

X-052 - ANÁLISE QUÍMICA E DETERMINAÇÃO DE FONTES POLUENTES EM AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO MP₁₀ E PTS

Ariane Fernanda Evangelista de Souza

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pela Faculdade de Tecnologia e Mestrado em Tecnologia na Faculdade de Tecnologia – Universidade Estadual de Campinas (FT/Unicamp). Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Pontifícia Universidade Católica de Campinas (PUC-Campinas).

Rita Maria Cardozo da Silva

Graduanda em Saneamento Ambiental na Faculdade de Tecnologia – Universidade Estadual de Campinas (FT/Unicamp).

Letícia Maria Pereira

Graduanda em Saneamento Ambiental na Faculdade de Tecnologia – Universidade Estadual de Campinas (FT/Unicamp).

Anjaina Fernandes de Albuquerque

Tecnóloga em Saneamento pelo Centro Superior de Educação Tecnológica - Universidade Estadual de Campinas (CESET/Unicamp)

Simone Andréa Pozza*

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Mestrado, Doutorado e Pós Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Prof^a Dr^a na Faculdade de Tecnologia – Universidade Estadual de Campinas (FT/ Unicamp).

Endereço: Rua Paschoal Marmo, 1888 – Jardim Nova Itália - Limeira - SP - CEP: 13484-332 - Brasil - Tel: +55 (19) 2113-3466 – e-mail*: simone.pozza@ft.unicamp.br

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 (MP₁₀) são relevantes para verificar a qualidade do ar de um determinado local. O objetivo deste trabalho foi determinar concentração e caracterizar quimicamente amostras de MP₁₀ e PTS, bem como conhecer as possíveis fontes destes metais por análise estatística. O monitoramento de MP foi realizado com Amostradores de Grande Volume (AGV-PTS e AGV-MP₁₀), 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. Para determinação química, a técnica escolhida foi Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado-(ICP-OES), 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. Foram encontrados em maiores concentrações os elementos Ca, Fe e Na para ambos os particulados. Pela Análise das Componentes Principais (ACP), as principais fontes dos metais no MP₁₀, podem ser ressuspensão de solo e de poeiras do tráfego veicular, e nas PTS a ressuspensão de solo.

PALAVRAS-CHAVE: MP₁₀, PTS, análise química, ACP.

INTRODUÇÃO

Com o aumento das emissões industriais e fluxo de veículos, a preocupação com a poluição atmosférica cresceu, pois muitos danos à saúde humana e de animais foram correlacionados com este problema. Outro fator relevante é presença de traços metálicos aderidos nas partículas que podem agravar a qualidade do ar.

Um poluente atmosférico pode ser considerado qualquer forma de matéria ou energia com concentração ou características fora dos níveis estabelecidos em legislação, que tornam o ar impuro, nocivo ou ofensivo à saúde, afetando o bem estar público, materiais, fauna e flora, interferindo nas atividades da população, bem como no seu conforto (CETESB, 2015).

Além dos gases presentes na atmosfera, destacam-se também as partículas suspensas no ar, constituídas de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera devido ao seu pequeno tamanho (PATERAKI *et al.*, 2010).

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.

Segundo Charlesworth *et al.* (2011), Rezler *et al.* (2011) e Kim *et al.* (2014) o MP é formado pela mistura de partículas sólidas, líquidas de sulfatos, nitratos, íons inorgânicos, amônia, matéria orgânica, pó mineral, carbono elementar, metais e água, podendo apresentar diferentes graus de toxicidade, diâmetros e origens (naturais ou antropogênicas). Quanto menor o diâmetro médio da partícula, mais facilmente poderá se depositar no trato respiratório, e dependendo da gravidade, pode levar a morte (FRIEDLANDER, 2000).

Para caracterizar quimicamente um particulado é necessário empregar alguma técnica analítica. Dentre estas técnicas, a Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-OES, é o método mais utilizado para determinação de metais, pois diferentemente de outras técnicas, os analitos são ionizados por um plasma a uma temperatura média de 10.000 K, obtendo maior eficiência na atomização da amostra e diminuindo as interferências (HIGSON, 2009).

Estudos avaliaram que os metais aderidos nas partículas tem grande influência nos problemas de saúde humana, mesmo não sendo possível compreender totalmente como agem no organismo (GIANINI *et al.*, 2012; GOOSSENS e BUCK, 2012).

Duan e Tan (2013), na China, determinaram por ICP-OES os metais (Pb, V, Mn, Ni, Cr, Cd, Cu, Zn e As) presentes em MP_{2,5}, MP₁₀, PTS, identificando que as indústrias de ferro e aço e emissões veiculares são as principais fontes destes metais.

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).

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 MP₁₀, são capazes de permanecer mais tempo na atmosfera, por várias semanas, podendo deslocar-se, 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_{0,1}, conhecidas como ultrafinas ($d \leq 0,1 \mu\text{m}$), MP_{2,5}, partículas finas ($d \leq 2,5 \mu\text{m}$), MP₁₀, grossa ($d \leq 10 \mu\text{m}$) e PTS ($d \leq 50 \mu\text{m}$). Geralmente, partículas de até 10 μm 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).

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

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 MP₁₀ pode ser proveniente de fontes primárias, como poeiras e ressuspensão de poeiras do tráfego veicular (MASSOUD *et al.*, 2011). Para CHARLESWORTH *et al.* (2011), PARK *et al.* (2012) e KIM *et al.* (2014) essas partículas podem ser geradas 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

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.

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 (ou queima de biomassa). 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).

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. Ainda, 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 contêm substâncias mais tóxicas do que as partículas maiores. No estudo de Mohanraj *et al.* (2004), aproximadamente, entre 70% a 90%, dos metais se concentram no MP₁₀, 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 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 MP₁₀ e MP_{2,5}, 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 MP₁₀, quanto no MP_{2,5}. O Cr, Ni, Pb, Cu, Zn e V foram associados às emissões veicular e industrial.

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 formação dos aerossóis, estes seguem para o plasma, onde são vaporizados, atomizados e excitados (HOLLER *et al.*, 2009). Os átomos excitados emitem energia na forma de fótons com comprimento de onda (λ) característico para cada elemento químico, esta radiação é enviada para o espectrômetro, conhecido como sistema óptico.

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_{2,5}, MP₁₀, 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. Determinaram ainda que 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_{2,5} e MP₁₀, o que se acredita ser uma característica dos metais atmosféricos na China.

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 aquele momento.

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.

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 indicar as principais fontes poluidoras ou uma interação química na região estudada. (CASTANHO, 1999; KONG *et al.*, 2010).

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 MP₁₀ foram a combustão de óleo combustível e de carvão e as emissões veiculares.

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.

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.

MATERIAIS E MÉTODOS

A cidade de Limeira, localizada a 154 Km da cidade de São Paulo (figura 1), com altitude média de 567 metros. O clima predominante é o subtropical, característico pelo inverno seco e verão com índices pluviométricos consideráveis (EMBRAPA, 2015).



Figura 1: Localização da cidade de Limeira.

Fonte: Google Maps, 2015.

A cidade possui, segundo último censo realizado em 2010, 276.022 habitantes, com IDH (Índice de Desenvolvimento Humano) de 0,775, com estimativa para o ano de 2014 de 294.128 habitantes, abrangendo uma área de 580,711 Km², com densidade demográfica de 475,32 hab/Km² (IBGE, 2015).

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, 2015).

A estação de amostragem (figura 2), local onde estão instalados os equipamentos para PTS e MP₁₀, está situada na Faculdade de Tecnologia (FT) – UNICAMP, em Limeira. Este local é próximo a uma rodovia com tráfego intenso de veículos. Tem como localização geográfica, Altitude 640 m, Latitude sul: 22°33'45'' e Longitude oeste: 47°25'21''.



Figura 2: Estação de amostragem na Faculdade de Tecnologia.

Fonte: Google Earth, 2015.

As concentrações do MP_{10} e das PTS foram determinadas por meio da análise de amostras coletadas em um AGV- MP_{10} e AGV-PTS (Energética, Brasil) figura 3.

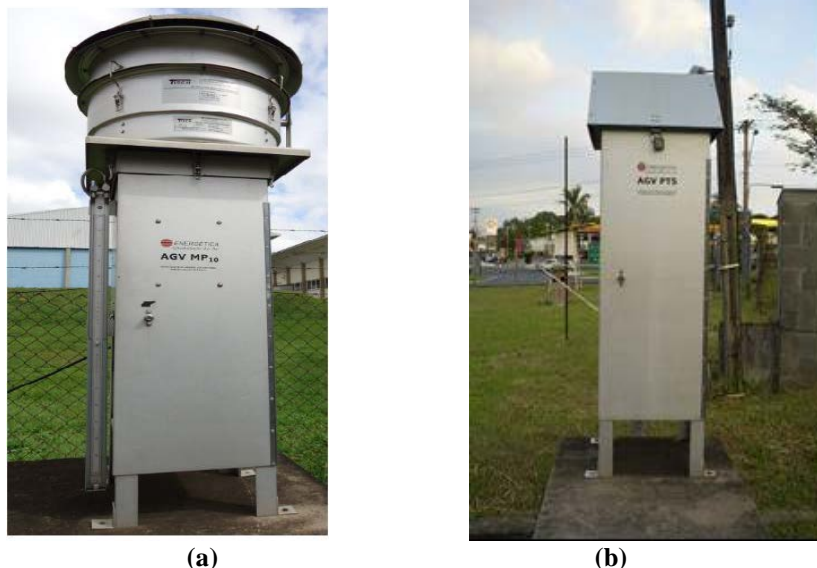


Figura 3: Amostradores de Grande Volume (a) AGV- MP_{10} e (b) AGV-PTS.

As amostras de MP_{10} e das PTS 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. O regime de operação dos equipamentos seguiu as 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 com dimensões de 203 mm x 254 mm, porosidade menor que 1 μ m, espessura de 0,26 mm, peso de 2,73 g, da Energética, foram utilizados, pois são considerados padrão por apresentar características essenciais para um bom funcionamento de coleta, com eficiência superior a 99,9%, resistente a temperaturas de até 540°C (ENERGÉTICA, 2014).

Para a quantificação das PTS e MP_{10} , os filtros ficaram no dessecador 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} g.

Para a determinação de Cd, Ca, Cu, Cr, Pb, Fe, Mg, Mn, Ni e Na por ICP-OES, os filtros das PTS e MP_{10} foram cortados em duas tiras de 5 cm em um suporte específico em capela desligada a fim de reduzir ao máximo a perda de materiais. O método de preparação das amostras consistiu no Método IO-3.1 (US EPA, 1999).

O ICP-OES utilizado é da Perkin Elmer, modelo Optima 8300, com dimensões de 150 cm de largura, 76 cm de comprimento e 80cm de largura, a vazão do gás argônio é de 1-25L/min, com potência de 2800W (PERKIN ELMER, 2015).

Para a análise estatística de ACP, foi utilizado o software Stats R, versão 3.1.1. 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram determinadas as médias mensais das concentrações de MP_{10} e das PTS no período de março de 2013 a agosto de 2014, 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.

Conforme a figura 4, as concentrações mensais de MP_{10} , 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.

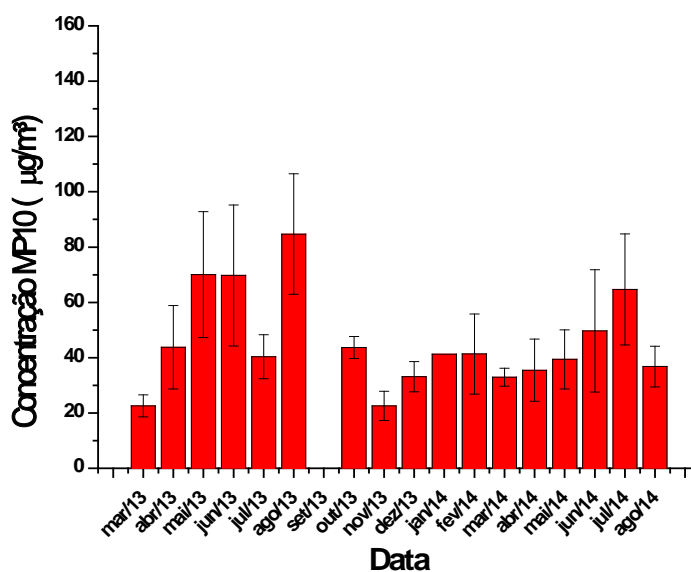


Figura 4: Concentração de MP_{10} mensal.

Nenhuma concentração diária de MP_{10} ultrapassou os limites estabelecidos pelo CONAMA 03/90 e US EPA, cujo padrão primário e secundário são iguais a $150 \mu g/m^3$. Também não foi ultrapassada a primeira meta do Decreto Estadual n° 59113 de 23/04/2013, com concentração máxima permitida de $120 \mu g/m^3$.

Em relação às PTS, 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 $100 \mu g/m^3$ (figura 5).

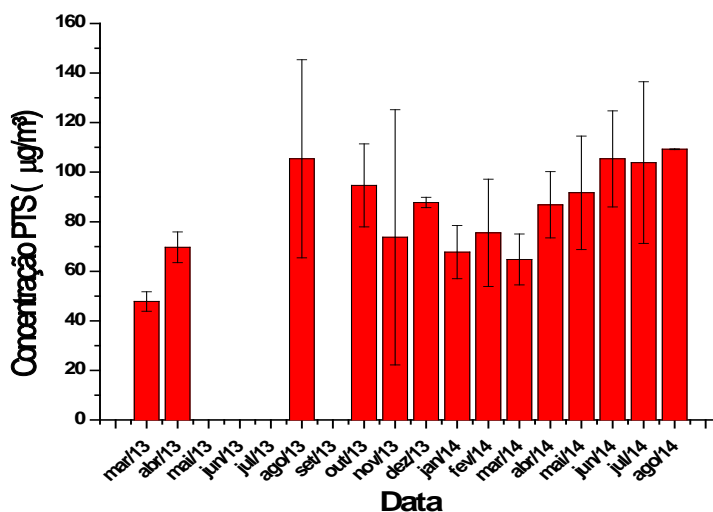


Figura 5: Concentração das PTS mensal.

Quanto à legislação CONAMA 03/90, o padrão secundário para as PTS no período de 24 horas é 150 µg/m³, apenas nos dias 28/08/2013 e 12/11/2013 as concentrações ultrapassaram este limite, registrando 167,86 µg/m³ e 168,89 µg/m³, 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, fora dos padrões. Com estas concentrações, já pode haver algum tipo de efeito adverso em um indivíduo mais suscetível, como crianças e idosos.

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 6, para o MP₁₀, os elementos Ca, Fe e Na, obtiveram concentrações mais altas. Segundo Contini *et al.* (2012), estes metais são provenientes de fontes naturais, como ressuspensão do solo.

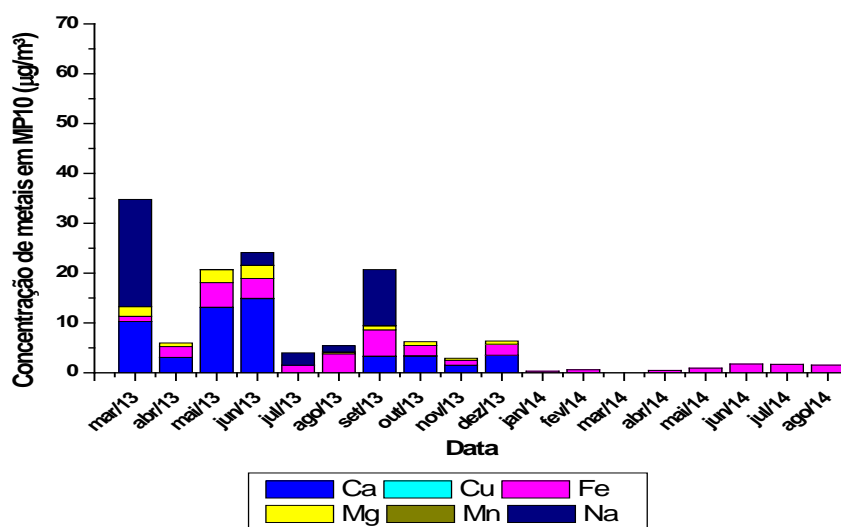


Figura 6: Concentração de metais em MP₁₀.

O Ca diminuiu bruscamente nas partículas de MP₁₀ do ano de 2013 para 2014, O Mg e Na, já em concentrações menores, também diminuíram no segundo ano. O Cu e Mn foram quantificados, mas não aparecem na figura devido à baixa concentração em proporção com os outros elementos. O Fe manteve-se presente em todos os meses, com exceção de janeiro/14, mas apresentou queda de 2013 para 2014, podendo indicar que tem facilidade de se ligar às partículas maiores.

A mesma relação foi observada para as PTS (figura 7). Os três elementos mais significativos foram Ca, Fe e Na, só que em concentrações maiores se comparados com o MP₁₀, 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.

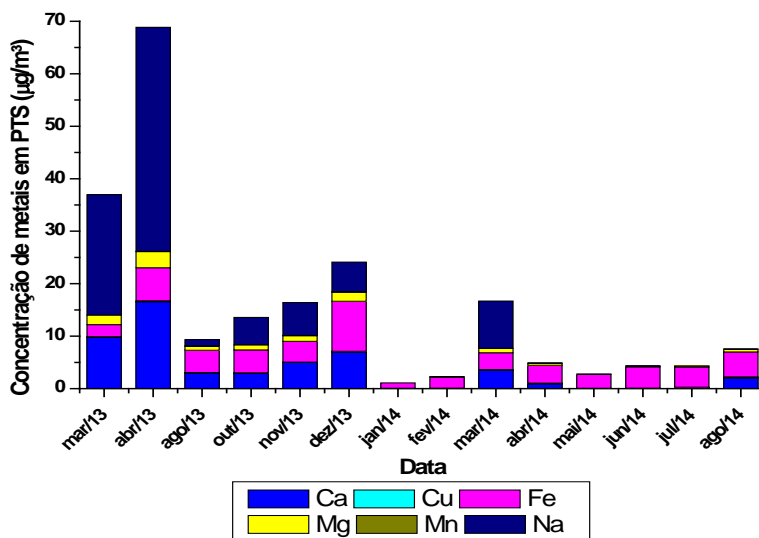


Figura 7: Concentração de metais em PTS.

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. Assim como para o MP₁₀, o Cu e Mn foram quantificados, mas em concentrações muito baixas se comparadas com os demais metais, não sendo visíveis na figura 7. O Fe foi o único que se manteve em todos os meses, indicando que sua fonte está em constante atividade.

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 MP₁₀ em razão de sua abundância na natureza.

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 MP₁₀ foram semelhantes. O Ca e, principalmente, o Fe aumentaram, enquanto que o Mn e Cu tiveram suas concentrações reduzidas (tabela 1).

Tabela 1: Comparação da concentração de metais em MP₁₀ em µg/m³.

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

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 MP₁₀. 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, para o MP₁₀ é observado na tabela 2

Tabela 2: Coeficientes associados aos componentes principais para MP₁₀.

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

Para o MP₁₀ 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 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.

Na tabela 3 são apresentados os CP para as PTS.

Tabela 3: Coeficientes associados aos componentes principais para as PTS.

Elemento	CP1 - Solo	CP2	CP3
Ca	0,385	0,254	0,867
Cu	0,005	0,021	0,027
Fe	0,913	0,184	0,359
Mg	0,075	0,094	0,153
Mn	0,001	0,007	0,006
Na	0,901	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% de 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 estes resultados são coerentes, pois as PTS apresentam diâmetros de até 50 µm, ou seja, partículas grossas geralmente são provenientes do solo, reforçando o estudo de Gunawardena *et al.* (2012). Também foi observado por Lara et al (2005), que a principal fonte dos metais no interior de São Paulo é a ressuspensão de solo.

A porcentagem da variância de cada CP do MP₁₀ e das PTS está descrita nas tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4: Valores para a base de MP₁₀.

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

Tabela 5: Valores para a base de PTS.

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

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 µg/m³, com exceção dos dias 28/08/2013 e 12/11/2013, na qual foram registrados 167,86 µg/m³ e 168,89 µg/m³, respectivamente.

Quanto ao MP₁₀, 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 µg/m³. Também não ultrapassou a primeira meta do Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, com concentração máxima permitida de 120 µg/m³. Em relação ao padrão da OMS (50 µg/m³), das 63 amostras coletadas, 24 ficaram acima do permitido.

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. A limitação da técnica analítica utilizada não permitiu a detecção de outros metais que poderiam estar presentes nas amostras.

Era esperado que a concentração do Cu fosse superior no MP₁₀ 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. De acordo com o método utilizado, as principais fontes de MP₁₀ foram provenientes da ressuspensão do solo e da movimentação do fluxo veicular, enquanto que para as PTS foi a ressuspensão do solo.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processo no. 2012/25057-2) pela bolsa de Mestrado e reserva técnica concedidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALDABE, J.; ELUSTONDO, D.; SANTAMARÍA, C.; LASHERAS, E.; PANDOLFI, M.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; SANTAMARÍA, J. M. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain). *Atmospheric Research*. Vol. 102, p. 191–205, 2011.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. BARBOSA, A. M. Caracterização Elementar Sazonal do PM₁₀ 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.
6. 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.
7. 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.
8. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). RESOLUÇÃO 003. Brasília, 5 p. 1990.
9. BUKOWIECKI, N.; LIENEMANN, P.; M. HILL, M.; FURGER, M.; RICHARD, A.; AMATO, F.; PRÉVÔT, A. S. H.; BALTENSPERGER, U.; BUCHMANN, B.; GEHRIG, R. PM₁₀ emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. *Atmospheric Environment*. Vol. 44, p. 2330–2340, 2010.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 18/04/2015.
14. 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.
15. 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.
16. DUAN, J.; TAN, J. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: Situation, sources and control policies. *Atmospheric Environment*. Vol. 74, p. 93–101. 2013.
17. 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.
18. EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA Disponível em: <<http://www.cnpf.embrapa.br/pesquisa/efb/clima.htm>> Acesso em: 25/03/2015.
19. ENERGÉTICA. Disponível em: <<http://www.energetica.ind.br>> Acesso em 10/04/2015.

20. 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: 08/04/2015.
21. 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.
22. 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.
23. FRIEDLANDER, S. K. Smoke, dust, and haze – Fundamentals of aerosol dynamics. 2 ed. Oxford University Press. EUA. 432 p. 2000.
24. 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.
25. GOOGLE EARTH. Disponível em: <<http://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>> Acesso em: 08/03/2015.
26. GOOSSENS, D.; BUCK, B. J. Can BSNE (Big Spring Number Eight) samplers be used to measure PM₁₀, respirable dust, PM_{2.5} and PM_{1.0}? *Aeolian Research*. Vol. 5, p. 43–49, 2012.
27. 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.
28. HIGSON, S. P. J. Química Analítica. 1 ed. McGraw-Hill. São Paulo. 454 p. 2009.
29. HINDS, W. C. Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, 2ed. Wiley. Nova York, EUA. 504 p. 1999.
30. HOINASKI, L. Avaliação de métodos de identificação de fontes emissoras de material particulado inalável (MP₁₀). Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. 135 p. 2010.
31. HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6° ed. Bookman. São Paulo. 1056 p. 2009.
32. 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.
33. HUEGLIN, C.; GEHRIG, R.; BALTENSPERGER, U.; GYSEL, M.; MONN, C.; VONMONT, H. Chemical characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*. Vol. 39, p. 637–651, 2005.
34. IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>> Acesso em: 15/11/2014.
35. JACOBSON, M. Z. Atmospheric Pollution – History, Science and Regulation. Cambridge University Press. EUA. 399 p. 2002.
36. KHAN, MD. F.; SHIRASUNA, Y.; HIRANO, K.; MASUNAGA, S. Characterization of PM_{2.5}, PM_{2.5}–10 and PM_{>10} in ambient air, Yokohama, Japan. *Atmospheric Research*. Vol. 96, p. 159–172, 2010.
37. 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.
38. 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.
39. 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.

40. 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.
41. LIMEIRA. PREFEITURA DE LIMEIRA. Disponível em: <<http://www.limeira.sp.gov.br/pml/cidade/guia-cidade>> Acesso em: 11/04/2015.
42. 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.
43. 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.
44. MARIN, F. R.; ASSAD, E. D.; PILAU, F. G. *Clima e Ambiente. Introdução à climatologia para ciências ambientais*. Embrapa. Campinas, Brasil, 126 p. 2008.
45. MASSOUD, R.; SHIHADDEH, A. L.; ROUMIÉ, M.; YOUNESS, M.; GERARD, J.; SALIBA, N.; ZAAROUR, R.; FARAH, W.; SALIBA, N. A. Intraurban variability of PM₁₀ and PM_{2.5} in an Eastern Mediterranean city. *Atmospheric Research*. Vol. 101, p. 893–901, 2011.
46. 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.
47. 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.
48. MINGOTI, S. A. *Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada*. UFMG, Belo Horizonte, Brasil. 295 p. 2005.
49. 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.
50. 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.
51. 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.
52. 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.
53. PERKIN ELMER. Disponível em: http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-127697PYL_Optima%207300%20V%20and%208300%20Preparing%20Your%20Lab.pdf. Acesso em: 30/04/2015.
54. PERKINS, H. C. *Air Pollution*. McGraw-Hill, New York, EUA. 407 p. 1974.
55. 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.
56. 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.
57. 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.
58. RODRIGUES, P. C.; BRANCO, J. A. *A Análise de Componentes Principais sobre dados dependentes*. Instituto Superior Técnico/Universidade Técnica de Lisboa. 26 p., 2006.
59. ROHR, A. C.; WYZGA, R. E. Attributing health effects to individual particulate matter constituents. *Atmospheric Environment*. Vol. 62, p. 130–152, 2012.

60. SALVADOR, P.; ARTINANO, B.; VIANA, M. M.; QUEROL X., ALASTUEY, A.; FERNANDEZ, I. G.; ALONSO, R. Spatial and temporal variations in PM₁₀ and PM_{2.5} across Madrid metropolitan area in 1999-2008. *Procedia Environmental Sciences*. Vol. 4 p. 198-208, 2011.
61. SEINFELD, J. H.; PANDIS, N. S. *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. 2º ed. Wiley. EUA. 1232 p. 2006.
62. 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.
63. 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.
64. 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.
65. 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: 10/03/2015.
66. 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: 15/03/2015.
67. US EPA. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/criteria.html>>. Acesso em: 12/03/2015.
68. VASCONCELOS, S. Disponível em: <<http://www2.ic.uff.br/~aconci/PCA-ACP.pdf>>. Acesso em: 12/04/2015.
69. WANG, J.; HU, Z.; CHEN, Y.; CHEN, Z.; XU, S. Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China. *Atmospheric Environment*. Vol. 68, p. 221-229, 2013.
70. 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.
71. 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.
72. 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.
73. 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.