

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Gabriela Fioravante da Silva

**DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR POR ICP-MS EM MATERIAL
PARTICULADO (PM₁₀) COLETADO EM ÁREA URBANA DE BELO
HORIZONTE**

Belo Horizonte
2018

UFMG/ICEx/DQ. 1301^a

D. 713^a

Gabriela Fioravante da Silva

**Determinação multielementar por ICP-MS em material particulado
(PM₁₀) coletado em área urbana de Belo Horizonte**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em
Química – Química Analítica.

Belo Horizonte

2018

Ficha Catalográfica

S586d Silva, Gabriela Fioravante da
2018 Determinação multielementar por ICP-MS em material
D particulado (PM₁₀) coletado em área urbana de Belo
Horizonte [manuscrito] / Gabriela Fioravante da Silva.
2018.

92 f. : il.

Orientadora: Cláuda Carvalhinho Windmöller.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Espectrometria de
massa - Teses 3. Metais pesados - Teses 4. Ar -
Poluição - Minas Gerais - Teses 5. Análise
multivariada - Teses I. Windmöller, Cláuda
Carvalhinho, Orientadora II. Título.

CDU 043

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



**"Determinação Multielementar por ICP-MS em Material Particulado (PM₁₀)
Coletado em Área Urbana de Belo Horizonte"**

Gabriela Fioravante da Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Cláudia Carvalhinho Windmüller - Orientadora
UFMG

Profa. Mariana Ramos de Almeida
UFMG

Profa. Elionai Cassiana de Lima Gomes
UFMG

Belo Horizonte, 14 de setembro de 2018.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Vilmar e Maria Cristina, meu marido
Ricardo, meu filho Bernardo, e aos
meus irmãos Isabela e João Pedro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças e iluminando meu caminho para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, Maria Cristina e Vilmar, pelo apoio incondicional em todos os momentos e por valorizarem a minha dedicação aos estudos. Ao meu marido Ricardo Elias pelo amor, compreensão, motivação, companheirismo e por me dar o meu maior presente que é o nosso filho Bernardo.

Aos meus irmãos, Isabela e João Pedro, pelo carinho e convivência tão amorosa.

A minha avó (em memória) por acreditar que eu era capaz e pelo café de todos os dias...

As minhas amigas do trabalho Fabiana e Ludhiana por todo o carinho, ajuda e por me ouvir sempre...

A professora Cláudia Carvalhinho Windmöller pela oportunidade e orientação no desenvolvimento deste trabalho. As professoras Patrícia Rezende e Clésia Nascentes pela ajuda incondicional em vários momentos.

A toda a equipe do LEAQUAA, pelo apoio e pela infraestrutura disponibilizada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

“A persistência é o caminho do
êxito.”

Charles Chaplin

RESUMO

Nesse estudo foi adaptado e validado um método para determinação multielementar utilizando ICP-MS em material particulado (PM_{10}) que foi aplicado para quantificação de metais em amostras coletadas em uma estação de monitoramento fixa na área urbana de Belo Horizonte, entre 2013 e 2014. Avaliaram-se os elementos Be, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Cd, Sb, Pb, U, Fe, Zn, Ba e Al. As digestões das amostras foram realizadas com HNO_3 50% v/v em forno microondas. A faixa linear de trabalho do método foi até $100 \mu g L^{-1}$, com exceção do selênio que apresentou linearidade até $60 \mu g L^{-1}$. Os limites de detecção obtidos foram de 0,052 a $9,51 \mu g L^{-1}$. As recuperações e a precisão estiveram dentro dos critérios de aceitação da AOAC (Association of Official Analytical Chemists) para a grande maioria dos elementos. Os resultados mostraram a presença de Cromo em duas amostras. De acordo com a OMS, não há limite de exposição considerado seguro para a inalação de Cromo, sendo o Cromo(VI) classificado como substância carcinogênica. Foram obtidos resultados para Manganês entre $1,6-178 ng/m^3$. O limite de tolerância segundo a OMS é de $150 ng/m^3$ (média anual) e uma das amostras (correspondente a uma semana) apresentou concentração acima desse limite. Para Chumbo é de $500 ng/m^3$ (média anual) e os valores obtidos estiveram entre $25,9-169 ng/m^3$. Os elementos que apresentaram maiores concentrações foram Fe, Zn, Al e Ba. Estudos de literatura inferem que Ferro e Manganês advêm predominantemente de atividades mineradoras e siderúrgicas as quais são intensas nas redondezas de Belo Horizonte. Sr e Al que apresentaram forte correlação positiva de Pearson podem ser originados de fontes naturais como a ressuspensão de poeiras do solo e de indústrias metalúrgicas. Sb, Pb, Cu, Cr e Zn são atribuídos frequentemente às emissões veiculares. Bário foi associado principalmente às indústrias cimenteiras, de cal e metalúrgicas. A análise multivariada mostrou correlação entre Fe e Mn de forma que suas concentrações variam de forma inversa, ou seja, quando a de um deles aumenta a do outro diminui. Observou-se também que nos meses de fevereiro e março, em que há um retorno concomitante de várias atividades que estiveram em recesso de férias há uma elevação das concentrações dos elementos relacionados a emissões automotivas (Cr, Pb e Zn) e alguns relacionados a outras atividades, como cimenteiras e metalúrgicas (Ba, Al, Sr).

Palavras-chave: ICP-MS, metais, multivariado, PM_{10} , validação.

ABSTRACT

The aim of the study was to adapt and validate a method for multi-element analysis of metals in particulate material (PM₁₀) by ICP-MS. The method was applied for quantification of metals in samples collected at a fixed monitoring station in the urban area of Belo Horizonte between 2013 and 2014. The evaluated elements were: Be, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Cd, Sb, Pb, U, Fe, Zn, Ba and Al. The samples were digested in a microwave with HNO₃ 50% v/v. The linear working range of the method was 100 µg L⁻¹, with the exception of selenium that showed linearity up until 60 µg L⁻¹. The detection limits were from 0.052 to 9.51 µg L⁻¹. Recoveries and accuracy were within the acceptance criteria of the AOAC (Association of Official Analytical Chemists) for the vast majority of elements. The results showed the presence of Chromium in two samples. According to WHO, there is no exposure limit considered safe for inhalation of Chromium, with Chromium (VI) being classified as a carcinogenic substance. Results were obtained for Manganese between 1.6-178 ng / m³. The WHO tolerance limit is 150 ng / m³ (annual average) and one of the samples (corresponding to one week) showed a concentration above this limit. For lead, tolerance limit is 500 ng/m³ (annual average) and the values obtained were between 25.9-169 ng/m³. The elements that showed higher concentrations were Fe, Zn, Al and Ba. Literature studies infer that Iron and Manganese come predominantly from mining and steelmaking activities which are intense in the vicinity of Belo Horizonte. Sr and Al that presented a strong positive correlation of Pearson can originate from natural sources such as resuspension of soil dust and metallurgical industries. Sb, Pb, Cu, Cr and Zn are often attributed to vehicle emissions. Barium was mainly associated with the cement, lime and metallurgical industries. The multivariate statistical analysis showed a correlation between Fe and Mn, so that their concentrations vary inversely, that is, when one of them increases the concentration of the other decreases. It was also observed that in the months of February and March, in which there is a concomitant return of several activities that were in holiday recess there is an increase in the concentrations of elements related to automotive emissions (Cr, Pb and Zn) and some related to other activities, such as cement and metallurgical (Ba, Al, Sr).

Key-words: ICP-MS, metals, multivariate, PM₁₀, validation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fontes emissoras de poluentes atmosféricos da Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH). Fonte: Referência [8].....	21
Figura 2: Estações de monitoramento automáticas da RMBH em 2013. Fonte: Adaptado referência [9].....	22
Figura 3. Mecanismos de formação do aerossol atmosférico. Fonte: Referência [14].....	28
Figura 4: Formação do aerossol atmosférico. Fonte: Referência [14].....	29
Figura 5: (a) Regiões do sistema respiratório afetadas pelo material particulado com diferentes diâmetros. (b) Comparação de um fio de cabelo humano e um grão de areia com o PM ₁₀ e PM _{2,5} . Fonte: Adaptado referência [10].....	30
Figura 6. Principais componentes de um espectrômetro de massas. Fonte: Adaptado da referência [30].....	40
Figura 7: (a) Esquema de uma tocha, constituída de três tubos concêntricos, acoplada a uma bobina de indução de um gerador de radiofrequência. (b) Representação do campo magnético gerado pela corrente que circula a bobina (Potts, 1987). Fonte: Referência [47].....	42
Figura 8: Analisador quadripolar, onde rf indica radiofrequência e dc corrente contínua. Fonte: Referência [48].....	43
Figura 9: Remoção de interferências usando o modo He e discriminação de energia cinética (KED). Fonte: Referência [50].....	45
Figura 10: Exemplo de um dendograma. Fonte: Referência [56].....	47
Figura 11: Localização da estação de monitoramento automática na Av. do Contorno. Fonte: Referência [9].....	54
Figura 12: (a) Estação de monitoramento automática. (b) Entrada do fluxo de ar amostrado na cabine. (c) Coleta do PM ₁₀ . (d) Fita de vidro borossilicato com PM ₁₀ coletado. Fonte: Autor.....	55
Figura 13: Pool de cada conjunto de sete amostras cortadas e homogeneizadas. Fonte: Autor.....	58
Figura 14: Espectrofotômetro da marca Agilent , modelo 7700. Fonte: Autor.....	60
Figura 15: Espectrofotômetro de AA da marca Agilent, modelo 200. Fonte: Autor.....	61
Figura 16: Gráfico de valores individuais para os elementos Be, Cr, Mn, Cu, Sb, Pb e Sr no período estudado. Fonte: Minitab16.....	79

Figura 17: Gráfico de valores individuais para os elementos Zn, Ba e Al no período estudado. Fonte: Minitab16.....	79
Figura 18: a, b e c) Histogramas de concentração de todos os elementos no período avaliado (ng/m ³ e µg/m ³). d) Histograma índice pluviométrico de cada semana avaliada. Fonte: Elaborado pelo autor.....	80
Figura 19: Gráfico Scree plot para o modelo com todas as variáveis. Fonte: Software minitab16.....	82
Figura 20: Gráfico de Escores PC1xPC2 para o modelo com todas as variáveis. Fonte: Software minitab16.....	83
Figura 21: Gráfico de Loadings para o modelo com todas as variáveis. Fonte: Fonte: Software minitab16.....	84
Figura 22. Dendograma para o modelo com todas as variáveis. Fonte: Software minitab16.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Origem e fontes de poluentes atmosféricos. Fonte: Referência [9].....	25
Tabela 2: Padrões de qualidade do ar vigentes no Brasil e os métodos de coleta indicados. Fonte: Adaptado referências [4] e [7].....	31
Tabela 3: Índice de Qualidade do Ar (IQA). Fonte: Adaptado referência [9].....	33
Tabela 4: Níveis de exposição máximos para alguns elementos segundo a OMS. Fonte: Referências [28] e [29].....	34
Tabela 5: Resumo de alguns dos trabalhos da literatura. Fonte: Elaborada pelo autor.....	38
Tabela 6: Critério de aceitação para recuperação segundo a AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Fonte: Referência [57].....	52
Tabela 7: Critério de aceitação para repetibilidade segundo a AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Fonte: Referência [57].....	53
Tabela 8: Preparo da curva analítica para ICP-MS. Fonte: Elaborada pelo autor.....	56
Tabela 9: Curvas analíticas preparadas para absorção atômica. Fonte: Elaborada pelo autor.....	57
Tabela 10: Identificação, data de coleta e índice pluviométrico de cada semana avaliada. Fonte: Elaborada pelo autor.....	57
Tabela 11: Isótopos e uso da cela de reação. Fonte: Elaborada pelo autor.....	60
Tabela 12: Parâmetros analíticos para absorção atômica. Fonte: Elaborada pelo autor.....	61
Tabela 13: Preparo das soluções para avaliação da recuperação. Fonte: Elaborada pelo autor.....	64
Tabela 14: Coeficientes angulares das curvas analíticas matrizadas e sem matriz para os elementos determinados por ICP-MS. Fonte: Elaborada pelo autor.....	66
Tabela 15: Resultados de testes de recuperação para os analitos analisados por ICP-MS. Fonte: Elaborada pelo autor.....	66
Tabela 16: Valores de CV% calculados para a repetibilidade. Fonte: Elaborada pelo autor.....	67
Tabela 17: Resumo dos parâmetros obtidos na validação. Fonte: Elaborada pelo autor.....	69

Tabela 18: Concentrações (μgL^{-1}) dos elementos determinados por ICP-MS em PM_{10} de Belo Horizonte. Fonte: Elaborada pelo autor.....	72
Tabela 19: Concentrações (ng/m^3) dos elementos determinados por ICP-MS e por AA em PM_{10} de Belo Horizonte. Fonte: Elaborada pelo autor.....	74
Tabela 20: Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com a revisão da literatura. Fonte: Elaborada pelo autor.....	78
Tabela 21: Peso das variáveis originais na construção das 3 componentes principais.....	82
Tabela 22: Matriz de correlação de Pearson para todos os elementos analisados. Fonte: Elaborada pelo autor com base em dados obtidos no software Minitab16.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Absorção Atômica

AOAC – Associação Oficial de Químicos Analíticos, do inglês: Association of Official Analytical Chemists

CONAMA – Comissão Nacional do Meio Ambiente

CP – Componente Principal

CV – Coeficiente de Variação

EEA – Agência Europeia do Meio Ambiente, do inglês: European Environment Agency

FDM – Figura de Mérito

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente

AC – Análise de Clusters

ICP-AFS – Fluorescência Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês: Inductively Coupled Plasma - Atomic Fluorescence Spectrometry

ICP-MS – Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente, do inglês: Inductively coupled plasma mass spectrometry

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IQA – Índice de Qualidade do Ar

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

m/z – razão massa/carga

OMS – Organização Mundial da Saúde

PCA – Análise por Componentes Principais, do inglês Principais Componentes Analysis

PM – Material particulado

PM₁₀ – Partículas inaláveis cujo diâmetro médio é inferior a 10 micrometros

PM_{2,5} – Partículas inaláveis cujo diâmetro médio é inferior a 2,5 micrometros

ppb – partes por bilhão

ppm- partes por milhão

PRONAR – Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar

PTS – Particulados Totais em Suspensão

RMBH – Região Metropolitana de Belo Horizonte

RSD – Desvio Padrão Relativo

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, do inglês: United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	20
2 OBJETIVOS.....	23
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3 INTRODUÇÃO.....	24
3.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	24
3.1.1 Material Particulado.....	26
3.1.2 Padrões de Qualidade do Ar.....	30
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
4.1 ESTADO DA ARTE SOBRE DETERMINAÇÃO EM PM ₁₀ E PM _{2,5}	35
4.2 ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY_ ICP-MS).....	40
4.3 ANÁLISE MULTIVARIADA.....	45
4.3.1 Análise por Componentes Principais (PCA).....	45
4.3.2 Análise de Agrupamentos (Clusters).....	46
4.4 VALIDAÇÃO.....	48
4.4.1 Seletividade.....	48
4.4.2 Efeito de Matriz.....	48
4.4.3 Linearidade/Faixa linear de trabalho/Sensibilidade.....	49
4.4.4 Limite de Detecção (LD).....	50
4.4.5 Limite de Quantificação (LQ).....	50
4.4.6 Tendência/Recuperação.....	51

4.4.7 Precisão.....	52
5 METODOLOGIA.....	54
5.1 AMOSTRAS.....	54
5.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	55
5.2.1 Curvas analíticas ICP-MS.....	56
5.2.2 Curvas analíticas Absorção Atômica.....	56
5.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	57
5.3.1 Digestão em forno de microondas com cavidade.....	59
5.4 DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS POR ICP-MS.....	59
5.5 DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS POR ABSORÇÃO ATÔMICA.....	60
5.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO (ICP-MS).....	61
5.6.1 Linearidade/Faixa linear de trabalho.....	62
5.6.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	62
5.6.3 Efeito de matriz.....	63
5.6.4 Recuperação.....	63
5.6.5 Precisão.....	64
5.7 ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS.....	64
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
6.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO POR ICP-MS.....	65
6.1.1 Linearidade.....	65
6.1.2 Efeito de matriz.....	66
6.1.3 Recuperação.....	66
6.1.4 Precisão.....	67
6.2 COMPONENTES INORGÂNICOS NO MATERIAL PARTICULADO (PM ₁₀).....	71

6.2.1 Variação das concentrações dos elementos no período avaliado.....	78
6.3 ANÁLISE MULTIVARIADA.....	81
7 CONCLUSÕES.....	86
REFERÊNCIAS.....	88

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A poluição atmosférica é um problema mundial, decorrente do crescimento das atividades industriais, do desenvolvimento tecnológico e do aumento populacional. Estimativas de exposição e impactos na saúde apontam que a poluição atmosférica foi responsável pela morte de 3,6 milhões de pessoas no mundo em 2012 ¹.

As atividades antropogênicas como mineração, queimadas, transportes, principalmente os terrestres, emitem diretamente na atmosfera poluentes prejudiciais como material particulado (PM), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (Nox), hidrocarbonetos não metano, aldeídos (RCHO), além dos gases de efeito estufa, dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) ^{1,2,3}.

Diante da preocupação com altas concentrações de poluentes atmosféricos e consequentes prejuízos à saúde da população e ao meio ambiente, foram estabelecidos os parâmetros de qualidade do ar. No Brasil esses parâmetros foram instituídos através das Resoluções nº 05/89 e nº 03/90 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA definindo os limites máximos de emissão de poluentes, como dióxido de enxofre (SO₂), material particulado, monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂) ^{4,5}.

Baseados nessa resolução cada estado brasileiro realiza seus programas de monitoramento, identificando as possíveis tendências de poluição em uma região, podendo ser tomadas medidas emergenciais em episódios críticos ⁶.

Neste contexto atual, está inserida a capital Mineira, Belo Horizonte que tem um grande quantitativo de fontes poluidoras industriais que se somam as emissões decorrentes do fluxo intenso de veículos ⁷.

Em 2003 a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) que é o órgão oficial de proteção ambiental em Minas Gerais, realizou um estudo para dimensionamento e implantação de uma rede de monitoramento da qualidade do ar de Belo Horizonte e região metropolitana ⁸. O estudo identificou, em uma área de 1800 Km², contida nos três Municípios mais industrializados (Belo Horizonte, Contagem e Betim) 834 fontes emissoras significativas, sendo 618 fontes fixas e 216 fontes móveis, que podem ser observadas na Figura 1. As fontes fixas ficaram assim distribuídas: Belo Horizonte com 58 fontes, oriundas de 12 empresas; Contagem: 170 fontes, oriundas de 38 empresas; Betim: 390 fontes, oriundas de 38 empresas.

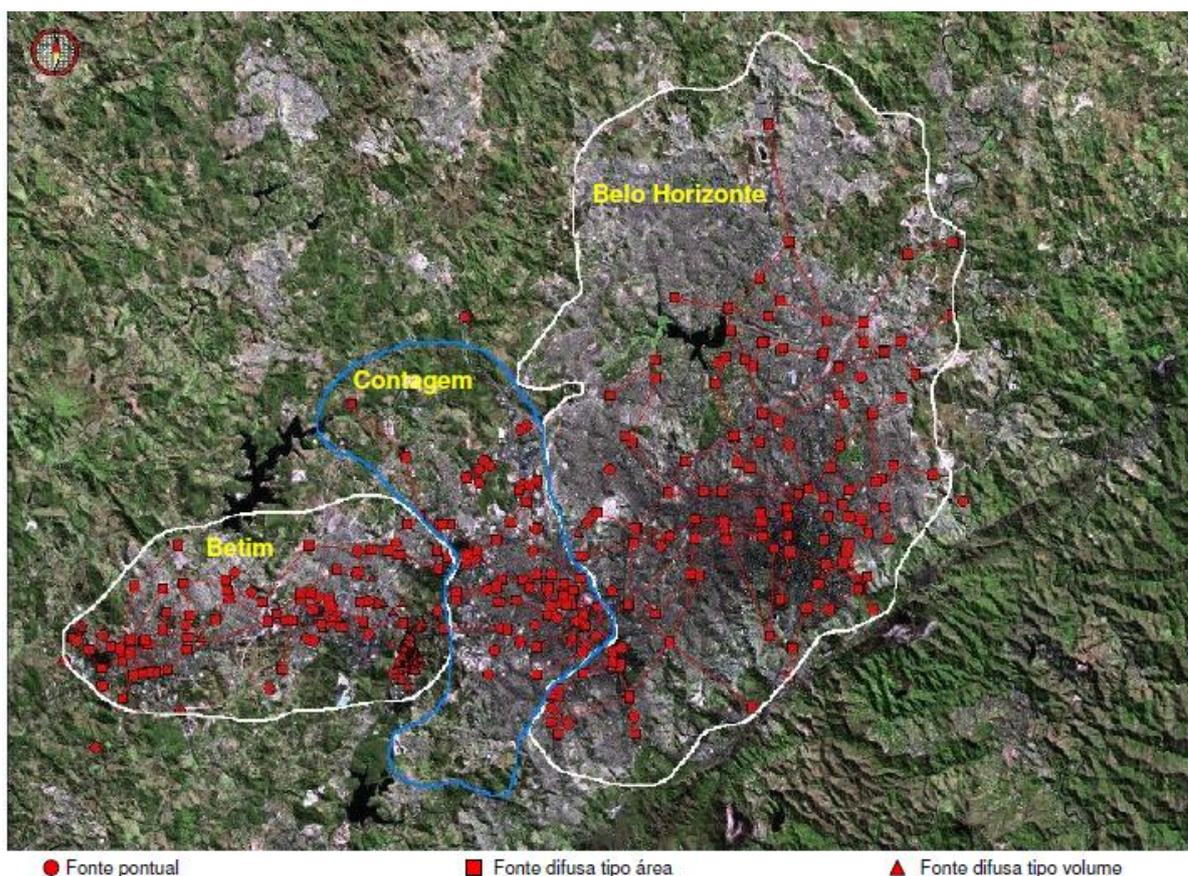


Figura 1: Fontes emissoras de poluentes atmosféricos da Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH). Fonte: Referência [8].

As fontes emissoras classificadas como pontuais ou fixas, são as que possuem comportamento mais regular, com características de emissão bem definidas. Nesta categoria estariam chaminés de fontes de combustão, chaminés de caldeiras, fornos, secadores, etc; já as difusas ou móveis possuem padrão de emissão mais dinâmico, estando condicionadas a fatores operacionais e meteorológicos, como as grandes vias de tráfego (fontes difusas tipo área) que cortam a região e tanques de estocagem de líquidos orgânicos (fontes difusas tipo volume).

O monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH) é realizado através de estações automáticas. Elas são constituídas de cabines climatizadas onde estão instalados os monitores de material particulado e os analisadores de SO_2 , CO , O_3 , NO_x e os sensores meteorológicos de aquisição e transmissão dos dados⁹. As estações são adquiridas e operadas por empreendimentos que no processo de licenciamento ambiental receberam a exigência de monitorar a qualidade do ar. Na Figura 2,

estão apresentadas as nove estações de monitoramento da RMBH em 2013, sendo três em Belo Horizonte, três em Betim, duas em Ibirité e uma em Contagem.

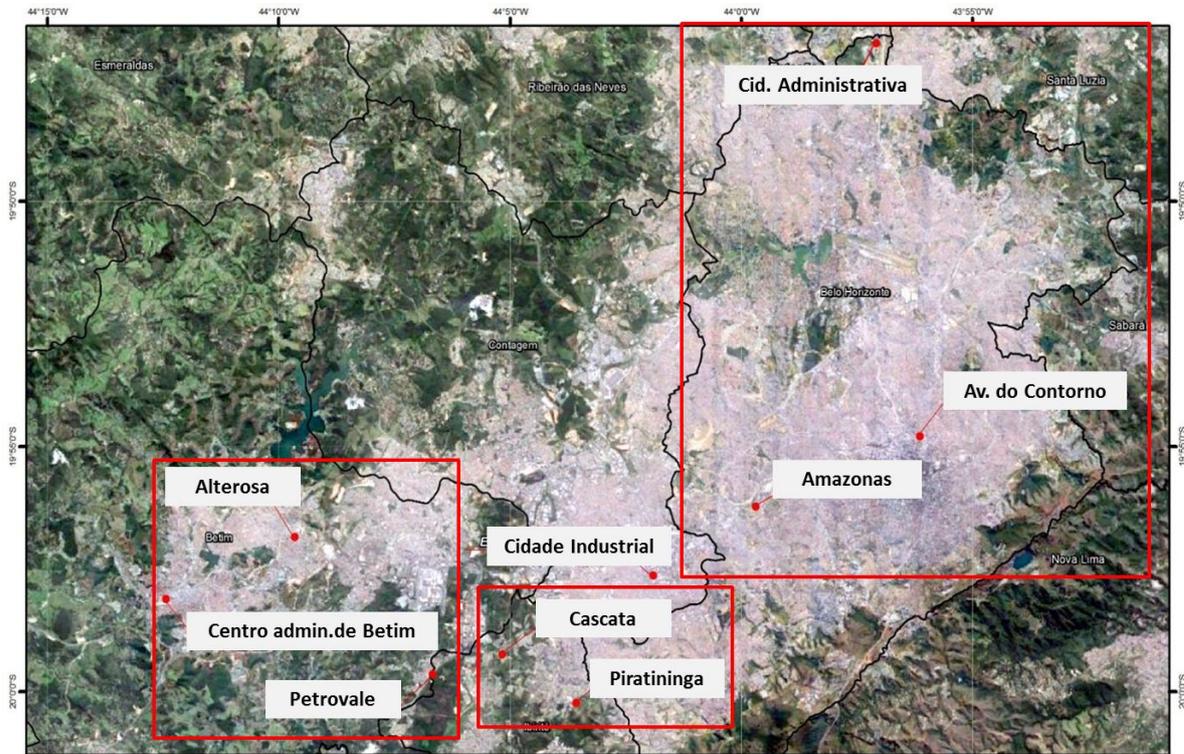


Figura 2: Estações de monitoramento automáticas da RMBH em 2013. Fonte: Adaptado referência [9].

Dentre os poluentes analisados estão as substâncias classificadas como material particulado que são constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho, podendo ser subclassificados em: PM_{10} - partículas inaláveis cujo diâmetro médio é inferior a 10 micrometros; $PM_{2,5}$ - partículas respiráveis cujo diâmetro médio é inferior a 2,5 micrometros; PTS - Particulados Totais em Suspensão.

Estudos têm mostrado os efeitos sobre a saúde humana decorrentes da inalação de material particulado de diferentes tamanhos e a presença de metais associados. Partículas em suspensão, especialmente as inaláveis, com diâmetro inferior a $10\ \mu m$, podem conter compostos orgânicos e metais como Cu, Ni, Mn, Zn, Pb e Cd, dentre outros ¹⁰. Os efeitos toxicológicos dos materiais particulados (PM_{10} e $PM_{2,5}$) e a composição elementar dos mesmos têm sido objeto de muitos projetos de pesquisa nos últimos anos.

Atualmente a legislação brasileira não abrange o monitoramento dos componentes inorgânicos presentes no material particulado, portanto não existe uma metodologia

padronizada para realizar a abertura das amostras e a quantificação desses componentes. Esse tipo de estudo é de grande relevância, uma vez que existe grande quantidade de fontes antropogênicas emissoras de poluentes e sabe-se que a poluição acima dos níveis estabelecidos pela Legislação compromete a saúde da população, podendo ter efeitos imediatos (agudos) e/ou a longo prazo (crônicos) ¹¹.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral adaptar metodologia utilizando a técnica de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (em inglês: *Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS*) e utilizá-la para identificar e quantificar alguns elementos em material particulado (PM₁₀) coletado em área urbana de Belo Horizonte.

2.2 Objetivos específicos

- Adaptar metodologia para digestão de amostras de filtros contendo PM₁₀ ;
- Validar o método para determinação multielementar de Be, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Cd, Sb, Pb, U, Fe, Zn, Al e Ba por ICP-MS;
- Quantificar os elementos em amostras de PM₁₀ coletadas ao longo de 12 meses em uma estação fixa de monitoramento da qualidade do ar em Belo Horizonte;
- Realizar um tratamento estatístico multivariado para relacionar os dados obtidos, baseando-se na composição elementar do PM₁₀ e identificar as possíveis fontes emissoras.

3 INTRODUÇÃO

3.1 Poluição Atmosférica

A poluição atmosférica é a degradação da qualidade do ar pela presença de níveis elevados de poluentes, como gases ou vapores, suspensões sólidas ou líquidas. Podendo ser citados os chamados gases de efeito estufa, como os óxidos de nitrogênio (Nox), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄), além do material particulado, dos hidrocarbonetos totais (HCT) simples e não metano (HCNM) e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)^{9,12}.

Esses poluentes podem ser gerados em processos antropogênicos e/ou naturais. O dióxido de enxofre, por exemplo, é incolor, tem efeito tóxico e é liberado na atmosfera principalmente por atividades antropogênicas como a queima de combustíveis fósseis em automóveis e indústrias, mas pode ser oriundo também de fontes naturais, como os vulcões¹³.

O monóxido de carbono advém principalmente de processos industriais e do tráfego de veículos automotores que utilizam combustíveis derivados de petróleo¹³. Nos automóveis, ele é formado na queima incompleta do combustível¹².

O NO₂ é um gás irritante para os pulmões e diminui a resistência às infecções respiratórias. As fontes de dióxido de nitrogênio podem ser naturais como de ações bacterianas, vulcânicas e descargas elétricas e antropogênicas como as emissões veiculares, e industriais. Ele pode ser formado na atmosfera através da reação entre óxido de nitrogênio e oxigênio, gerando o ozônio troposférico, que ocasiona efeitos nas mudanças climáticas globais¹².

A geração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) é proveniente da carbonização a baixas temperaturas de substâncias orgânicas por combustão. Os HPA's com mais de três anéis aromáticos são potencialmente geradores de câncer¹³. As principais fontes de material particulado são os transportes, a mineração, a combustão de carvão e combustíveis, além das origens naturais, como o solo, o sal marinho e as erupções vulcânicas¹⁴.

Esses poluentes podem ser classificados em relação a sua origem, como primários ou secundários. O primeiro compreende todo poluente emitido diretamente para a atmosfera, como dióxido de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio. Já os secundários são provenientes de reações químicas entre componentes da atmosfera e os

poluentes, como o ozônio. E as fontes de emissão podem ser estacionárias (fixas), como a chaminé de uma indústria ou móveis como o tráfego de veículos⁹.

A origem e os tipos de fontes de alguns poluentes atmosféricos estão descritas na Tabela 1⁹.

Tabela 1: Origem e fontes de poluentes atmosféricos

Poluente	Origem	Fontes
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	Primário e secundário	Fixas e móveis
Partículas inaláveis (PM _{2,5})	Primário e secundário	Fixas e móveis
Partículas respiráveis (PM ₁₀)	Primário e secundário	Fixas e móveis
Dióxido de enxofre (SO ₂)	Primário	Fixas e móveis
Monóxido de Carbono (CO)	Primário	Fixas e móveis
Ozônio (O ₃)	Secundário	-
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	Primário	Móveis

Fonte: Referência [9].

Estudos atuais tem demonstrado que o transporte terrestre é uma das atividades que mais causa impacto na atmosfera². Um motor de veículo em operação libera CO, HC, NOx, SOx e PM durante a queima dos combustíveis fósseis. O material particulado também é liberado através do desgaste de freios, pneus e da pista¹⁵. Para controle das emissões veiculares são utilizados conversores catalíticos junto à injeção eletrônica que reduz as emissões dos poluentes, com exceção do CO₂¹⁶.

Inventário realizado no Brasil em 2013 disponibiliza dados preocupantes em relação ao aumento crescente da frota de veículos, e conseqüentemente das emissões de poluentes. Em 2012 o volume de veículos atingiu aproximadamente 49 milhões, sendo 27% a mais que 2009 e o segmento de caminhões pesados e semipesados correspondem aos maiores responsáveis pelas emissões devido ao uso do diesel¹⁷.

O ar poluído causa prejuízos à saúde da população e ao meio ambiente, sendo o responsável pela morte de 3,6 milhões de pessoas no mundo só em 2012¹. Altas concentrações de determinados poluentes, como o ozônio, podem impactar no crescimento e desenvolvimento da vegetação, reduzindo sua capacidade de captação de dióxido de carbono da atmosfera, afetando todo o ecossistema local¹⁸.

Segundo a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico- OCDE, a poluição atmosférica vai se tornar a principal causa ambiental de morte prematura até

2050, superando as mortes causadas por falta de saneamento básico, consumo de água insalubre e por malária. Além disso, um número considerável de espécies vegetais e animais poderá ser extinta, como resultado das alterações climáticas associadas à expansão das infraestruturas e da agricultura ¹⁹.

Determinados níveis de poluentes no ar podem atuar de forma tóxica à saúde humana, aumentando a possibilidade de contração de doenças, além de piorar os sintomas de doenças cardiorrespiratórias, aumentar a incidência de câncer de pulmão, doença cardíaca isquêmica e derrame em adultos. E, em casos drásticos, levar ao óbito. Grupos populacionais mais sensíveis como crianças, idosos e pessoas de nível socioeconômico mais baixo são mais susceptíveis a esses fatores. Alguns estudos também têm relacionado problemas adversos no desenvolvimento intrauterino e maior mortalidade neonatal com a poluição atmosférica ^{1,20}.

O material particulado tem sido o mais estudado e é mais comumente usado como indicador de exposição à poluição do ar em geral. A Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) anunciou a classificação do mesmo como substância carcinogênica, sendo considerada causa ambiental de mortes por câncer de pulmão e bexiga ²⁰.

Na década de 90, o médico Paulo Saldiva e colaboradores, realizaram os primeiros trabalhos no Brasil, que associaram diretamente a mortalidade de idosos com a variação da concentração de material particulado (PM_{10}) ^{20,21}. Em 2013, um estudo em São Paulo concluiu que a exposição ao material particulado com menos de 2,5 μm de diâmetro aerodinâmico esteve associada às internações por doenças respiratórias em crianças ²².

3.1.1 Material particulado

O material particulado ou aerossol atmosférico consiste em uma mistura de partículas sólidas e líquidas dispersas no ar. Os seus principais componentes são substâncias provenientes de combustão como carbono elementar, os vapores orgânicos e metálicos recondensados, os sulfatos, nitratos, amônia, cloreto de sódio, poeira mineral e água ^{11,14}.

Ele pode ser caracterizado quanto às propriedades físicas e químicas. Quanto ao tamanho pode ser classificado em grosso e fino. As partículas da fração fina (entre 100 nm e 2,5 μm) geralmente são formadas a partir de gases por processos de nucleação, ou seja, combinação de duas ou mais partículas para formar uma partícula maior (coagulação) ou por condensação de moléculas de gás na superfície das partículas das mesmas. São

formadas também por reações intermediárias que geram as partículas secundárias, como por exemplo, o sulfato de amônio, que é obtido através da oxidação de dióxido de enxofre formando ácido sulfúrico (H_2SO_4), e posterior neutralização por NH_3 ¹¹.

Já as de fração grossa ($> 2,5 \mu\text{m}$) são produzidas mecanicamente pela quebra de partículas sólidas maiores ou por sedimentação. Essas incluem poeira de estradas não pavimentadas, mineração, processos agrícolas, além das originadas em processos naturais como os grãos de pólen, esporos de fungos, plantas e partes de insetos ¹¹.

Na Figura 3 é possível observar a relação do tamanho das partículas com o processo de formação. A acumulação se dá por coagulação e condensação, sendo a coagulação mais eficiente para um grande número de partículas e a condensação para grandes áreas de superfície; o modo de sedimentação engloba as partículas produzidas por processos mecânicos ^{11,14}.

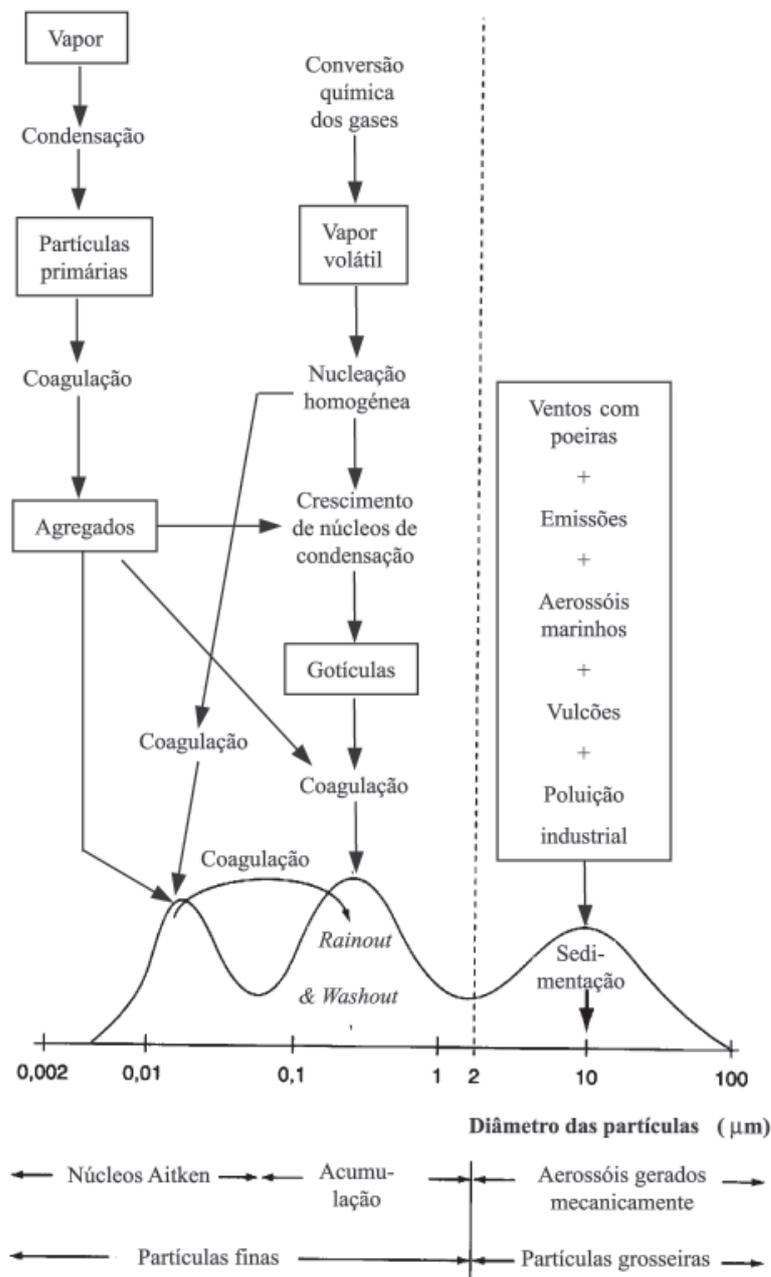


Figura 3. Mecanismos de formação do aerossol atmosférico. Fonte: Referência [14].

Entre as atividades responsáveis pela produção de aerossóis primários encontram-se os transportes, a mineração, a combustão de carvão e combustíveis, o processamento de cimentos, a metalurgia, a incineração de resíduos, as erupções vulcânicas, o sal marinho e alguns materiais biológicos ^{11,14}. O esquema na Figura 4 representa a formação do aerossol atmosférico baseado nas substâncias que o compõem.

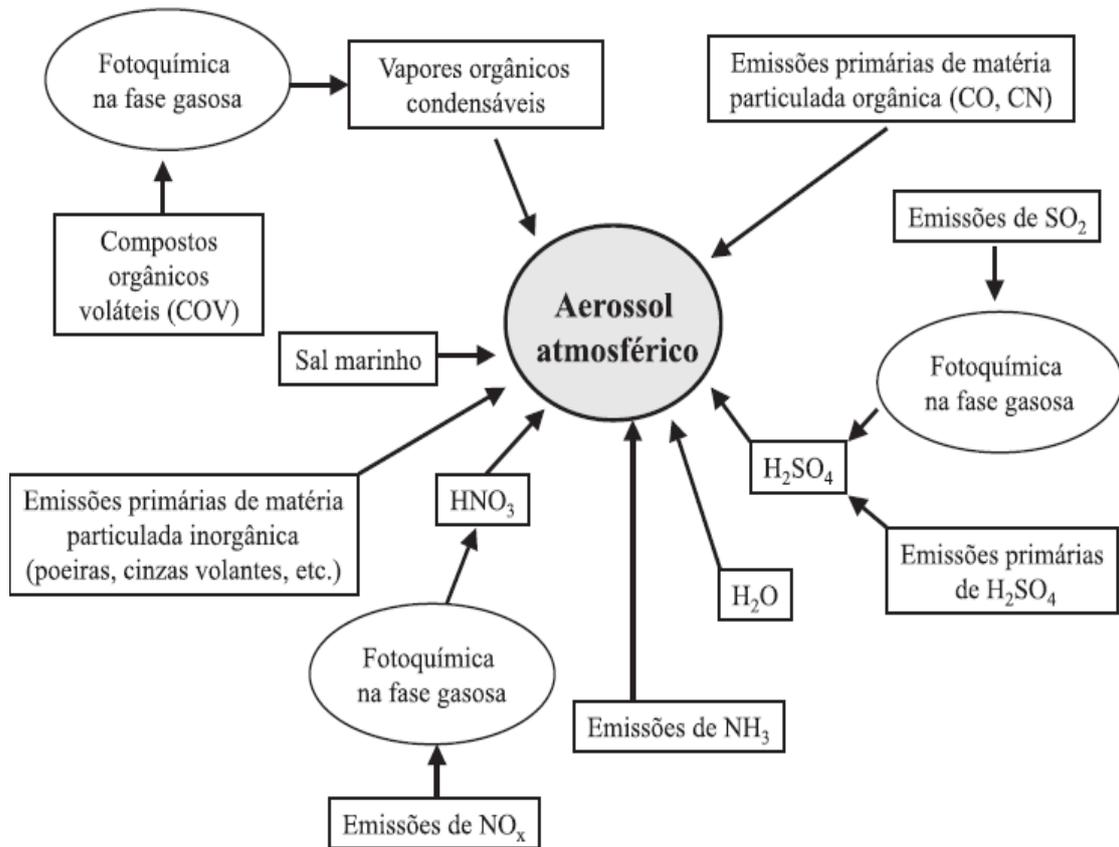


Figura 4: Formação do aerossol atmosférico. Fonte: Referência [14].

A exposição ao material particulado causa impactos na saúde e quanto menor o tamanho das partículas maiores os danos. Àquelas com diâmetro inferior a 10 μm podem atingir os brônquios e as com diâmetro inferior a 0,1 μm podem adentrar e se alojar nos alveolos pulmonares, conforme pode ser visto na Figura 5, que apresenta também uma comparação entre um fio de cabelo humano e um grão de areia com os particulados PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ ¹⁰.

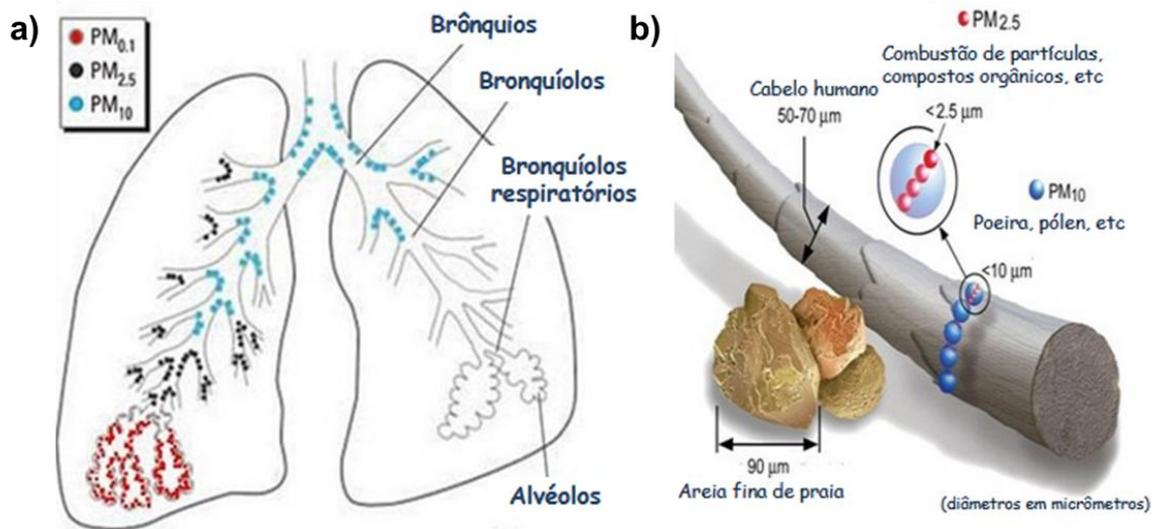


Figura 5: (a) Regiões do sistema respiratório afetadas pelo material particulado com diferentes diâmetros. (b) Comparação de um fio de cabelo humano e um grão de areia com o PM_{10} e $PM_{2,5}$. Fonte: Adaptado referência [10].

Os metais associados ao material particulado vêm sendo estudados como um dos possíveis componentes responsáveis pela toxicidade desses materiais ¹⁰. Os aerossóis também podem interferir em processos naturais como a formação das nuvens, a precipitação; alterar a visibilidade e transparência da atmosfera e associados aos gases de efeito estufa podem causar modificações na camada de ozônio, além de afetar a passagem de radiação na atmosfera através de reflexão, dispersão ou absorção ^{2,14}.

3.1.2 Padrões de Qualidade do Ar

Estudos epidemiológicos nas décadas de 1980 e 1990 demonstraram que a exposição à poluição atmosférica a longo e curto prazo, mesmo a níveis considerados inofensivos anteriormente, causam danos à saúde. A partir desses dados o assunto tornou-se uma preocupação mundial surgindo à necessidade de monitoramento desses poluentes do ar ²⁰.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) publica guias com recomendações quanto às concentrações ambientais de certos poluentes para evitar prejuízos ao ser humano e ao meio ambiente. O objetivo desses guias é auxiliar as gestões ambientais de cada país, sendo que as particularidades de cada um devem ser levadas em conta, como nível de desenvolvimento econômico e tecnológico, riscos existentes à saúde, além de fatores sociais e políticos ²³.

Nos Estados Unidos o órgão ambiental responsável pela regulamentação dos padrões de qualidade do ar é a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EUA) – em inglês, *United States Environmental Protection Agency (USEPA)*, fundada em 1970 ²⁴. Os parâmetros são definidos para os seis principais poluentes mais comuns e nocivos à saúde: dióxido de nitrogênio, ozônio, monóxido de carbono, chumbo, material particulado e dióxido de enxofre, os quais devem ser revistos e atualizados periodicamente para garantir a proteção adequada à saúde e ao meio ambiente ²⁵.

A Agência Europeia do Meio Ambiente (EEA, em inglês, *European Environment Agency*) representa a União Europeia (UE), além de outros países membros e cooperantes, desde 1994. O objetivo da agência é fornecer informações fundamentadas e confiáveis para a população e permitir que seus gestores atuem na implementação de políticas ambientais. Os poluentes monitorados são: benzeno, arsênio, níquel, material particulado, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, chumbo, monóxido de carbono, ozônio e hidrocarbonetos ²⁶.

Já no Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente instituiu as Resoluções CONAMA nº 5/89 e nº 3/90. Elas estabelecem respectivamente o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), com a criação de uma Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade do Ar; e os padrões de qualidade, sendo responsabilidade dos estados o monitoramento nos seus respectivos territórios ^{4,5}. Em Minas Gerais, a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), é o órgão responsável pelo monitoramento da qualidade do ar.

Os padrões de qualidade do ar foram classificados em dois tipos ⁴ :

Primários: níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos que se ultrapassados poderão afetar a saúde da população;

Secundários: níveis desejados de concentração de poluentes, abaixo dos quais se prevê o mínimo dano a população, à fauna e flora, aos materiais e meio ambiente em geral.

Os parâmetros vigentes no Brasil atualmente são descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Padrões de qualidade do ar vigentes no Brasil e os métodos de coleta indicados

Poluente	Método de medição	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
PTS	Amostrador de grandes volumes ou método equivalente	24 horas	240	150
		1 ano	80	60
Partículas inaláveis (PM_{10})	Separação inercial/Filtração ou método equivalente	24 horas	150	150
		1 ano	50	50

Dióxido de enxofre (SO ₂)	Pararonaílina ou método equivalente	24 horas *	365	100
		1 ano	80	40
Monóxido de carbono (CO)	Infravermelho não-dispersivo ou método equivalente	1 hora *	40000	40000
		8 horas *	10000	10000
Ozônio (O ₃)	Quimioluminescência ou método equivalente	1 hora *	160	160
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	Quimioluminescência ou método equivalente	1 hora	320	190
		1 ano	100	100

* Não pode ser excedido mais de uma vez ao ano.
Fonte: Adaptado referências [4] e [7].

Para facilitar e simplificar a transmissão da informação, os estados disponibilizam dados sobre a qualidade do ar por meio de Índice de Qualidade do Ar (IQA), Tabela 3. Esses índices foram desenvolvidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency - USEPA). Eles são obtidos através da conversão de um valor numérico de concentração de determinado poluente para um valor adimensional (equação 1) compreendido na escala de 0 a 500 e uma cor equivalente que o caracteriza.

$$\text{Índice} = \text{índice}_{\text{inicial}} + \frac{(\text{índice}_{\text{final}} - \text{Índice}_{\text{inicial}})}{(\text{Conc}_{\text{final}} - \text{Conc}_{\text{inicial}})} \times (\text{conc}_{\text{medida}} - \text{conc}_{\text{inicial}}) \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

Índice = Índice de qualidade do ar calculado;

Conc. medida = Concentração medida;

Conc. inicial = Concentração inicial da faixa onde se encontra a concentração medida;

Conc. final = Concentração final da faixa onde se encontra a concentração medida;

Índice inicial = Valor do índice correspondente a Conc. inicial;

Índice final = Valor do índice correspondente à Conc. final;

Para divulgação, utiliza-se o índice mais elevado, ou seja, o pior índice embora os outros poluentes também sejam avaliados. É importante ressaltar que os dados mais completos são disponibilizados para a população^{9,20}.

Tabela 3: Índice de Qualidade do Ar (IQA)

Qualidade	Índice	Níveis de episódios críticos de poluição do ar	PTS Média 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM ₁₀ Média 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	O ₃ Média 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CO Média 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO ₂ Média 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO ₂ Média 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Boa	0 – 50		0 – 80	0 – 50	0 – 80	0 - 4,5	0 – 100	0 – 80
Regular	51 – 100		81 – 240	51 - 150	81 - 160	4,6 – 9	101 - 320	81 - 365
Inadequada	101 – 200	Atenção	241 – 375	151 - 250	161 - 400	9,1 - 15	321 - 1130	366 - 800
Má	201 – 300	Alerta	376 – 625	251 - 420	401 - 800	15,1 - 30	1131 - 2260	801 - 1600
Péssima	301 – 400	Emergência	626 - 875	421 - 500	801 - 1000	30,1 - 40	2261 - 3000	1601 - 2100
Crítica	401 - 500		876 - 1000	501 - 600	1001 - 1200	40,1 - 50	3001 - 3750	2101 - 2620

Fonte: Adaptado referência [9].

O monitoramento da qualidade do ar é muito importante, pois gera informação para subsidiar a formulação de políticas públicas e para ativar planos de contingência em casos de episódios críticos de poluição. Porém em 2014, no Brasil, apenas 11 estados possuíam monitoramento da qualidade do ar ²⁷. A região Sudeste configurava 78% dos municípios monitorados, sendo que Rio de Janeiro e São Paulo possuíam uma quantidade de estações muito superior às de outros estados, seguidos pelo Rio Grande do Sul. Além disso, nem todos os poluentes eram monitorados em todas as estações. O ozônio era monitorado em 46% das estações e PM₁₀ em 82%.

A cobertura do monitoramento da qualidade do ar em países em desenvolvimento e a divulgação das informações ainda são escassas, prejudicando a avaliação e consequente melhoria ²⁷. Além disso, é de extrema necessidade a atualização dos níveis de referência da concentração de poluentes com base em novos dados de avaliações. A Resolução CONAMA nº 3/90, ainda está em vigor no país mesmo após a publicação de novos parâmetros de qualidade do ar pela OMS em 2006. Apenas São Paulo e Espírito Santo atualizaram os seus decretos em 2013 com valores intermediários ²⁰.

Não existem parâmetros na legislação brasileira para os metais que podem estar associados ao material particulado. Os guias da OMS trazem recomendações para os níveis

de concentração de alguns elementos em fase gasosa como arsênio, cádmio, chumbo, manganês, mercúrio, níquel, platina e vanádio. Os limites de exposição considerados aceitáveis e os danos à saúde causados por algumas dessas substâncias são descritos na Tabela 4^{28,29}.

Tabela 4: Níveis de exposição máximos para alguns elementos segundo a OMS

Elemento	Riscos a saúde por inalação	Limite OMS (ng/m³)
Arsênio (As)	Carcinogênico	Não há nível seguro
Cádmio (Cd)	Disfunção renal ou câncer de pulmão	5 (média anual)
Cromo (Cr IV)	Câncer de pulmão	Não há nível seguro
Chumbo (Pb)	Deficiência auditiva e perturbação no metabolismo da vitamina D em crianças	500 (média anual)
Manganês (Mn)	Efeitos neurotóxicos	150 (média anual)
Níquel (Ni)	Carcinogênico	Não há nível seguro
Vanádio (V)	Irritante ao trato respiratório, tosse, bronquite	1000 (24 horas)
Mercúrio (Hg)	Tremores, efeitos renais	Vapor de mercúrio inorgânico: 1 µg / m ³ (média anual)
Platina (Pt)	Conjuntivite, rinite, tosse, chiado, dispnéia, asma, dermatite de contato, urticária	Não há valor de referência

Fonte: Referências [28] e [29].

4 Revisão Bibliográfica

4.1 Estado da arte sobre determinação elementar em PM₁₀ e PM_{2,5}

A associação de metais ao material particulado tem sido apontada como uma das possíveis responsáveis pela toxicidade desses materiais, o que tem motivado muitos trabalhos de pesquisa avaliando a quantidade e/ou a composição de PM₁₀ e PM_{2,5} em áreas impactadas.

Uma das técnicas analíticas mais empregadas é ICP-MS, provavelmente pelos baixos limites de detecção (0,1 a 10 ppb) para a maioria dos elementos, alto grau de seletividade e boa precisão e exatidão. Os espectros produzidos por ICP-MS são extremamente mais simples do que os espectros ópticos de ICP e os limites de detecção são menores³⁰.

Estudos realizados por Hsu et al. (2016) em Taiwan na China³¹, por Garrison et al. (2014) em Saharan–Sahelian na África³², em Torino na Itália (Romanazzi et al., 2014)³³ e em Nova Jersey (Song et al., 2011)³⁴ utilizaram ICP-MS na determinação de metais em particulados atmosféricos.

No trabalho de Hsu et al. (2016), realizado em uma área residencial na região central de Taiwan, nas proximidades de refinarias de petróleo e parques industriais, foi investigada as variações sazonais das concentrações de PM₁₀ e PM_{2,5} e metais traços associados, entre 2013 e 2014. A abertura das amostras foi feita utilizando-se forno de microondas com os seguintes reagentes: 5 mL HNO₃ + 0,3 mL de HF e posterior neutralização com 2,8 mL de H₃BO₃ 5% v/v. Os limites de detecção do método estiveram entre 0,001-3,14 µg L⁻¹ para todos os elementos e a precisão obtida para a análise de um material de referência NIST SRM-2786 (material particulado urbano) foi de 20%. As concentrações de metais carcinogênicos (Ni, As e Cr (VI)) excederam os limites publicados pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Amostras de ar (PM₁₀ e PM_{2,5}) coletadas na capital de Saharan-saheliana entre setembro de 2012 e julho de 2013 apresentaram valores altos de concentração de metais de transição. Concluiu-se que os materiais particulados coletados nessa área representavam uma ameaça à saúde da população. Trinta e um elementos foram determinados entre eles Na, Zn, As, Y, Mo, Cd, Ba, Mg, Al, Ca, Cr, Mn, Ni, Cu, Sr, Ag, La, Ce, Pb, Th; V e fatores de enriquecimento calculados baseando-se em valores crustais. Analisaram-se os materiais de referência padrão NIST 2709, 2710 e 2711 junto com as amostras e brancos de filtro. Os

autores relataram que obtiveram valores de branco relativamente altos para alguns elementos (Na, Zn, As, Y, Mo, Cd, Ba e U).

No estudo realizado em Nova Jersey, próximo a Nova York, em partículas definidas como finas ($<1\mu\text{m}$) e grossas (entre 1 – 18 μm), foram avaliados os metais Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sc, V e Zn . As digestões das amostras foram feitas em forno microondas com HNO_3 e HF. O material de referência SRM2783 foi digerido da mesma forma que as amostras. Os resultados mostraram que as recuperações variaram de 91% a 103% e a precisão do método é de 2%. Metais de origem antropogênica em potencial, como Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Sb e Zn, tiveram maiores concentrações e níveis de enriquecimento no inverno, especialmente em partículas finas. A principal fonte dos metais foi associada ao tráfego veicular, incluindo o desgaste de freios, pneus e a queima de combustíveis. Fatores meteorológicos, em especial a temperatura, a velocidade do vento e precipitação, influenciaram concentrações de metais traço e distribuições de tamanho dos aerossóis.

Outra técnica bastante utilizada para determinação elementar em material particulado atmosférico é a fluorescência de raios-x, como, por exemplo, por Tavares (2015)³⁵, Brum (2010)³⁶ e por Santiago (2012)³⁷. Este último realizou a caracterização química e morfológica do material particulado suspenso no ar de Cuiabá, Mato Grosso, no período de queimadas. Foram identificados e quantificados 10 elementos químicos (Al, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr e Ba), predominando aqueles característicos de ressuspensão do solo e queimadas (Al, Fe, Ca, K e Cl), além dos vinculados às emissões veiculares e industriais (Zn, S, Cu). Apesar da fluorescência de raios-x ser uma técnica não destrutiva e rápida, não é indicada para análise de elementos leves e os limites de detecção não são tão baixos, em casos favoráveis é possível medir concentrações em ppm ou um pouco menos³⁰. Como na análise de materiais particulados a maioria dos metais estão presentes em baixas concentrações essa técnica não é a mais indicada.

A ativação neutrônica é uma técnica bem menos usual, mas apresenta resultados com alta detectibilidade, não sendo destrutiva. Porém necessita de equipamentos sofisticados, caros, instalações especiais para o manuseio e o descarte de material radioativo e o tempo de análise é longo (variando de minutos até horas)³⁰. Tal técnica foi empregada por Moura (2016)¹⁶ na avaliação de PM_{10} coletado em Belo Horizonte e também por Almeida e coautores³⁸ que determinaram a concentração e composição de PM_{10} nas redondezas de uma indústria siderúrgica no norte da Espanha.

Alguns estudos têm sido desenvolvidos no Brasil, como em São Paulo (Souza, 2015³⁹; Brito et.al 2013⁴⁰), Belo Horizonte e região metropolitana (Radicchi, 2012⁴¹) e

outros. Alguns avaliam a concentração e/ou composição elementar do material particulado e outros apenas os efeitos sobre a saúde (Fernandes et. al, 2012 ⁴²).

Na Amazônia, por exemplo, em 2014, Arana et. al ⁴³utilizaram o método PIXE (do inglês Particle Induced X-ray Emission) para avaliar 14 elementos em PM₁₀, PM_{2,5} e partículas menores que 2,5 µm. Os processos atmosféricos que atuaram na composição química das partículas de aerossóis na parte central da Bacia Amazônica foram o transporte de poeira do solo e aerossol marinho, as emissões biogênicas durante a estação chuvosa e as emissões de queimadas mais pronunciadas durante a estação seca.

No Rio de Janeiro, foi utilizado ICP-OES ⁴⁴ para a caracterização de metais traço presentes no material particulado atmosférico inferior a 2,5 µm no entorno de uma área industrial. Fe, Zn e Ca foram os elementos mais abundantes. Os resultados de concentração de metais ficaram na faixa de 0,5 a 605,3 ng m⁻³. Fatores de enriquecimento foram calculados e os metais Cu, Zn, Ni, Cd e Pb, estão enriquecidos de fonte de origem antrópica. Esses metais têm como principal origem o intenso fluxo veicular, entretanto a contribuição dos processos industriais não pode ser descartada.

Os trabalhos que quantificaram os elementos por ICP-MS e ICP-OES utilizaram digestão ácida e forno de microondas com cavidade para abertura das amostras. Já ativação neutrônica e fluorescência de raios-x foram empregadas sem preparo de amostras. A maioria dos estudos relata a presença de elementos tóxicos como As, Ni e Cr no material particulado, além de concentrações elevadas de vários outros metais. A Tabela 5 apresenta um resumo de alguns dos trabalhos apresentados.

Tabela 5: Resumo de alguns dos trabalhos da literatura

Autores e ano	Local de coleta	Tipo de amostrador e filtro	Vazão e tempo de coleta	Técnica analítica	Abertura das amostras	Número de elementos determinados
Hsu et al. (2016)	Taiwan, China	Amostrador de grandes volumes e filtro de PTFE	16,7 Lmin ⁻¹ por 24 horas	ICP-MS	Microondas 5 mL HNO ₃ + 0,3 mL de HF e posterior neutralização com 2,8 mL de H ₃ BO ₃ 5% v/v.	26
Garrison et al. (2014)	Saharan– Sahelian, África	Baixo volume, filtros de politetrafluoroetileno (PM _{2,5}) e de fibra de quartzo (PM ₁₀)	5 Lmin ⁻¹ por 24 horas	ICP-MS	Várias etapas com mistura de HF, HCl, HNO ₃ e HClO ₄ , além de H ₂ O ₂ , em sistema aberto e fechado (forno de microondas)	31
Romanazzi et al. (2014)	Torino, Itália	Amostrador de grandes volume e filtros de acetato de celulose	28,3 Lmin ⁻¹ por 24 horas	ICP-MS	Forno microondas com HNO ₃ e H ₂ O ₂ (4:1)	16
Song et al., 2011	Nova Jersey – Nova York	Filtro de teflon	30 Lmin ⁻¹ por 72 - 96 horas	ICP-MS	Forno microondas com HNO ₃ e HF	12
Moura (2016)	Belo Horizonte, MG	Amostrador de grandes volume e filtros de borossilicato	1,13 m ³ .min ⁻¹ por 24 horas	Análise de ativação neutrônica	Sem preparo	33
Almeida et	Norte da	Amostrador de baixo volume e	15-16	Análise de ativação	Sem preparo	22

al. (2015)	Espanha	filtro de policarbonato; amostrador de alto volume e filtro de fibra de quartzo	$L\text{min}^{-1}$; $30\text{ m}^3\text{h}^{-1}$	neutrônica		
Santiago (2012)	Cuiabá, MT	Amostrador de grande volume; filtro de fibra de vidro	24 h	Fluorescência de raios-x	Sem preparo	10
Arana et al. (2014)	Amazônia	Amostrador de particulado fino e grosso; filtro de policarbonato	17 l min^{-1} ; 1 dia na estação seca e até 10 dias na estação chuvosa	PIXE (do inglês <i>Particle Induced X- ray Emission</i>)	Sem preparo	14

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* _ ICP-MS)

A espectrometria de massas atômicas é uma técnica na qual íons são produzidos e separados de acordo com sua razão massa/carga (m/z), onde m é o número de massa de um íon em unidades de massa atômica e z é o número de carga fundamental. Para os íons que possuem uma única carga a razão (m/z) corresponde ao seu próprio número de massa atômica³⁰.

A análise envolve as seguintes etapas: a) atomização; b) conversão de uma fração substancial dos átomos formados na etapa de atomização em uma corrente de íons; c) separação dos íons formados de acordo com suas razões massa/carga (m/z); d) contagem do número de íons de cada tipo ou medida de corrente iônica produzida quando os íons formados incidem em um transdutor apropriado. Os dados são geralmente apresentados como um gráfico de intensidade relativa em função da razão m/z ³⁰.

Os principais componentes de um espectrômetro de massas estão demonstrados na Figura 6. Na entrada do sistema é injetada uma micro quantidade de amostra, que é convertida em íons gasosos, pelo bombardeamento com elétrons, fótons, íons ou moléculas. O analisador seleciona os íons de acordo com a razão massa/carga. E o transdutor converte o feixe de íons em um sinal elétrico que pode ser processado.

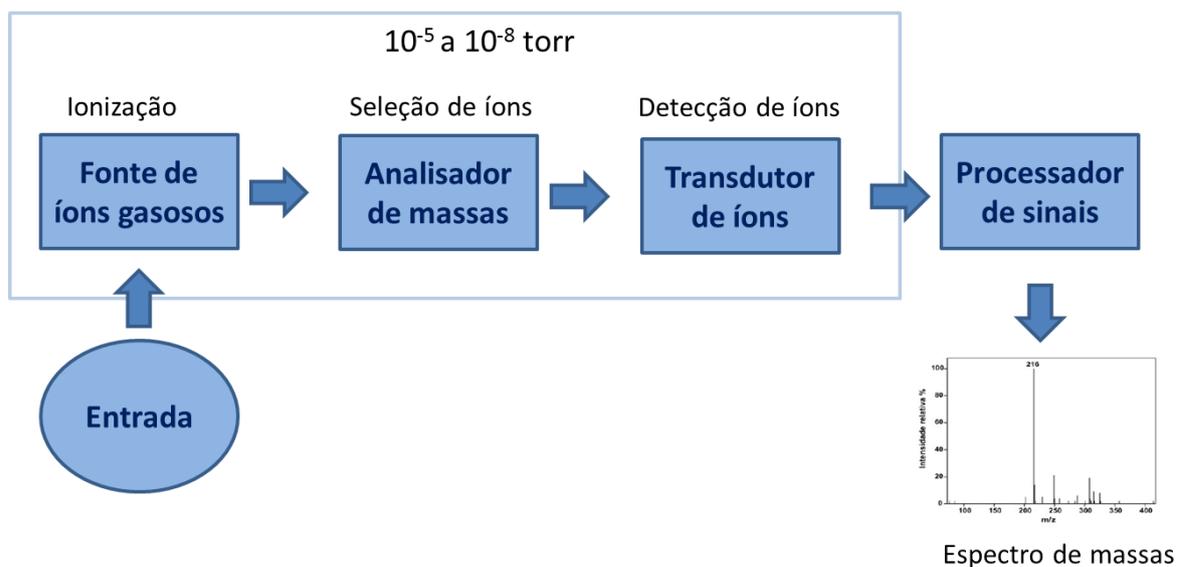


Figura 6. Principais componentes de um espectrômetro de massas Adaptado da referência [30].

Existem diferentes tipos de espectrometria de massas atômicas, sendo que aquela com plasma indutivamente acoplado é uma das mais utilizadas, possibilitando a determinação multielementar de elementos a nível traço e ultra-traço, com alta sensibilidade, baixos limites de detecção, além de permitir a medida da razão isotópica ⁴⁵. Os espectros produzidos são extremamente simples quando comparados aos espectros ópticos de ICP, principalmente para elementos que podem possuir milhares de linhas de emissão, como as terras raras ³⁰. Os limites de detecção são de 100 a 1000 vezes superiores àqueles que podem ser obtidos por ICP-OES e por espectrometria de fluorescência atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AFS) ⁴⁵.

Mais de 90% dos elementos da tabela periódica podem ser analisados por ICP-MS³⁰. Nessa técnica o plasma, que é uma mistura de gases que conduz eletricidade, atua como atomizador e ionizador podendo atingir temperaturas próximas a 10000 K. O plasma indutivamente acoplado é formado em um dispositivo conhecido como tocha (Figura 7). A tocha é composta por um tubo concêntrico de quartzo, por onde a amostra nebulizada passa no interior de um fluxo de argônio; uma jaqueta externa concêntrica de quartzo, através do qual passa um fluxo de argônio em direção circular e vertical e uma bobina de radiofrequência que circunda o bico da tocha ⁴⁶.

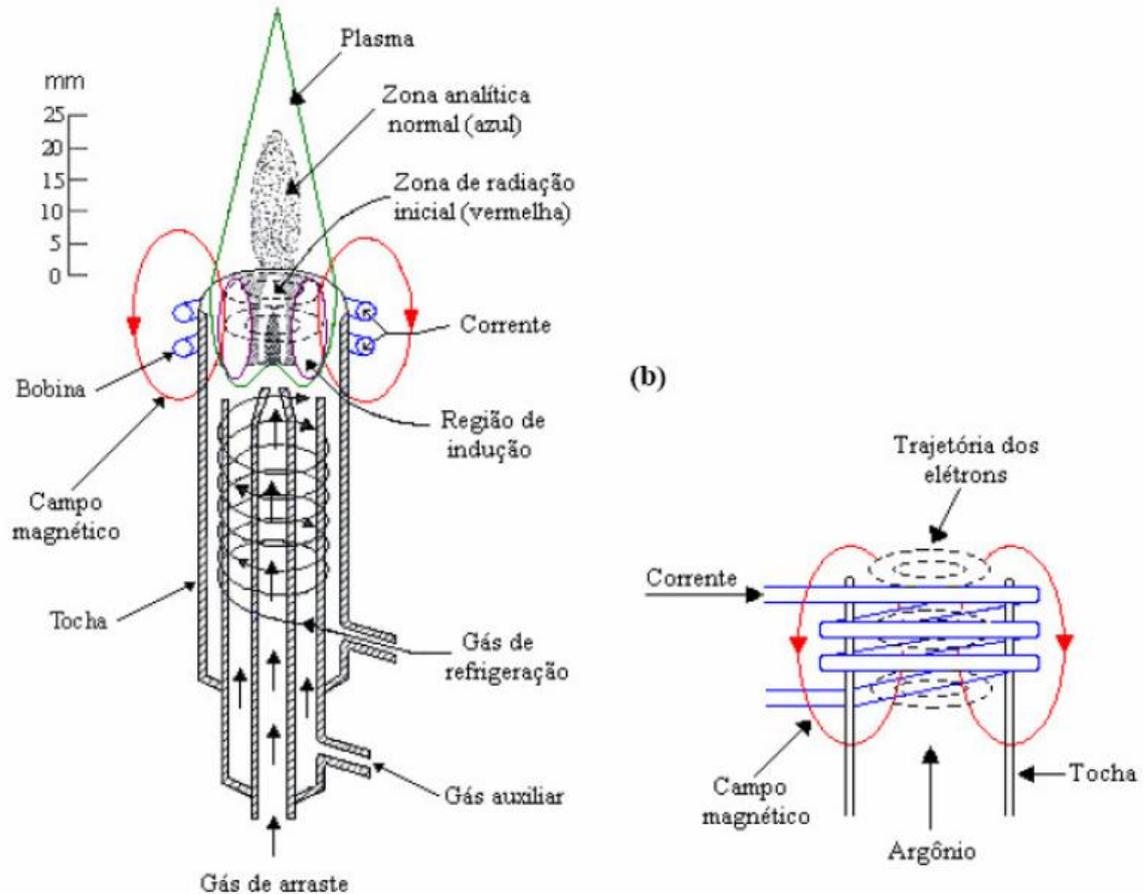


Figura 7: (a) Esquema de uma tocha, constituída de três tubos concêntricos, acoplada a uma bobina de indução de um gerador de radiofrequência. (b) Representação do campo magnético gerado pela corrente que circula a bobina (Potts, 1987). Fonte: Referência [47].

Dentre os componentes do ICP-MS, estão os analisadores de massa que podem ser do tipo quadripolares, de tempo de voo, de dupla focalização, de setor magnético, de captura de elétrons, etc. Sendo mais comum o uso dos quadripolares. Equipamentos com esse tipo de analisador são mais compactos, robustos e de menor custo³⁰.

Quadrupolo é o nome que se dá a quatro bastões cilíndricos e paralelos que atuam como eletrodo, cujo esquema é apresentado na Figura 8. As barras opostas são conectadas eletricamente, sendo um par ligado ao lado positivo de uma fonte variável dc e outro par ligado ao terminal negativo. Potenciais ac de radiofrequência variável, que estão 180° fora de fase são aplicados a cada par de barras^{30,46}.

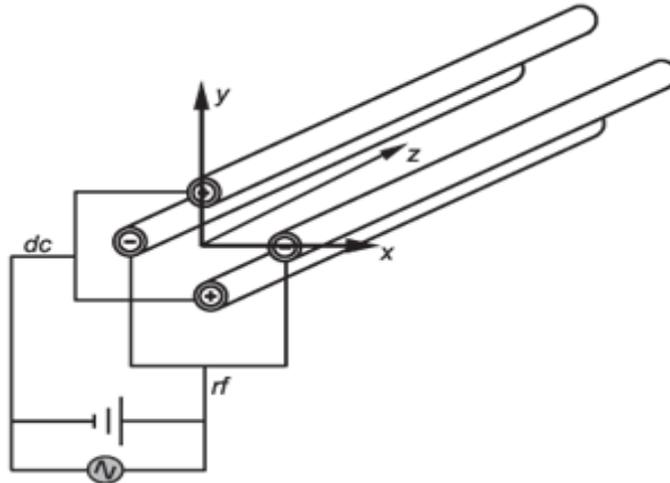


Figura 8: Analisador quadripolar, onde rf indica radiofrequência e dc corrente contínua. Fonte: Referência [48].

Os íons primeiro são acelerados por um potencial de 5 a 10 V na direção do espaço entre os quatro bastões, enquanto as voltagens ac e dc nas barras aumentam simultaneamente, mantendo sua razão constante, permitindo que apenas os íons de determinada razão massa-carga atravessem o espaço entre os bastões. Um detector é posicionado de modo que permita o monitoramento dos íons que emergem da outra extremidade do quadrupolo ^{30,46}.

Em relação aos tipos de transdutores ou detectores pode se citar o multiplicador de elétrons como o mais empregado, podendo ser usados também o copo de Faraday, o do tipo cintilação, arranjos de transdutores. O núcleo de um multiplicador de elétrons é o dinodo, que contém eletrodos cobertos de Cu e Be que geram descargas de elétrons quando atingidos por íons energéticos. Esses detectores possuem vários dinodos que operam em série. Cada placa de eletrodo ou dinodo é polarizada em um potencial maior do que o anterior, permitindo que os elétrons sejam acelerados progressivamente na direção de cada dinodo, o que facilita o impacto de elétrons na superfície e a liberação de mais elétrons ⁴⁶.

Inicialmente acreditava-se que os espectros obtidos por ICP-MS eram livres de interferências, mas infelizmente uma série de interferências pode ocorrer da mesma forma que na espectrometria atômica óptica. Essas interferências podem ser divididas em espectroscópicas e não espectroscópicas. As interferências espectroscópicas acontecem quando uma espécie iônica no plasma tem o mesmo valor de m/z de um íon do analito, sendo dividida em quatro tipos ³⁰:

- Isobáricas: Espécies isobáricas são dois elementos que possuem isótopos de mesma massa, como por exemplo, o pico mais largo para o $^{40}\text{Ar}^+$ se superpõe ao isótopo mais abundante do $^{40}\text{Ca}^+$ (97%) sendo necessário o uso do segundo isótopo mais

abundante do Ca. O isótopo mais abundante do $^{58}\text{Ni}^+$ sofre superposição do $^{58}\text{Fe}^+$, podendo ser analisado o isótopo $^{56}\text{Fe}^+$. A maioria dos elementos da tabela periódica possuem dois ou três isótopos que estão livres da superposição isobárica.

- Por íons poliatômicos: Ocorre quando espécies poliatômicas são formadas pela interação de espécies presentes no plasma e espécie da matriz ou atmosfera. Esse tipo de interferência acontece geralmente em valor de m/z abaixo de 82. Podem ser citados os exemplos $^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{ArH}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$, $^{16}\text{OH}_2^+$, $^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^+$, etc. A espécie $^{40}\text{ArO}^+$ pode causar interferência com o $^{56}\text{Fe}^+$, a $^{40}\text{Ar}_2^+$ com $^{80}\text{Se}^+$, $^{14}\text{N}_2^+$ com $^{28}\text{Si}^+$, e vários outros casos. Algumas dessas interferências podem ser corrigidas usando outro isótopo do analito ou com um branco.

- Por espécies óxidos e hidróxidos: Esse é o tipo de interferência mais séria e acontece quando são formados óxidos e hidróxidos pelo próprio analito, componentes da matriz, solventes, gases do plasma. Quase todas as espécies tendem a formar íons MO^+ e MOH^+ , onde M representa o analito ou algum elemento da matriz. O pico dessas espécies pode se sobrepôr ao pico de um dos íons do analito, isso pode ocorrer com os picos de $^{62}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, ^{64}Zn , $^{65}\text{Cu}^+$ e $^{66}\text{Zn}^+$. Algumas variáveis experimentais como a vazão do fluxo de injeção, a composição do gás do plasma, a eliminação de oxigênio, dentre outras, podem ser ajustadas para corrigir esse tipo de interferência.

Um tipo de interferência não espectroscópica é o efeito de matriz. De maneira geral, altas concentrações de qualquer elemento na matriz, resultam em um efeito de matriz, sendo mais comum ocorrer uma redução no sinal do analito, mas podendo ser observado o aumento do sinal em alguns casos. O efeito de matriz pode ser minimizado utilizando soluções mais diluídas, separando-se a espécie interferente, alterando o procedimento de introdução da amostra ou ainda utilizando um padrão interno adequado.

Com a finalidade de minimizar as interferências, foram desenvolvidas as celas de colisão na qual um gás inerte colide preferencialmente com os íons interferentes, geralmente com maiores diâmetros, reduzindo sua energia cinética. Os íons de baixa energia são rejeitados por discriminação de energia cinética (KED, *kinetic energy discrimination*) eliminando assim as interferências poliatômicas. Esse mecanismo pode ser observado na Figura 9 ⁴⁹.

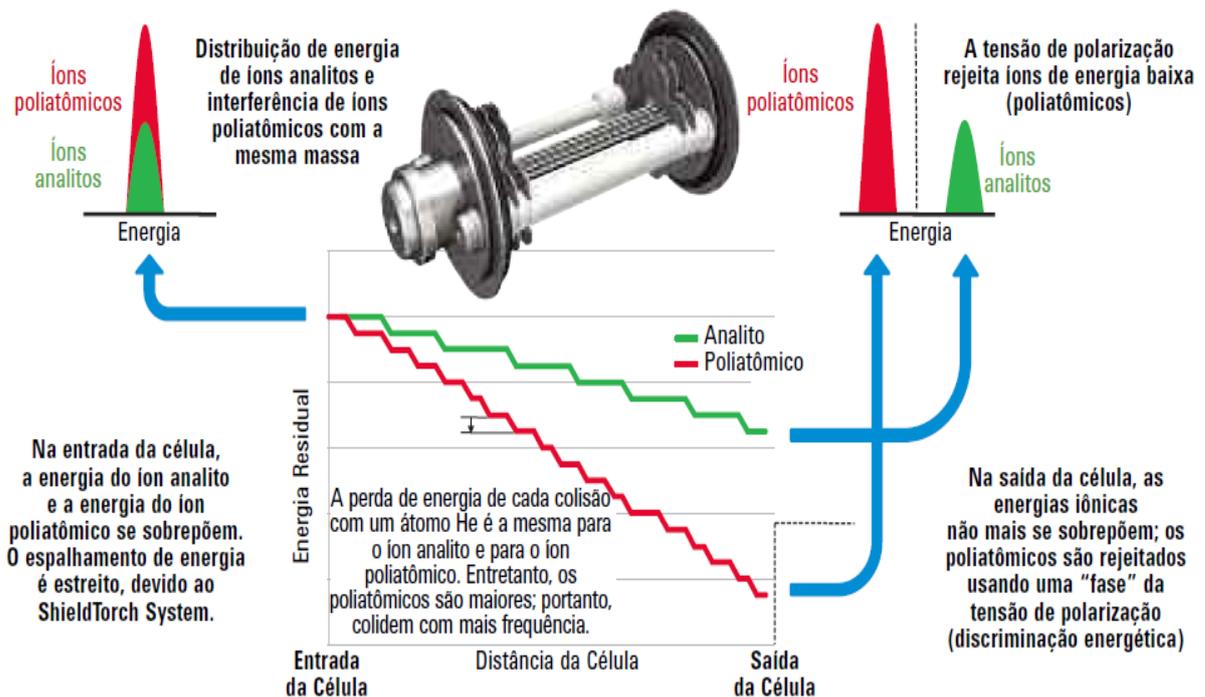


Figura 9: Remoção de interferências usando o modo He e discriminação de energia cinética (KED).
Fonte: Referência [50].

4.3 Análise multivariada

A análise multivariada consiste no emprego de métodos estatísticos para extrair informações de um conjunto de dados avaliando o comportamento de três ou mais variáveis simultaneamente⁵¹. E pode ser utilizada para diferentes aplicações, como o planejamento e otimização de experimentos, a análise exploratória de dados, o reconhecimento de padrões, a calibração multivariada entre outras.

4.3.1 Análise por componentes principais (PCA)

A Análise por Componentes principais é uma das técnicas exploratória de dados mais difundidas e tem como objetivo extrair informações iniciais sobre o sistema. Normalmente são formados agrupamentos de amostras e "outliers" ou amostras anômalas podem ser detectadas⁵².

Na PCA é possível encontrar combinações de variáveis que descrevem as principais tendências nos dados e eliminar aquelas associadas a erros, diminuindo dimensionalmente a complexidade do problema e minimizando os efeitos das medidas dos erros⁵³. Consiste

na construção de um novo sistema de eixos (denominados fatores, componentes principais, variáveis latentes ou autovetores) capaz de representar as amostras em poucas dimensões sem perder a natureza multivariada dos dados. Se \mathbf{Z} é uma matriz de dados com n linhas (amostras) e m colunas (variáveis), a PCA decompõe a matriz \mathbf{Z} como a soma de k vetores t e p ^[54]:

$$\mathbf{Z} = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_k p_k^T + \mathbf{E} \quad (\text{equação 2})$$

Na Equação 2, k (componentes principais) deve ser menor ou igual à menor dimensão de \mathbf{Z} . Os vetores t são conhecidos como *scores* e contêm informações sobre a forma como as amostras se relacionam umas com as outras. Os vetores p são denominados *loadings* e contêm informações sobre a forma como as variáveis se relacionam entre si. Os pares t e p são ordenados pela quantidade de variância capturada. A primeira componente principal (representada pelo primeiro par de *scores* e *loadings*) contém a maior quantidade de variação explicada pelo modelo PCA, a segunda contém a segunda maior variação e assim por diante. A matriz \mathbf{E} contém a variância não explicada pelo modelo. Desta forma, a matriz de dados \mathbf{Z} pode ser representada como o produto das matrizes de *scores* (\mathbf{T}) e *loadings* (\mathbf{P}) mais a matriz de variância não explicada (\mathbf{E}).

Uma etapa importante no desenvolvimento de um modelo PCA é a escolha do número de componentes principais a serem utilizadas. Se o número de componentes principais for maior que o necessário, haverá um sobreajuste no modelo, e se for menor haverá variações nos dados não explicadas pelo mesmo. Uma forma de escolha é através do gráfico da variância explicada versus o número de fatores. Quando a adição de mais um fator não aumentar consideravelmente a variância explicada, a adição de componentes principais deve cessar ⁵⁴.

4.3.2 Análise de Agrupamentos (Clusters)

A análise de agrupamentos ou de clusters é um procedimento estatístico que permite classificar objetos com base na observação das similaridades e dissimilaridades, de modo que, os objetos pertencentes a um grupo são o mais semelhante possível entre si e diferentes dos restantes ⁵⁵. Os métodos de análise de cluster podem ser hierárquicos e não hierárquicos.

Os algoritmos hierárquicos começam com o cálculo das distâncias de cada indivíduo a todos os outros indivíduos. Grupos são formados então por um processo de aglomeração ou divisão. No processo de aglomeração, são criados grupos a partir de elementos isolados. No processo divisivo, todos os objetos começam em um único grupo. Este grupo é então dividido em dois, os dois grupos resultantes são divididos em três ou quatro, e assim por diante até que todos os objetos formem seus próprios grupos ⁵⁶.

A estrutura hierárquica formada pela união entre os elementos pode ser representada através de um dendograma (Figura 10), que mostra intuitivamente a ordem do agrupamento. Quanto mais alta a linha ligando dois clusters, mais tarde foi feito seu agrupamento e menor a similaridade entre os objetos. Logo, a altura da linha ligando dois clusters é proporcional à distância dos objetos. Existem algumas formas de se calcular as distâncias entre os objetos, sendo a distância Euclidiana a mais conhecida e usada. Ela é dada pela distância geométrica no espaço multidimensional. Pode ser utilizado também o quadrado da distância Euclidiana, a distância city-block (Manhattan), a distância de Mahalanobis (distância estatística) e a métrica de Minkowski.

A principal vantagem dos algoritmos hierárquicos é o fato deles oferecerem não só os clusters obtidos, mas também toda a estrutura dos dados e permitirem obter facilmente sub-conjuntos dentro destes dados ⁵⁵.

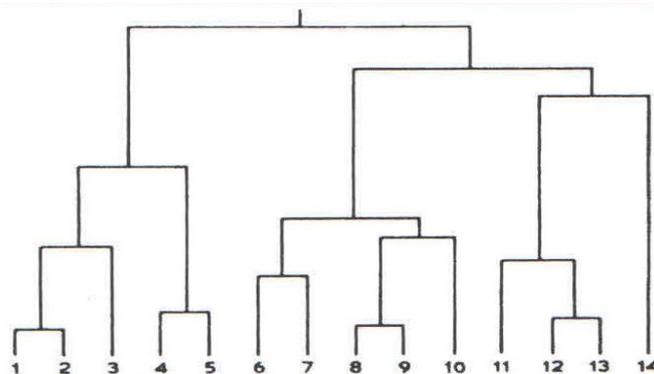


Figura 10: Exemplo de um dendograma. Fonte: Referência [56].

Os métodos não hierárquicos envolvem partições: o processo começa pela definição de centros de grupos arbitrários, e os objetos são alocados no grupo mais próximo. São calculados então novos centros, e objetos são permutados a novos grupos, se estiverem mais próximos ao centro. O processo é repetido até que não se obtenha mais nenhuma melhoria com os deslocamentos, sendo possível assim, chegar a um número final de cluster⁵⁶.

4.4 Validação ^{57,58}

A validação de métodos analíticos é realizada com o objetivo de demonstrar que o procedimento é adequado para a finalidade pretendida, garantindo qualidade, confiabilidade e rastreabilidade dos resultados. Ela é avaliada por meio de parâmetros de desempenho conhecidos como Figuras de Mérito (FdM), sendo os mais utilizados: veracidade, precisão, linearidade, sensibilidade, seletividade e faixa de trabalho ⁵². A validação deve ser realizada quando for desenvolvido um método totalmente novo ou se um método já existente for modificado.

4.4.1 Seletividade

A seletividade avalia como o método é capaz de quantificar o analito, mesmo na presença de outros analitos ou prováveis interferentes, sendo possível diferenciar a resposta de um analito da de outros.

4.4.2 Efeito de matriz

Podem ocorrer interferências causadas por componentes da matriz gerando diminuição ou ampliação do sinal ou resposta instrumental. No estudo de seletividade é necessário verificar também a existência de efeito de matriz, principalmente para avaliar se é possível trabalhar com uma curva de calibração não matrizada. Se houver efeito de matriz, a linearidade, a precisão e a tendência/recuperação também deverão ser estudadas na matriz.

Para avaliação do efeito de matriz podem ser comparadas as inclinações e interseções estimadas para as curvas matrizada e sem matriz aplicando-se o teste F e o teste t. O teste F avalia a homogeneidade das variâncias dos resíduos da regressão, testando a hipótese nula de que as variâncias dos resíduos não diferem entre si (há homoscedasticidade) contra a hipótese de que as variâncias dos resíduos são diferentes (há heteroscedasticidade). A estatística do teste é a razão entre as variâncias F , sendo a maior variância no numerador e a menor no denominador (equação 9). A hipótese nula é rejeitada quando a estatística F calculada for maior que o valor de F crítico ⁵⁹.

$$F = \frac{S_{res1}^2}{S_{res2}^2} \quad (\text{equação 9})$$

Quando o teste indicar homoscedasticidade, as inclinações e interseções são comparadas pelo teste de t com variâncias combinadas e se houver heteroscedasticidade, o teste de t é empregado utilizando as variâncias amostrais de cada curva ⁵⁹.

4.4.3 Linearidade/Faixa linear de trabalho/Sensibilidade

Um método apresenta linearidade quando os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra. A faixa em que isso ocorre é chamada faixa linear de trabalho e deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado. A concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. A Sensibilidade analítica corresponde à inclinação da curva analítica, ou seja, há uma variação na resposta do instrumento quando há uma variação na quantidade medida.

Para avaliar a linearidade do método deve ser realizada uma série de testes estatísticos. A exclusão dos pontos considerados outliers, pode ser feita utilizando-se o teste de resíduos padronizados de Jackknife baseado na análise dos resíduos da regressão. O cálculo do resíduo padronizado Jackknife utiliza uma estimativa da variância dos resíduos da regressão independente do ponto sob suspeita. Os resíduos são computados para todas as observações sem que seja necessário ajustar várias regressões separadamente, para cada ponto excluído ⁵⁹.

A normalidade dos resíduos da regressão pode ser verificada pelo teste de Ryan-Joiner, que confronta a hipótese nula de que os resíduos seguem a distribuição normal (os desvios da normalidade não são significativos) com a hipótese de que os resíduos seguem outra distribuição de probabilidade (os desvios da normalidade são significativos). A estatística deste teste é o coeficiente de correlação do gráfico de probabilidade normal ou coeficiente de correlação de Ryan-Joiner R . A hipótese nula é rejeitada quando coeficientes de correlação calculados são menores que os valores críticos estabelecidos para estes coeficientes ⁵⁹.

A independência dos resíduos da regressão pode ser avaliada pelo teste de Durbin-Watson, que testa a hipótese nula de que não há autocorrelação dos resíduos (os resíduos são independentes) contra a hipótese de que há autocorrelação dos resíduos (os resíduos não são independentes). Já homoscedasticidade dos resíduos pelo Teste de Brown-

Forsythe ou Levene modificado. Pode ser realizado também o teste da significância da regressão e do desvio da linearidade. A estatística deste teste é a razão entre as variâncias, que segue a distribuição de F com os graus de liberdade correspondentes ⁵⁹.

4.4.4 Limite de Detecção (LD)

O Limite de detecção de um método é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Ele pode ser determinado de diferentes maneiras, uma das mais utilizadas é através da curva de calibração, pela equação:

$$LD = \frac{3,3s}{b} \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

s= desvio padrão da resposta do branco

b= coeficiente angular da curva analítica

Pode ser calculado também utilizando-se a equação 4, quando houver mínima concentração aceitável do analito:

$$LD = t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot s \quad (\text{equação 4})$$

Onde:

t= abscissa da distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança

s= desvio padrão amostral dos brancos

4.4.5 Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação é a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Ele pode ser calculado através da curva, equação 5:

$$LQ = \frac{10s}{b} \quad (\text{equação 5})$$

Onde:

s= desvio padrão da resposta do branco

b= coeficiente angular da curva analítica

E quando houver teor mínimo aceitável de analito no branco, através da equação 6:

$$LQ= 10.s \quad (\text{equação 6})$$

Onde:

s= desvio padrão amostral dos brancos com teor mínimo aceitável de analito

4.4.6 Tendência/Recuperação

A tendência pode ser avaliada utilizando-se materiais de referência certificados, comparação com método de referência, comparações interlaboratoriais e ensaios de recuperação. Ela pode ser expressa como recuperação analítica, definida como:

$$\frac{\text{Valor esperado} \times 100\%}{\text{Valor obtido}} \quad (\text{equação 7})$$

A recuperação mede a tendência total do procedimento analítico e, portanto, é uma expressão de sua veracidade. A recuperação pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas em pelo menos três níveis (baixa, média e alta) com quantidades conhecidas do analito. E pode ser expressa pela equação 8:

$$\text{Recuperação (\%)} \frac{C1-C2}{C3} \times 100\% \quad (\text{equação 8})$$

Onde:

C1 : concentração do analito na amostra fortificada.

C2 : concentração do analito na amostra não fortificada.

C3 : concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

Os critérios de aceitação da recuperação sugeridos pela AOAC (Association of Official Analytical Chemists) são descritos na Tabela 6 ⁵⁷.

Tabela 6: Critério de aceitação para recuperação segundo a AOAC (Association of Official Analytical Chemists)

Analito %	Razão do analito	Unidade	Recuperação média %
100	1	100%	98 - 102
10	10 ⁻¹	10%	98 - 102
1	10 ⁻²	1%	97 - 103
0,01	10 ⁻³	0,1%	95 - 105
0,001	10 ⁻⁴	100 ppm	90 - 107
0,0001	10 ⁻⁵	10 ppm	80 - 110
0,00001	10 ⁻⁶	1 ppm	80 - 110
0,000001	10 ⁻⁷	100 ppb	80 - 110
0,0000001	10 ⁻⁸	10 ppb	60 - 115
0,00000001	10 ⁻⁹	1 ppb	40 - 120

Fonte: Referência [57].

4.4.7 Precisão

A precisão é a estimativa da dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Normalmente ela é avaliada por meio da repetibilidade, precisão intermediária e da reprodutibilidade. E pode ser expressa pelo desvio padrão e coeficiente de variação (CV%), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), conforme equação 9:

$$CV=DPR=\frac{DP}{CMD} \times 100\% \quad (\text{equação 9})$$

Onde:

DP= é o desvio padrão;

CMD= é a concentração média determinada

Na repetibilidade os procedimentos são realizados pelo mesmo operador mantendo-se as mesmas condições de análise em um curto período de tempo. Os critérios de aceitação da repetibilidade sugeridos pela AOAC são descritos na Tabela 7 ⁵⁷:

Tabela 7: Critério de aceitação para repetibilidade segundo a AOAC (Association of Official Analytical Chemists)

Analito %	Razão do analito	Unidade	DPR %
100	1	100%	1,3
10	10^{-1}	10%	1,9
1	10^{-2}	1%	2,7
0,01	10^{-3}	0,1%	3,7
0,001	10^{-4}	100 ppm	5,3
0,0001	10^{-5}	10 ppm	7,3
0,00001	10^{-6}	1 ppm	11
0,000001	10^{-7}	100 ppb	15
0,0000001	10^{-8}	10 ppb	21
0,00000001	10^{-9}	1 ppb	30

Fonte: Referência [57].

5 METODOLOGIA

5.1 Amostras

As amostras de material particulado (PM_{10}) foram cedidas pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM). Elas foram adquiridas em uma estação de monitoramento automática localizada na Av. do Contorno (entre as ruas Varginha e Januária) no centro de Belo Horizonte, em Minas Gerais, conforme mostrado na Figura 11. Realizaram-se as medições durante um ano no período de julho de 2013 a junho de 2014.

Inicialmente foi pensado em se trabalhar com pontos de coleta de duas diferentes estações de monitoramento, na Av. do Contorno e na Petrovale (localizada nas proximidades da Refinaria Gabriel Passos em Betim), porém quando as amostras chegaram ao laboratório percebeu-se uma dificuldade em atribuir as datas de coleta aos respectivos filtros. Optou-se então por trabalhar com um ponto durante um ano, que eram os dados seguros das datas de amostragem.



Figura 11: Localização da estação de monitoramento automática na Av. do Contorno. Fonte: Referência [9].

Na Figura 12a) está apresentada uma estação de monitoramento automática. Na coleta do material particulado o ar amostrado passa por um tubo com vazão controlada de 16 Lmin^{-1} (Figura 12b) e as partículas são separadas por um filtro de acordo com o seu diâmetro. O PM_{10} é depositado em uma fita de vidro borossilicato (marca GE Whatman), com 18 mm de diâmetro de área amostrada (Figura 12c). Cada círculo na fita corresponde a 24 horas de coleta (Figura 12d).

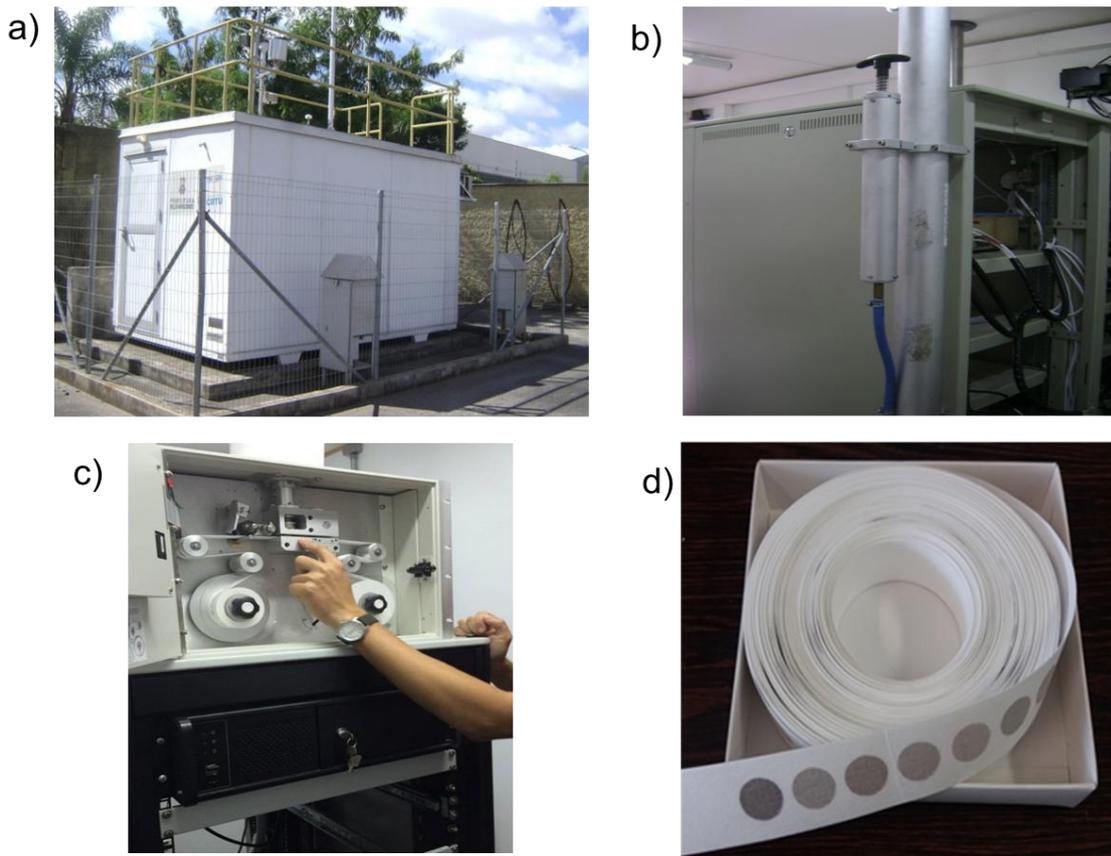


Figura 12: (a) Estação de monitoramento automática. (b) Entrada do fluxo de ar amostrado na cabine. (c) Coleta do PM_{10} . (d) Fita de vidro borossilicato com PM_{10} coletado. Fonte: Autor.

5.2. Reagentes e soluções

As soluções de trabalho foram preparadas com reagentes com alto grau de pureza e água tipo I obtida em sistema Milli-Q ($18 \Omega \text{ cm}$, Millipore, EUA). O ácido nítrico empregado foi bidestilado em sistema sub boiling da marca MLS-MILESTONE, para aumentar o grau de pureza do mesmo.

5.2.1 Curvas analíticas ICP-MS

As curvas analíticas para a leitura por ICP-MS foram preparadas a partir da diluição de um padrão multielementar de 10 mg L^{-1} (Elemental Scientific, EUA) contendo os elementos Be, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Cd, Sb, Pb, U, além de outros não avaliados nesse estudo. Foi preparada uma solução intermediária de $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, a partir da qual foram preparados as soluções padrão de 0; 1,0; 5,0; 10; 20; 40; 60; 80 e $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, demonstrado na Tabela 8. Elas foram diluídas com uma solução 40% (v/v) de HNO_3 bidestilado para volume final de 10 mL em tubos falcon.

Tabela 8: Preparo da curva analítica para ICP-MS

Concentração final ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume pipetado (μL) Solução padrão intermediária de $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Volume final (mL)
0	0	10
1	10	10
5	50	10
10	100	10
20	200	10
40	400	10
60	600	10
80	800	10
100	1000	10

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.2 Curvas analíticas Absorção Atômica

Os elementos mais concentrados Al, Fe, Ba, Sr e Zn não puderam ser determinados por ICP-MS, pois deveriam ser feitas diluições muito altas, aumentando os erros nas quantificações. Então nesses casos, utilizou-se a Absorção atômica.

As curvas analíticas para a leitura por Absorção Atômica foram preparadas a partir de soluções individuais contendo 1000 mg L^{-1} de Fe, Zn, Al, Ba e Sr (Fluka Analytical) que foram diluídas com uma solução 40% (v/v) de HNO_3 bidestilado para volume final de 10 mL, com exceção dos pontos utilizados para ajuste dos parâmetros do equipamento que foram preparados 50 mL. As concentrações finais para cada elemento estão descritas na Tabela 9. As soluções de Al, Ba e Sr receberam a adição de solução de KCl, (SIGMA ALDRICH), na concentração final de 2000 ppm de K, para suprimir a ionização.

Tabela 9: Curvas analíticas preparadas para absorção atômica

Elemento	Concentrações das soluções padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	0; 10; 20; 30 e 40*
Ba	0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10*
Sr	0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,5*
Zn	0; 0,15; 0,30*; 0,45; 0,60 e 0,80
Fe	0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0*

* Soluções avolumadas para 50,0 mL. Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Preparo das amostras

Separaram-se as fitas a cada sete amostras sequenciais equivalentes a sete dias. Elas foram acondicionadas em embalagens plásticas com fecho hermético para minimizar contaminação e perdas.

Analisaram-se 12 conjuntos de amostras, correspondentes a uma semana de cada mês, de acordo com a Tabela 10, na qual é apresentado também o índice pluviométrico de cada semana. Atentou-se por analisar um conjunto de amostras correspondente ao mesmo período de cada mês.

Tabela 10: Identificação, data de coleta e índice pluviométrico de cada semana avaliada

Identificação	Data de coleta	Índice pluviométrico (mm)
Jul/13	21 a 27 de julho de 2013	0
Ago/13	18 a 24 de agosto de 2013	0
Set/13	22 a 28 de setembro de 2013	0,4
Out/13	20 a 26 de outubro de 2013	0,1
Nov/13	17 a 23 de novembro de 2013	19,7
Dez/13	22 a 28 de dezembro de 2013	256,6
Jan/14	20 a 26 de janeiro de 2014	60,1
Fev/14	17 a 23 de fevereiro de 2014	22,9
Mar/14	24 a 30 de março de 2014	7,2

Abr/14	21 a 27 de abril de 2014	51,1
Mai/14	19 a 25 de maio de 2014	0
Jun/14	23 a 29 de junho de 2014	0

Fonte: Elaborada pelo autor. Índice pluviométrico referência [60].

Os sete filtros de cada conjunto foram cortados manualmente em pequenas partes com o objetivo de aumentar a homogeneidade (Figura 13).



Figura 13: Pool de cada conjunto de sete amostras cortadas e homogeneizadas. Fonte: Autor.

A massa total de cada conjunto era de aproximadamente 140 mg. Para avaliar a representatividade da massa de amostra que deveria ser utilizada nas digestões, foram realizados testes com massa de 30 mg e 10 mg. Observou-se que com a massa de 30 mg os elementos muito concentrados deveriam ter uma diluição alta para a leitura no ICP-MS. Por isso, optou-se pela massa de cerca de 10 mg (medida em balança analítica de 5 casas decimais) que demonstrou ser representativa.

5.3.1 Digestão em forno de microondas com cavidade

Foi testada a abertura das amostras com HNO₃ bidestilado 25% v/v e 50% v/v. O ácido nítrico 50% v/v demonstrou ser mais eficiente na dissolução dos analitos presentes na matriz. Cada amostra foi preparada em triplicata pesando-se uma massa de aproximadamente 10 mg em balança analítica com precisão de 0,00001g.

As digestões foram realizadas em um forno de microondas com cavidade da marca Milestone, modelo ETHOS 1, utilizando-se 8,00 mL de HNO₃ 50% v/v, bidestilado, seguindo o programa de aquecimento: tempo de rampa de 10 min até atingir 180 °C e depois patamar de 180 °C por 10 minutos, com pressão 30 PA e potência 800W. As amostras foram avolumadas com água ultra pura para 10,00 mL em tubo falcon e centrifugadas a 4000 rpm por 10 min. Optou-se por realizar uma abertura mais branda apenas com ácido nítrico, sem utilizar ácido fluorídrico para não danificar a tocha do ICP-MS que é de quartzo. A utilização de ácido clorídrico não é muito indicada, pois a presença de Cl na matriz pode causar interferências por íons poliatômicos principalmente para o arsênio que é monoisotópico (⁴⁰Ar ³⁵Cl⁺) e vanádio (³⁵Cl⁺ ¹⁶O⁺)⁶¹.

Os frascos e tampas de PFA (Perfluoroalcoxi) utilizados foram descontaminados em banho ácido contendo HNO₃ 10% v/v (exclusivo para estes materiais) por no mínimo 12 h. Estes materiais foram lavados com água deionizada e secados à temperatura ambiente antes de serem utilizados. Após o uso, eles foram lavados e recolocados no banho ácido até próximo uso.

5.4 Determinação dos analitos por ICP-MS

Os elementos Be, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Cd, Sb e Pb, foram determinados utilizando-se um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo 7700, Figura 14. O analisador é do tipo quadrupolo e o detector uma multiplicadora de elétrons. A potência utilizada foi de 1550 W e vazão do argônio de 1,09 L min⁻¹.



Figura 14: Espectrofotômetro da marca Agilent , modelo 7700. Fonte: Autor.

Os isótopos foram selecionados segundo uma otimização prévia testando vários isótopos e o uso ou não da cela de reação com He. Aqueles escolhidos estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Isótopos e uso da cela de reação.

Isótopos	
^7Li [No Gas]	^{63}Cu [He]
^9Be [No Gas]	^{75}As [He]
^{51}V [No Gas]	^{82}Se [He]
^{52}Cr [He]	^{111}Cd [No Gas]
^{55}Mn [He]	^{121}Sb [No Gas]
^{59}Co [He]	^{208}Pb [No Gas]
^{60}Ni [He]	^{238}U [No Gas]

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.5 Determinação dos analitos por Absorção Atômica

Os metais presentes em altas concentrações Al, Ba, Zn, Fe e Sr foram quantificados por Absorção Atômica, utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo 200. Os parâmetros como comprimento de onda, proporção dos gases (utilizados conforme recomendação do fabricante) estão escritos na Tabela 12.



Figura 15: Espectrofotômetro de AA da marca Agilent, modelo 200. Fonte: Autor.

Tabela 12: Parâmetros analíticos para absorção atômica

Elemento	Tipo de chama	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)	Conc (mgL ⁻¹) para 0,2 Abs	Intensidade da lâmpada
Al	Óxido nitroso/Acetileno	309,3	0,5	40	100,0
Ba	Óxido nitroso/Acetileno	553,6	0,5	10	100,0
Sr	Óxido nitroso/Acetileno	460,7	0,5	2,5	100,0
Zn	Ar /Acetileno	307,6	1,0	0,3	67,0
Fe	Ar /Acetileno	248,3	0,2	2,5	15,0

Fonte: Elaborada pelo autor baseada em dados obtidos no software do equipamento de AA.

5.6 Validação do método (ICP-MS)

Com o objetivo de assegurar que o método atende às exigências das aplicações analíticas, garantindo a confiabilidade dos resultados o mesmo foi validado em termo das seguintes figuras de mérito: Linearidade/Faixa linear de trabalho, Limite de detecção (LD), Limite de quantificação (LQ), Recuperação, Precisão (repetibilidade) e Efeito de matriz. Os

cálculos foram baseados no Guia de orientação sobre validação de métodos analíticos do Inmetro ⁵⁷.

No preparo de algumas das soluções para validação foi utilizado uma fita branca com as mesmas especificações daquela utilizada na coleta das amostras, adquirida junto a Sigma Aldrich. Foram preparados dez brancos independentes, pesando-se 10 mg da fita virgem. Realizou-se a digestão ácida em forno microondas e as soluções foram avolumadas para 10 mL com água Milli-Q e centrifugadas da mesma maneira que se procedeu com as amostras, item 4.3.1.

5.6.1 Linearidade/Faixa linear de trabalho

Para avaliação da linearidade foram preparadas duas curvas analíticas independentes com as concentrações: 0; 1,0; 5,0; 10; 20; 40; 60; 80 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (9 níveis), todas acidificadas com HNO_3 40% v.v⁻¹, de maneira análoga ao que foi descrito no item 4.2.1.

Inicialmente traçou-se um gráfico preliminar de resposta versus concentração para inspeção visual de valores discrepantes e realizou-se a retirada de outliers através do teste de resíduos padronizados de Jackknife. Então se obteve a regressão linear da curva por meio do método de mínimos quadrados ordinários (MMOQ) ⁵⁷. Foi avaliada também a normalidade dos resíduos de regressão, a independência dos resíduos e a homocedasticidade, utilizando-se testes estatísticos.

5.6.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os limites de detecção e de quantificação foram avaliados através dos dez brancos independentes da fita virgem. Como foi observada a presença de níveis baixos de alguns analitos na fita, o LD e LQ foram calculados por meio das equações 3 e 5 sugeridas para situações quando houver teor mínimo aceitável de analito no branco:

$$\text{LD} = t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot S \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

$t_{(n-1,1-\alpha)}$ = abscissa da distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança; para 10 alíquotas o valor de t unilateral, para 99% de confiança é próximo de 3

s = desvio padrão amostral dos brancos

$$LQ = 10.s \quad (\text{equação 5})$$

Onde:

s = desvio padrão amostral dos brancos com teor mínimo aceitável de analito.

5.6.3 Efeito de matriz

Para o estudo de efeito de matriz preparou-se duas curvas analíticas independentes com as concentrações: 0; 1,0; 5,0; 10; 20; 40; 60; 80 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (9 níveis), utilizando-se o pool dos dez brancos da fita. Foram empregados os testes estatísticos Teste F (Snedecor) de homogeneidade de variâncias, por nível de concentração e o Teste t (Student) de comparação de médias, por nível de concentração, concluindo-se o efeito de matriz. Dessa forma, procedeu-se como sugere o Guia do INMETRO ⁵⁷ realizando a avaliação da linearidade, precisão e a tendência/recuperação na matriz.

5.6.4 Recuperação

Como não havia disponíveis materiais de referência certificados (MRC), realizou-se o estudo da recuperação pela análise de brancos da fita fortificados com quantidades conhecidas do analito em três níveis: 5, 20 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$, e com triplicatas independentes para cada nível. Para isso, pesou-se 10 mg da fita virgem, adicionou-se o volume adequado da solução padrão intermediária de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ preparada a partir do padrão multielementar de 10 mg L^{-1} (Elemental Scientific, EUA), conforme Tabela 13. E procedeu-se o preparo da mesma maneira que para as amostras conforme item 4.3.1.

Tabela 13: Preparo das soluções para avaliação da recuperação

Concentração final ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume pipetado (μL) Solução padrão intermediária de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$	Volume final (mL)
5	50	10
20	200	10
80	800	10

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.6.5 Precisão

A precisão foi avaliada por meio da repetibilidade, calculando-se o desvio padrão relativo (DPR) das alíquotas independentes preparadas na etapa de recuperação.

5.7 Análise multivariada dos dados

Construiu-se uma matriz de dados $X_{12 \times 11}$ utilizando o excel. Nessa matriz, as linhas representam as amostras e as colunas representam as concentrações dos elementos. Os dados foram normalizados (autoescalados) e atribuiu-se o valor zero aos elementos abaixo do LD. O tratamento estático dos dados (Análise por Componentes Principais e Análise de Agrupamentos Hierárquicos) foi feito utilizando-se o software Minitab versão 16.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Validação do método por ICP-MS

6.1.1 Linearidade

Para a avaliação da linearidade, os testes foram realizados nas curvas matrizadas e não matrizadas. Primeiro foi feita a exclusão dos pontos considerados outliers, utilizando-se o teste de resíduos padronizados de Jackknife. Os valores foram retirados um a um observando o valor máximo de exclusão de 22,2%. Foi avaliada a normalidade dos resíduos de regressão, a independência dos resíduos e a homocedasticidade, utilizando-se testes estatísticos.

As curvas analíticas se mostraram lineares até $100 \mu\text{gL}^{-1}$, com exceção do Se que foi até $60 \mu\text{gL}^{-1}$. Essa faixa atende ao uso pretendido do método, pois os elementos estão presentes entre $0,511 - 67,1 \mu\text{gL}^{-1}$ (Tabela 18), apenas 3 amostras precisaram ser diluídas para a leitura de Mn e Pb.

6.1.2 Efeito de matriz

Uma vez observada a normalidade dos resíduos da regressão e ajuste ao modelo linear, para as curvas não matrizadas e na presença da matriz, as inclinações estimadas para as duas curvas foram comparadas aplicando-se o teste F e o teste t. No teste t se $t_b > t_{\text{crítico}}$ há efeito de matriz. Os interceptos não foram comparados, pois essa comparação só é válida se a curva em matriz for construída com matriz branca (sem analito) ou com matriz contendo analito em concentrações conhecidas, devidamente descontadas.

Foi observado o efeito de matriz para todos os analitos, com exceção do Pb e U. E como não foi comparado o intercepto das curvas, optou-se por trabalhar com a curva matrizada para todos os elementos. Na tabela 14, estão apresentados os coeficientes angulares da curva matrizada e da curva sem matriz para cada elemento. Não houve perda da sensibilidade analítica (coeficiente angular) ao utilizar-se a curva matrizada para praticamente todos os elementos.

Tabela 14: Coeficientes angulares das curvas analíticas matrizadas e sem matriz para os elementos determinados por ICP-MS

Elemento	Curva sem matriz	Curva matrizada	Teste t (t_b ; $t_{crítico}$)	Efeito de matriz
Li	42183	46196	10,73 > 2,14	sim
Be	15202	17422	9,70 > 2,14	sim
V	158010	173350	7,96 > 2,14	sim
Cr	22104	37645	30,97 > 2,16	sim
Mn	13086	22645	72,74 > 2,31	sim
Co	37504	58889	22,39 > 2,31	sim
Ni	26984	15608	23,76 > 2,14	sim
Cu	26969	41272	28,22 > 2,18	sim
As	1806	2161,6	29,37 > 2,14	sim
Se	162	236,39	29,04 > 2,23	sim
Cd	19614	20981	3,75 > 2,18	sim
Sb	76868	86930	12,69 > 2,14	sim
Pb	45609	45122	0,48 < 2,14	não
U	189827	188612	1,37 < 2,23	não

Obs: Equação da reta $y=ax+b$. Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1.3 Recuperação

A recuperação foi avaliada para três níveis (5, 20 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$) e calculada pela equação 7. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados de testes de recuperação para os analitos analisados por ICP-MS

Elemento	Recuperação (%)		
	5 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	20 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	80 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	58,4	94,8	100,6
Be	105,1	100,5	102,5
V	99,9	102,8	102,6
Cr	153,5	109,6	87,3

Mn	76,0	79,7	100
Co	88,7	97,3	104,6
Ni	127,3	104,2	93,3
Cu	86,5	93,2	101,9
As	46,2	87,5	95,7
Se	97,6	101,8	100,9
Cd	88,6	91,3	101,9
Sb	71,1	67,8	71,6
Pb	84,1	111,7	104,1
U	91,3	105,3	103,9

Fonte: Elaborada pelo autor.

Baseados nos critérios de aceitação da AOAC (Tabela 6), é possível observar-se que os elementos Li e As obtiveram recuperações inferiores a 60%, para o nível de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Já Ni e Cr ultrapassaram a recuperação de 115% indicada para este mesmo nível. O Sb obteve recuperação inferior a 80% para os níveis de 20 e $80 \mu\text{g L}^{-1}$. Todos os outros elementos tiveram as recuperações dentro dos critérios de aceitação.

6.1.4 Precisão

Nos experimentos conduzidos sob condições de repetibilidade, a precisão é expressa em termos de desvio padrão relativo DPR (equação 8) dos resultados de recuperação aparente obtidos para as replicatas de amostras adicionadas em cada nível de concentração^{57,62}. Os elementos Li e As ultrapassaram o limite de aceitação para repetibilidade segundo a AOAC (Tabela 7), para o nível de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ que é de CV% máximo igual a 21.

Tabela 16: Valores de CV% calculados para a repetibilidade

Elemento	Repetibilidade mesmo dia		
	CV%		
	5 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	20 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	80 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Li	25,3	3,3	1,8
Be	3,7	1,0	1,3
V	9,5	0,8	0,8
Cr	15,7	5,06	1,3

Mn	9,1	8,5	4,7
Co	5,8	1,5	1,3
Ni	1,8	3,3	6,3
Cu	9,7	1,2	0,9
As	43,7	2,4	2,6
Se	10,0	2,9	1,9
Cd	11,4	2,6	2,2
Sb	1,9	1,9	2,5
Pb	19,4	7,5	4,8
U	3,3	0,4	1,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na tabela 17, está descrito um resumo de todas as figuras de mérito obtidas.

Tabela 17: Resumo dos parâmetros obtidos na validação

Elemento	Faixa de trabalho (μgL^{-1})	R^2	LD (μgL^{-1})	LQ (μgL^{-1})	Efeito de matriz Inclinação	Adição/Recuperação (%)			Repetibilidade mesmo dia CV%		
						5 (μgL^{-1})	20 (μgL^{-1})	80 (μgL^{-1})	5 (μgL^{-1})	20 (μgL^{-1})	80 (μgL^{-1})
Li	2,36-100	0,9998	0,706	2,36	sim	58,4	94,8	100,6	25,3	3,3	1,8
Be	0,174-100	0,9991	0,052	0,174	sim	105,1	100,5	102,5	3,7	1,0	1,3
V	1,39-100	0,9996	0,416	1,39	sim	99,9	102,8	102,6	9,5	0,8	0,8
Cr	6,84-100	0,9991	2,26	6,84	sim	153,5	109,6	87,3	15,7	5,1	1,3
Mn	0,306-100	1	0,092	0,306	sim	76,0	79,7	100,0	9,1	8,5	4,7
Co	0,791-100	1	0,237	0,791	sim	88,7	97,3	104,6	5,8	1,5	1,3
Ni	31,7-100	0,9972	9,51	31,7	sim	127,3	104,2	93,3	1,8	3,3	6,3
Cu	2,36-100	0,9998	0,708	2,36	sim	86,5	93,2	101,9	9,7	1,2	0,9
As	13,8-100	0,9996	4,15	13,8	sim	46,2	87,5	95,7	43,7	2,4	2,6
Se	3,92-60	0,9995	1,18	3,92	sim	97,6	101,8	100,9	10,0	2,9	1,9
Cd	3,41-100	0,9989	1,02	3,41	sim	88,6	91,3	101,9	11,4	2,6	2,2
Sb	0,526-100	0,9997	0,158	0,526	sim	71,1	67,8	71,6	1,9	1,9	2,5
Pb	13,5-100	0,9976	4,06	13,5	não	84,1	111,7	104,1	19,4	7,5	4,8
U	0,306-100	1	0,092	0,306	não	91,3	105,3	103,9	3,3	0,4	1,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

As recuperações obtidas, dentro dos critérios de aceitação, estiveram entre 71,1-111,7 %, com precisão entre 0,4-15,7% e os limites de detecção foram na faixa de 0,052-9,51 μgL^{-1} . Em trabalhos da literatura citados anteriormente que utilizaram ICP-MS e validaram o método, como por exemplo, realizado por Song et.al (2011)³⁴ foram encontrados valores de recuperação entre 91-103% com precisão de 2%. E por Hsu et. Al (2016)³¹ a precisão foi de 20% com limites de detecção entre 0,001-3,14 μgL^{-1} . A Faixa de LD encontrada neste último trabalho não foi muito diferente do trabalho desenvolvido nessa dissertação.

Como ainda não existe legislação no Brasil para o monitoramento de metais em material particulado, os limites de detecção obtidos para elementos como chumbo e manganês possibilitou a quantificação dos mesmos nas amostras sem prejuízos, pois os limites de exposição considerados aceitáveis pela a OMS são relativamente altos. Para elementos tóxicos como As, Cr e Ni, que não há limite de exposição segura, quanto menores os limites de detecção melhor será o método.

A maioria dos estudos que utilizam ICP-MS ou ICP-OES para a determinação dos metais no material particulado emprega a digestão ácida em forno microondas em presença de ácido fluorídrico, alguns citam a posterior reação com ácido bórico, o que ainda assim diminui o tempo de vida da tocha e de outros componentes de quartzo.

No presente estudo foi realizada uma digestão somente com ácido nítrico para não danificar a tocha de quartzo do ICP-MS e o filtro não foi totalmente digerido. Isso resultou em um efeito de matriz para praticamente todos os analitos, devido a uma alteração na viscosidade da solução resultante e conseqüentemente na sucção e nebulização. O que foi corrigido com o uso da curva matrizada nas quantificações. Além disso, a fita utilizada nas coletas disponibilizadas pela FEAM é usada para a avaliação de material particulado, mas para determinar metais, é mais indicado o uso de filtros de celulose ou de quartzo com baixos teores de metais alcalinos e metais pesados⁶². Apesar disso a grande maioria dos LDs e recuperações encontrados foram satisfatórios, provavelmente porque possíveis contaminações pela introdução de outros ácidos não aconteceu neste caso.

6.2 Componentes inorgânicos no material particulado (PM₁₀)

Os componentes inorgânicos analisados por ICP-MS em cada conjunto de sete filtros estão dispostos na Tabela 18. Todas as concentrações apresentadas estão acima do limite de quantificação (LQ) do método.

Os resultados obtidos por ICP-MS e por Absorção atômica foram convertidos para ng/m³ e para alguns elementos mais concentrados para µg/m³ (Tabela 19), utilizando a vazão da bomba 16 Lmin⁻¹ e o tempo de amostragem correspondente a sete dias (168 horas).

Analito (μgL^{-1})	jul/13	ago/13	set/13	out/13	nov/13	dez/13	jan/14	fev/14	mar/14	abr/14	mai/14	jun/14
Sb	1,02± 0,07	0,88± 0,03	3,86± 0,05	1,9 ± 0,1	1,71± 0,08	1,08± 0,06	1,3 ± 0,1	1,10± 0,05	1,25± 0,01	2,03± 0,08	0,61± 0,05	1,22± 0,01
Pb	60,9± 1,4	55,5± 3,1	67,1± 5,9	50,9± 1,9	38,5± 3,0	42,7± 3,5	60,4± 0,9	121 ± 13	182 ± 14	42,2± 3,9	37,7± 5,3	32,7± 0,4
U	<LD											

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 19: Concentrações (ng/m³) dos elementos determinados por ICP-MS e por AA em PM₁₀ de Belo Horizonte.

Analito (ng/m ³)	jul/13	ago/13	set/13	out/13	nov/13	dez/13	jan/14	fev/14	mar/14	abr/14	mai/14	jun/14
Be	0,459± 0,001	0,471± 0,006	0,48± 0,01	0,47± 0,02	0,449± 0,008	0,455± 0,009	0,48± 0,02	0,514± 0,008	0,50± 0,01	0,46± 0,02	0,472± 0,007	0,415± 0,008
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	38,89± 0,88	16,09± 0,91	<LD	<LD	<LD
Mn	<LD	<LD	1,60± 0,29	14,4± 0,4	22,4± 1,4	2,76± 1,14	12,6± 0,2	35,8± 8,1	19,9± 0,9	179± 20	2,01± 0,07	14,4± 0,5
Cu	15,4± 0,3	10,5± 0,2	15,8± 0,3	11,4± 0,9	9,8± 0,7	8,8± 0,4	17,2± 2,9	16,8± 1,9	11,7± 1,1	10,4± 1,4	8,4± 0,1	7,5± 0,2
Sb	0,91± 0,06	0,80± 0,04	3,51± 0,03	1,74± 0,10	1,50± 0,04	0,96± 0,08	1,18± 0,11	1,02± 0,04	1,16± 0,01	1,79± 0,11	0,55± 0,04	0,97± 0,01
Pb	54,4± 1,2	50,6± 3,2	60,9± 4,1	45,9± 1,4	33,8± 3,1	37,6± 2,2	54,8± 0,8	112± 11	169± 16	38,0± 3,8	34,2± 5,0	25,9± 0,3
Sr	25,7± 4,4	42,9± 2,2	42,2± 7,4	40,8± 7,2	18,1± 0,5	23,5± 0,1	31,1± 0,5	102± 8	110± 7	4,9± 0,1	22,4± 1,1	79± 11
Fe	424±1 8	385± 16	524± 12	472± 37	385± 10	388± 2	213± 2	448± 18	326± 41	185± 16	152± 14	319± 11
Zn ^a	4,77± 0,02	3,84± 0,24	3,83± 0,35	3,45± 0,03	2,70± 0,09	3,02± 0,03	3,77± 0,23	6,70± 0,55	7,01± 0,49	2,73± 0,04	2,97± 0,19	5,14± 0,08
Ba ^a	6,04± 0,79	7,13± 0,09	7,12± 0,53	7,06± 0,48	5,53± 0,28	5,86± 0,34	6,90± 0,19	11,77± 0,53	12,52± 0,06	5,05± 0,43	6,35± 0,84	11,0± 1,4

Análito (ng/m³)	jul/13	ago/13	set/13	out/13	nov/13	dez/13	jan/14	fev/14	mar/14	abr/14	mai/14	jun/14
Al ^a	5,18± 0,41	6,11± 0,16	6,31± 0,56	5,99± 0,35	4,96± 0,22	5,08± 0,30	5,52± 0,17	8,13± 0,71	8,56± 0,03	4,90± 0,16	5,42± 0,26	7,42± 0,59

^a Resultados em µg/m³. Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados mostraram a presença de cromo em duas amostras. De acordo com a OMS, não há limite de exposição considerado seguro para a inalação de cromo, sendo o cromo(VI) classificado como substância carcinogênica. Foram obtidos resultados para manganês entre 1,6-178 ng/m³. O limite de tolerância segundo a OMS é de 150 ng/m³ (média anual), apenas a amostra do mês de abril (correspondente a uma semana) apresentou concentração acima desse limite. Para Chumbo é de 500 ng/m³ (média anual) e os valores obtidos estiveram entre 25,9-169 ng/m³. Os elementos com maiores concentrações foram Fe, Zn, Al e Ba.

A partir da composição química do material particulado é possível inferir sobre as possíveis fontes de emissão de poluentes em um determinado local. Esse tipo de avaliação é importante uma vez que dará subsídios de qual fonte emissora precisará ter suas emissões minimizadas.

A Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH) situa-se em uma das regiões mais ricas do Brasil em recursos minerais. As emissões atmosféricas provenientes das atividades mineradoras na RMBH, em especial, da mineração e do beneficiamento de minério de ferro, extração de manganês, ouro e calcário liberam grandes quantidades de material particulado para a atmosfera⁹. Além disso, a região é caracterizada por grande atividade industrial, destacando-se os setores de metalurgia, petróleo, plástico, minerais não metálicos (cimento e cal), materiais elétricos e comunicação. Somado a tudo isso ainda há as emissões atmosféricas provenientes do grande fluxo de veículos⁷.

A presença de Fe e Mn no PM₁₀ de Belo Horizonte pode ser associada à atividade mineradora e siderúrgica. Em trabalho realizado por Tavares (2015)³⁵ foram avaliadas amostras de solos, minério de ferro e material particulado da RMBH com o objetivo identificar se as fontes de emissão são de origem natural, como por exemplo, da ressuspensão de partículas de solo, ou de origem antrópica, proveniente dos processos de mineração e/ou beneficiamento do minério de ferro. Foi constatado que mesmo as regiões mais distantes dos empreendimentos minerários não estão isentas dos particulados atmosféricos contaminados por metais.

Alumínio e estrôncio podem ser associados a origens naturais como o solo e as indústrias metalúrgicas^{35, 63}. Bário pode estar ligado às indústrias cimenteiras, de cal e metalúrgicas, conforme relatado em estudo feito por Moura (2016)¹⁶. Pb, Cu, Zn, Cd, Cr e Sb advêm principalmente das emissões veiculares, mas também podem ser originados em atividades industriais^{16,34,36,41}.

As faixas de concentrações dos elementos obtidas no presente estudo, entre 2013 e 2014 (Tabela 20), foram maiores do que as encontradas por Moura (2016)¹⁶ em PM₁₀ coletado no CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear) em Belo Horizonte,

entre 2014 e 2015. O que pode estar relacionado à maior influência do tráfego veicular e ferroviário e, conseqüentemente das emissões atmosféricas, no ponto de coleta do presente trabalho (Centro de Belo Horizonte).

Moura (2016) utilizou a técnica nuclear de ativação neutrônica, método k_0 -padronizado, para a determinação da composição elementar dos particulados nos filtros. Essa técnica permite baixos limites de detecção e não é destrutiva, mas apresenta muitas desvantagens como citado anteriormente. Foram detectadas a presença de pequenas concentrações de As e Cr, que são tóxicos e os elementos Mn e Pb não foram avaliados. Foram atribuídas como as principais fontes de emissão de material particulado: as atividades mineradoras; produtos da queima de combustível, de óleo, de gasolina, de diesel; desgaste de freio e asfalto; emissões industriais, como a indústria de cimento; além das fontes naturais como o solo.

As faixas de concentração dos elementos encontradas em estudo realizado por Magalhães (2010)¹⁰ em 18 amostras de PTS (Partículas Totais em Suspensão), coletadas em Ouro Preto Minas Gerais, foram próximas as obtidas no presente estudo para cromo e chumbo e maiores para Mn, Cu, Fe e Al. Os elementos mais concentrados foram Al e Fe, coincidentes com alguns dos elementos mais abundantes encontrados nesse trabalho, e eles foram atribuídos ao solo, atividades mineradoras e à presença de uma indústria de ferro-ligas próxima às regiões de coleta. Ouro Preto está localizado no Quadrilátero Ferrífero por isso sofre maior influência das atividades mineradoras do que Belo Horizonte.

Já os elementos quantificados em PM_{10} em estudo realizado por Almeida et al. (2015)³⁸ próximo de uma indústria siderúrgica no norte da Espanha, apresentaram um faixa mais elevada de concentração para praticamente todos os elementos com exceção de Pb, Zn e Al. Provavelmente porque o ponto de coleta foi muito próximo a uma indústria. Foram identificados As, Ni e Cr e valores de Mn acima de 150 ng/m^3 (limite máximo estabelecido pela OMS). A análise estatística dos dados relacionou os metais As, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, Sb e Zn tendo como principal origem as atividades de siderurgia e sinterização desenvolvidas pela indústria próxima ao ponto de coleta.

Tabela 20: Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com a revisão da literatura

Elemento Conc (ng/m ³)	PM ₁₀ Presente trabalho ^a	PM ₁₀ Belo Horizonte ¹⁶ Moura (2016) ^b	PTS Ouro Preto ¹⁰ Magalhães (2010) ^b	PM ₁₀ Espanha ³⁸ Almeida et al. (2015) ^b
Be	0,415 - 0,514	-	-	-
Cr	16,09 - 38,89	0,037- 0,98	12,0 - 23,2	0,0059 - 230
Mn	1,60 - 179	-	17,7 – 550	15 - 950
Cu	7,5 - 17,2	-	27,0 – 411	0,40 - 290
Sb	0,55 - 3,51	0,03 - 0,32	-	0,40 - 17
Pb	25,9-169	-	13,0 – 109	2,3 - 130
Sr	4,9-110	0,93 - 28,9	-	-
Fe	152 - 524	0,23 - 85,2	500 - 6100	200 - 17000
Zn*	2,70 - 7,01	0,02 - 0,57	-	0,07 - 0,67
Ba*	5,05 - 12,52	0,025 - 0,72	-	-
Al*	4,96 - 8,56	-	2,6 - 54,3	0,025 - 4,2

* Resultados expressos em µg/m³. Fonte: Elaborada pelo autor.

^a Correspondente a uma semana. ^b Correspondente a um dia.

6.2.1 Variação das concentrações dos elementos no período avaliado

Nas Figuras 16 e 17 é possível observar os valores individuais de cada elemento ao longo do período estudado. Os que apresentam menores variações são Be, Cr, Mn (com exceção de uma amostra), Cu e Sb.

Nos histogramas da Figura 18, é verificado que os elementos Be, Pb, Cr, Sr, Zn, Ba e Al apresentaram maiores concentrações nos meses de fevereiro e março. Já manganês apresentou maior concentração em abril. Os elementos ferro e cromo estiveram mais abundantes nos meses de setembro, outubro e fevereiro. Antimônio apresentou maior concentração em setembro. Já as concentrações de cobre foram mais acentuadas em setembro, janeiro e fevereiro.

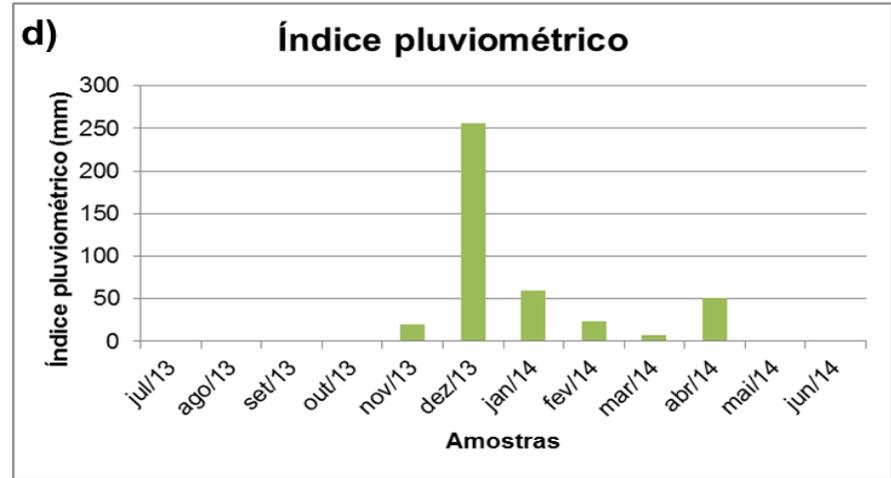
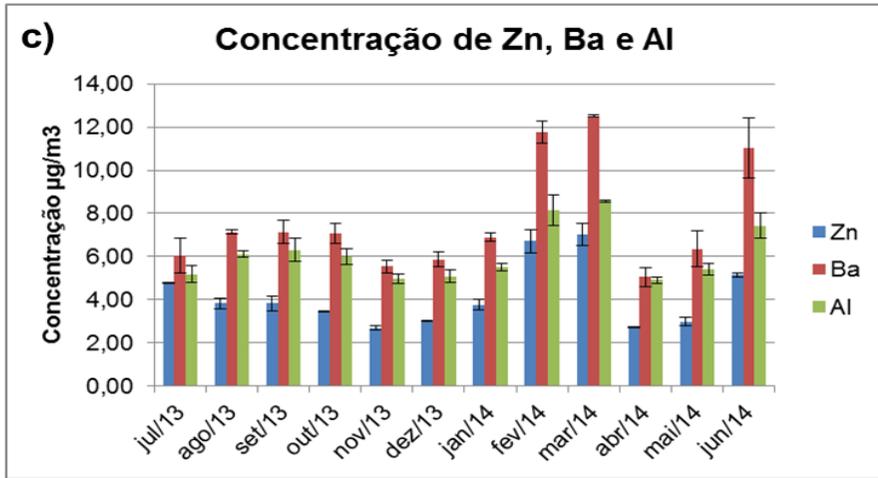
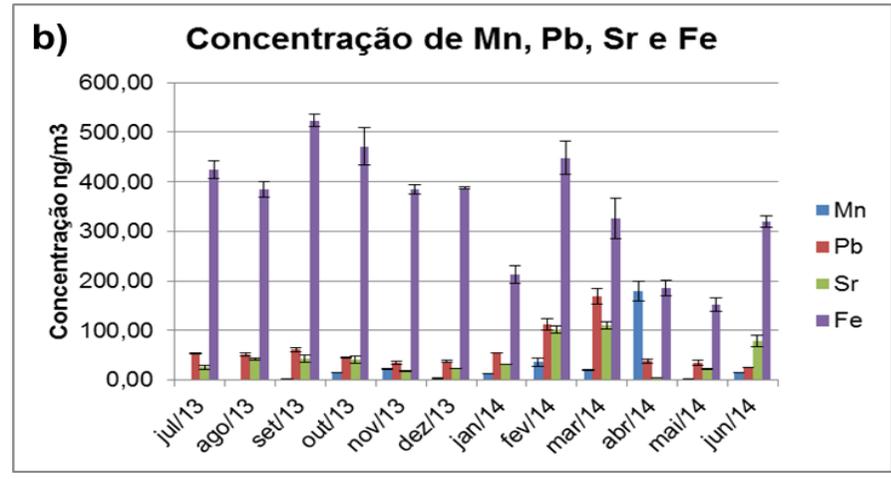
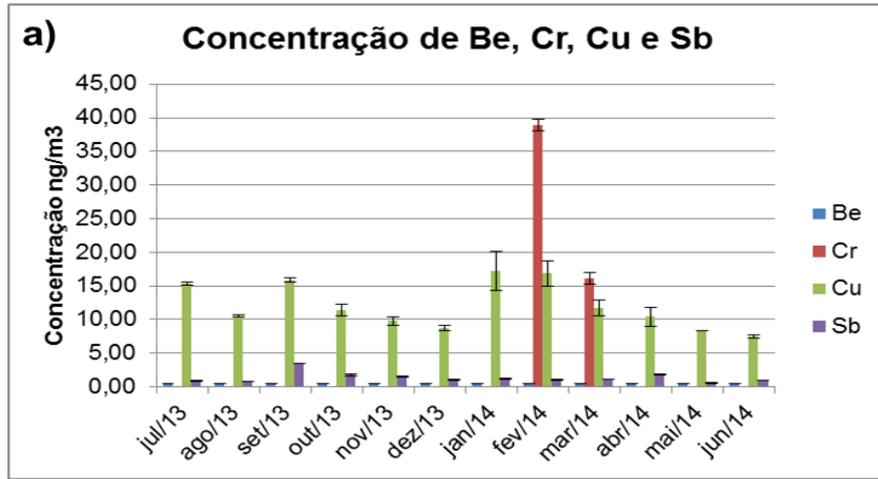


Figura 18: a, b e c) Histogramas de concentração de todos os elementos no período avaliado (ng/m³ e µg/m³). d) Histograma índice pluviométrico de cada semana avaliada. Fonte: Elaborado pelo autor.

Essas variações nas concentrações podem ser relacionadas a variações na(s) fonte(s) emissora(s) e na precipitação pluviométrica, que é um importante fator de remoção de poluentes da atmosfera ³⁶.

Na Figura 18d) que mostra o histograma de índice pluviométrico de cada semana estudada, destaca-se a semana do mês de dezembro de 2013 como aquela com precipitação maior e discrepante em relação às demais, e as semanas dos meses de julho a outubro de 2013 com ausência de chuvas.

Comparando-se o histograma de índice pluviométrico (Figura 18d) com os histogramas 18 a, b e c observa-se uma leve tendência de queda nas concentrações dos elementos nos meses de novembro e dezembro com o aparecimento das chuvas. Na semana de janeiro com a queda da precipitação as concentrações voltam a subir, sendo maiores em fevereiro e março onde há uma queda mais acentuada na precipitação pluviométrica. As concentrações voltam a diminuir em abril, com aumento da precipitação e a subir em maio e junho para alguns metais como Sr, Ba, Al e Zn com a ausência de chuvas.

6.3 Análise multivariada

A técnica de Análise por Componentes Principais (PCA) foi aplicada aos dados com o intuito de avaliar se as amostras formariam grupamentos distintos. O número de componentes principais (CPs) para o modelo com todas as variáveis foi determinado utilizando-se o gráfico de autovalores versus número de componentes principais, mostrado na Figura 19, sendo que 3 CP explicaram 81,8 % da variância do modelo. Os pesos de cada variável estudada na construção das três primeiras componentes principais estão descritos na Tabela 21.

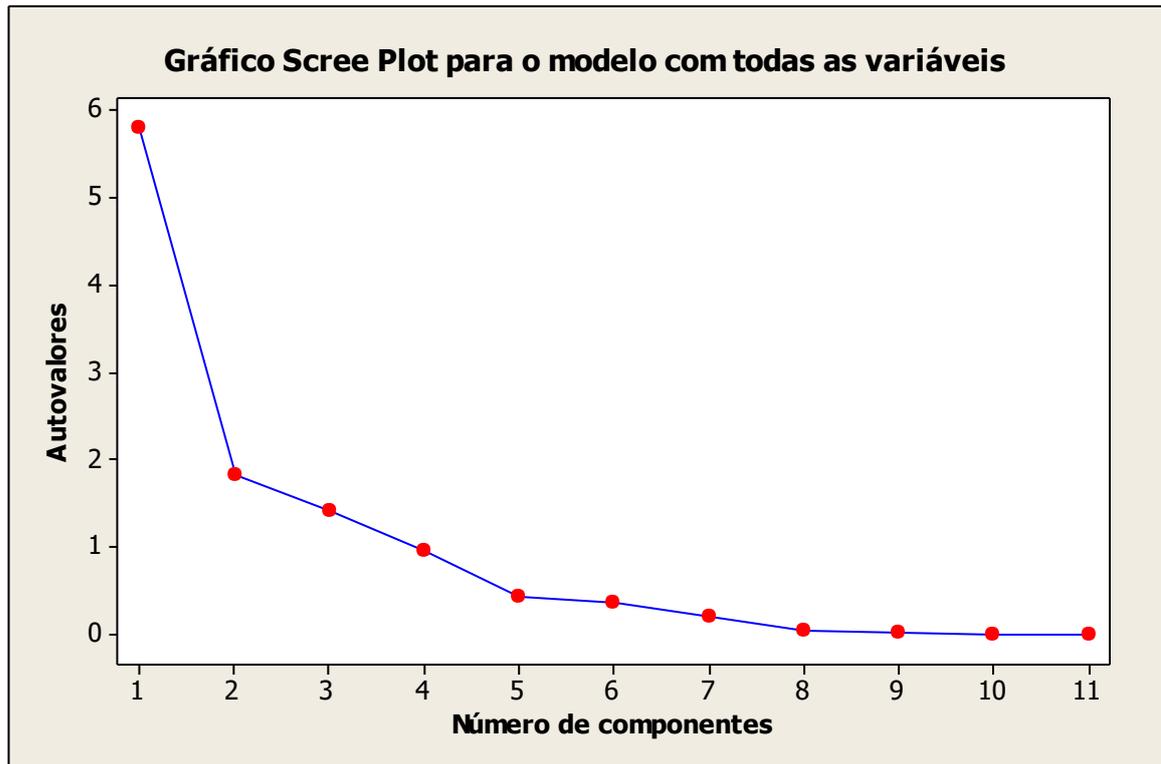


Figura 19: Gráfico Scree plot para o modelo com todas as variáveis. Fonte: Software minitab16.

Tabela 21: Peso das variáveis originais na construção das 3 componentes principais

Elemento	PC1	PC2	PC3
Be	0,272	0,281	-0,381
Cr	0,356	0,017	-0,230
Mn	-0,082	-0,045	-0,653
Cu	0,176	0,529	-0,189
Sb	-0,028	0,573	0,055
Pb	0,369	0,045	-0,179
Sr	0,394	-0,153	0,148
Fe	0,130	0,453	0,503
Zn	0,396	-0,099	0,048
Ba	0,380	-0,223	0,120
Al	0,388	-0,139	0,115
Autovalor	5,7852	1,8155	1,3985
Variância	52,6	16,5	12,7
Variância acumulada	52,6	69,1	81,8

Fonte: Elaborada pelo autor com base em dados obtidos no software minitab16.

Avaliando-se os pesos de cada variável em PC1 (Tabela 21) conclui-se que as responsáveis pela separação são Cr, Pb, Sr, Zn, Ba e Al. Já em PC2 são Cu, Sb e Fe. Em

PC3 as variáveis que mais contribuem são Mn e Fe. Esse comportamento pode ser observado nas Figuras 20 e 21.

No gráfico de escores (Figura 20) de PC1 versus PC2 é possível visualizar a discrepância das amostras mais concentradas (fev/14 e mar/14) das demais. Essas amostras são mais concentradas em elementos relacionados a emissões automotivas (Cr, Pb e Zn) e alguns relacionados as indústrias metalúrgicas e cimenteira (Ba, Al, Sr). É possível que essas concentrações aumentem nesse ponto de amostragem nessa época do ano em que há um retorno concomitante de várias atividades que estiveram em recesso de férias entre os meses de dezembro e janeiro.

Há também a formação de um grupo pelas amostras jul/13, out/13 e jan/14. As amostras set/13 e jun/14 ficam afastadas das demais.

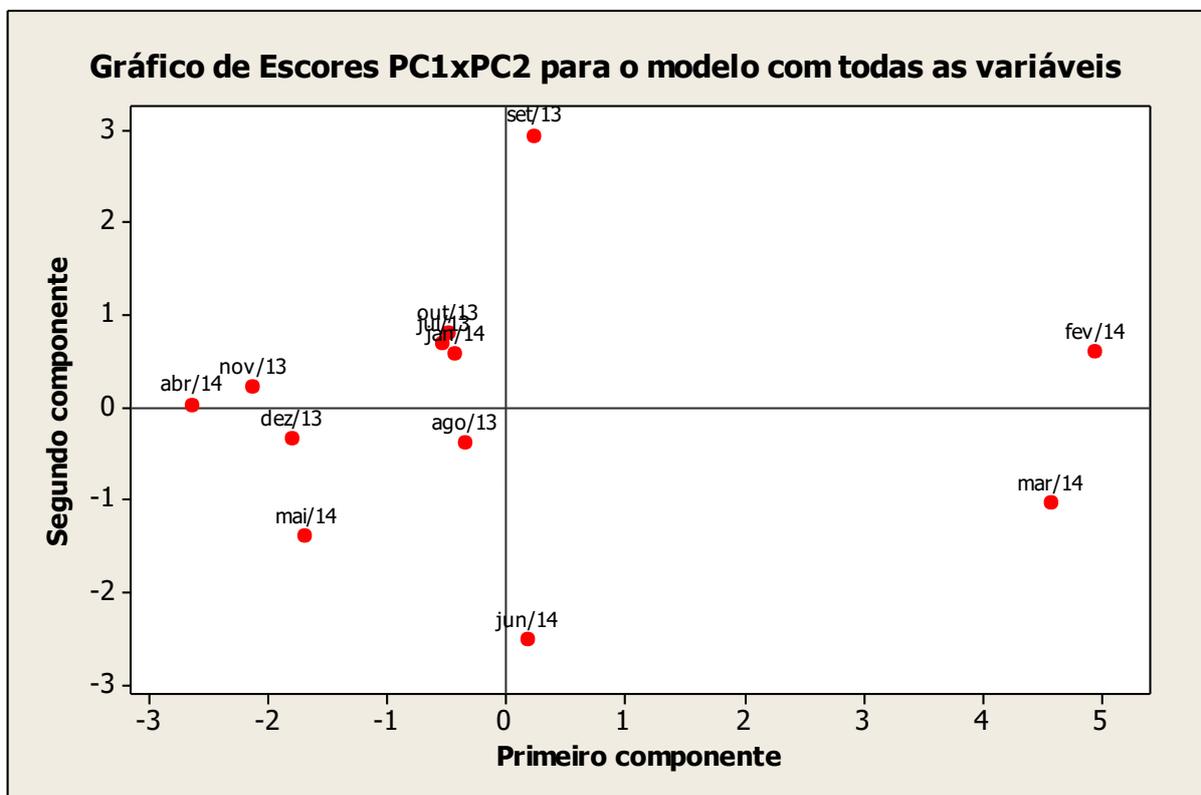


Figura 20: Gráfico de Escores PC1xPC2 para o modelo com todas as variáveis. Fonte: Software minitab16.

No gráfico de loadings (Figura 21) observam-se as variáveis responsáveis pela separação das amostras. A amostra set/14 ficou mais afastada das demais, pois apresentou a maior concentração de antimônio e ferro, além de um alto valor de Cu. Fev/14 e mar/14 apresentaram as maiores concentrações para os elementos Be, Cr, Pb, Sr, Zn, Ba e Al.

Jun/14 também apresentou concentrações mais altas de Zn , Ba e Al. A amostra Abr/14 teve a maior concentração de Mn no período avaliado. O grupo formado pelas amostras jul/13, out/13 e jan/14, provavelmente está relacionado às concentrações acentuadas de ferro cobre.

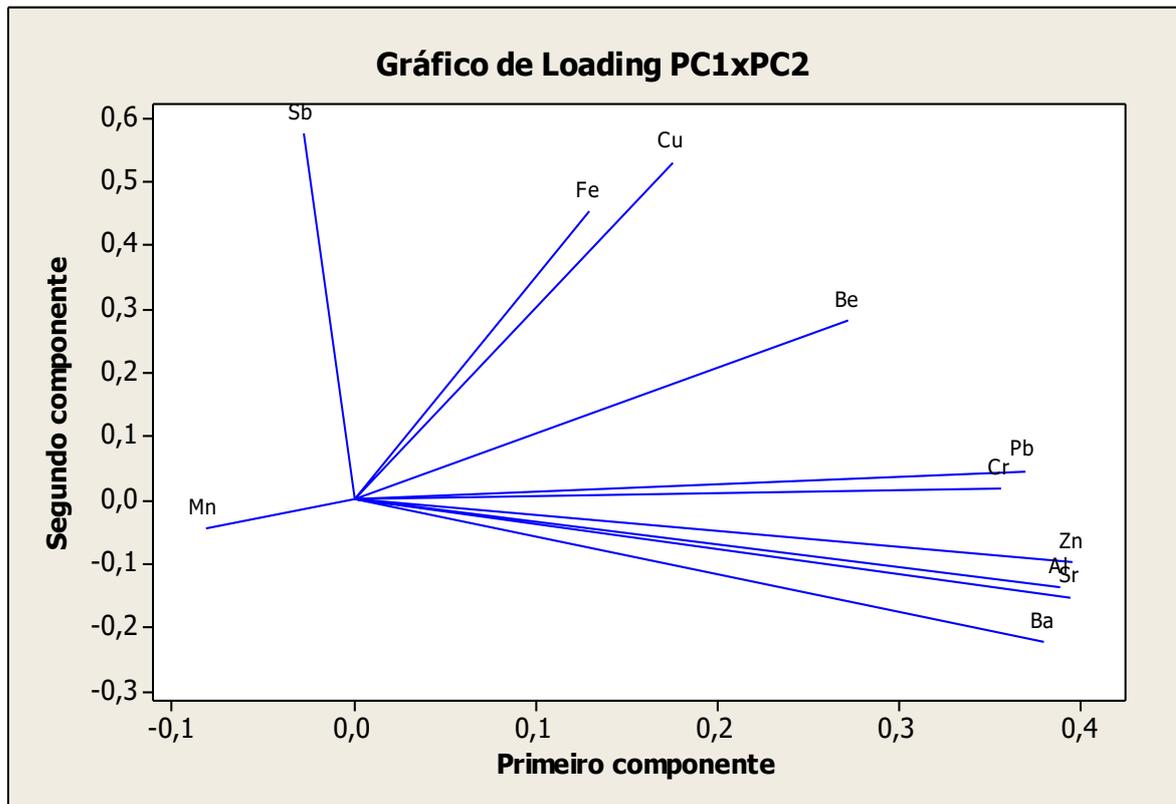


Figura 21: Gráfico de Loadings para o modelo com todas as variáveis. Fonte: Fonte: Software minitab16.

No dendograma das variáveis, mostrado na Figura 22, é possível ver a formação inicial de dois grupos A e B. No grupo A está presente a maioria das variáveis. No subgrupo B1 está Mn que apresentou maior concentração em abril. E em B2 estão Fe e Sb que estão mais concentrados em setembro e foi provavelmente por isso que se correlacionaram, pois geralmente as origens predominantes são diferentes.

Observa-se na matriz de correlação de Pearson, Tabela 22, que Mn e Fe apresentam correlação negativa. Essa mesma informação é obtida na análise de PCA, onde os pesos para essas variáveis em PC3, que ainda carrega uma boa variância (12,7%) são -0,638 e 0,54 respectivamente (Tabela 21), ou seja, estão correlacionados de forma inversa. Essa correlação observada nos dois tratamentos estatísticos sugere que a fonte dos metais possa ser a mesma, a qual pode ser atribuída às atividades mineradoras e siderúrgicas.

Uma hipótese para a correlação negativa é de que quando um minério extraído é mais concentrado em ferro é menos concentrado em manganês e vice versa.

Os elementos Sr e Al no subgrupo A2 apresentam alta similaridade no dendograma e correlações de Pearson positivas acima de 0,9. Esses elementos podem ter origens naturais na ressuspensão de poeiras do solo e indústrias metalúrgicas, como citado anteriormente^{35,63}. Zinco e bário também apresentam correlação positiva com esses elementos, talvez não pela origem, mas por apresentarem maiores concentrações no mesmo período, pois Zn está mais associado às emissões veiculares e de indústrias de galvanização e bário pode ter origem nas emissões de indústrias cimenteiras, de cal e metalúrgicas¹⁶.

Já os elementos Pb, Cu e Cr no subgrupo A1, juntamente com o zinco apresentam correlação positiva e sua fonte tem sido atribuída principalmente às emissões do tráfego veicular^{16,34,36,41}.

A análise estática permitiu verificar a correlação da maioria dos elementos que provavelmente advém das mesmas fontes.

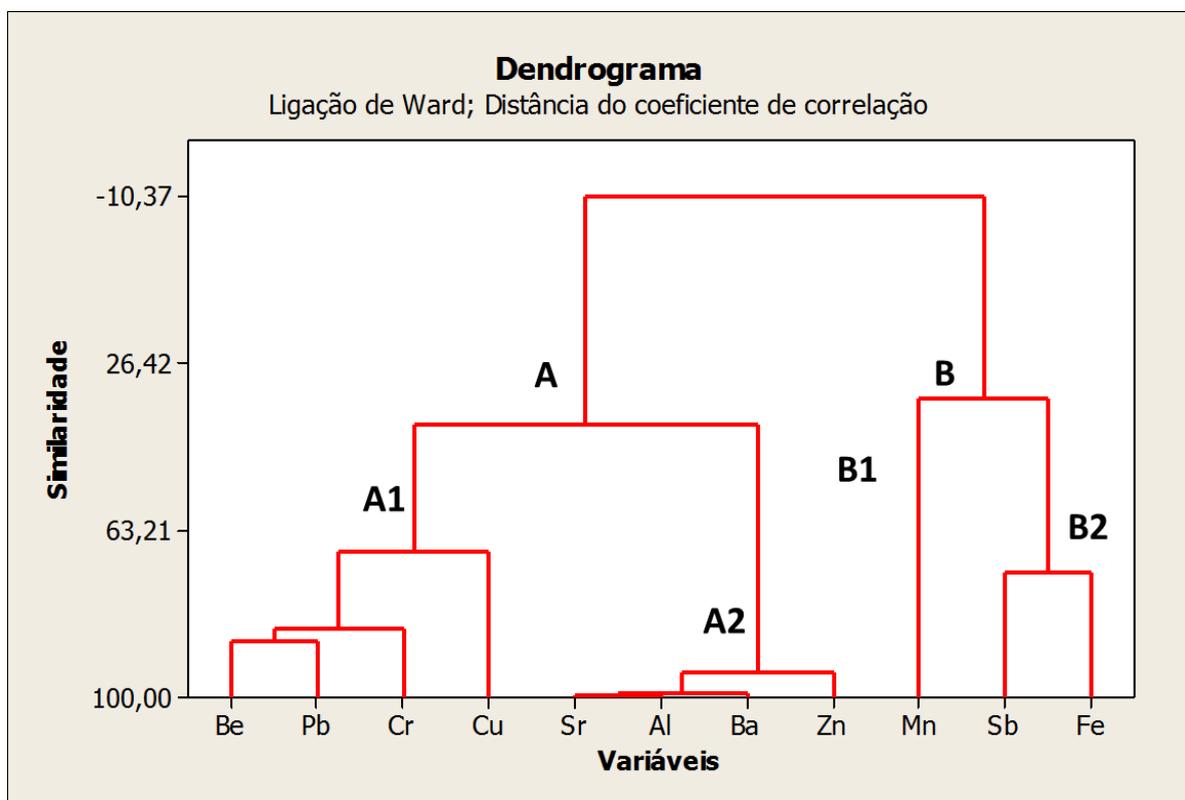


Figura 22. Dendrograma para o modelo com todas as variáveis. Fonte: Software minitab16.

Tabela 22: Matriz de correlação de Pearson para todos os elementos analisados

	Be	Cr	Mn	Cu	Sb	Pb	Sr	Fe	Zn	Ba
Cr	0,709									
Mn	-0,028	0,050								
Cu	0,627	0,415	-0,096							
Sb	0,061	-0,153	0,162	0,334						
Pb	0,749	0,718	-0,057	0,397	-0,011					
Sr	0,417	0,745	-0,237	0,186	-0,122	0,775				
Fe	0,135	0,221	-0,418	0,336	0,453	0,172	0,271			
Zn	0,471	0,762	-0,185	0,364	-0,178	0,829	0,935	0,25		
Ba	0,344	0,712	-0,186	0,128	-0,162	0,729	0,990	0,162	0,922	
Al	0,424	0,719	-0,178	0,171	-0,046	0,770	0,990	0,241	0,911	0,984

Fonte: Elaborada pelo autor com base em dados obtidos no software minitab16.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo mostram que é possível quantificar os elementos Be, Li, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Cd, Sb, Pb e U por ICP-MS, sem perdas na sensibilidade do método, apenas com ácido nítrico para digestão da amostra e utilizando-se curvas analíticas matrizadas. A maioria dos métodos propostos em literatura utiliza ácido fluorídrico, o que, além de diminuir o tempo de vida dos componentes de quartzo do ICP-MS, apresenta maiores riscos em seu manuseio. Os limites de detecção do método foram baixos para a maioria dos metais e próximos aos trabalhos encontrados na literatura que utilizaram ICP-MS. Os elementos Fe, Zn, Ba, Al e Sr foram determinados por Absorção atômica.

As concentrações dos elementos em PM₁₀ coletado em um ponto de Belo Horizonte mostraram faixas de variação de 0,415 ng/m³ a 12,52 µg/m³.

A atribuição de fontes de metais é encontrada em estudos de literatura, os quais inferem que Ferro e manganês advêm predominantemente de atividades mineradoras e siderúrgicas que são intensas no Estado de Minas Gerais. Sr e Al podem ser originados predominantemente de fontes naturais como a ressuspensão de poeiras do solo e também de indústrias metalúrgicas. Sb, Pb, Cu, Cr e Zn são atribuídos frequentemente às emissões veiculares. Bário é associado principalmente às indústrias cimenteiras, de cal e metalúrgicas.

A análise multivariada, juntamente com correlação de Pearson, permitiu a observação de uma correlação inversa entre Fe e Mn o que sugere a possibilidade da fonte dos metais ser a mesma, a qual pode ser atribuída às atividades mineradoras e siderúrgicas. Observou-se também que nos meses de fevereiro e março, em que há um retorno concomitante de várias atividades que estiveram em recesso de férias entre os meses de dezembro e janeiro há uma elevação das concentrações dos elementos relacionados a emissões automotivas (Cr, Pb e Zn) e alguns relacionados a outras atividades, como cimenteiras e metalúrgicas (Ba, Al, Sr).

Os resultados obtidos nesse trabalho, juntamente com uma avaliação de outros pontos de coleta, poderão ser utilizados como subsídio para os órgãos ambientais na estimativa dos impactos ambientais e à saúde humana, associados à emissão de material particulado, colaborando assim com a elaboração e a implantação de políticas públicas de melhoria da qualidade do ar.

REFERÊNCIAS

- [1] WHO - World Health Organization; **Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease**, WHO: Copenhagen, 2016.
- [2] UHEREK, E.; HALENKA, T.; BORKENKLEEFELD, J.; BALKANSKI, Y.; BERNTSEN, T.; BORRE GO, C.; GAUSS, M.; HOOR, P.; JUDA-REZLER, K.; LELIEVELD, J.; MELAS, D.; RYPDAL, K.; SCHMID, S. Transport impacts on atmosphere and climate: Land transport. **Atmospheric Environment**, n 44, 4772-4816, 2010.
- [3] ARTAXO, P.; OLIVEIRA, P.; LARA, L., PAULIQUEVIS, T.; RIZZO, L., JUNIOR, C.; PAIXÃO, M.; LONGO, K.; FREITAS, S.; CORREIA, A. Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.21, n.3a, 168-22, 2006.
- [4] BRASIL. **Resolução CONAMA nº 5, de 15 de junho de 1989**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=81>>. Acesso em: 2018.
- [5] BRASIL. **Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em:
- [6] IRENO, P.K.M. **Avaliação da rede de automonitoramento manual e classificação da qualidade do ar dos municípios do vetor norte da RMBH**. Belo Horizonte: FEAM, 2015.
- [7] FEAM - Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais; **Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte**. Belo Horizonte: FEAM, 2012.
- [8] FEAM - Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais; **Inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos, estudo de dispersão atmosférica e projeto de rede otimizada de monitoramento atmosférico para a região metropolitana de Belo Horizonte eixo Belo Horizonte - Contagem – Betim**. Belo Horizonte: FEAM, 2003.
- [9] FEAM - Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais; **Monitoramento da Qualidade do Ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte**. Belo Horizonte: FEAM, 2013.
- [10] MAGALHÃES, L.C. **Estudo do Material Particulado Atmosférico e Metais Associados às Partículas Totais em Suspensão na Cidade de Ouro Preto, MG**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, MG. 2005.
- [11] WHO - World Health Organization; **Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide**, WHO: Germany, 2003.
- [12] MMA - Ministério do Meio Ambiente; **Poluentes Atmosféricos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos>>. Acesso em: junho de 2018.
- [13] INEA - Instituto Estadual do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro; **Estudo de Impacto Ambiental (EIA) das obras da interligação da Linha 4 (Etapa 1 – Barra da Tijuca) com a Linha 1 (Estação General Osório) do metrô da cidade do Rio de Janeiro**, 2011.

- [14] ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Quim. Nova**, Vol. 28, No. 5, 859-870, 2005.
- [15] CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2008**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 2008. 298p. Relatório.
- [16] MOURA, I.F.S. **Avaliação de MP10 na Região Metropolitana de Belo Horizonte**. Dissertação de mestrado, 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- [17] MMA - Ministério do Meio Ambiente; **Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários**. 2014.
- [18] USEPA - Environmental Protection Agency; **National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)**. 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/criteria.html>>. Acesso em: junho de 2018.
- [19] OECD - Organization for Economic Co-operation and Development; **OECD Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction**. OECD: 2012.
- [20] MMA - Ministério do Meio Ambiente; **Síntese de evidências para políticas de saúde Reduzindo a emissão do poluente atmosférico – material particulado – em benefício da saúde no ambiente urbano. 2016**. Disponível em: <http://brasil.evipnet.org/wpcontent/uploads/2016/08/Sintese_emiss%C3%A3o_de_poluente_ago.pdf> Acesso em: abril de 2018.
- [21] SALDIVA, P. H. N. et al. Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in São Paulo, Brazil. **Archives of Environmental Health**, Washington, DC, v. 50, n. 2, p. 159-163, Apr. 1995.
- [22] CESAR, A. C. G.; NASCIMENTO, L. F. C. CARVALHO JR, J. A. Associação entre exposição ao material particulado e internações por doenças respiratórias em crianças. **Revista Saúde Pública**, n 47(6), 1209-1212, 2013.
- [23] WHO - World Health Organization. **Air quality guidelines global update - Report on a Working Group meeting**. Bonn: WHO, 2005.
- [24] USEPA - Environmental Protection Agency; **Air quality system (AQS)**. 2014. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/airs/airsaqs/>>. Acesso em: junho de 2018.
- [25] USEPA - Environmental Protection Agency; **National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)**. 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/criteria.html>>. Acesso em: junho de 2018.
- [26] EEA - European Environment Agency; **Sinais da EEA 2013: o ar que respiramos**. Copenhagen, 2013. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/pt/publications/sinais-2013-o-ar-que-respiramos>>. Acesso em: junho de 2018.
- [27] INSTITUTO SAÚDE E SUSTENTABILIDADE. **Monitoramento da qualidade do ar no Brasil**. 2014.
- [28] WHO - World Health Organization; **Air quality guidelines for Europe**. WHO regional publications – European series, n. 91. Copenhagen: WHO, 2000.

- [29] WHO - World Health Organization; **Evolution of WHO air quality guidelines: past, present and future**. Copenhagen: WHO, 2017.
- [30] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
- [31] HSU, C.; CHIANG, H.; LIN,S.; CHEN,M.; LIN,T.; CHEN,Y. Elemental characterization and source apportionment of PM10 and PM2.5 in the western coastal area of central Taiwan. **Science of the Total Environment** 541, 1139–1150, 2016.
- [32] GARRISON, V.H.; MAJEWSKI M.S.; KONDE L.;WOLF R.E.; OTTO, R.D., TSUNEOKA Y. Inhalable desert dust, urban emissions, and potentially biotoxic metals in urban Saharan–Sahelian air. **Science of the Total Environment**, 500–501, 383–394, 2014.
- [33] ROMANAZZI, V.; CASAZZA, M.; MALANDRINO, M.; MAURINO, V.; PIANO, A.; SCHILIRÒ, T.; GILLI, G. PM10 size distribution of metals and environmental-sanitary risk analysis in the city of Torino. **Chemosphere**, 112, 210-216, 2014.
- [34] SONG, F.;GAO,Y. Size distributions of trace elements associated with ambient particular matter in the affinity of a major highway in the New Jersey-New York metropolitan area. **Atmospheric Environment**, 45, 6714-6723, 2011.
- [35] TAVARES, F.V.F. **Compostos Ferruginosos no Material Particulado Atmosférico da Região Metropolitana de Belo Horizonte**. Tese de doutorado, 2015. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2015.
- [36] BRUM, D. R. **Estudo da composição química do material particulado fino (MP2,5) em Porto Alegre e Belo Horizonte**. Dissertação de mestrado, 2010. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [37] SANTIAGO, A.; PRADO, R.J.; FILHO, P.M.; ALONSO, R.V. Caracterização do material particulado suspenso no ar de Cuiabá-MT no período de queimadas. **RevistaMateria**,V20N1, 273-283,2015.
- [38] ALMEIDA, S.M.; LAGE, J.; FERNÁNDEZ, B.; GARCIA, S.; REIS, M.A.; CHAVES, P.C. Chemical characterization of atmospheric particles and source apportionment in the vicinity of a steelmaking industry. **Science of the Total Environment**, 521–522, 411–420, 2015.
- [39] SOUZA, A.F.E. **Caracterização de material particulado atmosférico na cidade de Limeira – SP**. Dissertação de mestrado, 2015. Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2015.
- [40] BRITO,J.; RIZZO,L.V.;HERCKES,P.; VASCONCELLOS,P.C.;CAUMO,S.E.S.; FORNARO,A.; YNOUE,R.Y.; P. ARTAXO,P.; ANDRADE,M.F. Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 13, 12199–12213, 2013.
- [41] RADICCHI,A.L.A. A poluição na bacia aérea da região metropolitana de Belo Horizonte e sua repercussão na saúde da população. **R. bras. Est. Pop.**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 1, p. 195-198, 2012.
- [42] FERNANDES, J.S. CARVALHO, A.M.C. CAMPOS, J.F.; COSTA,L.O.; FILHO,G.B. Poluição atmosférica e efeitos respiratórios, cardiovasculares e reprodutivos na saúde humana. **Rev Med Minas Gerais**, 20(1), 92-101,2010.
- [43] ARANA,A.; ARTAXO, P. Composição elementar do aerossol atmosférico na região central da Bacia Amazônica. **Quim. Nova**, Vol. 37, No. 2, 268-276, 2014.

- [44] MAIA, M.; QUITÉRIO, S.L.Q.; LOPES, R.; LOYOLA, J.; ARBILLA, G. Caracterização de metais traço presentes no material particulado atmosférico inferior a 2,5 µm (MP2,5) no entorno de uma área industrial. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.6, n. 1/2, 2014.
- [45] DIAS, L. F. **Determinação de metais traço em sedimento por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra na forma de suspensão por vaporização eletrotérmica**. 106 f. 2004. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2004.
- [46] HIGSON, S.P.J. **Química Analítica**. McGraw-Hill Interamericana do Brasil Ltda. São Paulo. 2009.
- [47] NASCIMENTO, R.S. **Aplicação de métodos quimiométricos para a determinação de constituintes inorgânicos em leite materno por ICP-MS e ICP OES**. 2008. 167 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2008.
- [48] CHIARADIA, M.C.; CAROL H. COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Quím. Nova** Vol. 31, No. 3, 623-636, 2008.
- [49] PINHEIRO, F. C. **Determinação de arsênio total e inorgânico em sucos de frutas e arroz por ICP-MS**. 83 f. 2016. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos. 2016.
- [50] AGILENT. Disponível em: <www.agilent.com/chem/ICPMS>. Acesso em: julho de 2018.
- [51] CORGOZINHO, C.N.C. **Utilização de técnicas espectrofluorimétricas e quimiométricas na análise de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel**. 2009. 140 f. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2009.
- [52] GUIMARÃES, C.C. **Desenvolvimento e validação de modelos quimiométricos baseados em espectroscopia no infravermelho próximo para a predição de parâmetros do caldo e da biomassa do sorgo sacarino visando à produção de etanol**. 2014. 101f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2014.
- [53] GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics**. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.
- [54] NESPECA, M.G. **Desenvolvimento de modelos quimiométricos associados à espectroscopia no infravermelho para determinação de parâmetros físico-químicos do óleo diesel**. 2013. 97 f. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2013.
- [55] LINDEN, R. Técnicas de Agrupamento. **Revista de Sistemas de Informação da FSMA** n. 4, 18-36, 2009.
- [56] VALLI, M. Análise de cluster. **Augusto Guzzo Revista Acadêmica**. No. 4, 77-87, 2002.
- [57] INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia; **Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008)**. 5a ed.: INMETRO, 2016.

[58] MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica - Fármacos em produtos para alimentação Animal e Medicamentos Veterinários Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, 2011b.

Disponível em: <<https://bibliotecaquimicaufmg2010.files.wordpress.com/2012/02/guia-de-validac3a7c3a3o-e-controle-de-qualidade-analc3adtica.pdf>>. Acesso em: julho de 2018.

[59] SOUZA, S. V. C. **Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio: delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos**. 2007. 297f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2007.

[60] INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <www.inmet.gov.br>. Acessado em: abril de 2018.

[61] USEPA - Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/.../digestate_hci_1.pdf>. Acesso em: outubro de 2017.

[62] GE Healthcare. Environmental testing for water, air, and soil. Disponível em: <<https://www.gelifesciences.com>> Acesso em: janeiro de 2018.

[63] MANAHAN, S.E. **Química Ambiental**. 9ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2013.