveram dentro do limite estabelecido pela legislação federal CONAMA 03/90, que estabelece para o padrão secundário, no período de 24 horas, o limite de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , com exceção dos dias 28/08/2013 e 12/11/2013, na qual foram registrados  $167,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $168,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente.

- Quanto ao  $\text{MP}_{10}$ , em todas as amostras, nenhuma concentração ultrapassou os limites estabelecidos pelo CONAMA 03/90 e US-EPA, cujo padrão primário e secundário é igual a  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Também não ultrapassou a primeira meta do Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, com concentração máxima permitida de  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Em relação ao padrão da OMS ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), das 63 amostras coletadas, 24 ficaram acima do permitido.

- De maneira geral, as variáveis meteorológicas que mais influenciaram nas PTS e  $\text{MP}_{10}$  foram temperatura e umidade. Quando aumentaram, houve redução dos particulados. Com a falta da pluviosidade, não foi possível verificar a influência na concentração dos poluentes.

- Conforme os resultados analíticos obtidos pela técnica de ICP-OES, dentre os dez elementos analisados, quatro não foram quantificados em nenhuma amostra de ambas as frações, são eles o Cd, Cr, Pb e Ni, o que é considerado um resultado favorável, pois estes metais são extremamente tóxicos e podem causar danos à saúde humana.

- A detecção dos elementos Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Na mostra que eles se comportaram de modo semelhante para ambas as frações de MP. Ca, Mg e Na tiveram redução nas concentrações entre os anos de 2013 a 2014, enquanto o Cu e Mn apresentaram concentrações muito baixas. O Fe esteve presente em praticamente todos os meses, comprovando a sua abundância na natureza.

- Era esperado que a concentração do Cu fosse superior no  $\text{MP}_{10}$  e inferior no PTS, devido aos metais relacionados com o tráfego associarem-se mais facilmente em partículas menores, conforme visto em outras bibliografias.

- Quanto à análise estatística, foi possível identificar as prováveis fontes dos metais nos particulados com o uso da ACP e AC. De acordo com os métodos utilizados, a principal fonte das PTS foi a ressuspensão do solo, enquanto para o MP<sub>10</sub>, os metais foram provenientes da ressuspensão do solo e da movimentação do fluxo veicular.

- Em relação a AC pelo método de k-means, foram considerados poucos clusters devido ao número reduzido de dados de entrada, ou seja, a quantidade de variáveis de metais. Uma solução seria analisar diariamente as concentrações presentes nas amostras.

## **7. Sugestões Para Trabalhos Futuros**

Para melhores resultados recomenda-se, dar continuidade ao monitoramento dos particulados e incluir o MP<sub>2,5</sub>, já legislado no Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, pois, devido ao seu pequeno diâmetro, pode ser mais prejudicial à saúde.

É interessante continuar com a análise de metais, bem como suas possíveis fontes, mas com amostras diárias, para verificar se a concentração dos metais e as fontes seguem as mesmas tendências quando analisadas mensalmente, como é o caso deste estudo, pois pode haver diferenças entre os dias úteis e finais de semana, afinal, percebe-se cada vez mais a influência do MP na qualidade de vida do ser humano.



## Referências Bibliográficas

AKYUS, M.; ÇABUK, H. Meteorological variations of PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*. Vol.170, p. 13–21, 2009.

ALDABE, J.; ELUSTONDO, D.; SANTAMARÍA, C.; LASHERAS, E.; PANDOLFI, M.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; SANTAMARÍA, J. M. Chemical characterization and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research*. Vol. 102, p. 191–205, 2011.

AL-KHLAIFAT, A. L.; AL-KHASHMAN, O. A. Atmospheric heavy metal pollution in Aqaba city, Jordan, using *Phoenix dactylifera* L. leaves. *Atmospheric Environment*. Vol. 41, p. 8891–8897, 2007.

ALLEN, R. W.; ADAR, S. D. Are both air pollution and noise driving adverse cardiovascular health effects from motor vehicles? *Environmental Research*. Vol. 111, p. 184-185, 2011.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13412. Material Particulado em Suspensão na Atmosfera – Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas – método de ensaio, São Paulo, 8 p. 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 9547. Material Particulado em Suspensão no Ar Ambiente – Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume – método de ensaio, São Paulo, 14 p. 1997.

BARBOSA, A. M. Caracterização Elementar Sazonal do PM<sub>10</sub> e a Influência das Condições Meteorológicas em Cuiabá-MT. Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Ciências Exatas e da Terra. Departamento de Física. 104 p. 2007.

BASHA, S.; JHALA, J.; THORAT, R.; GOEL, S.; TRIVEDI, R.; SHAH, K.; MENON, G.; GAUR, P.; MODY, K. H.; JHA, B. Assessment of heavy metal content in suspended particulate matter of coastal industrial town, Mithapur, Gujarat, India. *Atmospheric Research*. Vol. 97, p. 257-265, 2010.

BRAGA, B.; HESPANOL I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução a Engenharia Ambiental 1- O desafio do desenvolvimento sustentável 2 ed.* Pearson. São Paulo. 319 p. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). RESOLUÇÃO 003. Brasília, 5 p. 1990.

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

BUKOWIECKI, N.; LIENEMANN, P.; M. HILL, M.; FURGER, M.; RICHARD, A.; AMATO, F.; PRÉVÔT, A. S. H.; BALTENSBERGER, U.; BUCHMANN, B.; GEHRIG, R. PM<sub>10</sub> emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. *Atmospheric Environment*. Vol. 44, p. 2330-2340, 2010.

BUSSAB, W. O.; MIAZAKI, E. S.; ANDRADE, D. *Introdução à análise de agrupamentos.* São Paulo: Simpósio Brasileiro de Probabilidade e Estatística Associação Brasileira de Estatística. 211 p. 1990.

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

CANÇADO, J. E. D.; BRAGA, A.; PEREIRA, L. A. A.; ARBEX1, M. A.; SALDIVA, P. H. N.; SANTOS, U. P. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*. Vol. 32, p 5 - 11, 2006.

CANTERAS, F. B. Avaliação da Qualidade do Ar na Cidade de Limeira (SP) Empregando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil na área de Saneamento e Ambiente). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Campinas, 180 p. 2010.

CARAVANOS, J.; WEISS, A. L.; BLAISE, M. J.; JAEGER, R. J. A survey of spatially distributed exterior dust lead loadings in New York City. *Environmental Research*. Vol. 100, p. 165-172, 2006.

CASTANHO, A. D. A. A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. 1999. 131p. Tese de Mestrado –Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo. 131 p. 1990.

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

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 11/12/2014.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Disponível em: <[http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/php/ar\\_dados\\_horarios.php](http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/php/ar_dados_horarios.php)>. Acesso em: 10/03/2015.

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

CHEN J.; WANG W.; ZHANG J.; LIU H., REN L.; LIU X. Characteristics of gaseous pollutants near a main traffic line in Beijing and its influencing factors. China. Atmospheric Research. Vol. 94, p. 470–480, 2009.

CHENG, W-L.; KUO, Y-C. LIN, P-L.; CHANG, K-H. CHEN, Y-S.; LIN, T-M.; HUANG, R. Revised air quality index derived from an entropy function. Atmospheric Environment. Vol 38, p. 383–391, 2004.

CHENG, W-L.; CHEN, Y-S.; ZHANG, J.; T.J. LYONS, T. J.; PAI, J-L.; CHANG, S-H. Comparison of the Revised Air Quality Index with the PSI and AQI indices. Science of the Total Environment. Vol. 382, p. 191–198, 2007.

CHOI, Y. S.; HO, C. H.; CHEN, D.; NOH, Y. H.; SONG, C. K. Spectral analysis of weekly variation in PM10 mass concentration and meteorological conditions over China. Atmospheric Environment. Vol. 42, p. 655–666, 2008.

CLEAN AIR ACT. EPA. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/naaqs/>>. Acesso em: 20/12/2014.

CONTINI, D.; BELOSI, F.; GAMBARO, A. CESARI, D.; STORTINI, A. M.; BOVE, M. C. Comparison of PM10 concentrations and metal content in three different sites of the Venice Lagoon: An analysis of possible aerosol sources. Journal of Environmental Sciences. Vol. 24, p. 1954-1965, 2012.

DUAN, J.; TAN, J. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: Situation, sources and control policies. Atmospheric Environment. Vol. 74, p. 93-101. 2013.

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

EEA. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. The European Environment state and outlook 2010 - Air Pollution (2010), 46 p. Disponível em: <<http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=%2BM0TdkxG7V8%3D&tabid=467&language=el-GR>>. Acesso em: 08/11/2014.

ENERGÉTICA. MANUAL DE OPERAÇÃO PTS. Disponível em: <<http://www.energetica.ind.br/intranet/uploads/996c4846c6125db56c97352c8a457f8c.pdf>> 2012. Acesso em: 10/03/2015.

ENERGÉTICA. MANUAL DE OPERAÇÃO MP<sub>10</sub>. Disponível em: <<http://www.energetica.ind.br/intranet/uploads/c13760f2f717d5d71958146c5b4a8979.pdf>> 2012. Acesso em: 10/03/2015.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA Disponível em: <<http://www.cnpf.embrapa.br/pesquisa/efb/clima.htm>>. Acesso em: 15/11/2014.

ENERGÉTICA. Disponível em: <<http://www.energetica.ind.br>>. Acesso em 10/10/2014.

FILHO, E. O. A. Avaliação das Fontes de Emissão de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de Cuiabá. Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Ciências Exatas e da Terra. Departamento de Física. 101 p. 2006.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. P. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: theory, experiments, and applications. Academic Press. EUA. 969 p. 2000.

FORASTER, M.; DELTELL, A.; BASAGAÑA, X.; RAMÓN, M. M.; AGUILERA, I.; BOUSO, L.; GRAU, M.; PHULERIA, H.C.; RIVERA, M.; SLAMA, R.; SUNYER, J.; TARGA, J.; KÜNZLI, N. Local determinants of road traffic noise levels versus determinants of air pollution levels in a Mediterranean city. Environmental Research. Vol. 111, p. 177-183, 2011.

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

GAO, J.; TIAN, H.; CHENG, K.; LU, L.; WANG, Y.; WU, Y.; ZHU, C.; LIU, K.; ZHOU, J.; LIU, X.; CHEN, J.; HAO, J. Seasonal and spatial variation of trace elements in multi-size airborne particulate matters of Beijing, China: Mass concentration, enrichment characteristics, source apportionment, chemical speciation and bioavailability. Atmospheric Environment. Vol. 99, p. 257–265, 2014.

GINÉ-ROSIAS, M. F. Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). Série Didática. Vol. 4, CENA, Piracicaba, p.118, 1999.

GOOGLE EARTH. Disponível em: <<http://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>> Acesso em: 08/03/2015.

GOOGLE MAPS. Disponível em:<<https://www.google.com.br/maps>>. Acesso em: 10/11/2014.

GOOSSENS, D.; BUCK, B. J. Can BSNE (Big Spring Number Eight) samplers be used to measure PM<sub>10</sub>, respirable dust, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1.0</sub>? Aeolian Research. Vol. 5, p. 43–49, 2012.

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

HIGSON, S. P. J. Química Analítica. 1 ed. McGraw-Hill. São Paulo. 454 p. 2009.

HINDS, W. C. Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, 2ed. Wiley. Nova York, EUA. 504 p. 1999.

HOINASKI, L. Avaliação de métodos de identificação de fontes emissoras de material particulado inalável (MP<sub>10</sub>). Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. 135 p. 2010.

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

HUANG, W.; DUAN, D.; ZHANG, Y.; CHENG, H.; RAN, Y. Heavy metals in particulate and colloidal matter from atmospheric deposition of urban Guangzhou, South China. Marine Pollution Bulletin. Vol. 85, p. 720–726, 2014.

HUEGLIN, C.; GEHRIG, R.; BALTENSPERGER, U.; GYSEL, M.; MONN, C.; VONMONT, H. Chemical characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban,

near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*. Vol. 39, p. 637–651, 2005.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 15/11/2014.

IZENMAN; A. L. *Modern Multivariate Statistical Techniques: Regression, Classification, and Manifold Learning*. Springer Texts in Statistics. EUA. 733 p. 2013.

JACOBSON, M. Z. *Atmospheric Pollution – History, Science and Regulation*. Cambridge University Press. EUA. 399 p. 2002.

KHAN, MD. F.; SHIRASUNA, Y.; HIRANO, K.; MASUNAGA, S. Characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5–10</sub> and PM<sub>>10</sub> in ambient air, Yokohama, Japan. *Atmospheric Research*. Vol. 96, p. 159–172, 2010.

KIM, Y-H.; KIM, K-H.; MA, C-J.; SHON, Z-H.; PARK, C. G.; SONG, S-K.; RO, C-U.; BROWN, R. J. C. An investigation into the relationship between the major chemical components of particulate matter in urban air. *Chemosphere*. Vol. 95, p. 387–394, 2014.

KONG, S.; LU, B.; BAI, Z.; ZHAO, X.; CHEN, L. HAN, B.; LI, Z.; JI, Y.; XU, Y.; LIU, Y.; JIANG, H. Potential threat of heavy metals in re-suspended dusts on building surfaces in oilfield city. *Atmospheric Environment*. Vol. 45, p. 4192-4204, 2011.

KOPANAKIS, I.; ELEFThERIADIS, K.; MIHALOPOULOS, N.; LYDAKIS-SIMANTIRIS, N.; E. KATSIVELA, E.; PENTARI, D.; ZARMPAS, P.; LAZARIDI, M. Physico-chemical characteristics of particulate matter in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Research*. Vol.106, p. 93-107, 2012.

KULSHRESTHA, A.; SATSANGI, P. G.; MASIH, J.; TANEJA, A. Metal concentration of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. *Science of The Total Environment*. Vol. 407, p. 6196-6294, 2009.

LARA, L. L.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; CAMARGO, P. B.; VICTORIA, R. L.; FERRAZ, E. S. B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment*. Vol. 39, p.4627–4637, 2005.

LIMEIRA. PREFEITURA DE LIMEIRA. Disponível em: <<http://www.limeira.sp.gov.br/pml/cidade/guia-cidade>>. Acesso em: 11/12/2014.

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

MALANDRINO, M.; MARTINO, M. D.; GIACOMINO, A.; GEOBALDO, F.; BERTO, S.; GROSA, M. M.; ABOLLINO, O. Temporal trends of elements in Turin (Italy) atmospheric particulate matter from 1976 to 2001. *Chemosphere*. Vol. 90, p. 2578–2588, 2013.

MANAHAN, S.; E. *Environmental Chemistry*. 6<sup>o</sup>ed. Press. Florida. EUA. 811 p. 2000.

MANSHA, M.; GHAURI, B.; RAHMAN, S.; AMMAN, A. Characterization and source apportionment of ambient air particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in Karachi. *Science of the Total Environment*. Vol. 425, p. 176-183, 2012.

MARCAZZAN, G. M.; CERIANI, M.; VALLI, G.; VECCHI, R. Source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Milan (Italy) using receptor modelling. *The Science of the Total Environment*. Vol. 317, p. 137–147, 2003.

MARIN, F. R.; ASSAD, E. D.; PILAU, F. G. *Clima e Ambiente. Introdução à climatologia para ciências ambientais*. Embrapa. Campinas, Brasil, 126 p. 2008.

MASSOUD, R.; SHIHADÉH, A. L.; ROUMIÉ, M.; YOUNESS, M.; GERARD, J.; SALIBA, N.; ZAAROUR, R.; M.; FARAH, W.; SALIBA, N. A. Intraurban variability of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in an Eastern Mediterranean city. *Atmospheric Research*. Vol. 101, p. 893–901, 2011.

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

MCLACHLAN, G.; J. Discriminant Analysis and Statistical Pattern Recognition. Wiley. Nova York, EUA. 552 p. 2004.

MERESOVA, J.; FLOREK, M.; HOLY, K.; JESKOVSKY, M.; SYKORA, I.; FRONTASYEVA, M. V.; PAVLOV, S. S.; BUJDOS. M. Evaluation of elemental content in air-borne particulate matter in low-level atmosphere of Bratislava. Atmospheric Environment. Vol. 42, p. 8079–8085, 2008.

MINGOTI, S. A. Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada. UFMG, Belo Horizonte, Brasil. 295 p. 2005.

MOHANRAJ, R.; AZEEZ, P. A.; PRISCILLA, T. Heavy metals in airborne particulate matter of urban coimbatore. Environmental Contamination and Toxicology. Vol. 47, p. 162–167, 2004.

MONITOAR. PROGRAMA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DA PREFEITURA DA CIDADE DO RIO DE JANEIRO. Disponível em: <[http://infooper.homeip.net:8800/smac/institucional/docs/entenda\\_iqa.pdf](http://infooper.homeip.net:8800/smac/institucional/docs/entenda_iqa.pdf)>. Acesso em: 13/12/2014.

MORAES, L.M.B. Utilização da técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão em energia (EDXRF) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de Limeira-SP. Tese (Doutorado em Ciências na área de Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente). Universidade de São Paulo, Centro de energia Nuclear na Agricultura, 119 p. 2009.

MOUVIER, G. A Poluição Atmosférica. Ática. São Paulo, Brasil. 104 p. 1997.

NAZIR, R.; SHAHEEN, N.; SHAH, M. H. Indoor/outdoor relationship of trace metals in the atmospheric particulate matter of an industrial area. Atmospheric Research. Vol. 101, p.765–772, 2011.

OLIVEIRA, A. P. Determinação de Cu, Zn e Se em soro humano por ICP-MS. Revista Analytica. Vol. 25, p. 76-82, 2006.

OMS. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Disponível em: <  
[http://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/outdoorair\\_aqg/en/](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/)>.

Acesso em: 20/12/2014.

PAGANO, M.; GAUVREAU, K. Princípios de Bioestatística. 2º ed. Thomson. São Paulo. 506 p. 2006.

PARK, D.; YOON, M. O. Y.; PARK, E.; LEE, K. Source identification of PM10 pollution in subway passenger cabins using positive matrix factorization. Atmospheric Environment. Vol. 49, p. 180-185, 2012.

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

PERKIN ELMER. Disponível em:  
<<http://www.perkinelmer.com/catalog/product/id/optima8300/Ecommerce/No/Dealer/No.>>

Acesso em: 10/10/2014.

PERKINS, H. C. Air Pollution. McGraw-Hill, New York, EUA. 407 p. 1974.

POPE III, C. A.; DOCKERY, D. W. Heart rate variability associated with particulate air pollution, USA. American Heart Journal. Vol. 138, p. 890–899, 1999.

PORTAL ACTION. Disponível em: <http://www.portalaction.com.br>. Acesso em: 15/11/2014.

QUÍMICA AMBIENTAL. Disponível em:  
<<http://www.usp.br/qambiental/tratamentoAgua.html>>. Acesso em: 09/04/2015.

REZLER, K.J.; REIZER, M.; OUDINET, J. P. Determination and analysis of PM10 source apportionment during episodes of air pollution in Central Eastern European urban areas: The case of wintertime 2006. Atmospheric Environment. Vol. 45, p. 6557-6566, 2011.

RIVERA, M.; ZECHMEISTER, H.; RAMÓN, M. M.; BASAGAÑA, X.; FORASTER, M.; LAURA BOUSO, L.; MORENO, T.; SOLANAS, P.; RAMOS, R.; KÖLLENSPERGER, G.; DELTELL, A.; VIZCAYA, D.; KÜNZLI, N. Monitoring of heavy metal concentrations in home outdoor air using moss bags. *Environmental Pollution*. Vol. 159, p. 954-962, 2011.

RODRIGUES, P. C.; BRANCO, J. A. A Análise de Componentes Principais sobre dados dependentes. Instituto Superior Técnico/Universidade Técnica de Lisboa. 26 p., 2006.

RODRIGUEZ, S.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; VIANA, M-M.; ALARCÓN, M.; MANTILLA, E.; RUIZ, C. R. Comparative PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub> source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment*. Vol. 328, p. 95-113, 2004.

ROHR, A. C.; WYZGA, R. E. Attributing health effects to individual particulate matter constituents. *Atmospheric Environment*. Vol. 62, p. 130-152, 2012.

SALVADOR, P.; ARTINANO, B.; VIANA, M. M.; QUEROL X., ALASTUEY, A.; FERNANDEZ, I. G.; ALONSO, R. Spatial and temporal variations in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> across Madrid metropolitan area in 1999-2008. *Procedia Environmental Sciences*. Vol. 4 p. 198-208, 2011.

SCHEMBARI, A.; MAS, M. T.; NAZELLE, A.; DADVAND, P.; VRIJHEID, M.; CIRACH, M.; MARTINEZ, D.; FIGUERAS, F.; QUEROL, X.; BASAGAÑA, X.; EEFTENS, M.; MELIEFSTE, K.; NIEUWENHUIJSEN, M. J. Personal, indoor and outdoor air pollution levels among pregnant women. *Atmospheric Environment*. Vol. 64, p. 287-295, 2013.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, N. S. *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. 2<sup>o</sup> ed. Wiley. EUA. 1232 p. 2006.

SENTHILKUMAR, S.; MANJU, A.; MUTHUSELVAM, P.; SHALINI, D.; INDHUMATHI, V.; KALAISELVI, K.; PALANIVEL, M.; CHANDRASEKAR, P. P.; RAJAGURU, P. Characterization and genotoxicity evaluation of particulate matter collected from industrial atmosphere in Tamil Nadu State, India. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 274, p. 392-398, 2014.

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

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8 edição norte-americana. Cengage Learning. São Paulo. 999 p. 2011.

STEVENSON, W. J. *Estatística Aplicada à Administração*. Harbra. São Paulo. 495 p. 2001.

THOMAS, R. *Practical Guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*. 2° ed. CRC Press. EUA. 377 p. 2008.

TRAVERSI, R.; BECAGLI, S.; CALZOLAI, G.; CHIARI, M.; GIANNONI, M.; LUCARELLI, F.; NAVA, S.; RUGI, F.; SEVERI, M.; UDISTI, R. A comparison between PIXE and ICP-AES measurements of metals in aerosol particulate collected in urban and marine sites in Italy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Vol. 318, p.130-134, 2014.

UNAL, Y. S.; TOROS, H.; DENIZ, A.; INCECIK, S. Influence of meteorological factors and emission sources on spatial and temporal variations of PM<sub>10</sub> concentrations in Istanbul metropolitan area. *Atmospheric Environment*. Vol. 45, p. 5504- 5513, 2011.

US EPA. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US-EPA). Método IO-3.1- Selection, Preparation and extraction of filter material (1999). Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-1.pdf>>. Acesso em: 10/10/2014.

US EPA. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US-EPA). Método IO-3.4 - DETERMINATION OF METALS IN AMBIENT PARTICULATE MATTER USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA (ICP) SPECTROSCOPY. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/inorganic/mthd-3-4.pdf>>. Acesso em: 15/11/2014.

US EPA. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/criteria.html>>. Acesso em: 12/12/2014.

VASCONCELOS, S. Disponível em: <<http://www2.ic.uff.br/~aconci/PCA-ACP.pdf>>. Acesso em: 12/11/2014.

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

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

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

ZHOU, S.; YUAN, Q.; LI, W.; LU, Y.; ZHANG, Y.; WANG, W. Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations, sources, and health implications. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 26, p. 205–213, 2014.

ZORA, J. E.; SARNAT, S. E.; RAYSONI, A. U.; JOHNSON, B. A.; LI, W. W.; GREENWALD, R.; HOLGUIN, F.; STOCK, T. H.; SARNAT, J. A. Associations between urban air pollution and pediatric asthma control in El Paso, Texas. *Science of The Total Environment*. Vol. 448, p.56-65, 2013.



## **APÊNDICES**



**APÊNDICE A - Dados de concentração das PTS e MP<sub>10</sub>, pluviosidade, velocidade de vento, temperatura e umidade.**

**Tabela A1 - Dados das PTS, MP<sub>10</sub> e das variáveis meteorológicas.**

<b>Data</b>	<b>Conc. PTS (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Conc. MP<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Pluviosidade (mm)</b>	<b>Vel. Vento (m/s)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Umidade (%)</b>
11/03/2013	52,42	26,55	29,68	12,53	25,35	81,00
17/03/2013	43,75	18,63	0,75	8,50	22,2	88,00
23/03/2013	52,42	-	0,00	8,50	23,85	78,00
29/03/2013	43,75	-	0,00	12,15	21,45	71,50
04/04/2013	69,59	41,10	0,25	4,00	25,75	77,50
10/04/2013	77,94	56,41	0,00	4,47	22,55	76,00
16/04/2013	70,63	-	0,00	6,21	21,50	70,40
22/04/2013	-	20,21	0,00	7,14	20,25	67,50
28/04/2013	60,52	57,37	0,00	5,36	21,15	72,50
04/05/2013	-	33,26	0,00	4,47	24,55	64,50
10/05/2013	-	97,90	0,00	3,14	19,55	61,50
16/05/2013	-	76,98	0,00	4,44	24,80	65,50
22/05/2013	-	85,56	5,56	4,45	20,10	85,00
28/05/2013	-	56,72	41,80	5,36	16,15	91,50
03/06/2013	-	41,93	0,00	5,36	17,75	89,50
09/06/2013	-	47,91	0,00	4,45	19,85	71,50
15/06/2013	-	73,76	0,25	3,14	16,05	85,00
21/06/2013	-	70,75	0,00	5,81	22,55	73,00
27/06/2013	-	114,31	0,75	23,50	18,90	89,00
03/07/2013	-	31,66	0,00	4,45	19,00	79,00
21/07/2013	-	50,91	0,50	5,69	24,40	71,00
27/07/2013	-	38,44	0,25	12,64	15,45	69,00
02/08/2013	-	93,04	0,00	4,45	21,30	59,50
08/08/2013	83,98	77,12	0,00	7,14	22,45	55,00
14/08/2013	60,52	54,55	0,25	7,61	16,10	79,00
20/08/2013	109,19	-	0,00	7,81	20,70	75,60
26/08/2013	167,86	114,15	0,00	8,50	21,00	69,80
13/10/2013	78,79	47,22	0,00	0,50	25,10	72,60
19/10/2013	77,25	39,58	0,00	0,28	23,20	70,50
25/10/2013	109,52	39,91	0,00	2,50	24,50	68,40
31/10/2013	113,19	51,97	0,00	1,56	22,00	65,30
06/11/2013	33,08	16,53	0,00	2,03	25,40	51,60
12/11/2013	168,89	13,71	0,00	1,61	26,70	60,83
18/11/2013	73,07	25,22	0,00	4,93	26,40	63,70
24/11/2013	70,13	15,87	0,00	2,80	27,66	60,45
30/11/2013	53,45	42,00	0,00	2,73	27,80	84,25
06/12/2013	86,25	26,12	0,00	2,50	26,20	65,00

**Tabela A1 - Dados das PTS, MP<sub>10</sub> e das variáveis meteorológicas (Continuação).**

<b>Data</b>	<b>Conc. PTS (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Conc. MP<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Pluviosidade (mm)</b>	<b>Vel. Vento (m/s)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Umidade (%)</b>
12/12/2013	86,30	34,61	0,00	1,80	25,40	61,00
18/12/2013	90,67	39,20	0,00	4,70	28,60	77,50
11/01/2014	77,31	-	0,00	3,50	28,00	63,80
17/01/2014	73,24	-	0,00	2,60	28,60	62,50
23/01/2014	52,73	-	0,00	2,90	28,70	64,90
04/02/2014	92,54	49,08	0,00	2,85	27,30	66,50
10/02/2014	99,95	57,90	0,00	2,35	25,60	64,00
16/02/2014	38,48	42,59	0,00	3,20	25,30	61,50
22/02/2014	79,53	38,17	0,00	2,20	24,60	53,50
18/03/2014	72,62	32,82	0,00	1,65	27,00	45,50
24/03/2014	79,90	36,94	0,00	2,70	23,50	63,00
30/03/2014	52,43	29,00	0,00	2,70	24,30	67,50
05/04/2014	67,06	29,56	0,00	2,00	26,70	52,20
17/04/2014	80,32	34,80	0,00	1,52	24,70	70,50
23/04/2014	101,85	53,71	0,00	1,90	21,60	81,00
29/04/2014	83,08	23,86	0,00	2,50	21,20	53,50
05/05/2014	124,77	-	0,00	1,24	19,17	60,79
11/05/2014	90,37	33,96	0,00	2,40	20,80	56,50
17/05/2014	103,55	54,42	0,00	1,80	22,50	59,00
23/05/2014	55,19	25,84	0,00	1,80	21,00	85,50
29/05/2014	84,45	43,24	0,00	23,00	18,70	64,50
04/06/2014	114,74	37,65	0,00	1,00	18,30	61,50
10/06/2014	88,17	20,00	0,00	2,80	20,80	64,00
16/06/2014	-	71,35	0,00	1,00	22,40	65,00
22/06/2014	86,00	40,24	0,00	2,40	20,80	65,00
28/06/2014	132,60	79,06	0,00	1,50	23,80	52,00
04/07/2014	137,30	80,17	0,00	1,00	24,40	47,50
10/07/2014	68,05	82,57	0,00	2,10	17,90	79,50
16/07/2014	135,42	67,05	0,00	1,50	21,18	67,00
22/07/2014	-	66,87	0,00	1,70	20,30	55,00
28/07/2014	74,70	26,63	0,00	2,65	19,00	67,00
03/08/2014	109,09	26,63	0,00	1,50	24,20	50,00
09/08/2014	-	40,00	0,00	2,20	21,30	58,00
15/08/2014	-	47,73	0,00	2,35	20,90	57,00

**APÊNDICE B – Dados da pluviosidade no dia anterior à coleta.**

<b>Data</b>	<b>Pluviosidade (mm)</b>	<b>Data</b>	<b>Pluviosidade (mm)</b>
10/03/2013	3,76	05/12/2013	25,39
16/03/2013	11,21	11/12/2013	16,75
22/03/2013	0,50	17/12/2013	0,00
28/03/2013	0,00	10/01/2014	0,00
03/04/2013	0,50	16/01/2014	6,10
09/04/2013	0,00	22/01/2014	0,00
15/04/2013	0,00	03/02/2014	0,00
21/04/2013	0,00	09/02/2014	0,00
27/04/2013	0,00	15/02/2014	1,00
03/05/2013	0,00	21/02/2014	0,00
09/05/2013	0,00	17/03/2014	0,00
15/05/2013	0,00	23/03/2014	0,00
21/05/2013	0,00	29/03/2014	0,00
27/05/2013	14,98	04/04/2014	0,00
02/06/2013	4,79	16/04/2014	0,00
08/06/2013	0,00	22/04/2014	12,16
14/06/2013	0,25	28/04/2014	0,00
20/06/2013	0,00	04/05/2014	0,00
26/06/2013	15,20	10/05/2014	0,00
02/07/2013	0,00	16/05/2014	0,00
20/07/2013	0,00	22/05/2014	26,13
26/07/2013	0,00	28/05/2014	0,00
01/08/2013	0,00	04/06/2014	0,25
07/08/2013	0,00	09/06/2014	0,00
13/08/2013	0,00	15/06/2014	0,00
19/08/2013	0,00	21/06/2014	0,00
25/08/2013	0,00	27/06/2014	0,00
12/10/2013	0,00	03/07/2014	0,00
18/10/2013	1,78	09/07/2014	2,51
24/10/2013	0,00	15/07/2014	0,00
30/10/2013	0,00	21/07/2014	0,00
05/11/2013	0,80	27/07/2014	0,50
11/11/2013	0,00	02/08/2104	0,00
17/11/2013	2,28	08/08/2014	0,00
23/11/2013	2,29	14/08/2014	0,00
29/11/2013	14,47		



## APÊNDICE C - Concentração dos metais.

**Tabela C1 - Dados de concentração mensal dos metais ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) nas PTS.**

<b>Mês/ano</b>	<b>Cd</b>	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>
mar/2013	<LD <sup>1</sup>	9,81	0,09	<LD	<LD
abr/2013	<LD	16,57	0,17	<LD	<LD
ago/2013	<LD	2,99	0,08	<LD	<LD
out/2013	<LD	2,94	0,07	<LD	<LD
nov/2013	<LD	4,99	0,07	<LD	<LD
dez/2013	<LD	6,96	0,15	<LD	<LD
jan/2014	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD
fev/2014	<LD	<LD	0,08	<LD	<LD
mar/2014	<LD	3,46	0,16	<LD	<LD
abr/2014	<LD	0,89	0,16	<LD	<LD
mai/2014	<LD	<LD	0,072	<LD	<LD
jun/2014	<LD	<LD	0,08	<LD	<LD
jul/2014	<LD	0,20	0,08	<LD	<LD
ago/2014	<LD	2,04	0,20	<LD	<LD

1- LD - menor concentração que pode ser diferenciada do sinal do branco para obter um nível de confiança.

**Tabela C2 - Dados de concentração mensal dos metais ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) nas PTS.**

<b>Mês/ano</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Na</b>
mar/2013	2,30	1,82	<LD	<LD	22,92
abr/2013	6,30	3,08	0,06	<LD	42,69
ago/2013	4,24	0,77	0,04	<LD	1,20
out/2013	4,36	0,98	<LD	<LD	5,21
nov/2013	3,95	1,08	0,04	<LD	6,28
dez/2013	9,54	1,73	0,08	<LD	5,64
jan/2014	1,04	<LD <sup>1</sup>	<LD	<LD	<LD
fev/2014	2,12	0,10	<LD	<LD	<LD
mar/2014	3,21	0,84	<LD	<LD	9,01
abr/2014	3,40	0,38	0,04	<LD	<LD
mai/2014	2,67	<LD	<LD	<LD	<LD
jun/2014	4,07	0,13	0,04	<LD	<LD
jul/2014	3,84	0,22	<LD	<LD	<LD
ago/2014	4,75	0,51	0,05	<LD	<LD

1- LD - menor concentração que pode ser diferenciada do sinal do branco para obter um nível de confiança.

**Tabela C3 - Dados de concentração mensal dos metais ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em  $\text{MP}_{10}$ .**

<b>Mês/ano</b>	<b>Cd</b>	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>
mar/2013	< LD <sup>1</sup>	10,29	< LD	< LD	< LD
abr/2013	< LD	3,10	< LD	< LD	< LD
mai/2013	< LD	13,10	0,06	< LD	< LD
jun/2013	< LD	14,89	0,07	< LD	< LD
jul/2013	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
ago/2013	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
set/2013	< LD	3,29	0,05	< LD	< LD
out/2013	< LD	3,35	0,07	< LD	< LD
nov/2013	< LD	1,51	< LD	< LD	< LD
dez/2013	< LD	3,52	< LD	< LD	< LD
jan/2014	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
fev/2014	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
mar/2014	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
abr/2014	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
mai/2014	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
jun/2014	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
jul/2014	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
ago/2014	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

1- LD - menor concentração que pode ser diferenciada do sinal do branco para obter um nível de confiança.

**Tabela C4 - Dados de concentração mensal dos metais ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em  $\text{MP}_{10}$ .**

<b>Mês/ano</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Na</b>
mar/2013	1,05	1,94	< LD	< LD	21,5
abr/2013	2,17	0,71	< LD	< LD	< LD
mai/2013	4,94	2,57	0,053	< LD	< LD
jun/2013	3,96	2,61	0,04	< LD	2,54
jul/2013	1,53	< LD	< LD	< LD	2,48
ago/2013	3,80	0,33	0,05	< LD	1,26
set/2013	5,26	0,82	0,05	< LD	11,23
out/2013	2,06	0,76	< LD	< LD	< LD
nov/2013	1,01	0,40	< LD	< LD	< LD
dez/2013	2,22	0,64	< LD	< LD	< LD
jan/2014	0,32	< LD	< LD	< LD	< LD
fev/2014	0,61	< LD	< LD	< LD	< LD
mar/2014	< LD <sup>1</sup>	< LD	< LD	< LD	< LD
abr/2014	0,48	< LD	< LD	< LD	< LD
mai/2014	0,94	< LD	< LD	< LD	< LD
jun/2014	1,79	< LD	< LD	< LD	< LD
jul/2014	1,70	< LD	< LD	< LD	< LD
ago/2014	1,54	< LD	< LD	< LD	< LD

1- LD - menor concentração que pode ser diferenciada do sinal do branco para obter um nível de confiança.

## APÊNDICE D - Resumo estatístico dos dados de metais.

**Tabela D1.** Dados para as PTS.

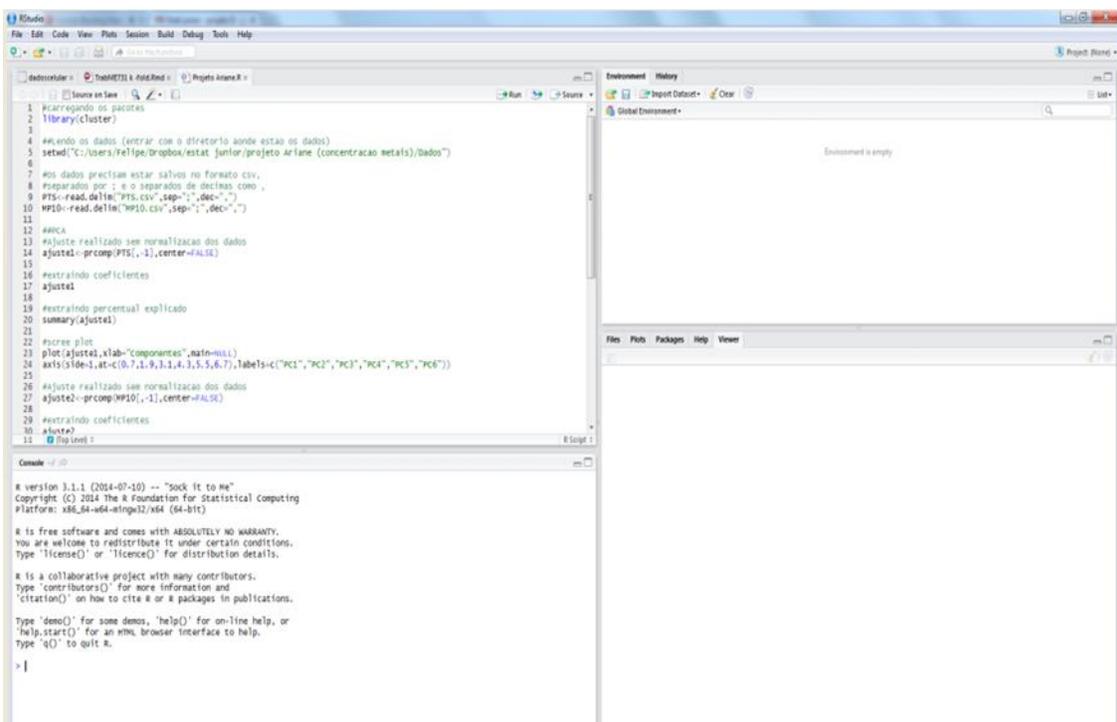
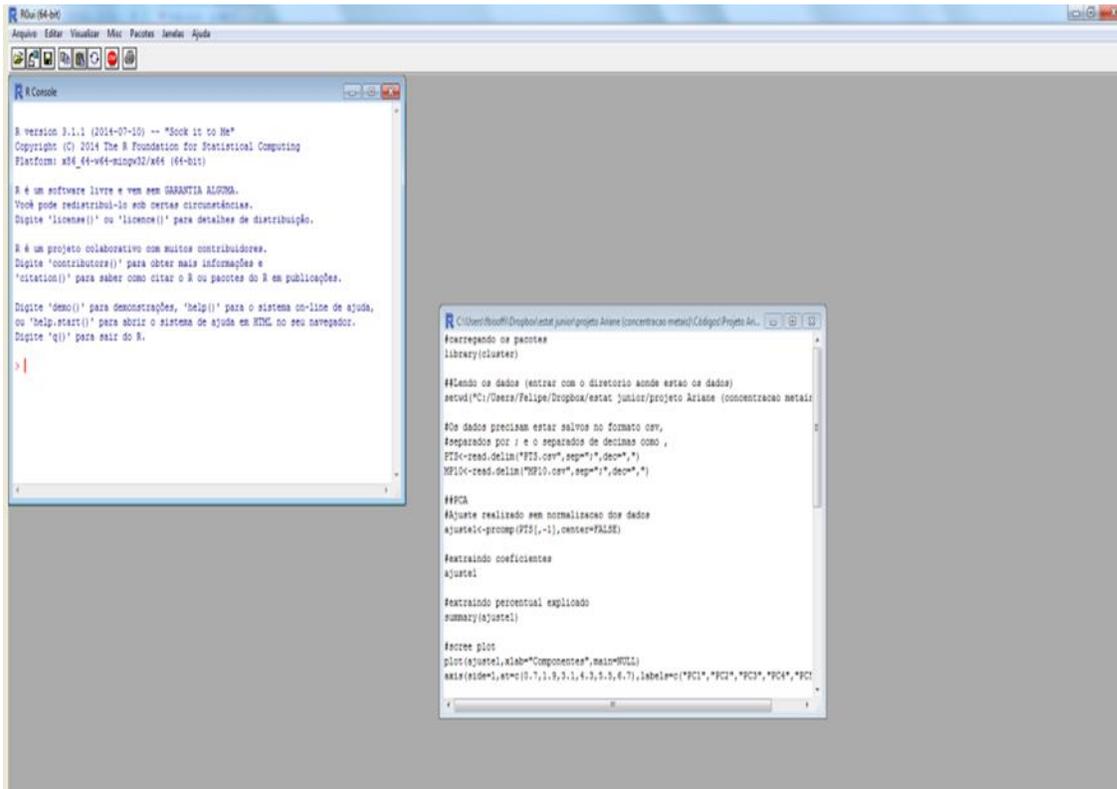
	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Na</b>
<b>Mínimo</b>	0,000	0,054	1,000	0,000	0,000	0,000
<b>1° Quartil</b>	0,000	0,076	2,800	0,150	0,000	0,000
<b>Mediana</b>	2,500	0,085	3,900	0,640	0,020	1,000
<b>Média</b>	3,600	0,110	4,000	0,830	0,026	7,000
<b>3° Quartil</b>	4,600	0,156	4,300	1,050	0,045	6,000
<b>Máximo</b>	16,600	0,200	9,500	3,080	0,083	43,000
<b>Variância</b>	23,000	0,002	4,200	0,770	0,001	150,000
<b>Desvio Padrão</b>	4,796	0,048	2,049	0,877	0,028	12,247
<b>Coefficiente de Variação</b>	1,332	0,436	0,512	1,057	1,095	1,750

**Tabela D2.** Dados para o MP<sub>10</sub>.

	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Na</b>
<b>Mínimo</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>1° Quartil</b>	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
<b>Mediana</b>	0,000	0,000	1,600	0,170	0,000	0,000
<b>Média</b>	2,900	0,014	2,000	0,600	0,011	2,200
<b>3° Quartil</b>	3,300	0,000	2,200	0,750	0,000	0,900
<b>Máximo</b>	14,900	0,076	5,300	2,610	0,053	21,500
<b>Variância</b>	23,000	0,002	4,200	0,770	0,001	150,000
<b>Desvio Padrão</b>	4,796	0,048	2,049	0,877	0,028	12,247
<b>Coefficiente de Variação</b>	1,654	3,426	1,025	1,462	2,587	5,567



## APÊNDICE E – Telas do software R.





## **ANEXOS**



## ANEXO A - Formulário de calibração AGV- PTS.

AGV PTS - CALIBRAÇÃO Formulário de Registro de Dados		Número Formulário		
		Data de emissão:		
		Executante:		
		Conferencista:		
DADOS DO EQUIPAMENTO				
AGV PTS N°		Registrador N°		
DADOS GERAIS DA CALIBRAÇÃO				
Local:		Data:	Hora:	
DADOS AMBIENTAIS				
Pressão barométrica ( $P_2$ ):		mm Hg	Temperatura ( $T_2$ ): °C	
Nota: As condições de referência da Resolução n° 3 do CONAMA são: 25 °C (298 K) para a temperatura ambiente ( $T_p$ ) e 760 mm Hg (1013,2 mbar) para a pressão barométrica ( $P_p$ ).				
Nota: Caso utilize a alternativa das condições sazonais, anotar abaixo os valores de $P_s$ e $T_s$ :				
Pressão barométrica ( $P_s$ ):		mm Hg	Temperatura ( $T_s$ ): °C	
Identificação dos padrões de pressão e temperatura:				
Barômetro n°		Data de validade:		
Termômetro n°		Data de validade:		
DADOS DO CPV (CALIBRADOR PADRÃO DE VAZÃO) (VER CERT. CALIB.)				
Número do CPV:		Data última calibração		
Relação (reta) de calibração:				
Inclinação $a_1$ :		Intercepto $b_1$ :	Correlação $r_1$ :	
MEDIÇÕES DA CALIBRAÇÃO				
Placa N°	Pressão diferencial - $dH_c$ cm H <sub>2</sub> O		Deflexão da pena na carta D	
	Leitura para cima	Leitura Para baixo		
18				
13				
10				
7				
5				
OBSERVAÇÕES				
_____ Ass. Executante		_____ Ass. Conferencista		

Fonte: ENERGÉTICA, 2014.



ANEXO B - Formulário de calibração AGV-MP10.

FORMULÁRIO DE CALIBRAÇÃO DO AGV MP10							
Local _____		Data _____		Hora _____			
Amostrador n° _____		Operador _____					
P <sub>2</sub> _____ mm Hg		T <sub>2</sub> _____ °C		K _____ Condições incomuns _____			
N° CPV (Orifício) _____		Data Calibração CPV (Orifício) _____					
Relação Calibração do CPV (Orifício): a <sub>1</sub> = _____ b <sub>1</sub> = _____ r <sub>1</sub> = _____							
N° Placa	dH <sub>c</sub> (cm H <sub>2</sub> O)	dH <sub>f</sub> (a)		P <sub>o</sub> =P <sub>r</sub> -dH <sub>f</sub> (mm Hg)	(Y) P <sub>o</sub> /P <sub>2</sub>	Q <sub>r</sub> (CPV) Vazão (b) (m <sup>3</sup> /min)	(X) Q <sub>r</sub> (CPV) [T <sub>2</sub> ] <sup>1/2</sup>
		(cm H <sub>2</sub> O)	(mm Hg)				
22							
18							
13							
10							
9							
8							
Vazão operacional							
<p>(a) mm Hg = cm H<sub>2</sub>O/1,36</p> <p>(b) <math>Q_r(CPV) = \frac{1}{a_1} \left( \sqrt{dH_c \frac{T_2}{P_2}} - b_1 \right)</math></p>							
<p><b>Nova Relação de Calibração do Amostrador:</b></p> <p style="text-align: center;"><math>Y = a_2 X + b_2</math>, onde <math>X = Q_r(CPV)/[T_m]^{1/2}</math> e <math>Y = (P_o/P_m)</math></p> <p>Inclinação da reta (a<sub>2</sub>) = _____</p> <p>Interceção da Reta (b<sub>2</sub>) = _____</p> <p>Fator de Correlação (r<sub>2</sub>) = _____</p>							
<p>Para cálculos posteriores da vazão do amostrador:</p> $Q_r = \frac{1}{a_2} \left( \frac{P_o}{P_m} - b_2 \right) \sqrt{T_m}$							
<p>Vazão operacional com a nova Relação de Calibração = _____ m<sup>3</sup>/min</p>							

Fonte: ENERGÉTICA, 2014.



**ANEXO C - Formulário de amostragem AGV-PTS.**

<b>Formulário de Registro – Amostragem AGV PTS</b>					
<b>DADOS DA AMOSTRAGEM</b>					
Nº da Amostragem:		Período:		a	
Nº do Amostrador:		Hora:		a	
Local:		Duração:		Horas (nominal)	
Nº do Filtro:		Tipo:			
<b>DADOS DA CALIBRAÇÃO DO AGV PTS</b>					
Calibrado c/ CPV nº:		Data ultima calibração do AGV PTS:			
Inclinação (a <sub>2</sub> ):		Intercepto (b <sub>2</sub> ):		Correlação (r <sub>2</sub> ):	
<b>ANOTAÇÕES DE CAMPO</b>					
Temperatura ambiente média (T <sub>3</sub> ):		°C		T <sub>p</sub> = 298 K P <sub>p</sub> = 760 mm Hg	
ou Temperatura média sazonal (T <sub>s</sub> ):		°C			
Pressão barométrica média (P <sub>3</sub> ):		mm Hg			
ou Pressão média sazonal (P <sub>s</sub> ):		mm Hg			
Leitura inicial horâmetro:		horas	Leitura final horâmetro:		horas
<b>DADOS DA DEFLEXÃO D</b>			<b>CONDIÇÕES DURANTE A AMOSTRAGEM</b>		
Número Intervalo	Deflexão	Número Intervalo	Deflexão	Responda sim ou não	
1		13		Amostrador devidamente calibrado?	
2		14		Timer e horâmetro funcionando bem?	
3		15		Juntas do filtro e do motor boas e apertadas?	
4		16		Motor e escovas em boas condições?	
5		17		Pena do registrador traçando bem na carta?	
6		18		A vazão se manteve entre 1,1 e 1,7 m <sup>3</sup> /min.?	
7		19		Enumere anormalidades durante a amostragem:	
8		20			
9		21			
10		22			
11		23			
12		24			
<b>DADOS DAS PESAGENS</b>					
Peso inicial do filtro:		g			
Peso final do filtro:		g			
_____			_____		
Ass. Operador			Ass. Supervisor		

Fonte: ENERGÉTICA, 2014.



ANEXO D - Formulário de amostragem AGV-MP<sub>10</sub>.

FORMULÁRIO DE CAMPO DO AGV MP <sub>10</sub>			
Local _____	Data _____	Ficha N° _____	
Amostrador N° _____	Última Calibração _____	Filtro N° _____	
$P_m$ ou $P_s$ _____ mmHg	$T_m$ ou $T_s$ _____ °C	_____ K,	onde $K = °C + 273$
$P_p$ 760 mm Hg	$T_p$ 25 °C	298 K	
<b>ANOTAÇÕES DE CAMPO:</b>			
Pressão diferencial no filtro: Inicial ( $dH_i$ ) _____ cm H <sub>2</sub> O; Final ( $dH_f$ ) _____ cm H <sub>2</sub> O			
Hora início amostragem _____ Hora término amostragem _____			
Leitura inicial horômetro _____ Leitura final horômetro _____			
Deflexão esperada do registrador contínuo de eventos (D) _____			
<b>CÁLCULOS NO LABORATÓRIO:</b>			
Pressão diferencial média no filtro ( $\overline{dH_f}$ ) _____ cm H <sub>2</sub> O, onde $\overline{dH_f} = (dH_i + dH_f)/2$			
Taxa de pressão média ( $\overline{P_o/P_m}$ ou $\overline{P_o/P_s}$ ) _____, onde $\overline{P_o/P_m} = [1 - \overline{dH_f}/(1,36 P_m)]$			
Vazão média nas condições reais ( $\overline{Q_r}$ ) _____ m <sup>3</sup> /min, onde $\overline{Q_r}$ é obtida da tabela de vazão ou de uma relação de calibração alternativa, em função de $\overline{P_o/P_m}$ e $T_m$ ou de $\overline{P_o/P_s}$ e $T_s$ .			
Vazão média nas condições padrão ( $\overline{Q_p}$ ) _____ m <sup>3</sup> /min, onde $\overline{Q_p} = \overline{Q_r} (P_m/P_p) (T_p/T_m)$ ou $\overline{Q_p} = \overline{Q_r} (P_s/P_p) (T_p/T_s)$			
Período de Amostragem (t) _____ min, onde t é a diferença entre as leituras final e inicial do horômetro.			
Volume nas condições padrão ( $V_p$ ) _____ m <sup>3</sup> , onde $V_p = (\overline{Q_p}) (t)$			
Peso final do filtro ( $M_f$ ) _____ g      Peso inicial do filtro ( $M_i$ ) _____ g			
Peso líquido do material particulado MP <sub>10</sub> ( $M_l$ ) _____ g, onde $M_l = M_f - M_i$			
Concentração de MP <sub>10</sub> no ar ( $MP_{10}$ ) _____ µg/m <sup>3</sup> , onde $MP_{10} = (M_l) (10^6) / V_p$			
<b>MARQUE SIM OU NÃO:</b>			
$\overline{Q_r}$ entre 1,05 e 1,21 m <sup>3</sup> /min?		Sim _____	Não _____
Amostrador recalibrado conforme programação?		Sim _____	Não _____
Traçado da pena no registrador indicando anormalidade?		Sim _____	Não _____
As condições de sazonalidade foram mantidas?		Sim _____	Não _____
<b>OUTROS COMENTÁRIOS:</b>			
Operador: _____			

Fonte: ENERGÉTICA, 2014.