

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA

Aparecida Maria Simões Mimura

**Estudo Crítico de Métodos de Preparo de Amostras de Material Particulado
Atmosférico para Determinação de Elementos-Traço por Espectrometria de Absorção
Atômica**

Juiz de Fora
2017

Aparecida Maria Simões Mimura

**Estudo Crítico de Métodos de Preparo de Amostras de Material Particulado
Atmosférico para Determinação de Elementos-Traço por Espectrometria de Absorção
Atômica**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Dr. Júlio César José da Silva

Co-orientadora: Prof. Dra. Cássia de Castro Martins Ferreira

Juiz de Fora

2017

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Mimura, Aparecida Maria Simões.

Estudo Crítico de Métodos de Preparo de Amostras de Material Particulado Atmosférico para Determinação de Elementos-Traço por Espectrometria de Absorção Atômica / Aparecida Maria Simões Mimura. -- 2017.

202 f.

Orientador: Júlio César José da Silva

Coorientadora: Cássia de Castro Martins Ferreira

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

1. Poluição Atmosférica. 2. Material Particulado. 3. Preparo de amostras. I. da Silva, Júlio César José, orient. II. Ferreira, Cássia de Castro Martins, coorient. III. Título.

Aparecida Maria Simões Mimura

Estudo crítico de métodos de preparo de amostras de material particulado atmosférico para determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química.

Aprovada em 23 de março de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Júlio César José da Silva - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof.ª Dr.ª Cássia de Castro Martins Ferreira - Coorientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof.ª Dr.ª Letícia Malta Costa
Universidade Federal de Minas Gerais



Prof.ª Dr.ª Adriana Gioda
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro



Prof.ª Dr.ª Aline Sarmiento Procópio
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho aos meus pais, João (*in memoriam*) e Maria.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo e me dar forças nos momentos mais difíceis.

À minha família, minha mãe Maria, meu marido Yassushi, meu filho Rafael, minha sogra Albete, minha cunhada Gumi, meus sobrinhos Alvaro e Elisa, pelo amor e apoio incondicionais.

Ao professor Júlio, pela orientação, paciência e amizade ao longo dos anos.

À professora Cássia, pela orientação e intensa colaboração na interpretação dos dados climatológicos.

Aos professores Rafael, Aline e Renato pelas importantes sugestões durante a qualificação.

Aos professores de Química Analítica, Marcone, Lílian, Denise e Maria Auxiliadora, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos professores Luiz Fernando Cappa de Oliveira e Rodrigo Stephani pela colaboração no estudo das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao professor Alexandre Cuin, pela colaboração no estudo das amostras por Difração de Raios-X.

A Débora Assis, pela ajuda durante a disciplina Climatologia Ambiental.

À Joseane Almeida, Mayara Cobucci, Naiara Botezine, Yan Vianna e Andréia, pela ajuda na manutenção dos pontos de coleta.

Aos funcionários do Colégio Stella Matutina, da estação meteorológica da UFJF e da Polícia Federal, pela ajuda durante as coletas nos pontos 1, 3 e 4.

À Neí Tavares e à família Fernandes (Marlene, Adilson, Felipe e Sara) pela ajuda durante as coletas em Igrejinha.

Aos amigos do Grupo Baccan de Química Analítica (Thalles, Ângela, Náira, Paola, Antonio, Felipe e Talita), do NUPIS (Mellina, Gustavo, Fausto, Raiane e Fernanda) e do GQAQ (Rafael, Renata e Fernando) pelo apoio durante a execução do projeto e pelos bons momentos compartilhados.

Aos amigos Filipe, Louizian e Maria Luiza, pelas muitas horas que passamos juntos estudando Química.

À técnica de laboratório Sabrina, pelo apoio.

À funcionária Isabel, pela amizade e pela prestação de serviços gerais para o laboratório.

À FAPEMIG, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

“Tenho posto o SENHOR continuamente diante de mim; por isso que Ele está à minha mão
direita, nunca vacilarei.”
(SALMOS 16:8)

RESUMO

Na atmosfera são encontradas partículas de sólidos ou líquidos que se encontram suspensas no ar, chamadas de particulados. O tamanho dessas partículas pode estar associado ao seu potencial para causar danos à saúde humana, uma vez que estas podem ficar retidas no trato respiratório, desencadeando diversas doenças. Na superfície do material particulado podem ser encontrados, entre diversos contaminantes, os elementos-traço. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver métodos analíticos para a extração de elementos-traço em amostras de material particulado atmosférico com posterior determinação destes elementos por espectrometria de absorção atômica. As amostras foram coletadas mensalmente na cidade de Juiz de Fora, MG, Brasil, num período de 24 meses, utilizando coletores passivos instalados em quatro pontos de coleta (em duas avenidas com intenso fluxo de veículos, em uma área industrial e em uma região com elevada altitude e menor tráfego de veículos). Os parâmetros instrumentais para a determinação de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) foram investigados. Dois métodos de preparo de amostras de material particulado foram desenvolvidos, utilizando extração assistida por ultrassom e extração assistida por micro-ondas. Os métodos apresentaram resultados adequados referentes à precisão (RSD <10 %) e à exatidão (recuperações entre 83 e 114 %), tempo reduzido (10 min) no preparo das amostras e pequeno consumo de reagente (água régia: 5,0 mL). As amostras de material particulado (n = 92) foram preparadas com o método de extração assistida por micro-ondas utilizando água régia diluída, com posterior determinação dos analitos por F AAS e GF AAS. Utilizando o cálculo do fator de enriquecimento, a análise de componentes principais, a análise de agrupamentos hierárquicos e a matriz de correlação de Pearson, foram identificadas as possíveis fontes de cada analito em cada ponto. Os analitos Al, Fe, Cr e Mn foram relacionados a fontes naturais, como a ressuspensão de poeira do solo. No entanto, os analitos As, Cu, Cd, Pb e Zn podem estar associados a fontes antrópicas. Valores médios elevados foram obtidos para Cd, Pb e Zn (146, 2895, 40924 mg kg⁻¹, respectivamente) no ponto 2, região com intensa atividade industrial. De modo geral, as possíveis fontes dos analitos nas amostras de material particulado estudadas são ressuspensão de poeira do solo, poluição industrial (metalurgia e siderurgia), queima de biomassa, construção civil e queima de combustíveis fósseis.

Palavras-chave: Material particulado, poluição atmosférica, preparo de amostras.

ABSTRACT

On the atmosphere, particles of solids or liquids are found, suspended in the air, known as particulate matter. The size of these particles may be associated with their harmful potential to human health, since they can be retained in the respiratory tract, causing several diseases. Several contaminants, such as trace elements, can be found on the surface of particulate matters. In this context, the aim of this study was to develop analytical methods for extraction of trace elements from atmospheric particulate matter samples with subsequent determination of these elements by atomic absorption spectrometry. The samples were collected, monthly, in the city of Juiz de Fora, MG, Brazil, during 24 months, using passive samplers, installed at four sampling sites (two avenues with large fleet of vehicles, an industrial area and a region with high altitude and small fleet of vehicles). Instrumental parameters for the determination of Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) were investigated. Two sample preparation methods for particulate matters were developed, using ultrasonic assisted extraction and microwave assisted extraction. The methods showed adequate results regarding precision (RSD <10 %) and accuracy (recoveries between 83 and 114 %), with reduced time (10 min) in sample preparation and low reagent consumption (aqua regia: 5.0 mL). Particulate matter samples (n = 92) were prepared with microwave assisted extraction using diluted aqua regia, with subsequent determination of the analytes by F AAS and GF AAS. Using enrichment factor, principal component analysis, hierarchical cluster analysis and Pearson correlation, the possible sources of each analyte at each point were identified. The analytes Al, Fe, Cr and Mn were related to natural sources, such as the resuspension of soil dust. However, the analytes As, Cu, Cd, Pb and Zn may be associated with anthropogenic sources. Critical mean values were obtained for Cd, Pb and Zn (146, 2895, 40924 mg kg⁻¹, respectively) at site 2, a region with intense industrial activity. In general, the possible sources of the analytes in the studied particulate matter samples are resuspension of soil dust, industrial emission (metallurgy and steel mill), biomass burning, building construction and fossil fuel emissions.

Keywords: Particulate matter, atmospheric pollution, sample preparation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Pontos de coleta de MP	37
Figura 2 – Coletor passivo para amostras de MP	38
Figura 3 – Coletores passivos de MP instalados nos pontos de coleta	40
Figura 4 – Precipitação total anual (mm) em Juiz de Fora MG, de 2006 a 2016	51
Figura 5 – Caracterização do fenômeno <i>El Niño</i>	54
Figura 6 – Curvas de pirólise e atomização em amostras de MP digeridas utilizando o Método 1 – Chapa	57
Figura 7 – Sinal de absorvância de As	59
Figura 8 – Sinal de absorvância de Cd	60
Figura 9 – Massa (g) de MP coletado no P1 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016	70
Figura 10 – Massa (g) de MP coletado no P2 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016	70
Figura 11 – Massa (g) de MP coletado no P3 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016	71
Figura 12 – Massa (g) de MP coletado no P4 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016	71
Figura 13 – Amostras de MP coletadas no P1 e no P3 em fevereiro de 2015	72
Figura 14 – Amostras de MP coletadas nos pontos P1, P2, P3 e P4 em outubro de 2015	72
Figura 15 – Deposição seca ($\text{kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no P1 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016	74
Figura 16 – Deposição seca ($\text{kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no P2 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016	75
Figura 17 – Deposição seca ($\text{kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no P3 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016	75
Figura 18 – Deposição seca ($\text{kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no P4 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016	76
Figura 19 – Difratoograma de raios-X obtido para as amostras P1 15 e P1 22	77
Figura 20 – Difratoograma de raios-X obtido para as amostras P3 15 e P3 22	77
Figura 21 – Difratoograma de raios-X obtido para as amostras P4 15 e P4 22	78

Figura 22 – Difratoograma de raios-X obtidos no banco de dados (<i>Crystallography Open Database</i>) para SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , MgCO ₃ e AlPO ₄	78
Figura 23 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 15. (x50)	80
Figura 24 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 15. (x150)	81
Figura 25 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 15. (x400)	81
Figura 26 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 22. (x50)	82
Figura 27 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 22. (x150)	82
Figura 28 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 22. (x400)	83
Figura 29 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 15. (x50)	83
Figura 30 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 15. (x150)	84
Figura 31 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 15. (x400)	84
Figura 32 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 22. (x50)	85
Figura 33 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 22. (x150)	85
Figura 34 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 22. (x400)	86
Figura 35 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 15. (x50)	86
Figura 36 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 15. (x150)	87
Figura 37 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 15. (x400)	87
Figura 38 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 22. (x50)	88
Figura 39 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 22. (x150)	88
Figura 40 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 22. (x400)	89
Figura 41 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 15. (x50)	89
Figura 42 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 15. (x150)	90
Figura 43 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 15. (x400)	90
Figura 44 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 22. (x50)	91
Figura 45 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 22. (x150)	91
Figura 46 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 22. (x400)	92
Figura 47 – Espectro obtido por EDS para a amostra P1 15	93
Figura 48 – Espectro obtido por EDS para a amostra P1 22	93
Figura 49 – Espectro obtido por EDS para a amostra P2 15	94
Figura 50 – Espectro obtido por EDS para a amostra P2 22	94
Figura 51 – Espectro obtido por EDS para a amostra P3 15	95
Figura 52 – Espectro obtido por EDS para a amostra P3 22	95
Figura 53 – Espectro obtido por EDS para a amostra P4 15	96

Figura 54 –	Espectro obtido por EDS para a amostra P4 22	96
Figura 55 –	Concentração média (mg kg^{-1}) de Al nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	98
Figura 56 –	Concentração média (mg kg^{-1}) de As nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	98
Figura 57 –	Concentração média (mg kg^{-1}) de Cd nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	99
Figura 58 –	Concentração média (mg kg^{-1}) de Cr nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	99
Figura 59 –	Concentração média (mg kg^{-1}) de Cu nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	100
Figura 60 –	Concentração média (mg kg^{-1}) de Fe nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	100
Figura 61 –	Concentração média (mg kg^{-1}) de Mn nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	101
Figura 62 –	Concentração média (mg kg^{-1}) de Pb nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	101
Figura 63 –	Concentração média (mg kg^{-1}) de Zn nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	102
Figura 64 –	Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P1	104
Figura 65 –	Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para As, Cr, Cu, Fe e Mn nas amostras de MP do P2	105
Figura 66 –	Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para Cd, Pb e Zn nas amostras de MP do P2	105
Figura 67 –	Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P3	106
Figura 68 –	Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P4	106
Figura 69 –	Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Al e Fe nas amostras de MP do P1 em cada estação	112
Figura 70 –	Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de As e Cd nas amostras de MP do P1 em cada estação	112

Figura 71 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Cr, Cu, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P1 em cada estação	113
Figura 72 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Al, Fe e Zn nas amostras de MP do P2 em cada estação	113
Figura 73 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de As e Cd nas amostras de MP do P2 em cada estação	114
Figura 74 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Cr, Cu, Mn e Pb nas amostras de MP do P2 em cada estação	114
Figura 75 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Al e Fe nas amostras de MP do P3 em cada estação	115
Figura 76 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de As e Cd nas amostras de MP do P3 em cada estação	115
Figura 77 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Cr, Cu, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P3 em cada estação	116
Figura 78 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Al e Fe nas amostras de MP do P4 em cada estação	116
Figura 79 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de As e Cd nas amostras de MP do P4 em cada estação	117
Figura 80 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P4 em cada estação	117
Figura 81 – Gráfico de <i>scores</i> para a deposição diária de elementos-traço no P1	120
Figura 82 – Gráfico de <i>loadings</i> para a deposição diária de elementos-traço no P1	120
Figura 83 – Dendograma para a deposição diária de elementos-traço no P1 em função das distâncias euclidianas	121
Figura 84 – Gráfico de <i>scores</i> para a deposição diária de elementos-traço no P2	122
Figura 85 – Gráfico de <i>loadings</i> para a deposição diária de elementos-traço no P2	123
Figura 86 – Dendograma para a deposição diária de elementos-traço no P2 em função das distâncias euclidianas	123
Figura 87 – Gráfico de <i>scores</i> para a deposição diária de elementos-traço no P3	125
Figura 88 – Gráfico de <i>loadings</i> para a deposição diária de elementos-traço no P3	125
Figura 89 – Dendograma para a deposição diária de elementos-traço no P3 em função das distâncias euclidianas	126
Figura 90 – Gráfico de <i>scores</i> para a deposição diária de elementos-traço no P4	128

Figura 91 – Gráfico de <i>loadings</i> para a deposição diária de elementos-traço no P4	128
Figura 92 – Dendograma para a deposição diária de elementos-traço no P4 em função das distâncias euclidianas	129
Figura 93 – Gráfico de <i>scores</i> para a deposição diária de elementos-traço em Juiz de Fora	130
Figura 94 – Gráfico de <i>loadings</i> para a deposição diária de elementos-traço em Juiz de Fora	130
Figura 95 – Dendograma para a deposição diária de elementos-traço em Juiz de Fora em função das distâncias euclidianas	131
Figura 96 – Correlação entre Pb e Zn para os dados de deposição diária em Juiz de Fora	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Emissão global estimada para material particulado atmosférico	23
Tabela 2 –	Parâmetros meteorológicos da cidade de Juiz de Fora no período de setembro de 2014 a agosto de 2016	50
Tabela 3 –	Ensaio preliminares com o coletor desenvolvido	55
Tabela 4 –	Parâmetros para a determinação dos metais estudados por F AAS	56
Tabela 5 –	Programa de aquecimento para a determinação de As e Cd por GF AAS ..	58
Tabela 6 –	Determinação de As e Cd por GF AAS na presença de Al, Fe, Zn	61
Tabela 7 –	Análise de variância (ANOVA), testes de Cochran e de Shapiro - Wilk para as curvas analíticas	61
Tabela 8 –	Concentração dos analitos em amostras simuladas de MP após extração assistida por ultrassom com diferentes reagentes	64
Tabela 9 –	Concentração dos analitos em amostras simuladas de MP após o estudo do tempo de sonicação na extração assistida por ultrassom	64
Tabela 10 –	Concentração dos analitos em amostras simuladas de MP após extração assistida por micro-ondas	64
Tabela 11 –	Condições dos métodos de extração	65
Tabela 12 –	Comparação entre os métodos de extração	65
Tabela 13 –	Limites de detecção e limites de quantificação, instrumentais e do método	67
Tabela 14 –	Valores de concentração característica e massa característica	67
Tabela 15 –	Recuperações encontradas após os testes de adição e recuperação	68
Tabela 16 –	Massa de MP e deposição seca em cada ponto no período estudado	69
Tabela 17 –	Composição das amostras de MP obtidas por microanálise	96
Tabela 18 –	Concentração média dos analitos nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW	97
Tabela 19 –	Valores médios do fator de enriquecimento para as amostras de MP em relação à crosta terrestre	104
Tabela 20 –	Média da deposição diária dos elementos-traço	108
Tabela 21 –	Deposição diária dos elementos-traço em cada estação	110
Tabela 22 –	Deposição diária média dos elementos-traço em cada estação	111
Tabela 23 –	Matriz de correlação de Pearson para a deposição de elementos-traço no P1	121

Tabela 24 – Matriz de correlação de Pearson para a deposição de elementos-traço no P2	124
Tabela 25 – Matriz de correlação de Pearson para a deposição de elementos-traço no P3	126
Tabela 26 – Matriz de correlação de Pearson para a deposição de elementos-traço no P4	129
Tabela 27 – Matriz de correlação de Pearson para a deposição de elementos-traço em Juiz de Fora	131
Tabela 28 – Concentração máxima dos analitos na fração solúvel das amostras de MP	133
Tabela 29 – Valores de pH e condutividade elétrica da fração solúvel das amostras de MP	134
Tabela 30 – Extração sequencial das amostras de MP	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
c_0	Concentração característica
d	Diâmetro aerodinâmico médio
DRX	Difração de Raios – X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FS	Fração solúvel
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos, do inglês <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m_0	Massa característica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP	Material particulado
MP _{2,5}	Partículas respiráveis ($d < 2,5 \mu\text{m}$)
MP ₁₀	Partículas inaláveis ($d < 10 \mu\text{m}$)
PCA	Análise de Componentes Principais, do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
PTS	Partículas Totais em Suspensão ($d < 100 \mu\text{m}$)
RSD	Desvio padrão relativo, do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>
SD	Desvio padrão, do inglês <i>Standard Deviation</i>
STPF	<i>Stabilized Temperature Platform Furnace</i>
VPD	Voltametria de pulso diferencial
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	43
Equação 2	73
Equação 3	103
Equação 4	108

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	20
1.2	MATERIAL PARTICULADO	21
1.3	ELEMENTOS-TRAÇO	25
1.4	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO	29
1.5	PREPARO DE AMOSTRAS	30
1.6	JUSTIFICATIVA	32
2	OBJETIVOS	34
3	PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1	ÁREA DE ESTUDO	35
3.2	COLETA DAS AMOSTRAS	36
3.3	INFORMAÇÕES METEOROLÓGICAS	40
3.4	INSTRUMENTAÇÃO	40
3.5	REAGENTES E SOLUÇÕES	41
3.6	OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL	42
3.7	DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA	43
3.8	DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS NAS AMOSTRAS DE MP	46
3.9	TESTES ESTATÍSTICOS	46
3.10	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE MP	47
3.11	FRAÇÃO SOLÚVEL DAS AMOSTRAS DE MP	47
3.12	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DAS AMOSTRAS DE MP	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	DADOS CLIMATOLÓGICOS	49
4.2	MONTAGEM DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM PASSIVO	55
4.3	OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL	56
4.4	MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA DE MP	62
4.5	MASSA DE MP E DEPOSIÇÃO SECA	69
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	76
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	79
4.8	ELEMENTOS-TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO	97

4.8.1	Concentração dos elementos-traço no MP	97
4.8.2	Fator de enriquecimento	102
4.8.3	Deposição diária dos analitos	107
4.8.4	Deposição sazonal dos elementos-traço	109
4.8.5	Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA)	118
4.8.6	Fração solúvel das amostras de MP	133
4.8.7	Extração sequencial das amostras de MP	135
4.8.8	Perspectivas futuras	139
5	CONCLUSÕES	140
	REFERÊNCIAS.....	142
	APÊNDICES	150

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A atmosfera corresponde à uma camada relativamente fina de gases que envolve a superfície terrestre, sendo composta principalmente pelos gases N_2 , O_2 e componentes minoritários como Ar, CO_2 e vapor de água, dentre outros gases, os quais permanecem retidos à Terra devido à ação da gravidade e do campo magnético. Na atmosfera, além dos gases, também são encontradas partículas de sólidos ou líquidos que se encontram suspensas no ar, chamadas de particulados. Essas partículas mesmo sendo invisíveis a olho nu apresentam efeitos significativos sobre o ambiente (BAIRD, 2002).

A alteração da composição natural da atmosfera causada pela liberação de qualquer substância que afete negativamente os seres vivos ou provoque modificações físico-químicas nos minerais resulta na poluição atmosférica (RESOLUÇÃO CONAMA, 1990). Atualmente, a poluição atmosférica tem se tornado um problema ambiental global, que interfere nos ecossistemas, no clima, na visibilidade, na saúde e no bem-estar dos seres humanos. Com algumas exceções locais, a deterioração da qualidade do ar tem aumentado nos países desenvolvidos e em desenvolvimento (NOWAK *et al.*, 2014).

Vários parâmetros influenciam a qualidade do ar, como a presença de gases contaminantes e de material particulado. No Brasil, os padrões nacionais de qualidade do ar foram estabelecidos em 1990, com a resolução CONAMA (n.3, de 28 de junho de 1990) para alguns poluentes, além do material particulado, como: dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de nitrogênio (NO_2), monóxido de carbono (CO) e ozônio (O_3) (RESOLUÇÃO CONAMA, 1990).

Nos últimos anos, com o aumento da população urbana e a expansão industrial, foram implementadas medidas para o controle da emissão de poluentes em diversos setores, o que tem reduzido os níveis de emissão, principalmente de SO_2 e material particulado (VIEIRA-FILHO *et al.*, 2015). No entanto, a emissão veicular merece atenção, uma vez que o número de veículos que circula nas vias de tráfego cresce continuamente (TAVARES *et al.*, 2010).

1.2 MATERIAL PARTICULADO

A presença de grandes quantidades de material particulado (MP) na atmosfera pode causar redução da produção agrícola, danos às florestas, degradação de construções e de obras de arte, e provocar diversos efeitos à população, seja por inalação direta, como também por rotas indiretas de exposição (como contaminação de águas potáveis, dos alimentos ou do solo) e até mesmo por absorção pela pele (QUEIROZ *et al.*, 2007; WEI, YANG, 2010). Os efeitos sobre a saúde humana variam de acordo com a intensidade, a duração da exposição e a condição de saúde da população exposta, sendo que crianças, idosos e indivíduos com doenças dos sistemas respiratório e cardiovascular compõem os grupos mais vulneráveis à poluição do ar (SILVA *et al.*, 2010; FORNARO, 2006).

Além de afetar os seres vivos e o meio ambiente, o MP pode alterar (auxiliando ou prejudicando) o processo de formação das chuvas. Isso ocorre pois alguns tipos de aerossóis podem absorver a radiação solar e aquecer uma camada atmosférica, reduzindo a formação de nuvens e causando um aumento na temperatura da superfície; enquanto outros refletem a luz de volta ao espaço, o que esfria a atmosfera e diminui a radiação incidente na superfície, contribuindo para o efeito de arrefecimento e para a ocorrência de chuvas (ARTAXO *et al.*, 2002). O MP também pode agir como núcleo de condensação de nuvens, fazendo com que a condensação do vapor de água possa ocorrer com menos gasto energético e em ambientes onde o nível de saturação atmosférico seja menor (KHAN *et al.*, 2010; ROCHA *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A composição do MP depende da área geológica e das atividades antrópicas desenvolvidas na região. O MP é constituído principalmente por óxidos de Al, Si, Ca, Ti, Fe, dentre outros óxidos metálicos, como também por diversos compostos químicos orgânicos (de origem biogênica ou derivados da combustão de matéria orgânica) e inorgânicos (como sulfatos, nitratos, amônia) (QUITERIO *et al.*, 2004; QUEIROZ *et al.*, 2007).

Com relação ao tamanho, o MP pode ser classificado de acordo com seu diâmetro aerodinâmico médio (d), o qual varia da ordem de nm até cerca de 100 μm (QUITERIO *et al.*, 2004; LOYOLA *et al.*, 2009). As partículas totais em suspensão (PTS) correspondem a partículas com $d < 100 \mu\text{m}$. Partículas maiores que estas apresentam pequeno tempo de permanência na atmosfera e se depositam com facilidade. No Brasil, a resolução CONAMA (n.3, de 28 de junho de 1990) estabelece os parâmetros para avaliação do material particulado presente na atmosfera. Para amostras de PTS, coletadas com o método de amostrador de grandes volumes ou método equivalente, existem dois padrões de qualidade do ar. O padrão

primário discrimina as concentrações de poluentes que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, enquanto o padrão secundário discrimina as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Para amostras de PTS, em relação ao padrão primário a concentração média geométrica anual é de $80 \mu\text{g m}^{-3}$ e a concentração média diária é de $240 \mu\text{g m}^{-3}$, que não deve ser excedida mais de uma vez por ano. Quanto ao padrão secundário, a concentração média (anual e diária) é de $60 \mu\text{g m}^{-3}$ e de $150 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente (RESOLUÇÃO CONAMA, 1990).

As partículas com $d < 2,5 \mu\text{m}$ e com $d < 10 \mu\text{m}$, denominadas $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} , respectivamente, são as que mais interferem na qualidade do ar em áreas urbanas. Em geral, os dados obtidos para $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} se referem à concentração do material particulado presente em um dado volume (geralmente expressa em $\mu\text{g m}^{-3}$) e têm sido utilizados para o monitoramento da qualidade do ar em diversos países (BAIRD, 2002). De acordo com a resolução CONAMA, para amostras de MP_{10} , os padrões primário e secundário correspondem à concentração média aritmética anual de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ e à concentração média diária de $150 \mu\text{g m}^{-3}$, sendo que esta última não deve ser excedida mais de uma vez por ano (RESOLUÇÃO CONAMA, 1990).

O tamanho das partículas pode estar associado ao seu potencial para causar danos à saúde humana. Em função do nível de penetração no trato respiratório, são classificadas como partículas respiráveis ($\text{MP}_{2,5}$) e partículas inaláveis (MP_{10}). As partículas MP_{10} tendem a se acumular nas vias respiratórias superiores, enquanto as partículas $\text{MP}_{2,5}$ podem atingir até mesmo os alvéolos pulmonares, onde os mecanismos de expulsão não são eficientes. Assim as partículas $\text{MP}_{2,5}$ podem alcançar a corrente sanguínea ou ficar retidas, causando uma série de complicações à saúde humana, as quais culminam em doenças respiratórias e cardiopulmonares. Dentre as principais doenças relacionadas com a alta exposição a MP podem ser citadas alergias, asma, enfisema pulmonar, bronquite crônica, câncer de pulmão e infarto do miocárdio (TAVARES *et al.*, 2010; LOYOLA *et al.*, 2009; TRAN *et al.*, 2012; ALMEIDA *et al.*, 2013; QUITERIO *et al.*, 2004; QUEIROZ *et al.*, 2007; TAVARES *et al.*, 2014).

Do ponto de vista ambiental, as partículas inaláveis (MP_{10}) podem ser divididas em moda fina ($d < 2,5 \mu\text{m}$) ou moda grossa ($2,5 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$) (QUEIROZ *et al.*, 2007). As partículas da moda grossa normalmente permanecem na atmosfera por um curto período e tendem a se depositar em locais não muito distantes das fontes emissoras, enquanto que as partículas da moda fina têm um longo tempo de permanência na atmosfera (que varia de dias

a semanas). Devido ao transporte de longa distância na atmosfera, causado pela ação do vento, as partículas MP_{2,5} podem ser levadas a centenas ou milhares de quilômetros, o que faz com que possa haver contaminação em áreas distantes das fontes geradoras, seja em escala regional ou até mesmo global (SHALTOUT *et al.*, 2014; ROCHA *et al.*, 2004; AZEVEDO, CHASIN, 2003; BAIRD, 2002; PEREIRA *et al.*, 2007).

O MP presente na atmosfera pode ser derivado de fontes naturais e antrópicas. Na Tabela 1 estão apresentadas as principais fontes de MP na atmosfera. As fontes naturais incluem: ressuspensão de poeira do solo, aerossol marinho, aerossóis biogênicos (como pólen, vírus e bactérias), partículas finas de origem vulcânica e cinzas geradas a partir de incêndios florestais.

Tabela 1 – Emissão global estimada para material particulado atmosférico

Fontes	Massa estimada (Tg/ano)	Classificação
<i>Natural</i>		
<i>Primária</i>		
Poeira solo	1500	Principalmente grossa
<i>Spray</i> marinho	1300	Grossa
Poeira vulcânica	30	Grossa
Material biológico	50	Grossa
<i>Secundária</i>		
Gases biogênicos	130	Fina
Gases vulcânicos	20	Fina
Compostos orgânicos biogênicos	60	Fina
NO _x	30	Fina e grossa
<i>Total natural</i>	3100	
<i>Atividades humanas</i>		
<i>Primária</i>		
Indústria	100	Fina e grossa
Fuligem	10	Fina
<i>Secundária</i>		
Gás SO ₂	190	Fina
Queima biomassa	90	Fina
NO _x	50	Grossa
Compostos orgânicos	10	Fina
<i>Total origem antrópica</i>	450	

FONTES: SEINFELD, PANDIS, 1998, em ROCHA *et al.*, 2004.

Apesar do grande número de fontes naturais, as emissões antrópicas têm aumentado consideravelmente ao longo dos anos. Dentre as fontes antrópicas podem ser citadas: atividades agrícolas (aplicação de pesticidas e fertilizantes), atividades industriais (extração e beneficiamento de minérios, fundição, metalurgia, siderurgia, usinas

termelétricas/combustão de carvão, incineradores de lixo urbano e industrial), indústria petroquímica, emissões veiculares (escapamentos de gás, desgaste de peças de veículos) e queimadas (LOYOLA *et al.*, 2012; PEREIRA *et al.*, 2007; WEI, YANG, 2010; GUÉGUEN *et al.*, 2012; OAKES *et al.*, 2016).

Em estudos atmosféricos, amostras de MP são normalmente coletadas com amostradores ativos (CASTILHO *et al.*, 2012; KHAN *et al.*, 2010; LOYOLA *et al.*, 2012; MAGALHÃES *et al.*, 2010; MATEUS *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2013; QUEIROZ *et al.*, 2007), os quais realizam a amostragem do ar através da sucção utilizando uma bomba. Alguns desses amostradores possuem a habilidade de coletar PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} separadamente, o que contribui para a compreensão da dinâmica da atmosfera local, uma vez que essas partículas possuem tempos de residência diferentes na atmosfera. O período de amostragem varia de 1 até 24 h, dependendo do objetivo do estudo. Dessa forma, é possível obter a concentração de MP em ng m⁻³ e assim avaliar a qualidade do ar frente aos parâmetros nacionais e internacionais. No entanto, existem algumas desvantagens deste método de coleta, uma vez que os amostradores ativos são geralmente sofisticados, apresentam alto custo e requerem, muitas vezes, suprimento contínuo de energia elétrica, o que torna inconveniente e inviável a amostragem simultânea em múltiplos locais (MULLER *et al.*, 2016; CANHA *et al.*, 2014; VANZ *et al.*, 2003; MIMURA *et al.*, 2017a).

Para minimizar estas limitações, pode-se utilizar, alternativamente, amostradores passivos, os quais são dispositivos capazes de reter o material particulado, sem utilizar uma bomba de sucção para forçar a entrada de ar no amostrador (CRUZ, CAMPOS, 2002). Embora, o cálculo da concentração de MP em ng m⁻³ não possa ser realizado nesse caso, os amostradores passivos podem ser úteis para acessar taxas de deposição seca (medidas em kg km⁻² dia⁻¹) e para avaliar a composição química das amostras de MP qualitativamente (MONTROYA-MAYOR *et al.*, 2013; FANG *et al.*, 2014). Outra vantagem é que os amostradores passivos, por serem significativamente mais baratos, podem ser instalados como uma rede, permitindo, assim, o monitoramento estendido da deposição de MP em uma dada região.

A amostragem passiva de MP tem sido utilizada em diversos trabalhos. Brait e Filho (2010) desenvolveram um sistema passivo de amostragem para simular a deposição de MP em penas de aves em Goiânia, GO, uma vez que estes animais podem atuar como bioindicadores da poluição atmosférica. Vanz *et al.* (2003) desenvolveram um coletor passivo para avaliar um problema de poluição atmosférica por Pb particulado no Rio Grande, RS. Jiries *et al.* (2002) realizaram a coleta passiva de MP na Jordânia, uma região semi-árida.

Amostradores passivos foram instalados em ambientes industriais, urbanos e rurais para a caracterização química da atmosfera em cidades da França e Alemanha, a fim de verificar a influência do relevo na dispersão dos contaminantes (GUÉGUEN *et al.*, 2012). Tran *et al.* (2012) realizaram a coleta de MP em salas de aula na França, a fim de observar a exposição de crianças à esse tipo de amostra. Dentre as vantagens do método passivo nesse caso podem ser citadas a ausência de ruído (uma vez que as coletas não prejudicaram as aulas) e o baixo custo, evitando que equipamentos caros viessem a ser danificados por situações diversas na sala de aula.

Ao contrário do que pode ser observado na Europa e nos Estados Unidos, no Brasil ainda não existem redes de monitoramento das emissões atmosféricas instaladas por todo o país. No estado de São Paulo monitoramentos têm sido organizados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), enquanto que no restante do país trabalhos pontuais têm sido desenvolvidos por grupos de pesquisas em regiões específicas e com tempo restrito. Por exemplo, estudos envolvendo MP foram realizados no Rio de Janeiro, RJ (LOYOLA *et al.*, 2009; LOYOLA *et al.*, 2012; QUITERIO *et al.*, 2004; MATEUS *et al.*, 2013); São Paulo, SP (ROCHA *et al.*, 2012); Araraquara, SP (OLIVEIRA *et al.*, 2013); Belo Horizonte, MG (TAVARES *et al.*, 2014); Ouro Preto, MG (MAGALHÃES *et al.*, 2010); Sete Lagoas, MG (QUEIROZ *et al.*, 2007); Salvador, BA (PEREIRA *et al.*, 2007); Goiânia, GO (BRAIT, FILHO, 2010); Rio Grande, RS (VANZ *et al.*, 2003); Aracaju, SE, (ALMEIDA *et al.*, 2013); Cuiabá, MT (NEIS *et al.*, 2008), dentre outros.

1.3 ELEMENTOS-TRAÇO

Na superfície do MP podem ser encontrados vários constituintes, como os elementos-traço (SHALTOUT *et al.*, 2008). O estudo destes elementos em amostras de MP é fundamental para compreender a influência da poluição atmosférica à saúde humana e ao meio ambiente (MAGALHÃES *et al.*, 2010).

Devido à sua abundância na crosta terrestre, elementos como Al, Fe e Mn podem ser encontrados em grande quantidade na atmosfera. No entanto, elementos como As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn apresentam baixa concentração na crosta terrestre, normalmente da ordem de partes por milhão ou menos, e são chamados de elementos-traço (MANAHAN, 1993). Os elementos Cr, Cu e Zn são importantes para os seres vivos e se destacam por causarem efeitos significativos sobre micro-organismos, plantas e animais, incluindo seres humanos. No

entanto, quando presentes em quantidades excessivas podem causar uma série de doenças (como câncer, hipertensão, problemas cardíacos e pulmonares) (SHALTOUT *et al.*, 2014; AHMED *et al.*, 2016). Por outro lado, elementos como As, Cd e Pb não apresentam função biológica conhecida no corpo humano e são tóxicos mesmo em pequenas concentrações (BAIRD, 2002; AZEVEDO, CHASIN, 2003; MARÍN *et al.*, 2001).

Dentre os elementos destacados, o Al é o metal mais comum na crosta terrestre (8,13 % m/m), sendo encontrado principalmente sob a forma de aluminossilicatos (como feldspato e mica). É muito utilizado nas mais diversas indústrias (transportes, produção de cabos condutores, embalagens, utensílios domésticos, ligas metálicas), assim como na construção civil. Sua fonte na atmosfera está ligada principalmente à ressuspensão de poeira do solo, podendo ter pequena influência de atividades humanas, como mineração, indústrias e agricultura. É encontrado naturalmente no corpo humano, em maior quantidade nos pulmões, nos tecidos ósseos e na pele. A exposição ocupacional ao Al pode causar bronquite crônica, enquanto que alguns estudos destacam a possibilidade de efeitos neurológicos, incluindo disfunção motora e perda parcial da função cognitiva (AZEVEDO, CHASIN, 2003).

Ao lado do Al, o Fe é o mais importante elemento metálico no ambiente terrestre. É encontrado em praticamente todas as rochas e solos, combinado com O, Si ou S. O alto teor de Fe em seus minérios (60 a 67 % m/m nas hematitas) faz com que o Brasil ocupe um lugar de destaque no cenário mundial, sendo que importantes reservas de minério estão situadas em MG. O Fe é utilizado nas indústrias metalúrgica, siderúrgica, de fabricação de ímãs, tintas, soldagem de metais, dentre outras. A presença de Fe na atmosfera está associada predominantemente a processos naturais. No corpo humano, o Fe é encontrado principalmente na hemoglobina e atua no transporte de oxigênio aos tecidos. A deficiência de Fe no organismo leva à alteração do metabolismo muscular, à disfunção no sistema imunológico e à anemia, que é um problema de saúde de caráter global. Embora sejam raros os casos, a exposição a altos teores pode provocar problemas pulmonares e formação de radicais livres, desencadeando diversos processos oxidativos no corpo humano (AZEVEDO, CHASIN, 2003; TAVARES *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2007).

Após o Fe e o Ti, o Mn é o metal de transição mais abundante da crosta terrestre e se encontra amplamente distribuído no solo, na água e na atmosfera. Está presente no minério de Fe e, juntamente com este, está associado à produção de ligas metálicas e à produção de aço. Na atmosfera, pode ser derivado da erosão do solo ou de emissões industriais, uma vez que processos de combustão ou fusão podem originar partículas finas com alta concentração do metal. O Mn é um elemento essencial para o homem, pois atua como cofator em enzimas e

está presente em metaloproteínas. A deficiência de Mn gera anormalidades esqueléticas e reprodutivas, enquanto que a exposição a altas doses pode causar diversos problemas pulmonares e cerebrais (AZEVEDO, CHASIN, 2003).

Quanto ao Cr, este é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas. É comumente utilizado na produção de ligas metálicas, de aço inoxidável, na construção civil, tinturarias, entre outros setores. A presença de Cr na atmosfera está relacionada a processos naturais (com destaque para incêndios florestais) e a processos industriais. No corpo humano, o Cr (III) é um importante nutriente, relacionado à ação da insulina e ao metabolismo da glicose, de gorduras e proteínas. No entanto, a exposição ocupacional ao Cr (VI), que apresenta caráter tóxico, pode causar vários tipos de câncer, além de disfunções renais (QUINÁIA, NÓBREGA, 2000; AZEVEDO, CHASIN, 2003).

O Cu é amplamente distribuído na crosta terrestre, tanto no estado elementar, quanto em sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Dentre as fontes naturais de Cu na atmosfera, as poeiras se destacam, seguidas de vulcões, processos biogênicos, incêndios florestais e névoas aquáticas. O Cu é utilizado em processos industriais, como a galvanoplastia, produção de ligas metálicas, fios condutores, tubulações, moedas, baterias, dentre outros. Além das fontes industriais, o Cu na atmosfera tem sido fortemente relacionado a emissões veiculares. É essencial para o organismo humano, pois está associado a um grande número de enzimas e a processos fisiológicos, como a respiração celular. No entanto, em excesso, pode causar problemas gastrintestinais, problemas no fígado e nos rins, e até mesmo câncer (ALMEIDA *et al.*, 2013; AZEVEDO, CHASIN, 2003).

O Zn é um elemento comum na natureza e pode ser encontrado no ar, solo, água e em alimentos. Na indústria, o Zn é muito utilizado em diversos processos, como revestimento de Fe e outros metais, produção de ligas metálicas, baterias, moedas. Alguns processos antrópicos podem aumentar a concentração deste metal na atmosfera, como mineração, purificação de Zn, Pb e Cd, produção de aço, queima de carvão e de lixo. O Zn tem importante papel no corpo humano, pois atua como cofator em mais de 200 enzimas, sendo que a falta deste nutriente pode causar problemas no crescimento e retardo na maturidade sexual. Apresenta toxicidade somente em quantidades excessivas, podendo causar anemia, danos pancreáticos, baixa fertilidade, problemas gastrintestinais, neurológicos e imunológicos (AZEVEDO, CHASIN, 2003).

O Cd, por outro lado, é um elemento raro na crosta terrestre e ocorre normalmente associado a minérios de Zn, sendo um subproduto da produção deste. É utilizado na

eletrodeposição, nas ligas metálicas e na produção de pilhas e baterias, dentre outros processos. Na atmosfera, a presença de Cd pode ser proveniente de emissões industriais, queima de combustíveis fósseis ou erosão de solo. Em processos que envolvem temperaturas extremamente altas, como por exemplo, a indústria de Fe e aço, o Cd pode volatilizar e ser emitido como vapor, enquanto que nos processos de combustão, é normalmente emitido associado a partículas MP₁₀. O Cd apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes ao Zn. No entanto, seus compostos possuem maior toxicidade, uma vez que o Cd não apresenta função essencial conhecida para a saúde humana. Sua presença no organismo pode alterar o metabolismo pela substituição de outros metais (como Zn e Ca), tornando os ossos frágeis, causando desordens pulmonares, renais e até mesmo câncer (AZEVEDO, CHASIN, 2003).

O Pb é um elemento com relativa abundância na crosta terrestre e largamente utilizado nas indústrias de pilhas e baterias, de tintas e pigmentos, e na indústria bélica. O monitoramento de Pb em diversos países tem revelado uma tendência à diminuição dos níveis deste elemento na atmosfera, decorrente do decréscimo do uso da gasolina aditivada com chumbo tetraetila, além do controle de outras fontes de emissão. O Pb não possui nenhuma função fisiológica conhecida no organismo humano e se acumula principalmente no cérebro e nos ossos. Pode causar uma série de transtornos neurológicos, renais, cardiovasculares, gastrintestinais, como também paralisia, cegueira e câncer (AZEVEDO, CHASIN, 2003).

Finalmente, o As é um elemento presente, naturalmente ou pela atividade humana, no solo, na água, no ar e nos alimentos. É usualmente encontrado em minérios de Au, Ag, Co, Ni, Pb, Cu e Sb. Pode ser lançado na atmosfera tanto por causas naturais como pela atividade humana, em geral por processos com grande desprendimento de calor, como fundições, usinas termelétricas, incêndios florestais e atividade vulcânica. O As pode estar presente no MP em dois estados de oxidação, As (III) e As (V), em compostos inorgânicos e/ou formas organometalóides. A exposição ocupacional ao As ocorre, principalmente, pela inalação de MP nos processos de mineração, de fundição de Cu, na manufatura de semicondutores, vidros, fabricação e aplicação de agrotóxicos na madeira e na agricultura. Por não apresentar nenhuma função fisiológica no corpo humano, pode causar os mais diversos efeitos, como inibição da respiração celular, alterações na síntese da heme e metabolismo das porfirinas, problemas cardiovasculares, anemia, determinados tipos de câncer (como câncer de pele, pulmão, próstata, bexiga) e cânceres raros, como o angiossarcoma hepático (AZEVEDO, CHASIN, 2003).

1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO

Na atmosfera, as concentrações de elementos-traço se encontram em níveis muito baixos, sendo necessário o uso de técnicas analíticas que permitam a medida de forma adequada. Diferentes técnicas analíticas podem ser utilizadas para investigar a presença de elementos-traço em amostras de MP, como a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a voltametria de pulso diferencial (VPD) (SASTRE *et al.*, 2002; WEI, YANG, 2010; MIMURA *et al.*, 2016a). Por serem técnicas multi-elementares e por apresentarem baixos limites de detecção e quantificação, as técnicas ICP-MS e ICP OES têm sido muito utilizadas na análise de MP (LOYOLA *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2007; QUITERIO *et al.*, 2004; MONTOYA-MAYOR *et al.*, 2013). No entanto, envolvem o uso de equipamentos de manutenção e custo elevados.

Neste contexto, a AAS se destaca por ser uma técnica mais simples, com menores custos operacionais, a qual tem sido amplamente utilizada na determinação de elementos-traço. Na AAS, a quantidade de átomos neutros (em estado fundamental e gasoso) é medida através da absorção de energia radiante em um comprimento de onda característico do analito, usando uma fonte de radiação adequada. Assim, um elemento químico pode ser determinado na presença de outros, em uma amostra complexa. Para tanto, as amostras devem ser atomizadas (decompostas em átomos), seja com a utilização de uma chama ou através da atomização eletrotérmica em um forno de grafite, dentre outras formas (HARRIS, 2005; WELZ, 1985).

A espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) é uma técnica analítica bem estabelecida e utilizada nos laboratórios de aplicação e pesquisa. Possui limites de detecção na faixa de mg L^{-1} , fácil operação e alta frequência analítica, além de ser uma técnica seletiva, com exatidão e precisão adequadas. No entanto, apresenta alto consumo de amostra (CORREIA *et al.*, 2003; MIMURA *et al.*, 2016a; MIMURA *et al.*, 2017a). Por outro lado, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) possui elevada sensibilidade, com limites de detecção na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, além da vantagem de utilizar uma pequena quantidade de amostra para a análise. Em relação à F AAS, a GF AAS apresenta menor frequência analítica (MIMURA *et al.*, 2016a; UYGUR *et al.*, 2010).

A fim de se obter métodos mais sensíveis, com menos interferências, a GF AAS passou por diversos avanços instrumentais ao longo dos anos, que tornaram os equipamentos

mais robustos, com uma série de inovações, resultando no estabelecimento das condições STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*), em 1981. Dentre as condições STPF podem ser citadas: eletrônica adequada para permitir a integração do sinal transiente, elevada taxa de aquecimento do tubo de grafite, interrupção da vazão do gás durante a atomização, uso da plataforma de L'vov, sinais de absorbância registrados em área e o uso de modificadores químicos (NETO, 1996).

Na técnica GF AAS é possível controlar parâmetros como temperatura e tempo, durante todas as etapas do programa de aquecimento: secagem, pirólise, atomização e limpeza. A primeira etapa (secagem) é realizada em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do solvente utilizado. Na pirólise, ocorre a eliminação dos componentes majoritários da matriz, utilizando a maior temperatura possível sem perdas do analito. A vazão do gás é interrompida durante a atomização e a medida da absorbância é realizada. A fim de eliminar resíduos e evitar posteriores efeitos de memória, a limpeza do tubo é feita em altas temperaturas. Durante as etapas de aquecimento, a temperatura é aumentada gradativamente, mas o tempo correspondente a cada etapa também é relevante. Com o intuito de garantir a máxima volatilização da matriz e evitar projeções da amostra, normalmente se usa uma rampa de aquecimento lenta para as etapas secagem e a pirólise, enquanto que na atomização é utilizada uma rampa de aquecimento rápida, o que auxilia na sensibilidade e aumenta a vida útil do tubo (NETO, 1996). O programa de aquecimento do forno de grafite (principalmente em relação às temperaturas de pirólise e de atomização) deve ser cuidadosamente estudado, pois cada elemento químico presente em uma determinada matriz possui temperaturas de pirólise e de atomização características (SILVA, 2004; MAGALHÃES *et al.*, 1998; a *et al.*, 2016; MIMURA *et al.*, 2017a).

1.5 PREPARO DE AMOSTRAS

Para análises ambientais de amostras sólidas, é geralmente necessária uma etapa prévia de preparo da amostra, a fim de extrair o analito para uma solução aquosa que seja compatível com a técnica analítica de interesse (MKETO *et al.*, 2016). Procedimentos convencionais baseados na digestão ácida da amostra usando ácidos minerais sob aquecimento são os mais comuns. Vários ácidos (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HF e HCl) podem ser utilizados para este propósito, independentemente ou combinados. O uso de água régia, mistura de HCl e HNO_3 (3:1 v/v), no preparo de amostras ambientais é uma prática comum

(ALMEIDA *et al.*, 2013; SASTRE *et al.*, 2002). No entanto, os métodos convencionais são geralmente demorados e envolvem várias etapas de aquecimento em recipientes abertos, com riscos de acidentes, perda de espécies voláteis e possíveis contaminações (MIMURA *et al.*, 2016a; CASTILHO *et al.*, 2012; ELIK, 2005).

Novos métodos de preparo de amostras têm sido investigados visando a obtenção de procedimentos mais rápidos e práticos, com menor consumo de amostras e de reagentes e com mínima geração de resíduos (ELIK, 2005). A extração assistida por ultrassom tem se destacado no preparo de amostras ambientais como uma interessante alternativa aos métodos convencionais. Ultrassons são ondas mecânicas que se propagam através de qualquer meio material e que não podem ser percebidas pelo ouvido humano. Durante a extração assistida por ultrassom, ocorre o fenômeno de cavitação acústica, que envolve a formação, crescimento e posterior implosão de bolhas no líquido, produzindo ondas de choque e gerando temperaturas locais extremamente altas e gradientes de pressão (BERNALTE *et al.*, 2012; KORN *et al.*, 2003; KRUG, 2010). Tal fenômeno influencia processos químicos e físicos, pois as ondas de choque do campo acústico sobre o material provocam fragmentação das partículas, o que, combinado com a utilização de ácidos fortes, resulta em maior potencial de extração e homogeneização da solução (MIMURA *et al.*, 2016a; LOURDES *et al.*, 2016). Geradores de ondas ultrassônicas (como os banhos de ultrassom) são normalmente utilizados em laboratórios de análise química para a limpeza de materiais. No entanto, o uso de banhos ultrassônicos no preparo de amostras apresenta vantagens como simplicidade (uma vez que não requer acessórios especiais), baixo custo, robustez, alta frequência analítica, assim como a realização dos experimentos à temperatura e pressão ambientes (KAZI *et al.*, 2009, MIMURA *et al.*, 2017a).

Por outro lado, a extração assistida por micro-ondas também possui um papel de destaque no preparo de amostras. Micro-ondas são ondas eletromagnéticas, que apesar de possuírem energia menor que a necessária para a quebra de ligações químicas, são absorvidas durante o preparo de amostras, provocando rotação e realinhamento das moléculas polares e íons com o campo eletromagnético estabelecido. Tal efeito provoca o aquecimento do sistema, que por sua vez acelera as reações químicas (KRUG, 2010). Assim, em fornos de micro-ondas a amostra é submetida a altas temperaturas, geralmente em recipientes fechados e pressurizados, o que aumenta a eficiência das reações, tornando possível a obtenção de métodos analíticos mais simples utilizando menores volumes de reagentes. Além disso, os métodos de preparo de amostras baseados na utilização de sistemas de micro-ondas fechados e pressurizados minimizam a perda de analitos voláteis e possíveis contaminações

(CASTILHO *et al.*, 2012; SHALTOUT *et al.*, 2014; MULLER *et al.*, 2016; WELNA *et al.*, 2015; MKETO *et al.*, 2016). A extração assistida por micro-ondas também tem sido destacada pela possibilidade de permitir o uso de reagentes diluídos sem que haja perda de eficiência no processo de extração (MIMURA *et al.*, 2017a).

Vários métodos são descritos na literatura para o preparo de amostras de MP. Alguns estudos envolveram o uso de métodos convencionais de digestão ácida em chapa de aquecimento para amostras de PTS coletadas em filtros de microfibras de vidro e amostras de MP₁₀ coletadas em filtros de quartzo, com posterior análise por ICP OES (LOYOLA *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2007; QUITERIO *et al.*, 2004). OLIVEIRA *et al.* (2012) realizaram a análise da fração insolúvel da deposição úmida em Araraquara, SP após a digestão ácida com água régia a 120 °C durante 48 h com posterior análise de diversos elementos por ICP-MS. MATEUS *et al.* (2013) realizaram a determinação de elementos-traço por ICP OES e ICP-MS em amostras (PTS e MP_{2,5}) coletadas na região metropolitana do Rio de Janeiro e em uma região rural (Seropédica, Rio de Janeiro), após extração com HNO₃.

Brait e Filho (2010) digeriram amostras de PTS em chapa de aquecimento com HCl e HNO₃ concentrados. Tran *et al.* (2012) conduziram a extração de amostras de MP coletadas em filtros de politetrafluoretileno usando uma mistura ácida (4,0 mL de HNO₃ e 1,0 mL de H₂O₂) a 200 °C em um forno de micro-ondas. Magalhães *et al.* (2010), realizaram a extração de amostras de PTS usando água régia, em forno de micro-ondas, durante 20 min.

Montoya-Mayor *et al.* (2013) realizaram a digestão de amostras de MP com uma mistura dos reagentes HNO₃, HF e HClO₄, com posterior análise por ICP-MS. Shaltout *et al.* (2014) estudaram amostras de MP_{2,5} coletadas em filtros de policarbonato com extração por micro-ondas utilizando HNO₃ concentrado em um programa de aquecimento de 20 min, para determinação de Cd, Cu, Ni e Pb por GF AAS. Castilho *et al.* (2012), utilizaram 12,0 mL de água régia concentrada com 1 h de sonicação ou 20 min de aquecimento por micro-ondas para extração de amostras de MP coletadas em filtro de fibra de vidro e posterior determinação de Cu, Mo e Sb por GF AAS.

1.6 JUSTIFICATIVA

Apesar do grande número de estudos sobre extração de amostras de MP, novos métodos são relevantes para análises de rotina e monitoramento ambiental. Uma vez que o preparo de amostras é a etapa crucial de qualquer processo analítico e que normalmente

consome mais tempo e reagentes químicos, é necessário desenvolver e otimizar métodos analíticos simples, rápidos e menos dispendiosos, que permitam avaliar com rapidez, precisão, exatidão e baixo custo a presença de elementos-traço em amostras de MP.

Por outro lado, o monitoramento do nível de concentração de elementos-traço liberados para a atmosfera é também importante para compreender os impactos causados por estes elementos. Dados sobre a composição de MP no interior de MG ainda são escassos. Além disso, nenhum estudo foi realizado na região de Juiz de Fora, MG, com o intuito de determinar os níveis dos elementos-traço neste tipo de amostra. Como alguns destes elementos podem ser provenientes de fontes específicas, uma caracterização inicial da atmosfera é relevante, devido à possibilidade de gerar dados comparativos ao longo dos anos e de prever os riscos para a saúde da população exposta. Dessa forma, o estudo da deposição e composição de amostras de MP se destaca, assim como a avaliação dos principais elementos-traço presentes na atmosfera da região de Juiz de Fora e a identificação das possíveis fontes de poluição.

2 OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo geral desenvolver métodos analíticos para a extração de elementos-traço em amostras de material particulado, partindo de diferentes procedimentos de preparo de amostra e posterior determinação dos analitos por espectrometria de absorção atômica.

Os objetivos específicos incluem:

- Coletar amostras de material particulado em diferentes locais na cidade de Juiz de Fora;
- Investigar diferentes metodologias para a extração dos elementos-traço nas amostras, tais como, digestão em chapa de aquecimento, extração assistida por micro-ondas e por ultrassom, associadas a diferentes reagentes;
- Otimizar os parâmetros instrumentais relacionados à determinação de Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de material particulado por F AAS e GF AAS;
- Determinar elementos-traço nas amostras de material particulado coletadas;
- Avaliar as variações sazonais nas concentrações dos analitos nas amostras de material particulado;
- Identificar as possíveis fontes dos analitos através do cálculo do fator de enriquecimento e de testes estatísticos;
- Realizar a caracterização das amostras utilizando Difração de Raios – X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva;
- Analisar a fração solúvel das amostras de material particulado;
- Investigar a extração sequencial das amostras de material particulado.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 ÁREA DE ESTUDO

As amostras de material particulado foram coletadas na cidade de Juiz de Fora, localizada na Zona da Mata de Minas Gerais, a 43°20'40" de longitude oeste e 21°41'20" de latitude sul, no sudeste do Brasil.

Juiz de Fora é a terceira cidade mais populosa do estado de Minas Gerais e possui uma área total de 1.429,875 km², distribuídos em 446,551 km² de área urbana e 983,324 km² de área rural, no bioma Mata Atlântica (PREFEITURA DE JUIZ DE FORA, 2016; CERQUEIRA *et al.*, 2014). A cidade está localizada em uma região montanhosa, com altitudes que variam de 600 m a 990 m acima do nível do mar. O clima da região é o tropical de altitude, com dois períodos distintos, um mais quente e chuvoso (que engloba o período que vai de outubro a abril) e outro menos quente e mais seco (de maio a setembro). De acordo com a Estação Meteorológica localizada na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), a média anual histórica de temperatura é 19,3°C, sendo a média das máximas 23,7 °C e a das mínimas 15,4°C, com valores absolutos já registrados de 3,1°C e 34,4°C, enquanto a precipitação anual média é de 1550 mm (MIMURA *et al.*, 2016b). A cidade é cortada pelo Rio Paraibuna, afluente do Paraíba do Sul, e a direção predominante do vento é Norte.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a densidade populacional do município era de 359,59 hab km⁻² em 2010, com um total de 516.247 habitantes. Em 2016, conforme as estimativas do IBGE, a população total da cidade seria de 559.636 habitantes (IBGE, 2016).

O trânsito da cidade é intenso, com a frota total circulante de 242.273 veículos (dados de 2016), distribuídos em veículos leves e pesados. De acordo com o Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN) e a Resolução CONAMA nº 15, de 13 de dezembro de 1995, são chamados de veículos leves aqueles com peso bruto total inferior ou igual a 3.500 kg, tais como ciclomotor, motoneta, motocicleta, triciclo, quadriciclo, automóvel, utilitário, caminhonete e camioneta; já os veículos pesados apresentam peso bruto total superior a 3.500 kg, correspondendo a ônibus, micro-ônibus, caminhão, caminhão-trator, trator de rodas, trator misto, chassi-plataforma, motor-casa, reboque ou semirreboque e suas combinações (DENATRAN, 2016; RESOLUÇÃO CONAMA, 1995). Na cidade de Juiz de Fora, dentre os veículos leves se destacam: 163.820 automóveis, 14.176 caminhonetes, 9.452 camionetas, 31.861 motocicletas, 3.880 motonetas, 2.153 utilitários, e outros (6.749), totalizando 232.091

veículos. Quanto aos veículos pesados na cidade, podem ser citados: 6.309 caminhões, 1.290 caminhões-tractor, 859 micro-ônibus, 1.688 ônibus e 36 tratores de roda, totalizando 10.182 veículos. Os principais combustíveis utilizados são gasolina e álcool (para veículos leves) e diesel (para veículos pesados) (IBGE, 2016).

Além do intenso fluxo de veículos, a região escolhida para o estudo possui diversos setores industriais. As principais atividades industriais na cidade incluem a fabricação de produtos têxteis, artigos de vestuário, mobílias, alimentos e bebidas, além dos setores de metalurgia, siderurgia e montagem de veículos, dentre outros (JFMINAS, 2016). Na cidade se encontra instalado desde 1973 um Distrito Industrial, com área de 439,263 km², localizado a 10 km do centro da cidade, que opera sob administração da Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (CODEMIG, 2016).

3.2 COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras de material particulado (MP) foram coletadas em quatro diferentes pontos na cidade de Juiz de Fora:

- Ponto 1: Avenida Brasil (latitude: 21°44'45,92" S, longitude: 43°21'7,57" O, altitude: 687 m) na estação meteorológica localizada no pátio da Polícia Federal. Esta região apresenta um intenso fluxo de veículos, principalmente veículos pesados, como ônibus urbanos e interurbanos, carretas e caminhões;

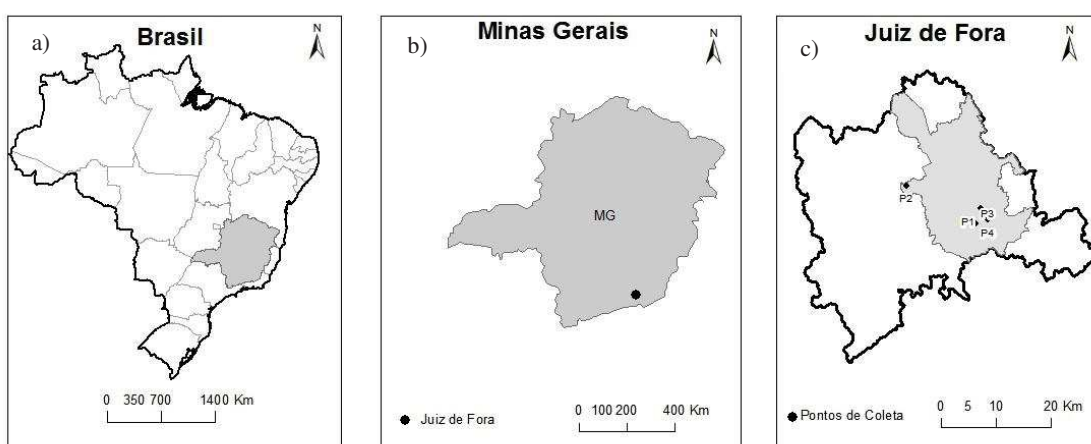
- Ponto 2: Bairro Igrejinha (latitude: 21°42'30,67" S, longitude: 43°29'8,90" O, altitude: 713 m) em uma área residencial. Esta região, embora afastada do perímetro urbano, é uma área próxima a uma importante indústria de produção de Zn. Esta região apresenta um histórico de acidentes causados por cargas de despejos industriais, ocorridos na década de 1980 (CEIVAP, 2013). Em 2012, elevados teores de Cd, Cu, Pb e Zn foram encontrados em amostras de água e sedimentos nessa região (MIMURA, 2013).

- Ponto 3: Universidade Federal de Juiz de Fora (latitude: 21°46'10,34" S, longitude: 43°21'50,82" O, altitude: 935 m) na estação meteorológica, em funcionamento desde 1972. Este ponto possui altitude mais elevada, pequeno fluxo de veículos, mas conta com várias construções civis em andamento.

- Ponto 4: Avenida Presidente Itamar Franco (latitude: 21°45'49,58" S, longitude: 43°20'46,29" O, altitude: 692 m), na área externa de uma escola particular. Por ser a região central da cidade, há intenso fluxo de veículos leves e ônibus urbanos.

A quantidade de pontos de amostragem foi determinada de acordo com Pereira *et al.* (2007). Para a escolha dos pontos de coleta, alguns fatores foram levados em consideração: os pontos 1 e 4 foram escolhidos por serem importantes avenidas da cidade, com intenso fluxo de veículos, sendo este fator relevante, pois uma das principais fontes de emissão de material particulado é a queima de combustíveis fósseis em veículos (LEAL *et al.*, 2004; FONTENELE *et al.*, 2009); o ponto 2 engloba uma possível fonte de elementos-traço para a região (origem industrial); enquanto o ponto 3 representa uma região com maior altitude, menor fluxo de veículos (em relação ao centro da cidade), sendo portanto esperada uma menor quantidade de MP e menor concentração de analitos na atmosfera dessa região. Na Figura 1 está representada a localização geográfica dos pontos de coleta.

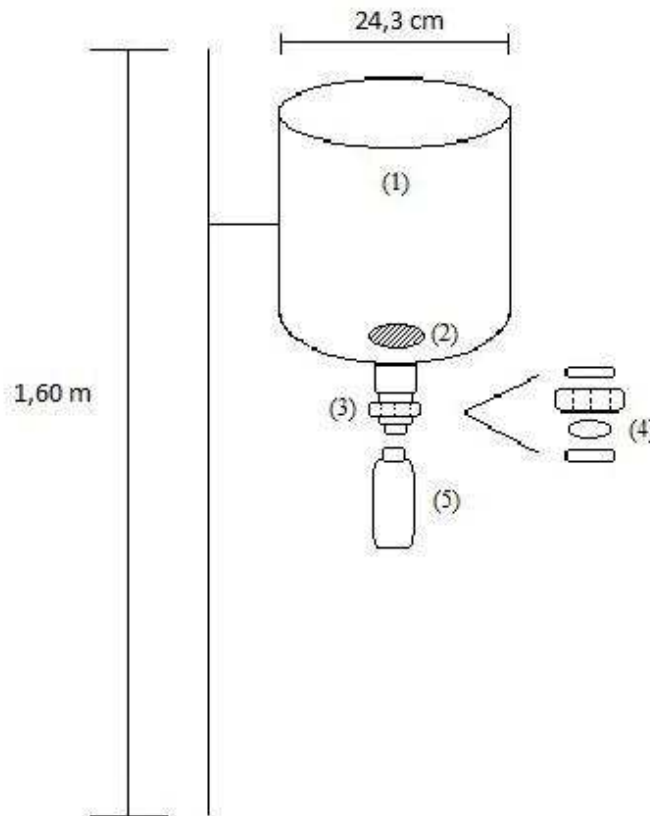
Figura 1 – Pontos de coleta de MP. a) Mapa do Brasil; b) mapa de Minas Gerais; c) mapa do município de Juiz de Fora com os pontos de coleta de MP e com destaque para o perímetro urbano da cidade (em cinza).



FONTE: Elaborado pelo autor

No presente estudo, foi aplicado um método de amostragem passiva para obtenção das amostras de MP, baseado no trabalho de Vanz *et al.* (2003). O coletor passivo utilizado (Figura 2) foi desenvolvido pelo Grupo Baccan de Química Analítica e apresenta algumas características, tais como: pequeno tamanho, sem emissão de ruído (não interfere nas atividades diárias), não requer qualquer fonte de alimentação, é adequado para estudos de campo em espaços públicos, de baixo custo e de fácil manutenção (MIMURA *et al.*, 2017a).

Figura 2 – Coletor passivo para amostras de MP. (1) funil de polipropileno, (2) peneira de plástico de 500 μm , (3) tubos de policloreto de vinila, (4) filtro de acetato de celulose (com diâmetro de 47 mm e poros de 0,80 μm , entre as conexões dos tubos) e (5) garrafa para coleta da água de chuva que passou pelo filtro.



FONTE: Elaborado pelo autor

O coletor é composto por um funil de polipropileno (um garrafão de água mineral cortado), com 24,3 cm de diâmetro e área de captação de 0,046 m², adaptado a uma série de tubos e conexões de policloreto de vinila, entre os quais um filtro de acetato de celulose foi colocado (marca UNIFIL, com diâmetro de 47 mm e poros de 0,80 μm) a fim de garantir a retenção do MP. O coletor foi afixado em uma haste de madeira de aproximadamente 1,60 m de altura em relação ao solo, conforme as recomendações do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2012). Na parte superior do coletor foi instalada uma rede de plástico (aberturas de diâmetro de aproximadamente 500 μm), com o objetivo de impedir a entrada de insetos e folhas. Na parte interna do coletor, o MP foi recolhido sobre o filtro, sendo depositado principalmente por sedimentação. Na parte inferior do coletor, foi colocada uma garrafa plástica para recolher amostras de água de chuva que passaram pelo filtro, para verificar a lixiviação dos analitos após as chuvas.

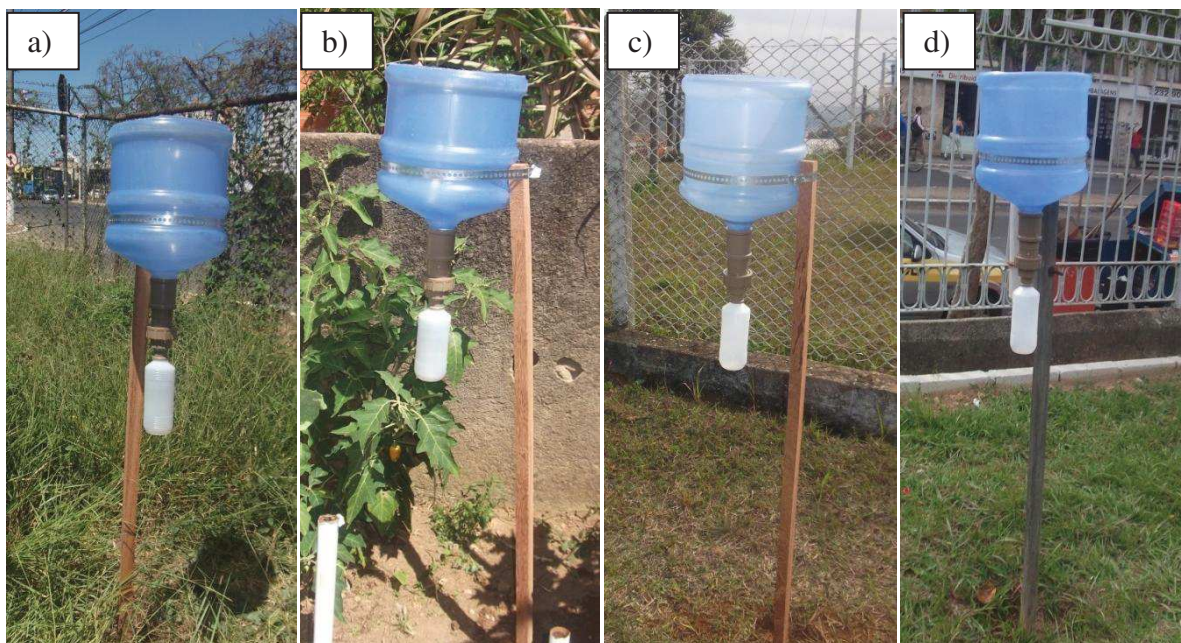
Antes de cada coleta, os filtros foram mantidos por 24 h em um dessecador (Termo-Higrômetro Digital ITHT 2200), com controle da temperatura (20 ± 5 °C) e da umidade relativa do ar (<50 %). Em seguida, os filtros foram pesados em placas de Petri, em triplicata, utilizando uma balança analítica com resolução de 0,1 mg, embalados em sacos de polietileno e transportados para o local de coleta. O período de amostragem foi de aproximadamente um mês, sendo que este período foi escolhido para garantir a acumulação de MP suficiente para a determinação de elementos-traço. Após cada coleta, todas as partes do coletor foram lavadas com água destilada. As amostras de MP (filtro com material depositado) foram trazidas ao laboratório, colocadas no mesmo dessecador por 24 h e então pesadas. A massa de MP foi determinada pela diferença de massa do filtro antes e após a coleta. Todas as pesagens dos filtros foram feitas em triplicata e a média das massas foi anotada. A cada seis meses o funil de cada coletor foi trocado, devido ao seu desgaste e também devido à exposição à ação do sol e da chuva.

Depois de seis meses de testes com o coletor desenvolvido, foram instalados 4 coletores, em cada um dos pontos de coleta (Figura 3), numa área distante de obstáculos que pudessem interferir na circulação de massas de ar. As amostras de MP foram coletadas mensalmente, de setembro de 2014 a agosto de 2016, totalizando 24 meses. Após cada evento de chuva, foram realizadas coletas de amostras da água de chuva que passou pelo filtro, em cada um dos pontos.

Os filtros contendo as amostras de MP foram cortados (usando uma tesoura comercial revestida de politetrafluoretileno - PTFE) e submetidos aos procedimentos de preparo de amostras investigados. A fim de se verificar possíveis contaminações, foram preparados brancos de filtros, brancos de campo, e brancos de reagentes, os quais foram digeridos e analisados da mesma forma que as amostras de MP. O branco de campo corresponde a um filtro novo que foi levado ao local de coleta, colocado no coletor e recolhido no mesmo instante, sendo devidamente dessecado e pesado antes e após a coleta. O branco de filtro corresponde a um filtro novo dessecado e pesado que foi submetido ao processo de preparo de amostra sem ter ido a campo. Um branco de filtro foi preparado a cada 10 amostras de MP e também para cada nova caixa de filtros utilizada, para evitar variabilidade entre os filtros. O branco dos reagentes corresponde à solução obtida no processo de preparo de amostra sem os filtros, empregando apenas os reagentes.

Figura 3 – Coletores passivos de MP instalados nos pontos de coleta.

a) ponto 1, b) ponto 2, c) ponto 3, d) ponto 4.



FONTE: Elaborado pelo autor

3.3 INFORMAÇÕES METEOROLÓGICAS

Para auxiliar na interpretação dos resultados, na estação meteorológica automática localizada na UFJF foram coletadas informações meteorológicas, tais como: direção e velocidade dos ventos, volume de cada evento de chuva, umidade relativa, temperatura do ar, pressão atmosférica e radiação solar. Com a colaboração do Laboratório de Climatologia e Análise Ambiental (LabCAA – UFJF), foram coletados dados diários, medidos com intervalo de uma hora.

3.4 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação dos analitos foi realizada usando um espectrômetro de absorção atômica com dupla atomização (chama e forno de grafite), modelo Thermo Scientific, Solaar Série M5. Equipamentos como balança analítica (AND HR 120), chapa aquecedora (marca QUIMIS, modelo Q261) e banho termostatizado (SOLAB, modelo Dubnoff SL-157/22) foram utilizados durante este trabalho. Na extração assistida por ultrassom foi utilizado um

banho de ultrassom Unique UltraSonic Cleaner, modelo USC 2800A, com frequência de 40 kHz, potência de 150 W e com controle de tempo e temperatura. A extração assistida por micro-ondas foi realizada com um forno de micro-ondas Speedwave Four (Berghof) com cavidade e frasco fechado (frascos do tipo DAP 60). A análise das amostras por Difração de Raios - X (DRX) na forma de pó foi realizada em um difratômetro de raios - X (D8 Advance - Vinci, Bruker). A obtenção das imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a microanálise das amostras foram feitas utilizando um espectrômetro EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*), modelo Hitachi TM 3000.

3.5 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram reagentes químicos de grau analítico. Os padrões utilizados para a construção das curvas analíticas foram preparados a partir de soluções estoque de Al (Fluka, São Paulo, Brasil), Cu (Vetec, São Paulo, Brasil), Fe e Mn (Merck, São Paulo, Brasil), As, Cd, Cr, Pb e Zn (Qhemis, Joinville, Brasil) com concentração de 1000 mg L⁻¹. Os padrões foram preparados em HNO₃ 1,0 % v/v. As concentrações dos padrões utilizados na construção das curvas analíticas variaram de 5,0 a 25 mg L⁻¹ (Al), 0,5 a 3,0 mg L⁻¹ (Cr, Pb), 0,5 a 8,0 mg L⁻¹ (Fe), 0,5 a 6,0 mg L⁻¹ (Mn), 0,25 a 2,0 mg L⁻¹ (Cu, Zn), 5,0 a 40 µg L⁻¹ (As) e 0,5 a 4,0 µg L⁻¹ (Cd). Na determinação de Al, o K foi usado como supressor de ionização, conforme indicado no manual do equipamento. Para isso, uma solução preparada a partir do sal cloreto de potássio (ISO FAR, Duque de Caxias, Brasil) foi adicionada em todas as soluções (padrões e amostras), gerando uma concentração final de 0,2 % m/v de K. Os reagentes utilizados nos procedimentos de extração foram: HCl (37 % v/v - Vetec, São Paulo, Brasil) e HNO₃ (65 % m/v - Vetec, São Paulo, Brasil). As vidrarias e objetos utilizados foram descontaminados em banho ácido (HNO₃ 10 % v/v), durante 24 horas e enxaguados pelo menos três vezes com água deionizada antes do uso. Todas as soluções foram preparadas com água purificada a 18 MΩ cm em sistema Milli-Q[®] (Direct-Q UV, Millipore, MA, USA) ou em sistema Elga LabWater (PURELAB Ultra, Reino Unido).

3.6 OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL

Nas amostras estudadas, os analitos Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn foram determinados por F AAS, nos respectivos comprimentos de onda: 309,3; 357,8; 324,8; 248,3; 279,5; 217,0 e 213,9 nm. Para a otimização das condições instrumentais (tais como vazão de acetileno, altura e posição do queimador) foram utilizados padrões monoelementares de cada um dos analitos na concentração mais alta da curva analítica, ou seja, 25 mg L⁻¹ (Al), 3,0 mg L⁻¹ (Cr, Pb), 8,0 mg L⁻¹ (Fe), 6,0 mg L⁻¹ (Mn), 2,0 mg L⁻¹ (Cu e Zn). Foram utilizadas chamas de ar/C₂H₂ ou de N₂O/C₂H₂, de acordo com o ideal para cada analito (gases da marca Linde, com pureza acima de 99 %). O tempo de nebulização (*delay*) foi de 4 s, assim como o tempo de cada medida. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco monoelementares, operando a 75 % da corrente indicada, conforme sugerido no manual do fabricante. O corretor de fundo de Deutério (D₂) foi utilizado durante as determinações de Al, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn, mas não para a determinação de Cr, porque este corretor é eficiente para comprimentos de onda de até no máximo 350 nm (SKOOG *et al.*, 2008; WELZ, 1985).

A determinação de As e Cd foi realizada por GF AAS, nos comprimentos de onda de 197,3 nm (As) e 228,8 nm (Cd), com fenda espectral de 0,5 nm. A corrente das lâmpadas utilizadas foi de 10 mA (As) e 3 mA (Cd). A radiação de fundo foi corrigida com a utilização do corretor de fundo Deutério (D₂). Os sinais de absorbância foram registrados em área. O gás de purga utilizado foi o argônio comercial (marca *White Martins*, com 99,99 % de pureza). A vazão do gás foi interrompida durante a atomização para aumentar o tempo de residência da nuvem atômica na zona de observação.

As condições iniciais do programa de aquecimento foram verificadas no manual do aparelho. As temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram estabelecidas através da construção de curvas de área de pico *versus* temperatura, utilizando amostras de MP digeridas em chapa aquecedora. As curvas foram estudadas observando a variação do sinal da própria amostra. O volume total de solução inserida no forno foi de 20,0 µL. Modificadores químicos não foram utilizados neste estudo. As medidas foram realizadas em triplicata. Para a construção das curvas de pirólise e atomização a temperatura foi variada em incrementos de 100 °C. Após a construção das curvas de pirólise e atomização, foram realizados estudos de interferência para verificar possíveis influências dos elementos presentes em elevadas concentrações nas amostras (Al, Fe e Zn) na determinação dos elementos-traço por GF AAS. Foram preparadas e analisadas soluções mistas contendo sempre um analito (As ou Cd) e um

segundo metal (Al, Fe ou Zn), de forma a gerar soluções com concentrações finais de 20 µg L⁻¹, 2,0 µg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹ de As, Cd, Al, Fe e Zn, respectivamente.

3.7 DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA

O processo de digestão das amostras de MP foi realizado empregando diferentes métodos, tais como digestão convencional em chapa de aquecimento e extração assistida por ultrassom e extração assistida por micro-ondas, utilizando diferentes combinações de reagentes. A concentração (C) dos elementos-traço presentes nas amostras MP foi calculada utilizando a Equação 1, na qual a concentração do branco de filtro foi subtraída da concentração da amostra, o resultado foi multiplicado pelo volume e dividido pela massa de MP (obtida pela diferença entre o filtro com amostra e sem amostra). Os resultados foram expressos em mg kg⁻¹. Todos os procedimentos de digestão e extração foram feitos em triplicatas.

$$C \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{(C_{\text{amostra}} - C_{\text{branco de filtro}}) \times \text{volume}}{(\text{massa da amostra} - \text{massa do filtro})} \quad \text{(Equação 1)}$$

Devido à dificuldade de gerar um grande número de amostras de MP com características semelhantes em tempo hábil para estudar os métodos de digestão, amostras simuladas de MP foram geradas utilizando *urban road dust*. As amostras de *urban road dust* foram coletadas no mês de junho de 2014 em vários locais de Juiz de Fora, varrendo uma superfície pavimentada de 1,0 m² utilizando vassouras e pás de plástico (MANASREH, 2010; ELIK, 2005; WEI, YANG, 2010; BERNALTE *et al.*, 2012). O conteúdo foi armazenado em sacos plásticos e transferido para o laboratório. Materiais como pedras, galhos e folhas foram retirados e as amostras foram peneiradas até uma granulometria menor que 63 µm empregando uma peneira de aço inox (marca Bertel). Em seguida, foi obtida uma mistura de *urban road dust* contendo todas as amostras já peneiradas em porções iguais.

O procedimento para a geração das amostras simuladas de MP foi: uma massa de 0,0500 g de *urban road dust* (mistura das amostras peneiradas) foi depositada sobre um filtro de acetato de celulose (massa de 0,0700 g), gerando uma massa total de 0,1200 g. Essa massa foi escolhida por ser o valor aproximado de massa de MP depositada nos testes iniciais com o coletor passivo. Algumas gotas de água deionizada foram adicionadas a fim de permitir a

adesão da poeira no filtro. Foram geradas várias amostras simuladas, em número suficiente para realizar todos os testes de digestão ($n = 100$, aproximadamente). A massa das amostras simuladas de MP utilizada nos testes de extração por ultrassom e por micro-ondas foi de 0,1200 g em todos os estudos. Os filtros contendo as amostras foram cortados e submetidos aos procedimentos de preparo de amostras investigados.

O primeiro método estudado foi o método de digestão convencional em chapa aquecedora. Aproximadamente 0,1200 g de amostra simulada de MP foram pesados em béquer de politetrafluoretileno (PTFE). Para a digestão, 5,0 mL de HNO_3 concentrado, 2,0 mL de HCl concentrado, e, por fim, 10,0 mL de H_2O deionizada foram adicionados, nessa ordem, às amostras, que foram colocadas em aquecimento a $95\text{ }^\circ\text{C}$, em chapa aquecedora (LOYOLA *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2007; QUITERIO *et al.*, 2004). Em cada etapa, esperou-se que o volume reduzisse até quase *secura*, antes da adição do próximo reagente. Após a redução do volume, o conteúdo foi transferido quantitativamente para frascos volumétricos e o volume foi completado com água deionizada até 25,0 mL. Este método foi denominado Método 1 – Chapa.

Na sequência, a extração assistida por ultrassom (US) foi avaliada utilizando HCl e HNO_3 como reagentes extratores, separadamente ou combinados. Quatro reagentes extratores foram estudados: HCl, HNO_3 , água régia (AR) ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1 v/v) e uma mistura de $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 1:1 v/v. Em cada caso, 5,0 mL de reagente extrator foram adicionados a 0,1200 g de amostra simulada de MP em frascos de 50,0 mL. Os frascos foram fechados e colocados em um suporte no banho de ultrassom (preenchido com aproximadamente 7,0 litros de água destilada) por 60 min. O experimento foi realizado a temperatura ambiente ($\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$). Após cada extração, os extratos foram transferidos para frascos graduados e completados com água deionizada até 25,0 mL. Assim que o reagente extrator foi escolhido, o tempo de sonicação foi também avaliado, variando o tempo de 10 a 60 min. O método obtido com reagente (água régia) e tempo (10 min) adequados foi denominado Método 2 – US. Os frascos foram posicionados na região central do banho de ultrassom, região mais impactada pelas ondas ultrassônicas, conforme observado previamente (MIMURA, 2013).

A extração assistida por micro-ondas (MW) foi investigada utilizando duas soluções de água régia como reagente extrator: AR: H_2O (1:1 v/v) e AR: H_2O (1:3 v/v). As amostras simuladas de MP (0,1200 g) foram pesadas em pequenos recipientes de PTFE e colocadas dentro dos frascos de PTFE do tipo DAP 60 (Berghof). Em seguida, 5,0 mL de reagente foram adicionados. Este volume foi escolhido por ser o volume mínimo permitido para esses frascos. Os frascos fechados foram colocados dentro do forno de micro-ondas e foi

aplicado o seguinte programa de aquecimento em apenas uma etapa: temperatura - 150° C, pressão - 40 bar, rampa de aquecimento - 1 min, tempo de permanência - 10 min, potência - 80 %. Devido à natureza da amostra e dos analitos, não foi necessária uma etapa adicional de resfriamento do sistema. Ao final da extração, os frascos foram retirados do micro-ondas e mantidos na capela até atingirem temperatura ambiente, para então serem cuidadosamente abertos. O conteúdo foi transferido quantitativamente para frascos volumétricos e o volume foi completado com H₂O deionizada até 25,0 mL. O método obtido com o reagente adequado (AR:H₂O 1:3 v/v) foi denominado Método 3 – MW.

Todas as amostras e brancos obtidos nos procedimentos de digestão e extração foram analisados por F AAS e por GF AAS para a determinação dos analitos (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn).

Os três diferentes métodos de extração foram criticamente comparados em relação à exatidão, precisão, limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ), segundo as orientações do INMETRO (2007). O branco de filtro foi usado para os cálculos do LD e do LQ (n=10 medidas). Os valores de LD e LQ instrumentais foram calculados multiplicando o valor do desvio padrão do sinal de absorvância do branco de filtro por 3,3 e 10, respectivamente, e dividindo o resultado pelo coeficiente angular da curva analítica. A fim de calcular os valores de LD e LQ de cada método, foi utilizado um fator de correção considerando a massa de amostra utilizada e o volume final da amostra digerida (HARRIS, 2005). Avaliando a sensibilidade das análises por F AAS e GF AAS, respectivamente, a concentração característica (c_0) e a massa característica (m_0) foram calculadas, dividindo o valor 0,0044 pelo coeficiente angular da curva analítica. Em relação à massa característica este resultado foi também multiplicado pelo volume de amostra introduzido no tubo (20,0 µL) (WELZ, 1985).

A precisão foi avaliada através do desvio padrão (SD) e do desvio padrão relativo (RSD) usando amostras simuladas de MP e amostras de MP coletadas no ponto 1 utilizando dois coletores. O intervalo de confiança a 95 % foi também calculado (SKOOG *et al.*, 2008).

A exatidão dos métodos investigados foi avaliada através de estudos de adição e recuperação. No primeiro estudo foi realizado com as amostras simuladas de MP e com os três métodos de extração, em 2 níveis de concentração: nível 1: 5,0 mg L⁻¹ (Al), 0,5 mg L⁻¹ (Cu e Cr), 1,0 mg L⁻¹ (Fe e Mn), 0,5 mg L⁻¹ (Pb), 0,4 mg L⁻¹ (Zn), 10 µg L⁻¹ (As) e 0,5 µg L⁻¹ (Cd); nível 2: 15 mg L⁻¹ (Al), 1,5 mg L⁻¹ (Cu e Cr), 3,0 mg L⁻¹ (Fe e Mn), 2,0 mg L⁻¹ (Pb), 1,2 mg L⁻¹ (Zn), 30 µg L⁻¹ (As) e 2,0 µg L⁻¹ (Cd). No segundo estudo, foram utilizadas amostras de MP (n = 2) coletadas no mês de março de 2015, com dois coletores passivos instalados no

ponto 1 e extraídas utilizando o Método 3 - MW. Este estudo foi realizado em apenas um nível de concentração (5,0 mg L⁻¹ (Al), 1,0 mg L⁻¹ (Cu, Cr, Pb, Mn, Zn), 2,0 mg L⁻¹ (Fe), 10 µg L⁻¹ (As) e 2,0 µg L⁻¹ (Cd)) e uma replicata, devido à pouca disponibilidade de amostra (n = 2). Nos dois estudos de adição e recuperação, os analitos foram adicionados imediatamente após a pesagem das amostras. Após 24 h de repouso, as amostras fortificadas com padrão foram extraídas, passando assim por todas as etapas da extração. A exatidão foi obtida em função do valor da recuperação, calculado subtraindo-se a concentração do analito na amostra fortificada com padrão pela concentração do analito na amostra sem o padrão. O resultado foi dividido pela concentração do padrão adicionado à amostra e multiplicado por 100.

3.8 DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS NAS AMOSTRAS DE MP

O método de extração desenvolvido (Método 3 – MW) foi aplicado às amostras de MP (n = 92) coletadas no período de setembro de 2014 a agosto de 2016 (total de 24 meses) para a determinação de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn por AAS. No entanto, na aplicação do método para as amostras de MP não foi possível realizar a extração em triplicata, devido ao fato de apenas uma amostra ser gerada em cada ponto, em cada mês.

3.9 TESTES ESTATÍSTICOS

A linearidade das curvas analíticas, a homocedasticidade e a normalidade dos dados foram verificadas utilizando a análise de variância ANOVA, o teste de Cochran e o teste de Shapiro – Wilk, respectivamente, a 95 % de confiança.

Para verificar a concordância entre dois ou mais conjuntos de dados experimentais a 95 % de confiança, foi utilizado o teste *t* de Student (não pareado com variância agrupada).

A Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* - PCA) e a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (*Hierarchical Cluster Analysis* - HCA) foram utilizadas para a análise exploratória dos dados, com o *software* Statistica[®] 13.2 (StatSoft). Usando este programa, foi também obtida a matriz de correlação de Pearson, a 95 % de confiança.

3.10 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE MP

A análise das amostras de MP por Difração de Raios - X (DRX) na forma de pó foi realizada no laboratório de difração de raios-X da UFJF. Os ângulos de varredura variaram de 5 a 85° (2 θ), com passo de 0,02° e tempo de contagem 0,5 s por passo, à temperatura ambiente. Não foi possível analisar as 92 amostras neste estudo, portanto foram escolhidas 8 amostras, coletadas nos pontos P1, P3 e P4, nos meses dezembro de 2015 e junho de 2016.

As amostras de MP foram também estudadas em um sistema de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) combinado com a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para microanálise. As medidas foram realizadas no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), na UFJF. Neste estudo foram avaliadas amostras de MP coletadas nos pontos P1, P2, P3 e P4, nos meses dezembro de 2015 e junho de 2016. As amostras foram aderidas sobre uma superfície metálica, utilizando uma fita de carbono. Nenhum preparo adicional da amostra foi necessário.

3.11 FRAÇÃO SOLÚVEL DAS AMOSTRAS DE MP

Considerando que o coletor passivo desenvolvido neste trabalho ficou exposto à chuva durante todo o período de coleta, foi instalada uma garrafa na parte inferior deste, a fim de coletar a água de chuva que passou pelo filtro e verificar assim a possível lixiviação dos analitos. A amostra de água obtida dessa forma foi denominada fração solúvel (FS) das amostras de MP. As amostras de FS foram coletadas em cada ponto, após cada evento de chuva. Devido ao grande número de amostras geradas, as amostras correspondentes a um mesmo mês foram misturadas em volume iguais.

As amostras mistas de FS obtidas foram analisadas por GF AAS, após o ajuste do programa de aquecimento do forno através de curvas de pirólise e atomização (temperaturas de pirólise: 1500, 1100, 500, 1200, 1200, 1100, 1300, 800 °C; temperaturas de atomização: 2300, 2100, 700, 2300, 2100, 2100, 1900, 1000 °C, para Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn e Pb, respectivamente). A determinação de Zn foi realizada por F AAS, devido ao nível de concentração deste analito. O pH e a condutividade de cada uma das amostras de FS foram também avaliados. Para as medidas de pH foi utilizado o pHmetro Digimed, DM-22, calibrado com soluções tampão de pH 4,00 e 7,00 (Vetec, São Paulo, Brasil), enquanto que a condutividade elétrica foi medida utilizando o condutivímetro QUIMIS, modelo Q405M.

3.12 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DAS AMOSTRAS DE MP

Para realizar a extração sequencial da fase fracamente adsorvida e da fase lábil das amostras de MP foi instalado um coletor duplo nos pontos 2 e 4, no mês de maio de 2016. Dessa forma, foram obtidas 2 amostras de MP em cada ponto. A primeira amostra foi extraída usando o Método 3 – MW e a segunda foi extraída em três etapas, de forma sequencial.

Cada amostra de MP foi pesada em tubo de Falcon e então submetida à extração. Na primeira etapa, 25,0 mL de H₂O deionizada foram adicionados à amostra de MP. Em seguida, foi realizada uma extração à temperatura ambiente, com agitação durante 60 min, em um banho termostatizado (Etapa 1). Após esse período, o sobrenadante foi recolhido e 25,0 mL de HCl 0,50 mol L⁻¹ foram adicionados à amostra, que foi submetida novamente à agitação, durante 60 min (Etapa 2). Após esse período, o sobrenadante foi recolhido e o material residual foi extraído utilizando o Método 3 – MW (Etapa 3). Brancos de extração foram preparados para cada etapa. As amostras foram analisadas por F AAS e GF AAS para determinação dos analitos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DADOS CLIMATOLÓGICOS

A deposição dos analitos nas amostras de MP em um determinado local pode estar relacionada ao clima da região e à época do ano em questão. Na Tabela 2 estão apresentados os dados obtidos na estação meteorológica da UFJF para a cidade de Juiz de Fora no período de amostragem (setembro de 2014 a agosto de 2016).

O valor médio de umidade relativa do ar foi de 77,6 %, variando de 18,0 a 100 %, com pressão atmosférica média de 912,1 hPa. A radiação solar média foi de 793,1 kJ m⁻², apresentando maiores índices no verão (nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro), com valores próximos ou acima de 1000 kJ m⁻². O valor médio da temperatura do ar foi de 19,8 °C, com valores absolutos variando de 7,20 °C a 35,0 °C.

Em geral, a direção predominante do vento em Juiz de Fora é Norte. No período estudado, a velocidade média foi de 2,74 m s⁻¹, com rajadas de vento de até 26,8 m s⁻¹. Por outro lado, no período diurno a direção predominante do vento é Norte e no período noturno, Nordeste. Estas direções predominantes do vento estão associadas à circulação secundária e à configuração do sítio urbano no qual a cidade está assentada. Por se tratar de uma área de relevo acidentado, com grandes diferenças altimétricas (altas declividades), esta configuração topográfica influencia no transporte, dispersão, e remoção dos poluentes do ar. A velocidade de vento em Juiz de Fora normalmente apresenta um padrão semelhante ao longo do ano, no qual podem ser identificados eventos de calmaria (< 1,0 m s⁻¹), principalmente no período diurno, sendo que no período noturno a velocidade do vento apresenta um leve aumento (MIMURA *et al.*, 2016b). Embora os altos valores para rajadas de vento contribuam para a dispersão de poluentes atmosféricos, os eventos de calmaria associados à configuração do sítio urbano da cidade não favorecem essa dispersão.

Juiz de Fora está localizada em uma área montanhosa denominada Mares de Morros (conforme Aziz AbSaber), no interior do sudeste do Brasil, entre a Serra do Mar (RJ) e a Serra da Mantiqueira (MG), com uma topografia variada (altitude 600-990 m) (FERREIRA, 2012). A posição geográfica está combinada com o aspecto dinâmico da atmosfera, incluindo os sistemas climáticos de micro, meso e grande escala. A Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), sistema meteorológico de grande escala, é responsável pelo transporte de massa de ar continental para o Sudeste do Brasil (MELLO, 2001).

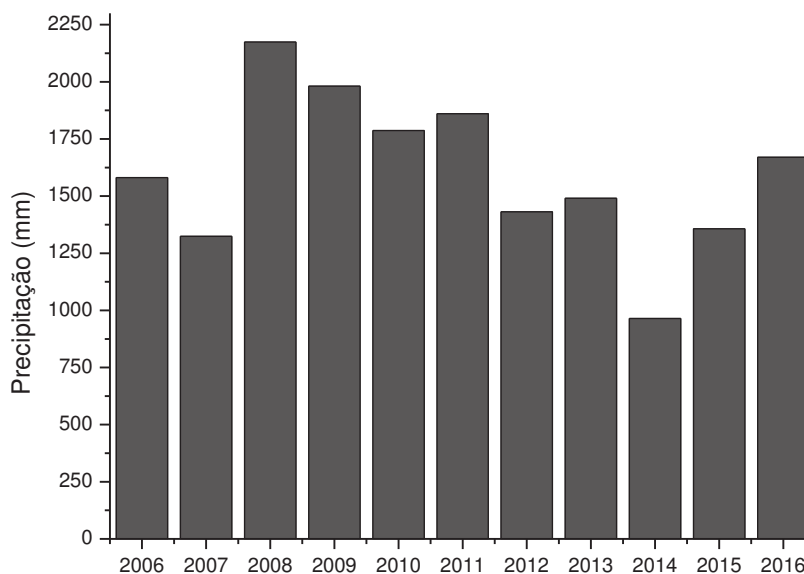
Tabela 2 – Parâmetros meteorológicos da cidade de Juiz de Fora no período de setembro de 2014 a agosto de 2016

Período	Precipitação ^a (mm)	Temperatura ^b (°C)			Umidade ^b (%)			Velocidade do vento ^c (m s ⁻¹)	Rajadas de vento ^c (m s ⁻¹)	Radiação solar ^c (kJ m ⁻²)
		Méd.	Máx.	Mín.	Méd.	Máx.	Mín.			
Setembro/2014	17,2	19,2	32,4	10,4	66,7	97,0	20,0	3,51	18,0	888,9
Outubro/2014	53,6	19,9	35,0	9,0	67,6	97,0	18,0	3,54	18,7	864,5
Novembro/2014	195	20,1	30,9	12,0	78,1	97,0	31,0	3,14	20,2	858,3
Dezembro/2014	169	21,9	33,0	14,0	75,2	97,0	30,0	2,91	20,9	1046
Janeiro/2015	147	23,7	33,1	16,5	67,6	96,0	28,0	2,24	21,6	864,1
Fevereiro/2015	109	21,9	30,9	16,3	78,0	97,0	34,0	2,68	17,0	992,2
Março/2015	175	21,1	29,5	15,8	82,6	97,0	32,0	2,50	16,8	772,0
Abril/2015	41,0	19,4	28,6	13,6	82,0	97,0	48,0	2,72	15,8	607,9
Mai/2015	58,0	17,2	26,5	12,5	85,3	98,0	43,0	2,68	14,1	291,2
Junho/2015	35,2	16,9	27,3	10,1	81,2	98,0	32,0	2,84	14,5	518,8
Julho/2015	29,0	17,5	26,3	10,7	79,2	98,0	36,0	2,65	15,7	774,0
Agosto/2015	27,4	17,6	28,6	12,4	74,1	97,0	28,0	2,75	13,1	931,2
Setembro/2015	135	20,0	34,3	12,7	74,7	98,0	18,0	3,09	18,6	712,2
Outubro/2015	66,4	21,0	34,9	13,7	74,1	98,0	18,0	3,09	21,4	893,2
Novembro/2015	261	21,5	31,8	15,9	84,3	97,0	36,0	2,44	23,3	742,1
Dezembro/2015	273	22,2	30,9	16,9	79,9	98,0	41,0	2,74	26,8	1141
Janeiro/2016	335	21,4	30,8	15,2	83,6	98,0	27,0	3,07	14,6	1272
Fevereiro/2016	219	22,8	32,8	17,0	76,9	97,0	26,0	2,44	17,4	999,1
Março/2016	153	21,6	29,1	16,1	83,1	97,0	45,0	2,44	20,1	748,7
Abril/2016	35,0	21,7	30,7	12,6	74,3	98,0	38,0	2,22	18,9	847,6
Mai/2016	15,2	17,7	27,2	10,8	82,1	100	46,0	2,64	17,7	630,8
Junho/2016	33,0	15,5	26,5	7,2	83,3	97,0	41,0	2,22	19,8	670,1
Julho/2016	6,80	16,7	28,4	8,1	76,5	97,0	23,0	2,13	16,9	405,0
Agosto/2016	11,4	17,7	28,9	9,5	71,9	97,0	27,0	3,09	18,7	564,6
Média	108	19,8	30,4	12,9	77,6	97,4	31,9	2,74	18,4	793,1
Mínimo	6,8	15,5	26,3	7,20	66,7	96,0	18,0	2,13	13,1	291,2
Máximo	335	23,7	35,0	17,0	85,3	100	48,0	3,54	26,8	1272
SD	95,9	2,26	2,68	2,95	5,48	0,776	9,12	0,386	3,10	225,5

^a Total, ^b Méd.: Média, Mín.: Mínimo, Máx.: Máximo, ^c Máximo. FONTE: Elaborado pelo autor

Em Juiz de Fora, os ventos associados a sistemas frontais transitórios (frentes frias e quentes) e a ZCAS influenciam nas condições climáticas, principalmente na ocorrência de precipitação (FERREIRA, 2012; NIMER, 1989). Na Figura 4 estão apresentados os valores de precipitação total anual em Juiz de Fora, no período de 2006 a 2016.

Figura 4 – Precipitação total anual (mm) em Juiz de Fora MG, de 2006 a 2016.



FONTE: Elaborado pelo autor

A dinâmica das massas de ar explica a sazonalidade das chuvas (estação seca e estação chuvosa). Nos meses com temperaturas mais altas, predomina a influência das massas de ar de baixa pressão, enquanto que as massas de ar de alta pressão predominam durante os meses mais frios. O Sudeste do Brasil, devido à sua localização, é afetado por sistemas frontais intensos, caracterizando-se como uma região de transição entre o clima quente de baixas latitudes e o clima mesotérmico (clima temperado de latitudes médias) (NIMER, 1979).

Em Juiz de Fora, a estação chuvosa é geralmente observada a partir do mês de outubro, com a intensificação dos eventos pluviométricos, causada pela influência de massas de ar de baixa pressão, que geram condições de instabilidade, e pela influência da ZCAS. A influência dessas massas de ar está associada a grandes quantidades de precipitação, como ocorreu em 2008 (Figura 4). Além disso, há uma importante participação de chuvas convectivas, que ocorrem mais frequentemente nos meses mais quentes, uma vez que estão relacionadas à elevação da temperatura do ar, aumentando as correntes de convecção e causando precipitação a curto prazo, geralmente à tarde.

Os sistemas frontais associados à influência das massas de ar de baixa pressão, ZCAS e chuvas convectivas são os sistemas majoritários neste período do ano (estação chuvosa), os quais foram responsáveis por maior parte da precipitação ocorrida entre 2006 e 2013. Esta situação é comum na cidade de Juiz de Fora ao longo dos anos, exceto em 2014, ano no qual esses sistemas tiveram menor influência. Por outro lado, durante a estação seca, as massas de ar de alta pressão predominam, causando estabilidade e baixa ocorrência de eventos de chuva. Neste período, os eventos de precipitação são derivados da influência de sistemas frontais frios. Além disso, o Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) e o Vórtice Ciclônico (VC) de ar superior, dependendo de suas posições, podem causar períodos secos significativos, como foi observado em Juiz de Fora no ano de 2014 (MIMURA *et al.*, 2016b).

Normalmente, na região de Juiz de Fora, as condições climáticas no outono e inverno (estação seca) são influenciadas por sistemas frontais e pela Massa Tropical Atlântica (MTA). Na primavera e no verão (estação chuvosa) as condições climáticas estão associadas principalmente à influência da Massa Tropical Continental (MTC), da Massa Equatorial Continental (MEC) e da ZCAS. No inverno, a MTA é predominante, causando maior estabilidade atmosférica e o ASAS se move para o continente, causando o fenômeno de subsidência, que se caracteriza por céu claro e pela ausência de chuva. A maior porcentagem de eventos de chuvas no inverno está associada à influência dos sistemas frontais. No entanto, o sistema ASAS também contribui para o desvio de sistemas frontais do oceano, estabelecendo um período muito seco na região. Assim, a presença de uma influência intensa deste anticiclone não apenas no outono e inverno, mas também durante o período de verão e primavera em 2014, reduziu a frequência e a duração dos sistemas frontais, ocasionou menores precipitações pluviométricas e resultou em um volume de precipitação menor que a média climatológica normal para Juiz de Fora (MIMURA *et al.*, 2016b).

Segundo Nimer (1989), as correntes de ar ocidental e noroeste, associadas à MTC e à MEC, atuam da primavera ao outono na região e são mais frequentes e intensas durante o verão. Estas correntes são responsáveis pelo aumento da temperatura e umidade, causando intensas chuvas e altas temperaturas. Estes sistemas também contribuem para a precipitação na região, mesmo em menor quantidade em comparação com a precipitação derivada dos sistemas frontais. No entanto, estas massas tiveram uma baixa influência na primavera e no verão de 2014, devido ao bloqueio exercido pela ASAS, o que impediu o avanço destas massas e da ZCAS. Este fator foi muito crítico, porque esses sistemas são importantes para regular a umidade, temperatura e precipitação na cidade de Juiz de Fora e no Sudeste do

Brasil. Neste contexto, a precipitação anual total em 2014 foi de apenas 964,4 mm, valor muito inferior à precipitação média histórica anual de Juiz de Fora (1550 mm). Portanto, o ano de 2014 foi caracterizado como um ano padrão seco, sendo o ano mais seco dos últimos 10 anos, como mostrado na Figura 4.

Ao longo dos anos, o crescimento da população tem causado um aumento na demanda por água potável e diminuído o nível de reservatórios de água (SAZAKLI *et al.*, 2007). Como a chuva é um dos principais mecanismos de substituição de água no sistema terrestre, a escassez de água foi um problema significativo no Sudeste do Brasil durante o ano de 2014. O problema da escassez de água esteve fortemente ligado à estação seca e à ausência de eventos pluviométricos, culminando em vários problemas sociais na cidade de Juiz de Fora. Muitos bairros tiveram o abastecimento de água potável comprometido. Como medida paliativa, a prefeitura da cidade estabeleceu um sistema de rodízio no abastecimento de água a partir do mês de outubro. Escolas e hospitais foram abastecidos por caminhões-pipa neste período. O problema da estação seca se espalhou por várias cidades do Sudeste do Brasil, como São Paulo (SP), que apresentou casos críticos, principalmente nas cidades abastecidas pelo Sistema Cantareira de Abastecimento de Água (MIMURA *et al.*, 2016b).

No início de 2015, ainda foram observadas influências da condição seca estabelecida no ano anterior. No entanto, os anos 2015 e 2016 foram influenciados pelo *El Niño*, que é um fenômeno caracterizado por anomalias positivas na temperatura da superfície do mar (TSM) no Pacífico equatorial, mais particularmente na costa peruana. Sua caracterização é feita através de índices, como o Índice de Oscilação Sul (IOS) e os índices *Niño* (*Niño* 1+2, *Niño* 3, *Niño* 3.4 e *Niño* 4), que representam anomalias de TSM médias em diferentes regiões do Pacífico equatorial (CPTEC- INPE, 2017).

O *El Niño* 2015/2016 começou a se fortalecer efetivamente em maio de 2015 e no seu ponto máximo (fim da primavera de 2015 e começo do verão de 2016) a média da anomalia da temperatura da água do mar na região *Niño* 3.4, no trimestre novembro/dezembro/janeiro chegou a 2,3°C (como pode ser observado na Figura 5), o que fez com que este evento fosse considerado de forte intensidade neste período. O valor 2,3°C foi o igual ao máximo observado no evento *El Niño* 1997/1998, o que corrobora com o pressuposto de que o *El Niño* possui a tendência de se alternar a cada 3-7 anos (CPTEC- INPE, 2017). A partir de janeiro de 2016, ao longo do verão e do outono de 2016, as águas do Pacífico Equatorial foram ficando menos quentes e o *El Niño* 2015/2016 foi perdendo sua força de atuação.

Figura 5 – Caracterização da ocorrência do fenômeno *El Niño*.

Eventos fortes de El Niño												
Comparação dos índices ONI												
anomalias trimestrais na região Niño 3.4 (em °C)												
ANO	DJF	JFM	FMA	MAM	AMJ	MJJ	JJA	JAS	ASO	SON	OND	NDJ
1982	0	0.1	0.2	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.5	1.9	2.1	2.1
1983	2.1	1.8	1.5	1.2	1.0	0.7	0.3	0.0	-0.3	-0.6	-0.8	-0.8
1997	-0.5	-0.4	-0.2	0.1	0.6	1.0	1.4	1.7	2.0	2.2	2.3	2.3
1998	2.1	1.8	1.4	1.0	0.5	-0.1	-0.7	-1.0	-1.2	-1.2	-1.3	-1.4
2014	-0.5	-0.6	-0.4	-0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.4	0.6	0.6
2015	0.5	0.4	0.5	0.7	0.9	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.2	2.3
2016	2.2	1.9	1.6									

A: abril/agosto D: dezembro F: fevereiro M: março/maio J: janeiro/junho/julho N: novembro
O: outubro S: setembro

— anomalia positiva (El Niño tem anomalia maior ou igual a 0,5°C)
— anomalia negativa (La Niña tem anomalia menor ou igual a 0,5°C)
— neutralidade

Fonte: NOAA-CPC-NCEP

CLIMATEMPO

FONTE: Climatempo, 2017.

De modo geral, o *El Niño* representa o aquecimento anormal das águas superficiais e sub-superficiais do Oceano Pacífico equatorial. Mas, atualmente, acredita-se que estas anomalias representam uma alteração do sistema oceano-atmosfera no Oceano Pacífico tropical, trazendo consequências no clima de todo o planeta. Dessa forma, considera-se não apenas a presença das águas quentes da corrente *El Niño*, mas também as mudanças na atmosfera próxima à superfície do oceano, causando o enfraquecimento dos ventos alísios (que sopram de leste para oeste) na região equatorial. Assim, mudanças da circulação na atmosfera nos níveis baixos e altos começam a ser observadas, devido ao aquecimento do oceano e ao enfraquecimento dos ventos, provocando alterações nos padrões de transporte de umidade, e, conseqüentemente, variações na distribuição das chuvas em regiões tropicais e de latitudes médias e altas (CPTEC- INPE, 2017).

Para o sudeste brasileiro este fenômeno provoca um aumento nos eventos de chuvas convectivas. O aumento no volume de precipitação foi significativo quando comparado ao ano de 2014, que foi considerado um ano seco. Para a cidade de Juiz de Fora, apesar do volume total de precipitação sofrer um aumento, os totais de precipitação anual em 2015 e em 2016 foram de 1357 mm e 1670 mm, estando respectivamente um pouco abaixo e um pouco acima da precipitação média histórica, que é de 1550 mm/ano.

4.2 MONTAGEM DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM PASSIVO

Antes da instalação do coletor passivo nos pontos de coleta, este foi instalado para ensaios preliminares em um condomínio residencial (próximo ao ponto 3), localizado no Bairro São Pedro, em Juiz de Fora em uma região com pouco impacto industrial e com pouco fluxo automobilístico. O coletor ficou instalado neste local durante 6 meses, a fim de verificar, em média, a massa gerada mensalmente, além de ser possível monitorar possíveis erros associados à coleta da amostra. Na Tabela 3 estão apresentados os ensaios com o coletor neste período.

Tabela 3 – Ensaios preliminares com o coletor desenvolvido

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5
Massa total (g)	0,1443	0,1614	0,1488	0,1625	0,1291
Massa de MP (g)	-	0,0168	-	0,0101	0,0559
Período (dias)	10	20	30	30	30

FONTE: Elaborado pelo autor

Alguns problemas foram observados nos primeiros ensaios. O ensaio 1 foi realizado em um período curto, sendo que a massa depositada foi insignificante, da mesma ordem de grandeza que o erro da balança. Além disso, neste período ocorreu um veranico (ou seja, um período sem chuvas, durante o verão, com altas temperaturas, em torno de 30 °C), o que fez com que o filtro ressecasse de maneira intensa, apesar de ter sido previamente dessecado. Num segundo momento (ensaio 2), foi aumentado o tempo de coleta e foi possível obter uma massa mensurável de amostra. Posteriormente, devido à presença de um inseto sobre o filtro após a coleta, não foi possível quantificar a massa de MP depositado, visto que ao retirar o inseto, o filtro rasgou e uma parte dele foi perdida (ensaio 3). Para corrigir este problema, uma rede de plástico foi colocada na parte superior do coletor, com o objetivo de impedir a entrada de insetos, folhas e outros (ensaio 4). O ensaio 5 foi realizado utilizando um filtro de acetato de celulose (0,80 µm) ao contrário dos ensaios anteriores nos quais tinha sido utilizado apenas papel de filtro comum. A amostra obtida no ensaio 5 foi digerida utilizando o Método 1 – Chapa, com o intuito de obter os níveis de concentração de cada analito e escolher a técnica analítica mais adequada para as quantificações posteriores. As amostras foram manuseadas usando tesoura e pinça revestidas de PTFE, a fim de evitar possíveis contaminações. A massa de MP depositada (aproximadamente 0,0500 g) foi a massa escolhida para os ensaios de digestão, conforme descrito no item 3.7. Após estes ensaios

iniciais, os coletores de amostras foram então instalados nos pontos de coleta definidos no item 3.2.

4.3 OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas F AAS e GF AAS. Uma vez determinados os níveis de concentração dos analitos nas amostras de MP através de ensaios iniciais com o Método 1 – Chapa, foram realizados estudos sobre a otimização instrumental.

Os analitos Al, Cu, Cr, Fe, Mn e Zn foram determinados por F AAS, devido ao seu nível de concentração nas amostras, da ordem de mg L^{-1} . Para as análises por F AAS, foram estudadas a vazão de acetileno, a altura e a posição do queimador, obtendo-se as condições ideais para cada analito (Tabela 4).

Tabela 4 – Parâmetros para a determinação dos metais estudados por F AAS

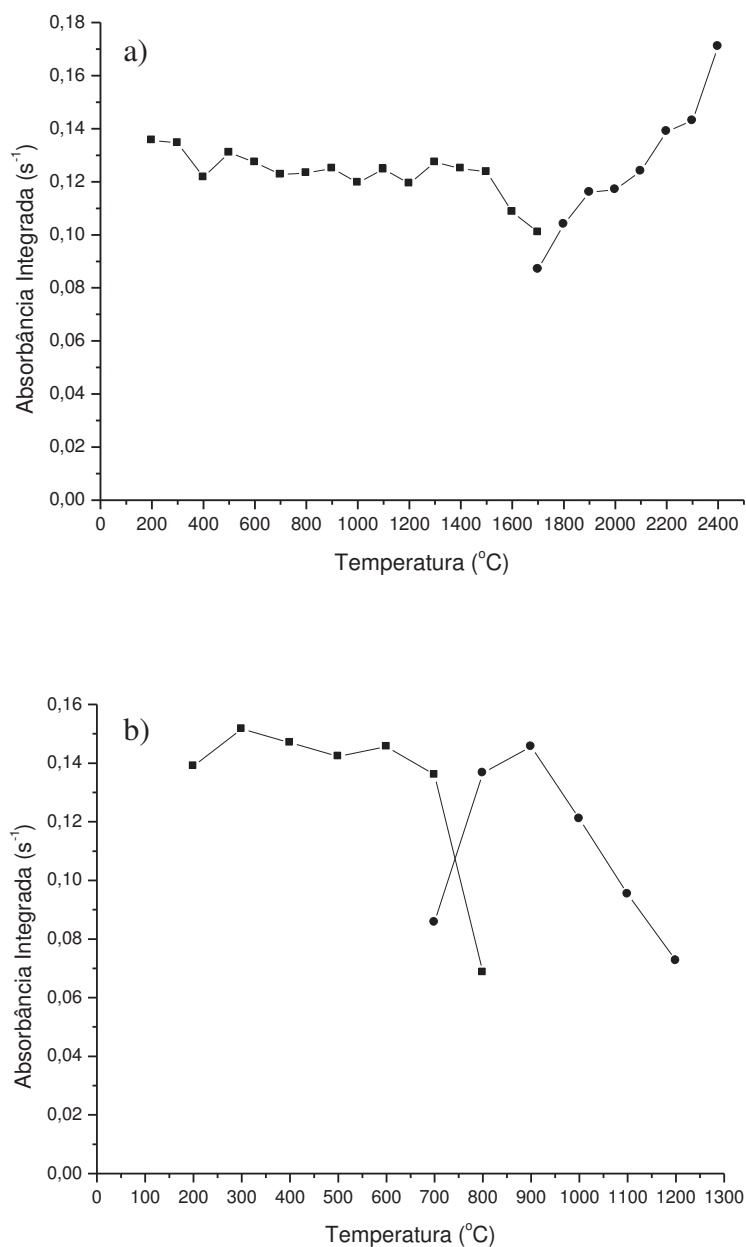
Metais	Comprimento de onda (nm)	Fenda espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Altura do queimador (mm)	Gases	Vazão de C_2H_2 (L min^{-1})
Al	309,3	0,5	10	11,0	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	4,3
Cr	357,8	0,5	6	8,0	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	4,2
Cu	324,8	0,5	4	7,0	$\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$	1,1
Fe	248,3	0,2	10	4,6	$\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$	1,1
Mn	279,5	0,2	5	5,4	$\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$	1,3
Pb	217,0	0,5	4	7,0	$\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$	1,1
Zn	213,9	0,2	5	5,4	$\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$	1,1

FONTE: Elaborado pelo autor

Por outro lado, os analitos As e Cd foram determinados por GF AAS, por apresentarem concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$. O programa de aquecimento do forno de grafite foi otimizado para estes elementos na matriz estudada. Foram construídas curvas de pirólise e atomização com amostras de MP digeridas utilizando o Método 1 – Chapa, para estabelecer as temperaturas ótimas de pirólise e atomização para As e Cd (Figura 6).

As temperaturas de pirólise foram escolhidas observando-se a máxima temperatura a ser alcançada sem perdas significativas do analito. Dessa forma, as temperaturas de pirólise mais adequadas foram 1500 e 600 °C, para As e Cd, respectivamente (Figura 6). Acima dessas temperaturas, pode ocorrer a volatilização dos analitos, conforme observado pela diminuição significativa dos sinais.

Figura 6 – Curvas de pirólise e atomização em amostras de MP digeridas utilizando o Método 1 – Chapa. a) As, b) Cd. (■) Pirólise (●) Atomização.



FONTE: Elaborado pelo autor

Nos estudos realizados, o As apresentou elevada estabilidade mesmo na ausência de modificador químico, o que não é comum para este analito. Isso pode estar relacionado às características das amostras de MP. Acredita-se que o As possa estar presente nas amostras sob a forma do mineral arsenopirita (FeAsS), apresentando assim elevada temperatura de pirólise. Além disso, a ocorrência natural de Mg em amostras de MP, na presença de HNO₃

(utilizado no preparo da amostra), pode levar à formação de nitrato de magnésio na amostra digerida, composto amplamente utilizado como modificador químico, capaz de estabilizar o analito, convertendo-o em uma forma menos volátil, permitindo assim o uso de temperaturas de pirólise elevadas (MAGALHÃES *et al.*, 1998).

As temperaturas de atomização foram escolhidas observando a temperatura com maior sinal analítico, mas com o cuidado de tentar preservar a vida útil do tubo, escolhendo temperaturas mais baixas sempre que possível. Assim, as temperaturas de atomização escolhidas foram 2300 e 900 °C, para As e Cd, respectivamente. O formato dos picos de As e Cd em padrões e em amostras de MP, nas condições experimentais otimizadas, estão apresentados nas Figuras 7 e 8. O programa de aquecimento do forno de grafite está apresentado na Tabela 5.

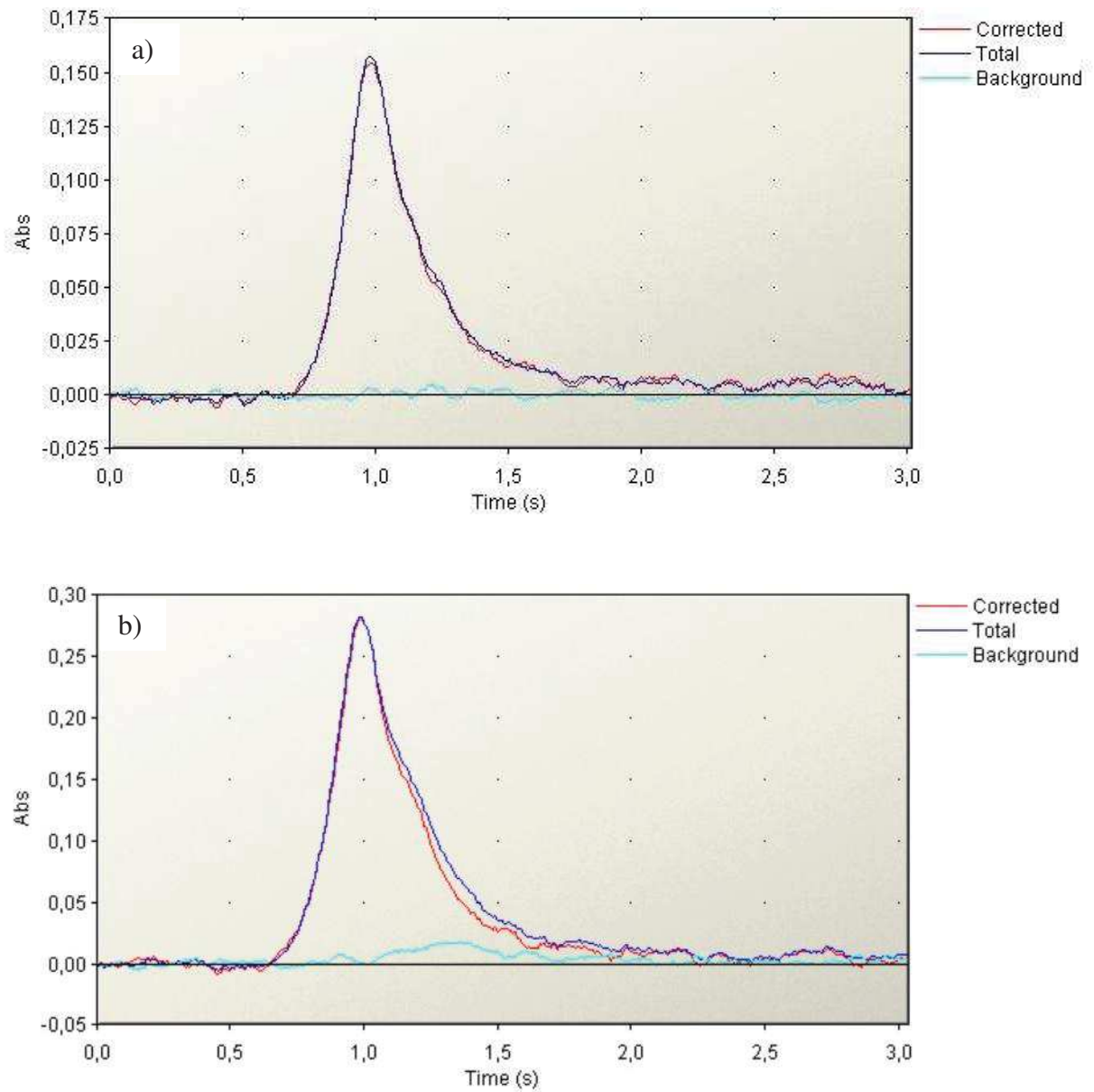
Nos estudos realizados por GF AAS, a vida útil do forno nas condições estudadas ultrapassou 1200 ciclos de aquecimento, o que pode ser considerado um desempenho muito bom para um tubo não pirolítico. Para tanto, o aspecto do tubo foi avaliado sempre antes de iniciar as análises, o número de queimas foi monitorado e um novo tubo foi utilizado sempre que o anterior apresentava deformações na sua superfície e/ou quando o valor do RSD alcançasse valores ≥ 20 %. Embora não tenham sido utilizados tubos pirolíticos na investigação, as demais condições STPF foram empregadas, tais como, elevada taxa de aquecimento do tubo de grafite, interrupção da vazão do gás durante a atomização, sinais de absorvância registrados em área e eletrônica adequada para permitir a integração do sinal transiente, atestando um ambiente térmico propício para a atomização dos analitos com o mínimo de efeitos de matriz.

Tabela 5 – Programa de aquecimento para a determinação de As e Cd por GF AAS. ^aAs e ^bCd

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)	Medida
Secagem	100	10	30	0,2	Não
Pirólise	1500 ^a , 600 ^b	150	20	0,2	Não
Atomização	2300 ^a , 900 ^b	0	3	-	Sim
Limpeza	2500	0	3	0,2	Não

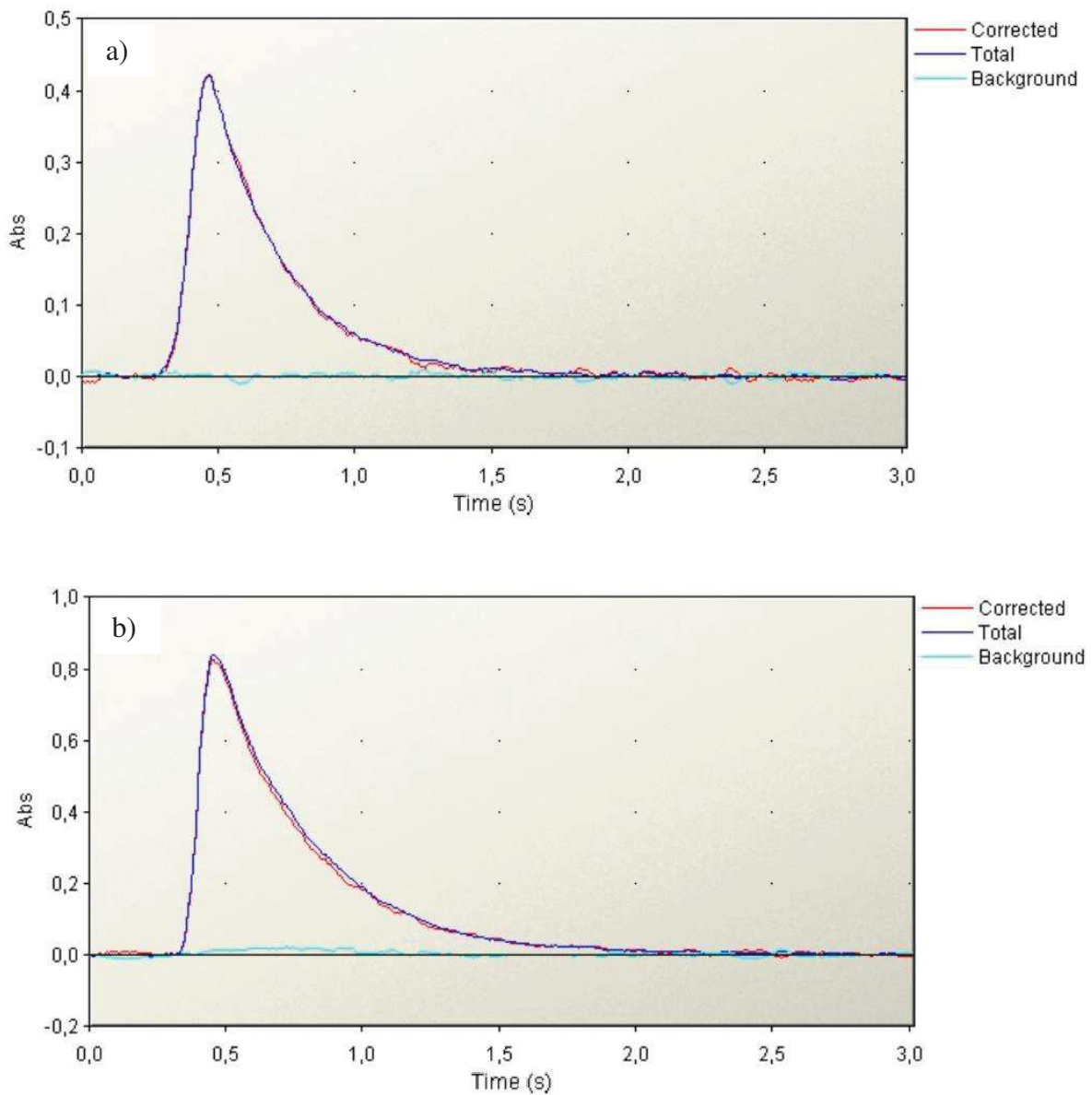
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 7 – Sinal de absorvância de As. a) padrão de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 1,0 % v/v; b) amostra de MP digerida utilizando o Método 1 – Chapa.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 8 – Sinal de absorvância de Cd. a) padrão de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 1,0 % v/v; b) amostra de MP digerida utilizando o Método 1 – Chapa.



FONTE: Elaborado pelo autor

Adicionalmente, foram realizados estudos com soluções de As e Cd preparadas na presença de Al, Fe e Zn, a fim de verificar se os analitos presentes em elevadas concentrações poderiam apresentar alguma interferência na determinação de As e Cd. As soluções foram analisadas e nenhuma variação significativa ocorreu na concentração dos analitos As e Cd na presença de Al, Fe e Zn, conforme pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 – Determinação de As e Cd por GF AAS na presença de Al, Fe, Zn. Concentração de As: 20 µg L⁻¹, concentração de Cd: 2,0 µg L⁻¹

Metal adicionado à solução	As	Cd
	Concentração (µg L ⁻¹) ± SD	Concentração (µg L ⁻¹) ± SD
Al (10 mg L ⁻¹)	21,15 ± 1,63	2,09 ± 0,12
Fe (10 mg L ⁻¹)	20,56 ± 0,79	1,96 ± 0,06
Zn (1,0 mg L ⁻¹)	21,03 ± 1,45	1,98 ± 0,02

FONTE: Elaborado pelo autor

Além disso, todas as faixas de comprimentos de ondas possíveis de todos os nove analitos investigados nesse estudo foram confrontadas para verificar se haveria alguma interferência espectral, o que não foi observado em nenhum caso. As Figuras 7 e 8 também corroboram com esse fato, uma vez que o mesmo perfil de pico de absorção foi observado tanto nos padrões, quanto nas amostras.

Uma vez otimizados os parâmetros instrumentais, foram construídas curvas analíticas para cada analito. A linearidade das curvas analíticas foi verificada através da análise de variância ANOVA e em todos os casos não foi observada falta de ajuste do modelo linear na faixa estudada ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$).

Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA), testes de Cochran e de Shapiro - Wilk para as curvas analíticas. Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em mg L⁻¹, As e Cd em µg L⁻¹. W_{tab} : 0,881; C_{tab} : 0,684; F_{tab} : 3,71 ($n_1 = 3$, $n_2 = 10$)

	Inclinação	Intercepto	R	W_{calc}	C_{calc}	F_{calc}
Al	0,00549	0,01272	0,9994	0,961	0,415	1,634
As	0,00561	0,00207	0,9984	0,932	0,484	2,057
Cd	0,18518	0,02638	0,9986	0,966	0,507	0,668
Cr	0,05500	0,00654	0,9998	0,936	0,613	0,164
Cu	0,08404	0,00734	0,9993	0,960	0,495	1,080
Fe	0,03230	0,00132	0,9999	0,962	0,362	1,667
Mn	0,06434	0,00302	0,9998	0,939	0,612	1,366
Pb	0,02816	0,00485	0,9996	0,967	0,542	0,060
Zn	0,24636	0,02361	0,9999	0,958	0,328	2,964

FONTE: Elaborado pelo autor

A homocedasticidade (variância) dos dados e a normalidade foram verificadas utilizando os testes de Cochran e de Shapiro – Wilk, respectivamente. Os valores de $C_{\text{calculado}} < C_{\text{tabelado}}$ e de $W_{\text{calculado}} > W_{\text{tabelado}}$ indicam que os dados estão distribuídos de forma

homogênea e de acordo com uma função normal. Na Tabela 7 estão apresentadas informações sobre as curvas analíticas e os parâmetros avaliados, a 95 % de confiança. Detalhes sobre a análise de variância ANOVA, as curvas analíticas e os gráficos de resíduos podem ser encontrados no APÊNDICE A.

4.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS DE MP

Primeiramente, foi investigado um método convencional, a digestão ácida em chapa aquecedora (Método 1 – Chapa). De acordo com a literatura, este método tem sido empregado com sucesso para extração de elementos-traço em amostras de MP com posterior determinação dos analitos por ICP OES (LOYOLA *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2007; QUITERIO *et al.*, 2004). Foi utilizada uma mistura de HCl, HNO₃ e H₂O, sendo o tempo de preparo aproximadamente 2 h, a 95° C. Os resultados obtidos para as amostras simuladas de MP foram: 8702 ± 555 mg kg⁻¹ (Al); 17,1 ± 2,1 mg kg⁻¹ (As); 0,34 ± 0,06 mg kg⁻¹ (Cd); 120 ± 19 mg kg⁻¹ (Cr); 58,0 ± 2,1 mg kg⁻¹ (Cu); 53163 ± 6441 mg kg⁻¹ (Fe); 548 ± 28 mg kg⁻¹ (Mn); 31,5 ± 6,3 mg kg⁻¹ (Pb) e 229 ± 32 mg kg⁻¹ (Zn). Assim, os principais analitos encontrados nas amostras simuladas de MP foram Fe, Al, Mn e Zn, seguidos por Cr, Cu, Pb, As e Cd.

Em seguida, foram estudados novos métodos de preparo de amostras, utilizando extração assistida por ultrassom e extração assistida por micro-ondas, os quais foram comparados com o método convencional.

Na Tabela 8 estão expressos os resultados obtidos nos experimentos de extração com banho de ultrassom e com diferentes reagentes. Em comparação com o método convencional, foram observados bons resultados na extração empregando HCl e a mistura de HCl:HNO₃ (1:1 v/v) para alguns analitos. Por outro lado, o reagente AR apresentou resultados satisfatórios na extração de todos os analitos. Em seguida, foi feita uma extração com AR diluída (AR : H₂O 1:1 v/v), mas nesse caso a extração não foi significativa, caindo em mais de 50 % do valor obtido anteriormente para a maioria dos analitos. Dessa forma, o reagente AR (concentrada) foi selecionado como reagente extrator nesse estudo.

Então, o tempo de sonicação foi avaliado, de 10 a 60 min, utilizando AR concentrada como reagente extrator. Os resultados estão apresentados na Tabela 9. O tempo de sonicação de 10 min foi escolhido, visto que bons resultados foram alcançados neste intervalo, indicando uma rápida extração dos analitos. O método de extração utilizando

ultrassom e AR concentrada durante 10 min foi denominado Método 2 – US. Assim, foi possível desenvolver um método de extração rápido e eficiente, usando apenas um reagente e uma única etapa para a extração de amostras de MP com o uso de ultrassom.

A extração com a utilização de fornos de micro-ondas foi também investigada. Recentemente, a eficiência dos métodos de extração assistida por micro-ondas tem se destacado com a utilização de reagentes diluídos (KRUG, 2010). Dessa forma, foram testadas duas soluções de AR diluídas: AR : H₂O (1 : 1 v/v) e AR : H₂O (1 : 3 v/v) (Tabela 10). Para avaliar os dados, o teste t foi aplicado e os resultados estatísticos indicaram que utilizando o reagente mais diluído foi possível obter a mesma eficiência na extração, uma vez que os fatores pressão e temperatura contribuem significativamente no processo de extração. Dessa forma, a solução de AR diluída AR : H₂O (1 : 3 v/v) foi escolhida como reagente para a extração assistida por micro-ondas (Método 3 – MW).

Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados a comparação dos métodos otimizados de extração (Método 1 – Chapa, Método 2 – US, Método 3 – MW). Os resultados obtidos com estes três métodos mostraram que os métodos são igualmente eficientes e não apresentaram nenhuma diferença significativa a 95 % de confiança, para os analitos investigados, podendo ser escolhido o que estiver disponível no laboratório de pesquisa. Portanto, foi possível desenvolver dois métodos alternativos, rápidos e práticos para a extração de elementos-traço em amostras de MP, usando AR como reagente e apenas uma etapa durante a extração.

Nos métodos desenvolvidos, o tempo necessário para o preparo das amostras foi menor (aproximadamente 10 min) do que no método convencional em chapa (aproximadamente 2 h), além de serem utilizados apenas 5,0 mL de reagente, em uma única etapa e em frascos fechados, evitando erros associados à manipulação da amostra, perdas por volatilização e/ou contaminação. Em relação à frequência analítica, foi possível preparar até 20 amostras por ciclo de sonicação e 12 amostras por ciclo de aquecimento no forno de micro-ondas.

Durante o desenvolvimento dos métodos foi observado um efeito sinérgico entre as variáveis (massa de amostra, volume e tipo de reagente e tempo de contato). Além disso, o ajuste da temperatura e da pressão durante a extração assistida por micro-ondas foi um fator importante para a eficiência do Método 3 – MW, o que permitiu a utilização de reagentes diluídos (AR : H₂O 1 : 3 v/v).

Tabela 8 – Concentração dos analitos em amostras simuladas de MP após extração assistida por ultrassom com diferentes reagentes. Concentração (mg kg^{-1}) \pm intervalo de confiança. Volume de reagente: 5,0 mL. Tempo de extração: 60 min. n = 3. *AR: água régia

Reagente	Concentração (mg kg^{-1})								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
HCl	7984 \pm 247	14,5 \pm 2,7	0,32 \pm 0,09	120 \pm 25	62,1 \pm 6,7	61132 \pm 673	496 \pm 8	20,6 \pm 4,4	218 \pm 10
HNO ₃	2831 \pm 597	5,60 \pm 0,3	<LQ	58,5 \pm 6,4	<LQ	6422 \pm 329	403 \pm 4	<LQ	188 \pm 34
HCl + HNO ₃	3064 \pm 451	14,5 \pm 1,1	0,08 \pm 0,00	58,8 \pm 10,3	46,7 \pm 11,7	21879 \pm 834	376 \pm 5	32,5 \pm 3,3	215 \pm 23
AR	7787 \pm 83	15,9 \pm 0,3	0,38 \pm 0,03	123 \pm 31	54,7 \pm 8,8	53091 \pm 525	510 \pm 3	32,2 \pm 0,8	223 \pm 23

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 9 – Concentração dos analitos em amostras simuladas de MP após o estudo do tempo de sonicação na extração assistida por ultrassom. Concentração (mg kg^{-1}) \pm intervalo de confiança. Reagente: AR concentrada. Volume de reagente: 5,0 mL. n = 3

Tempo (min)	Concentração (mg kg^{-1})								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
10	7892 \pm 499	18,3 \pm 2,8	0,32 \pm 0,04	115 \pm 5,6	50,0 \pm 15,0	53709 \pm 3286	590 \pm 16,5	28,4 \pm 6,9	221 \pm 26
20	7789 \pm 829	17,4 \pm 1,1	0,36 \pm 0,04	121 \pm 17	49,7 \pm 16,0	55582 \pm 186	541 \pm 8,6	27,8 \pm 3,7	221 \pm 9
30	7901 \pm 739	18,0 \pm 3,9	0,36 \pm 0,03	119 \pm 9	48,0 \pm 4,7	53814 \pm 622	536 \pm 27,0	30,4 \pm 7,3	224 \pm 18
40	7904 \pm 635	19,2 \pm 1,4	0,35 \pm 0,15	115 \pm 17	49,1 \pm 11,7	56760 \pm 3898	592 \pm 11,1	27,7 \pm 4,0	222 \pm 34
50	7939 \pm 822	17,3 \pm 2,7	0,34 \pm 0,05	115 \pm 19	47,9 \pm 4,4	55824 \pm 257	563 \pm 8,6	30,5 \pm 3,1	216 \pm 13
60	7885 \pm 1402	17,0 \pm 2,4	0,34 \pm 0,05	114 \pm 18	52,7 \pm 8,5	55073 \pm 2422	553 \pm 5,2	28,0 \pm 2,4	226 \pm 16

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 10 – Concentração dos analitos em amostras simuladas de MP após extração assistida por micro-ondas. Concentração (mg kg^{-1}) \pm intervalo de confiança. Volume de reagente: 5,0 mL. Tempo de extração: 11 min. n = 3

Reagent	Concentração (mg kg^{-1})								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
AR:H ₂ O (1:1 v/v)	7949 \pm 276	19,3 \pm 1,2	0,40 \pm 0,11	140 \pm 9	54,6 \pm 5,5	65805 \pm 1889	633 \pm 4	29,5 \pm 3,3	263 \pm 16
AR:H ₂ O (1:3 v/v)	8332 \pm 457	20,2 \pm 3,8	0,36 \pm 0,08	129 \pm 6	64,0 \pm 9,9	60432 \pm 2115	581 \pm 20	28,4 \pm 1,0	263 \pm 22

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 11 – Condições dos métodos de extração

	Método 1 – Chapa	Método 2 – US	Método 3 – MW
Modo de extração	Chapa	Ultrassom	Micro-ondas
Massa (g)	0,1200	0,1200	0,1200
Volume total de reagentes (mL)	17,0	5,0	5,0
Reagentes utilizados	HNO ₃ , HCl e H ₂ O	AR Concentrada	AR : H ₂ O (1 : 3 v/v)
Tempo	2 h	10 min	11 min

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 12 – Comparação entre três métodos de extração: Método 1 – Chapa (Reagentes: HNO₃, HCl e H₂O, volume total de reagentes: 17,0 mL, tempo: 2h), Método 2 – US (Reagente: AR concentrada, volume de reagente: 5,0 mL, tempo: 10 min), Método 3 – MW (Reagente: AR : H₂O 1 : 3 v/v, volume de reagente: 5,0 mL, tempo: 11 min). Concentração (mg kg⁻¹) ± intervalo de confiança. n = 3

Método	Concentração (mg kg ⁻¹)								
	Al	As	Cd	Cu	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn
1 – Chapa	8702 ± 555	17,1 ± 2,1	0,34 ± 0,06	120 ± 19	58,0 ± 2,1	53163 ± 6441	548 ± 28	31,5 ± 6,3	229 ± 32
2 – US	7892 ± 499	18,3 ± 2,8	0,32 ± 0,04	115 ± 5,6	50,0 ± 15,0	53709 ± 3286	590 ± 17	28,4 ± 6,9	221 ± 26
3 – MW	8332 ± 457	20,2 ± 3,8	0,36 ± 0,08	129 ± 6	64,0 ± 9,9	60432 ± 2115	581 ± 20	28,4 ± 1,0	263 ± 22

FONTE: Elaborado pelo autor

Foram calculados os valores de LD e LQ de cada método (Tabela 13). Considerando que elementos-traço são normalmente encontrados em baixas concentrações na atmosfera, se torna importante o uso de técnicas analíticas com sensibilidade apropriada para este estudo. Os valores de LD variaram de 5,00 a 194 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e os valores de LQ variaram de 15,0 a 589 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para os analitos determinados por GF AAS (As e Cd). Em relação aos analitos determinados por F AAS (Al, Cu, Cr, Fe, Mn e Zn), os valores de LD variaram de 0,67 a 126 mg kg^{-1} e os valores de LQ variaram de 2,04 a 382 mg kg^{-1} .

A sensibilidade foi avaliada comparando os valores de massa característica (m_0) e de concentração característica (c_0) encontrados com os indicados no manual do equipamento. Os valores de c_0 encontrados foram 0,8; 0,08; 0,05; 0,14; 0,09; 0,16 e 0,02 mg L^{-1} para Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn, respectivamente, enquanto os valores de m_0 foram 15,6 e 0,48 μg para As e Cd, respectivamente (Tabela 14). Os resultados apresentaram adequada sensibilidade na determinação dos analitos tanto por F AAS quanto por GF AAS.

A precisão dos métodos foi avaliada de acordo com os valores de RSD, os quais foram menores que 10 % ($n=3$) em todos os casos. Para avaliar a exatidão foram realizados 2 estudos de adição e recuperação. O primeiro estudo foi realizado com amostras simuladas de MP e com os três métodos de extração, em dois níveis de concentração, sendo encontrados valores de recuperação de 83,9 a 114 % (Tabela 15). Dessa forma, foi observada adequada exatidão em cada um dos três métodos. O segundo estudo foi realizado com as amostras de MP coletadas no ponto 1 extraídas com o Método 3 – MW, sendo obtidos valores de recuperação de 87,4 a 106 % (Tabela 15). Em ambos os estudos os valores de recuperação encontrados foram aceitáveis, indicando boa exatidão dos métodos estudados.

Neste contexto, a eficiência dos métodos propostos foi observada para todos os analitos independentemente das técnicas empregadas (F AAS e GF AAS). Com base nos resultados obtidos em relação à sensibilidade, precisão, exatidão e vida útil do tubo de grafite, não foi necessário o uso de modificadores químicos na determinação dos analitos por GF AAS, tornando assim a análise mais simples e prática. Levando em consideração algumas características do Método 3 – MW, tais como pequena geração de resíduos e uso de reagentes diluídos, este método foi escolhido para extração das amostras de MP coletadas nos diferentes pontos, com posterior determinação dos elementos-traço por F AAS e GF AAS.

Tabela 13 – Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ), instrumentais (inst.) e do método (met.). Limites instrumentais em mg L^{-1} e limites do método em mg kg^{-1} . Método 1 – Chapa (Reagentes: HNO_3 , HCl e H_2O , volume total de reagentes: 17,0 mL, tempo: 2h), Método 2 – US (Reagente: AR concentrada, volume de reagente: 5,0 mL, tempo: 10 min), Método 3 – MW (Reagente: AR : H_2O 1 : 3 v/v, volume de reagente: 5,0 mL, tempo: 11 min). n = 10

Analitos	Método 1 – Chapa				Método 2 – US				Método 3 – MW			
	LD inst.	LQ inst.	LD met.	LQ met.	LD inst.	LQ inst.	LD met.	LQ met.	LD inst.	LQ inst.	LD met.	LQ met.
Al	0,53	1,61	110	334	0,61	1,84	126	382	0,53	1,61	110	333
As	0,0009	0,0028	0,194	0,589	0,0007	0,0021	0,142	0,432	0,0007	0,0022	0,154	0,466
Cd	0,00003	0,00010	0,007	0,021	0,00003	0,00008	0,006	0,018	0,00002	0,00008	0,005	0,015
Cr	0,06	0,17	11,5	34,9	0,05	0,16	10,7	32,4	0,05	0,16	10,9	32,9
Cu	0,05	0,16	11,1	33,6	0,06	0,18	12,2	37,0	0,06	0,17	11,9	35,9
Fe	0,06	0,20	13,5	40,8	0,06	0,19	13,3	40,4	0,07	0,21	14,3	43,4
Mn	0,01	0,04	3,0	9,1	0,01	0,04	2,9	8,9	0,01	0,04	3,0	9,2
Pb	0,03	0,08	5,3	15,9	0,02	0,07	5,0	15,0	0,02	0,06	4,3	13,1
Zn	0,005	0,014	0,97	2,95	0,003	0,010	0,67	2,04	0,004	0,012	0,84	2,54

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 14 – Valores de concentração característica c_0 (mg L^{-1}) e massa característica m_0 (pg).

	c_0 (mg L^{-1})							m_0 (pg)	
	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	As	Cd
Valores obtidos (n =10)	0,8	0,08	0,05	0,14	0,09	0,16	0,02	15,6	0,48
Manual	0,3	0,05	0,033	0,05	0,02	0,07	0,01	5,2	0,6

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 15 – Recuperações (%) encontradas após os testes de adição e recuperação

Analitos	Amostras simuladas de MP*						Amostras de MP**
	Método 1 – Chapa		Método 2 – US		Método 3 – MW		Método 3 – MW
	Nível 1 ^a	Nível 2 ^b	Nível 1 ^a	Nível 2 ^b	Nível 1 ^a	Nível 2 ^b	Nível 3 ^c
Al	104	94,6	102	103	114	97,7	104
As	103	110	109	93,4	109	101	90,0
Cd	103	90,4	97,4	84,8	108	92,4	106
Cr	88,8	91,0	89,7	99,0	92,5	96,4	87,4
Cu	101	97,0	97,5	99,1	89,6	101	97,3
Fe	96,4	97,6	99,3	97,2	89,5	88,5	106
Mn	98,4	83,9	94,7	99,4	105	97,7	90,8
Pb	111	106	105	106	98,9	97,1	101
Zn	96,1	101	88,5	88,0	99,1	114	88,9

* Teste com amostras simuladas de MP (n = 3)

** Teste com amostras de MP coletadas no ponto 1 (n = 2)

^aNível 1: 5,0 mg L⁻¹ (Al); 0,5 mg L⁻¹ (Cu e Cr); 1,0 mg L⁻¹ (Fe e Mn); 0,5 mg L⁻¹ (Pb); 0,4 mg L⁻¹ (Zn); 10 µg L⁻¹ (As) e 0,5 µg L⁻¹ (Cd).

^bNível 2: 15 mg L⁻¹ (Al); 1,5 mg L⁻¹ (Cu e Cr); 3,0 mg L⁻¹ (Fe e Mn); 2,0 mg L⁻¹ (Pb); 1,2 mg L⁻¹ (Zn); 30 µg L⁻¹ (As) e 2,0 µg L⁻¹ (Cd).

^cNível 3: 5,0 mg L⁻¹ (Al); 1,0 mg L⁻¹ (Cu, Cr, Pb, Mn, Zn); 2,0 mg L⁻¹ (Fe); 10 µg L⁻¹ (As) e 2,0 µg L⁻¹ (Cd).

FONTE: Elaborado pelo autor

4.5 MASSA DE MP E DEPOSIÇÃO SECA

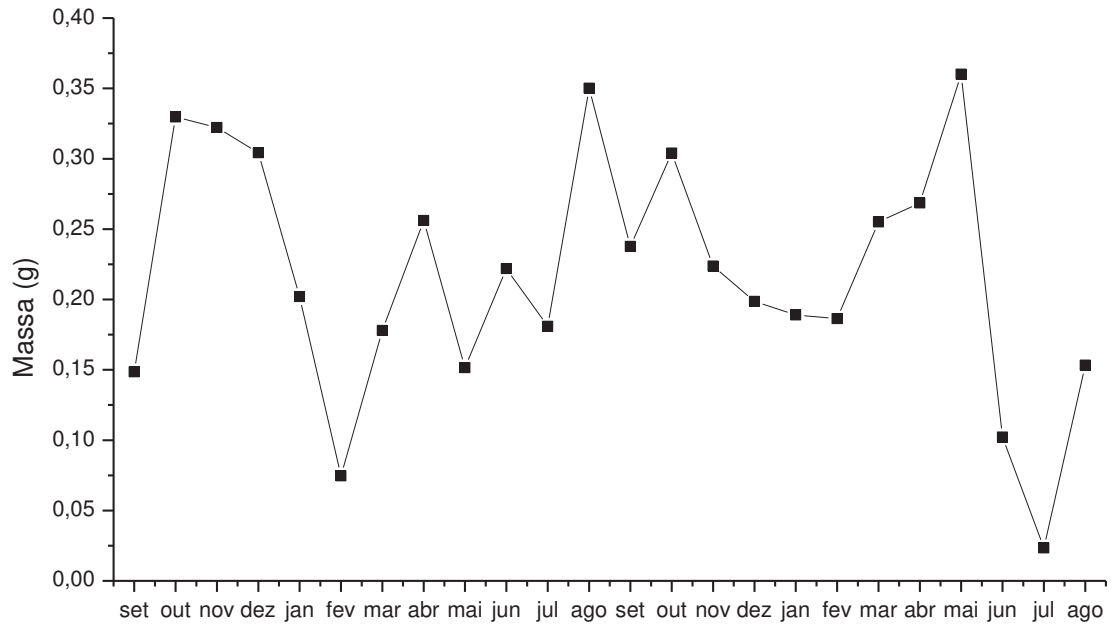
As amostras de MP coletadas de setembro de 2014 a agosto de 2016 foram avaliadas gravimetricamente a fim de obter a massa de cada amostra. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 16 e nas Figuras 9 a 12.

Tabela 16 – Massa de MP e deposição seca em cada ponto no período estudado (n=93)

Mês	Período	Massa de MP (g)				Deposição seca (kg km ⁻² dia ⁻¹)			
		P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
1	Setembro/2014	0,1485	0,0867	0,0259	*NC	189	110	32,3	*NC
2	Outubro/2014	0,3297	0,1127	0,0018	0,0856	222	76,0	1,21	57,7
3	Novembro/2014	0,3222	0,1046	0,0545	0,2277	224	72,8	37,9	159
4	Dezembro/2014	0,3043	0,0112	0,0378	0,0934	188	6,90	23,3	57,6
5	Janeiro/2015	0,2020	*NC	0,0888	0,1113	136	*NC	59,9	75,0
6	Fevereiro/2015	0,0746	0,0446	0,0100	0,0307	73,2	43,7	9,81	30,1
7	Março/2015	0,1780	*NC	0,0053	0,0756	110	*NC	3,27	46,6
8	Abril/2015	0,2561	0,0454	0,0307	0,0801	145	25,8	17,4	45,5
9	Mai/2015	0,1515	0,0346	0,0130	0,0372	126	28,7	10,8	30,9
10	Junho/2015	0,2219	0,0136	0,0130	0,0497	171	10,5	10,0	38,3
11	Julho/2015	0,1809	0,0286	0,0444	0,0889	130	20,6	31,9	63,9
12	Agosto/2015	0,3501	0,0621	0,0460	0,0757	260	46,2	34,2	56,3
13	Setembro/2015	0,2377	0,0391	0,0304	0,0773	160	26,4	20,5	52,1
14	Outubro/2015	0,3040	0,0755	0,1258	0,1191	187	46,5	77,5	73,4
15	Novembro/2015	0,2237	0,02	0,0193	0,0586	166	16,6	13,4	43,6
16	Dezembro/2015	0,1986	0,0282	0,0187	0,1148	148	18,4	14,9	85,4
17	Janeiro/2016	0,1890	0,0115	0,0008	0,0783	136	8,27	0,580	56,3
18	Fevereiro/2016	0,1864	0,0136	0,0045	0,1517	122	8,89	2,86	96,3
19	Março/2016	0,2551	0,0291	0,0014	0,0746	190	24,2	1,16	57,5
20	Abril/2016	0,2686	0,0214	0,0282	0,0920	215	15,9	19,6	73,5
21	Mai/2016	0,3601	0,0572	0,0270	0,1245	190	35,3	16,6	72,6
22	Junho/2016	0,1022	0,0174	0,0107	0,0436	76,0	11,7	6,60	33,6
23	Julho/2016	0,0234	0,0232	0,0033	0,0015	23,0	17,3	3,24	1,16
24	Agosto/2016	0,1533	0,0819	0,0890	0,1883	118	49,1	68,6	145,1
	Média	0,2176	0,0437	0,0304	0,0904	154	32,7	21,6	63,1
	Mínimo	0,0234	0,0112	0,0008	0,0015	23,0	6,90	0,580	1,16
	Máximo	0,3601	0,1127	0,1258	0,2277	260	110	77,5	159
	SD	0,0866	0,0310	0,0318	0,0502	54,1	26,1	21,4	34,8

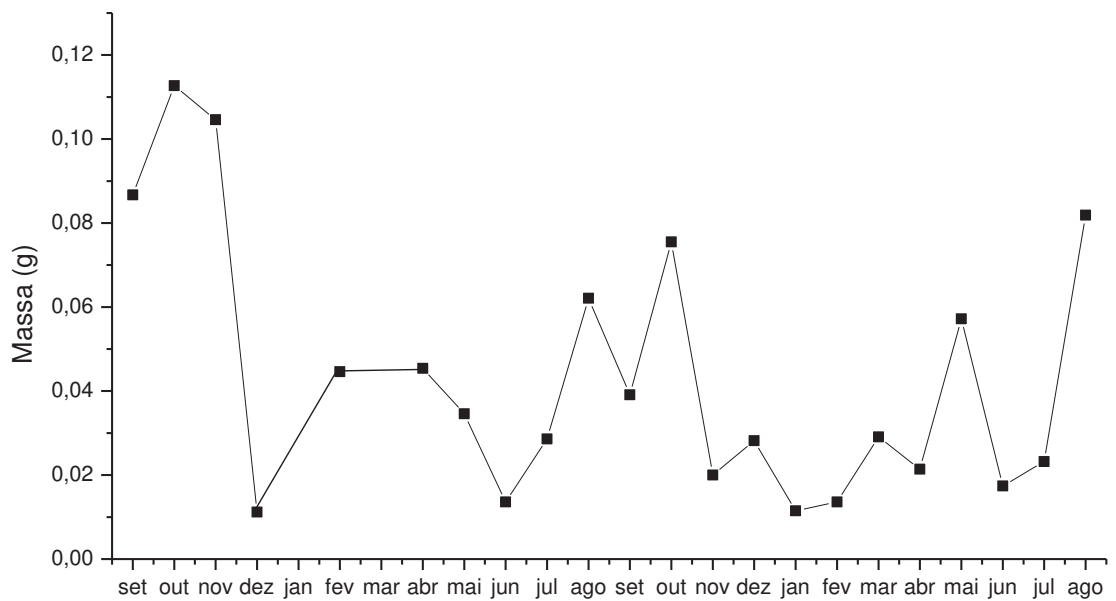
*NC: não coletado. FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 9 – Massa (g) de MP coletado no P1 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016 (n=24)



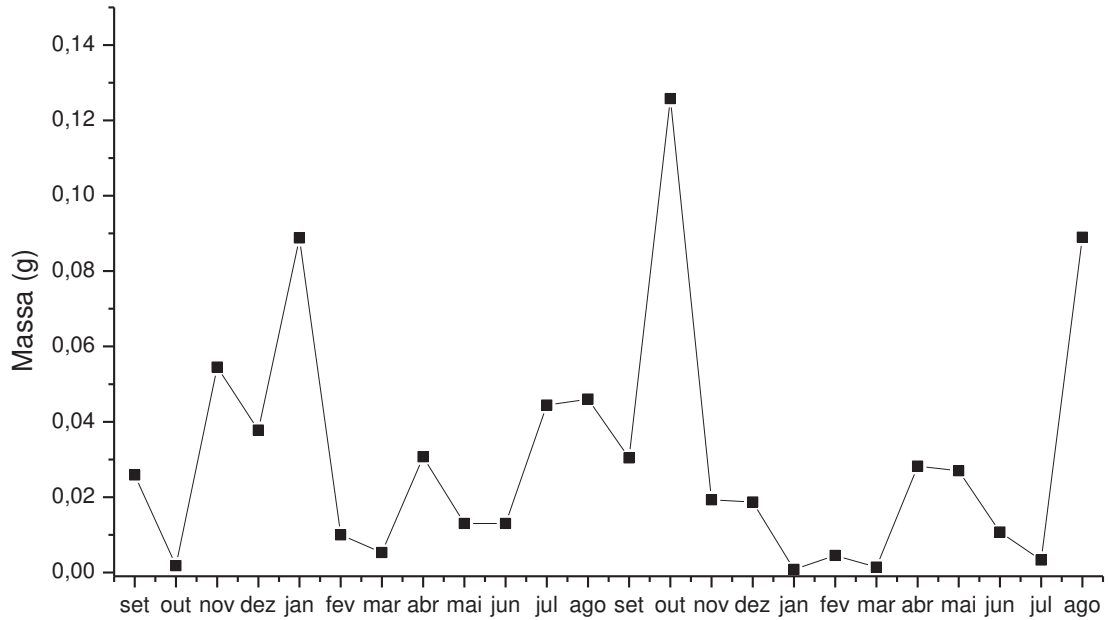
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 10 – Massa (g) de MP coletado no P2 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016 (n=22).



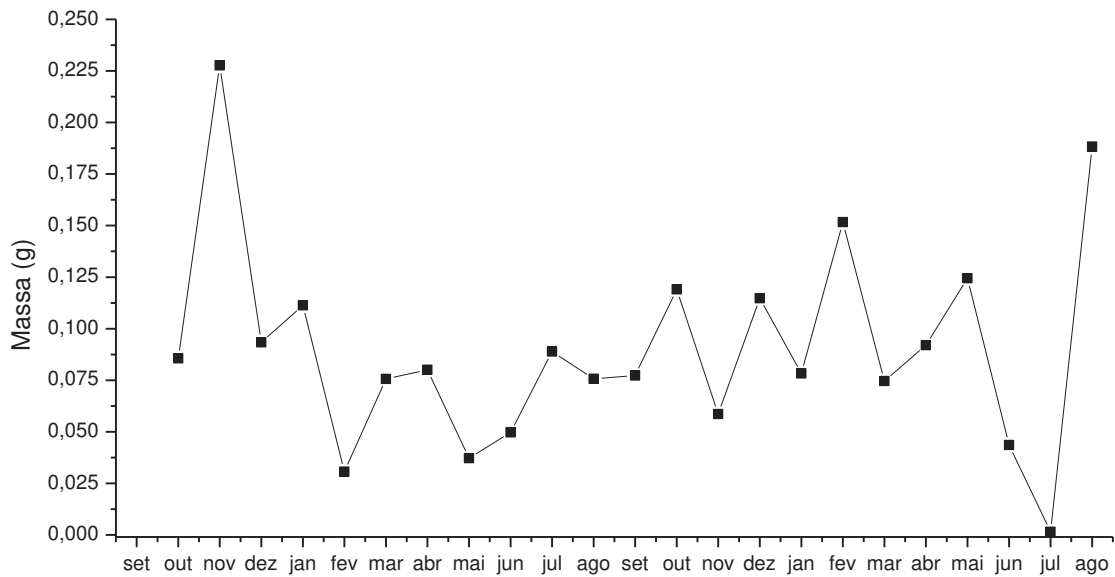
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 11 – Massa (g) de MP coletado no P3 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016 (n=23).



FONTE: Elaborado pelo autor

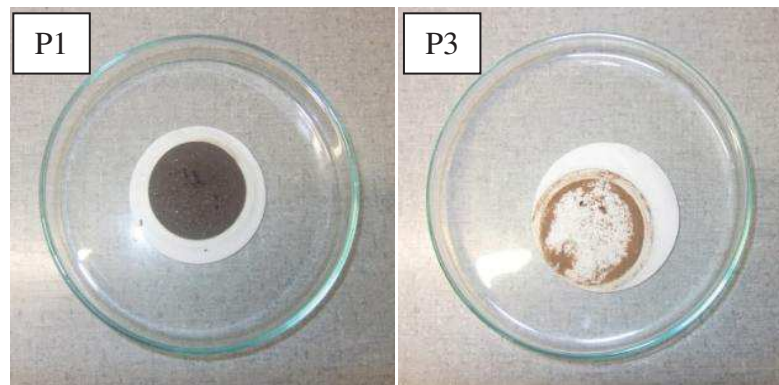
Figura 12 – Massa (g) de MP coletado no P4 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016 (n=23).



FONTE: Elaborado pelo autor

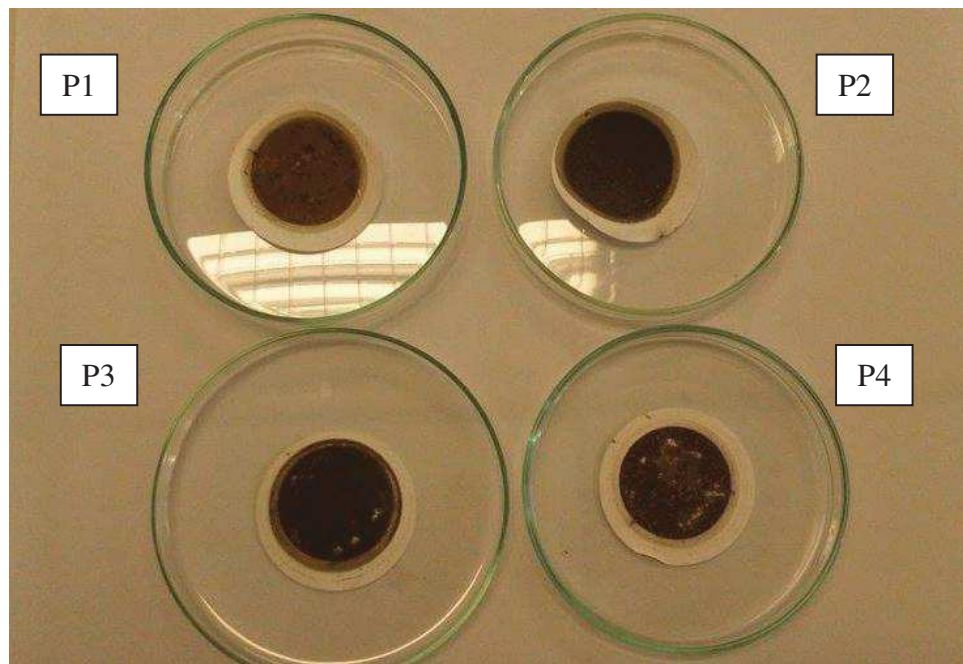
As médias das massas de MP coletado foram 0,2176; 0,0437; 0,0304 e 0,0904 g, nos pontos 1, 2, 3 e 4, respectivamente. No P1 foram obtidos os maiores valores de massa de MP, enquanto que os menores foram obtidos no P3. Na Figura 13 estão apresentadas imagens das amostras de MP coletadas nestes pontos, onde a diferença de massa pode ser observada claramente. Já na Figura 14 estão apresentadas imagens de amostras coletadas nos quatro pontos.

Figura 13 – Amostras de MP coletadas no P1 e no P3 em fevereiro de 2015.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 14 – Amostras de MP coletadas nos pontos P1, P2, P3 e P4 em outubro de 2015.



FONTE: Elaborado pelo autor

Usando o coletor passivo desenvolvido, foi possível obter a taxa de deposição seca (*dry deposition flux*), expressa em massa de partícula por área e tempo ($\text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$), calculada dividindo a massa de MP coletado (kg), pela área de captação do coletor ($4,6 \times 10^{-8} \text{km}^2$) e pelo tempo de coleta (dias) (Equação 2). Os valores médios encontrados para a taxa de deposição seca foram 154,4; 32,7; 21,6 e 63,1 $\text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$ nos pontos 1, 2, 3 e 4, respectivamente (Tabela 16, Figuras 15 a 18). O elevado valor de SD encontrado em cada ponto está relacionado à variabilidade natural da deposição de MP, em função das condições climáticas e ambientais durante o mês de coleta.

$$\text{Deposição seca} = \frac{\text{massa de MP}}{(\text{área de captação} \times \text{tempo})} \quad \text{Equação 2}$$

Dentre as 93 amostras coletadas, apenas 4 amostras (P1-outubro/2014, P1-novembro/2014, P1-agosto/2015, P1-abril/2016) apresentaram valores acima de $200 \text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$. Em geral, os dados obtidos de massa e deposição seca foram mais elevados no P1, seguidos pelos P4, P2 e finalmente P3. Isto pode estar relacionado às características de cada ponto de coleta. No P1, localizado na Avenida Brasil (paralela ao Rio Paraibuna), frequentemente são observadas rajadas de vento ao longo do leito do rio. Adicionalmente, veículos pesados geralmente trafegam nesta avenida em alta velocidade, o que pode provocar um aumento na ressuspensão de partículas de poeira do solo com diâmetro mais elevado, as quais posteriormente podem ser depositadas no coletor (informações sobre o diâmetro das partículas de MP serão apresentadas posteriormente). Os altos valores de deposição seca encontrados nos meses de outubro/2014 e novembro/2014, no P1, podem ser relacionados à passagem de um drástico período de seca para um período chuvoso (MIMURA *et al.*, 2016b).

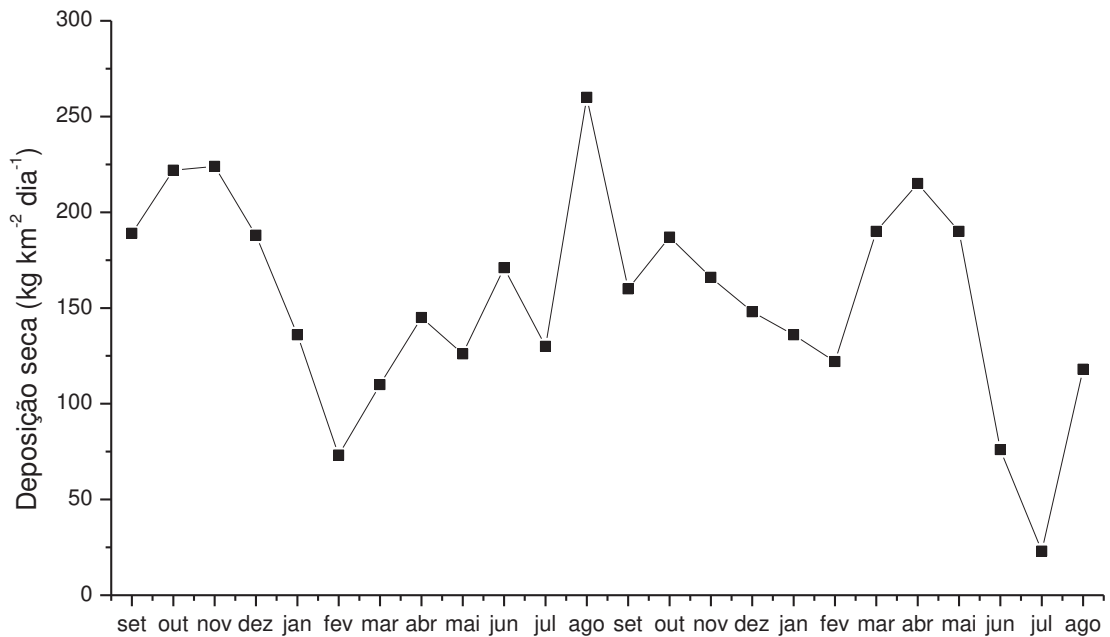
No P4, os valores de deposição seca encontrados foram menores que no P1, apesar de ambos se encontrarem em ambientes urbanos (avenidas com velocidade máxima permitida de 60 km/h). No P4, a avenida está localizada numa região com um grande número de edifícios e apresenta intenso fluxo de carros e ônibus, que devido ao trânsito, circulam com velocidade limitada. Tais fatores podem afetar a ressuspensão de partículas de poeira do solo e a circulação do ar.

No P2, localizado numa região industrial, a deposição seca ($32,7 \text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$) foi baixa, devido ao fato de a amostra ser construída principalmente de MP com partículas de pequeno diâmetro. Por outro lado, no P3 a deposição seca foi mínima, pois neste local a elevada altitude e o baixo fluxo de veículos contribuem para uma pequena taxa de deposição

seca de MP. Estima-se que as partículas presentes no MP coletado nesse ponto sejam provenientes predominantemente da ressuspensão de poeira do solo.

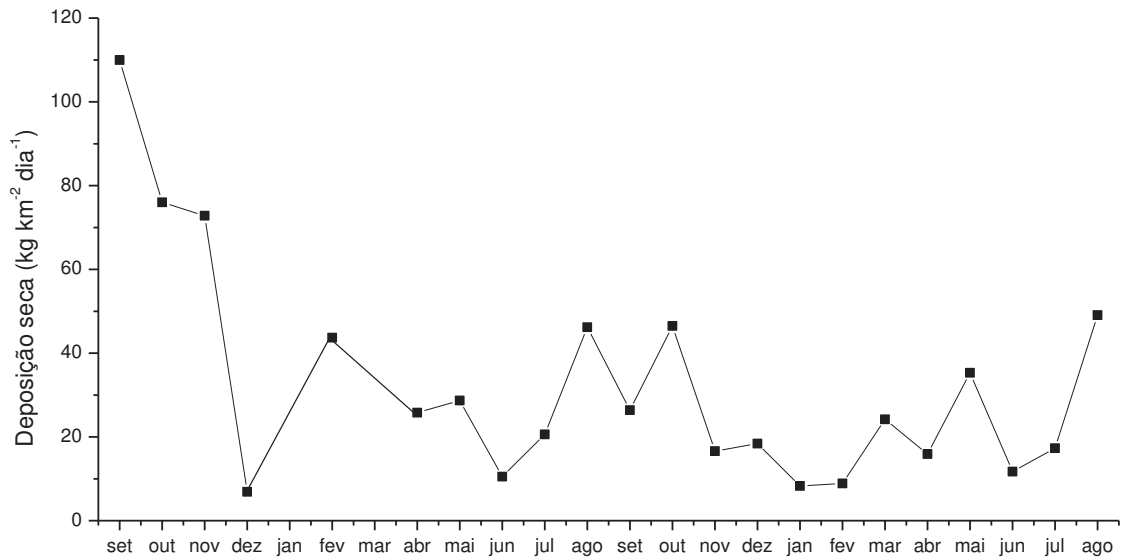
Os resultados obtidos não puderam ser comparados com a resolução CONAMA (1990), visto que esta discrimina a massa de MP coletado por unidade de volume de ar amostrado utilizando um amostrador volumétrico (de grandes volumes), enquanto que neste trabalho foi utilizado um sistema de deposição gravimétrica (amostragem passiva). No entanto, os dados gerados podem ser utilizados para compreender a dinâmica da geração e transporte do MP, de modo a embasar novos estudos envolvendo MP.

Figura 15 – Deposição seca ($\text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$) no P1 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016 (n=24).



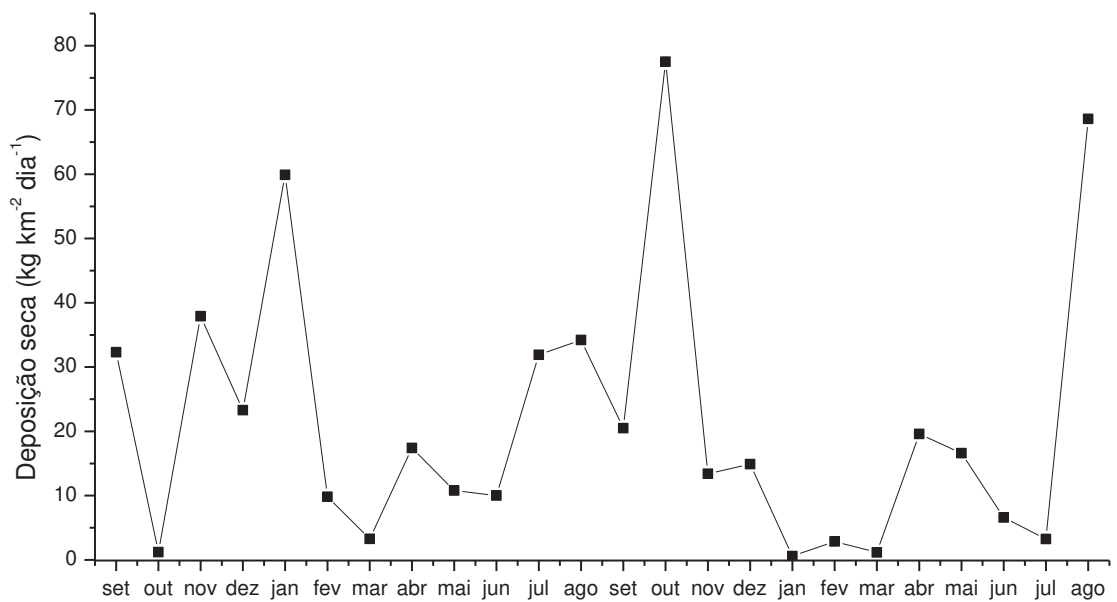
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 16 – Deposição seca ($\text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$) no P2 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016 (n=22).



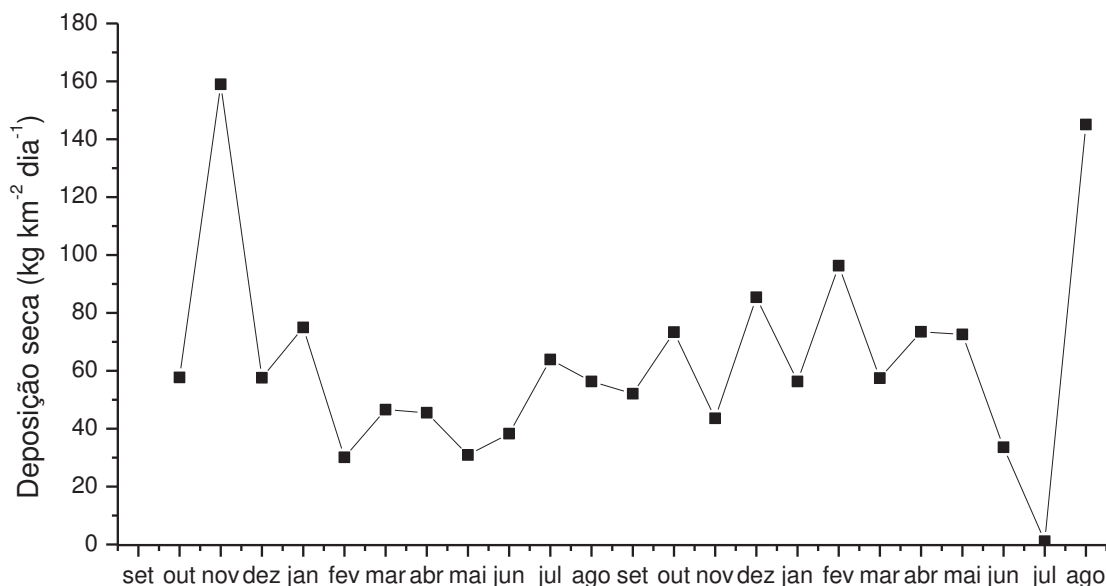
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 17 – Deposição seca ($\text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$) no P3 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016 (n=23).



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 18 – Deposição seca ($\text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$) no P4 mensalmente, no período de setembro de 2014 a agosto de 2016 (n=24).



FONTE: Elaborado pelo autor

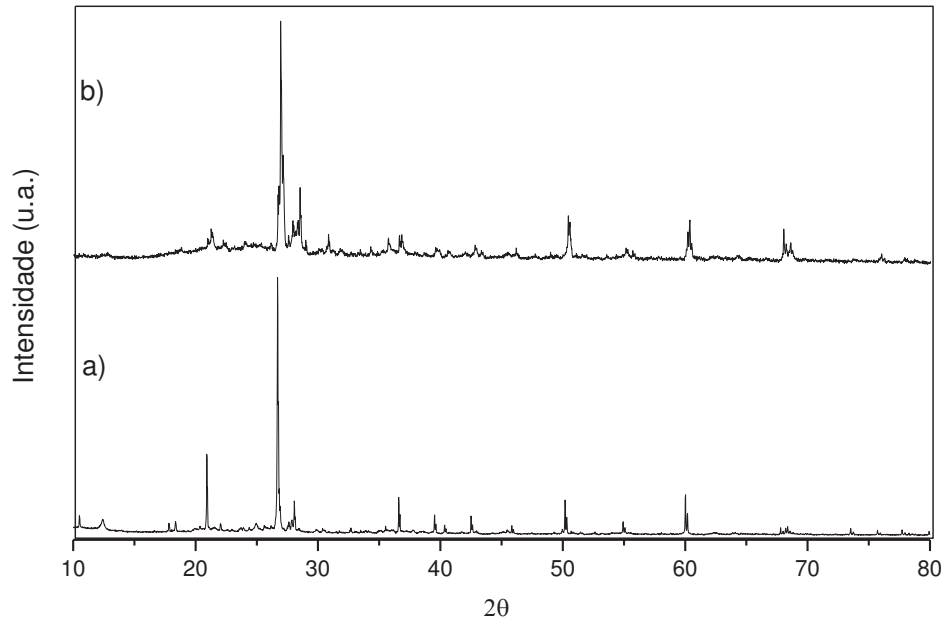
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A caracterização da composição mineral das amostras de MP foi feita por Difração de Raios - X (DRX) por policristais, através da identificação de diversas fases cristalinas. Nesta técnica, um feixe de raios - X de cobre incide em uma amostra policristalina espalhada em um porta-amostra, onde a intensidade do feixe difratado em diferentes ângulos ($2\theta - 2\theta$) é medida por um detector. O padrão obtido é característico do material presente na amostra, o qual pode ser identificado por comparação com padrões em um banco de dados. Dessa forma, com DRX é obtido algo semelhante a uma impressão digital da amostra (PECHARSKY, ZAVALIJ, 2005).

Foram estudadas amostras coletadas nos pontos P1, P3 e P4, nos meses dezembro de 2015 (estação chuvosa) e junho de 2016 (estação seca). Nas amostras do P1 e do P4, o MP foi raspado do filtro, depositado sobre uma placa de vidro e então submetido à análise, enquanto que as amostras do P3 foram analisadas juntamente com o filtro. Os difratogramas obtidos estão apresentados Figuras 19 a 21. Não foi possível obter o difratograma das

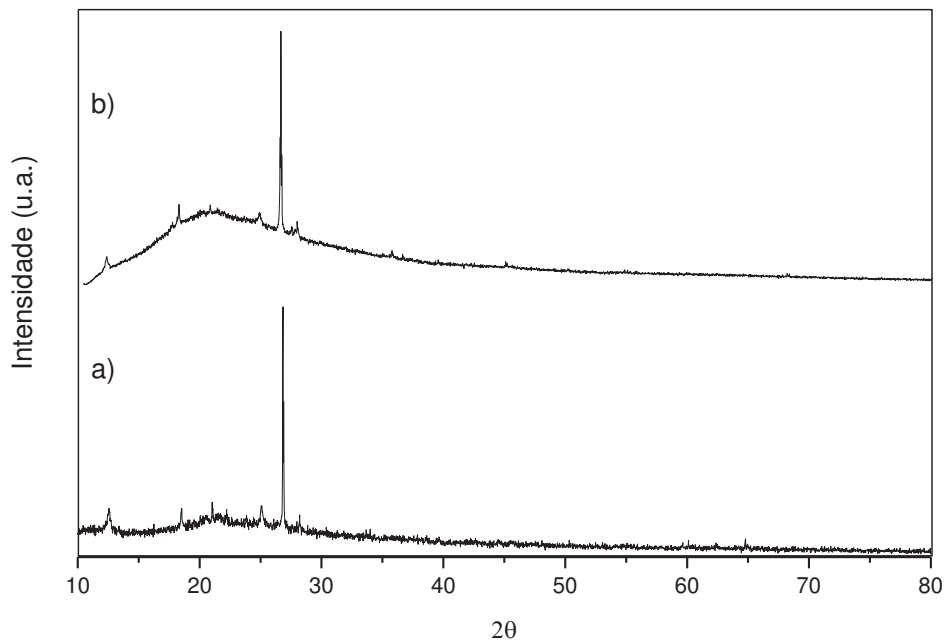
amostras do P2, pois estas apresentaram partículas muito finas, compactadas e fortemente retidas no filtro.

Figura 19 – Difratoograma de raios-X obtido para as amostras a) P1 15 e b) P1 22.



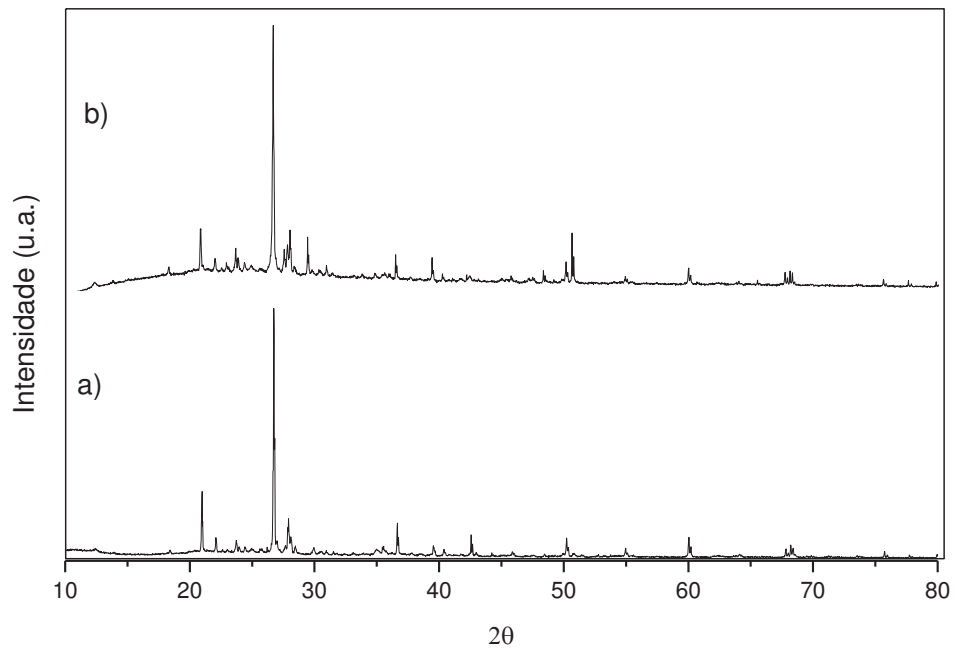
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 20 – Difratoograma de raios-X obtido para as amostras a) P3 15 e b) P3 22.

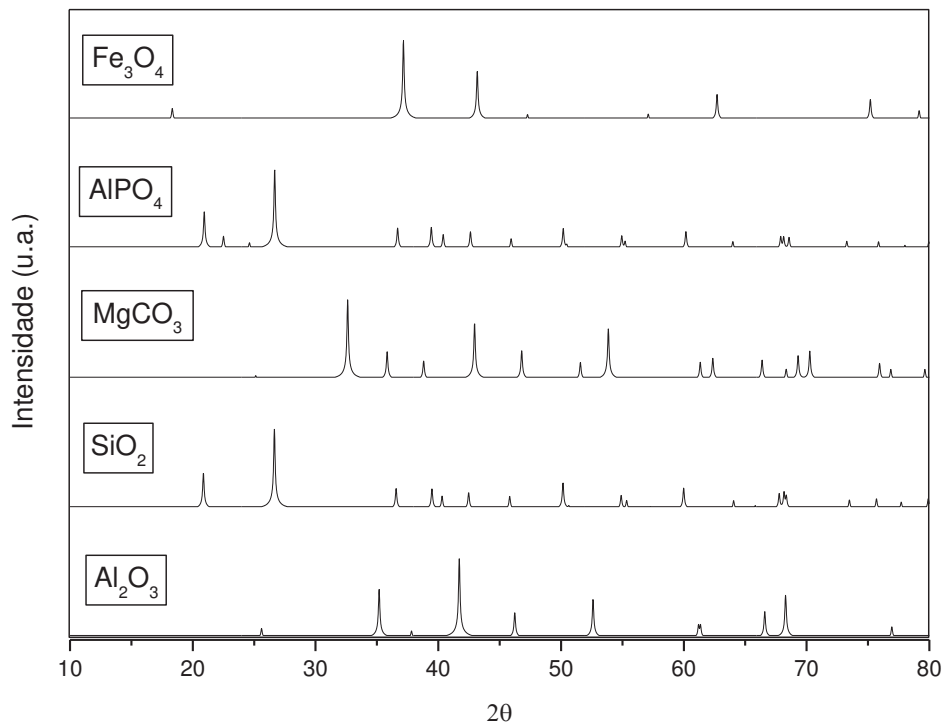


FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 21 – Difratoograma de raios-X obtido para as amostras a) P4 15 e b) P4 22.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 22 – Difratoograma de raios-X obtidos no banco de dados (*Crystallography Open Database*) para SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , MgCO_3 e AlPO_4 .

FONTE: Elaborado pelo autor

A análise mineralógica realizada comparando-se os difratogramas obtidos (Figuras 19 a 22) com os padrões da biblioteca *Crystallography Open Database* (COD) sugere que as amostras sejam constituídas essencialmente por SiO_2 (COD: 7103014), Al_2O_3 (COD: 2101053), Fe_3O_4 (óxidos duplos de Fe II e Fe III) (COD: 2101926), AlPO_4 (COD: 9006549), ou por seus derivados como silicatos, aluminatos e fosfatos, e possuam também como constituintes em baixa concentração os carbonatos e os óxidos mistos contendo diversos metais (Figura 22) (COD, 2012).

Dessa forma, há uma tendência de que os principais elementos encontrados nas amostras de MP estudadas sejam Al, Fe, C, O e Si e que as principais fases cristalinas sejam quartzo - SiO_2 e moscovita - $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$ (mica). Outras fases também podem ser encontradas, como hematita - Fe_2O_3 , dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (silicato de alumínio hidratado), albita - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (feldspatos), goethita - $\text{FeO}(\text{OH})$ e calcita (CaCO_3). O mesmo perfil foi encontrado em amostras de MP coletadas em Belo Horizonte, MG (TAVARES *et al.*, 2014) e em Sete Lagoas, MG (QUEIROZ *et al.*, 2007).

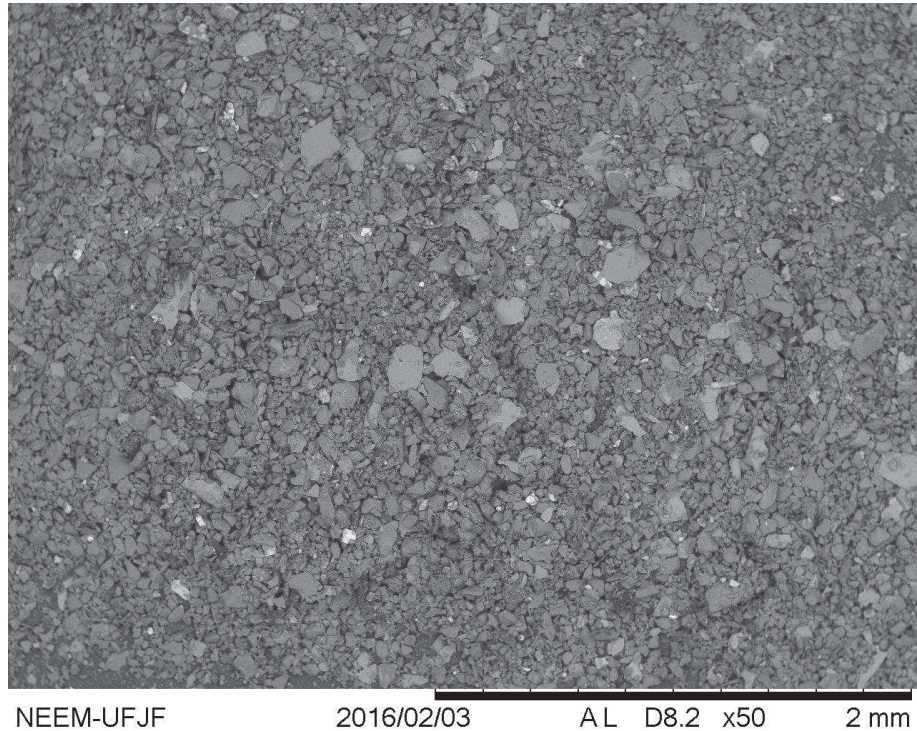
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Amostras de MP coletadas nos pontos P1, P2, P3 e P4, nos meses dezembro de 2015 e junho de 2016 foram estudadas utilizando as técnicas MEV e EDS. Foram obtidas imagens por MEV, com ampliação suave (x50, x150 e x400), para as amostras do P1 (Figuras 23 a 28), P2 (Figuras 29 a 34), P3 (Figuras 35 a 40) e P4 (Figuras 41 a 46). Avaliando estas figuras foi possível observar o aspecto geral das amostras (imagens com ampliação de x50) e a granulometria de algumas partículas (imagens com ampliação de x150 e x400). No P1 e no P4, as partículas depositadas foram mais heterogêneas. Foram observadas partículas com dimensões de até 190 μm no P1 e de até 80 μm no P4. Amostras coletadas nestes pontos apresentaram aspecto semelhante a um material arenoso, o que fortalece a hipótese de que o MP depositado seja predominantemente de origem natural (ressuspensão de poeira do solo). Além disso, a presença de partículas com d elevado pode ter contribuído significativamente para os altos valores de massa das amostras de MP no P1.

Por outro lado, as amostras do P2 e P3 foram mais homogêneas, com dimensões < 60 μm para a maioria das partículas. Na Figura 30 foram observadas “fendas” na amostra, as

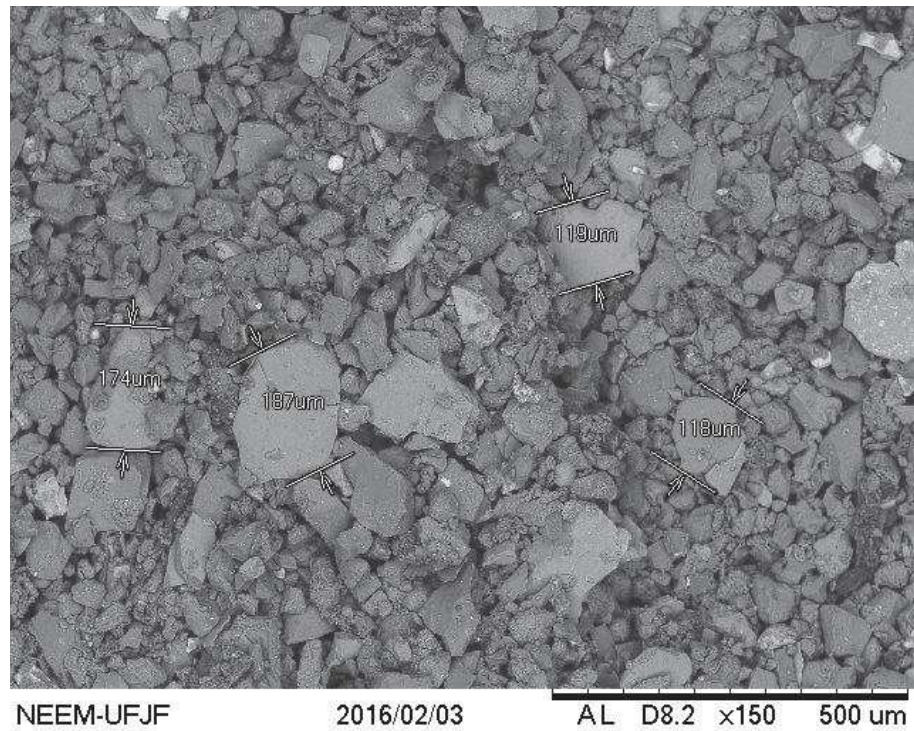
quais apresentaram dimensões $< 30 \mu\text{m}$. Aparentemente, as amostras do P2 são constituídas por partículas finas, possivelmente nanométricas, extremamente compactadas, o que dificultou a medida da granulometria. Já no P3, foram identificadas fibras, provavelmente de origem vegetal (Figuras 36 e 37). As amostras coletadas neste ponto apresentaram, na maioria das vezes, coloração semelhante à de terra e lodo, indicando contribuição natural na deposição do MP.

Figura 23 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 15. Ampliação: x50.



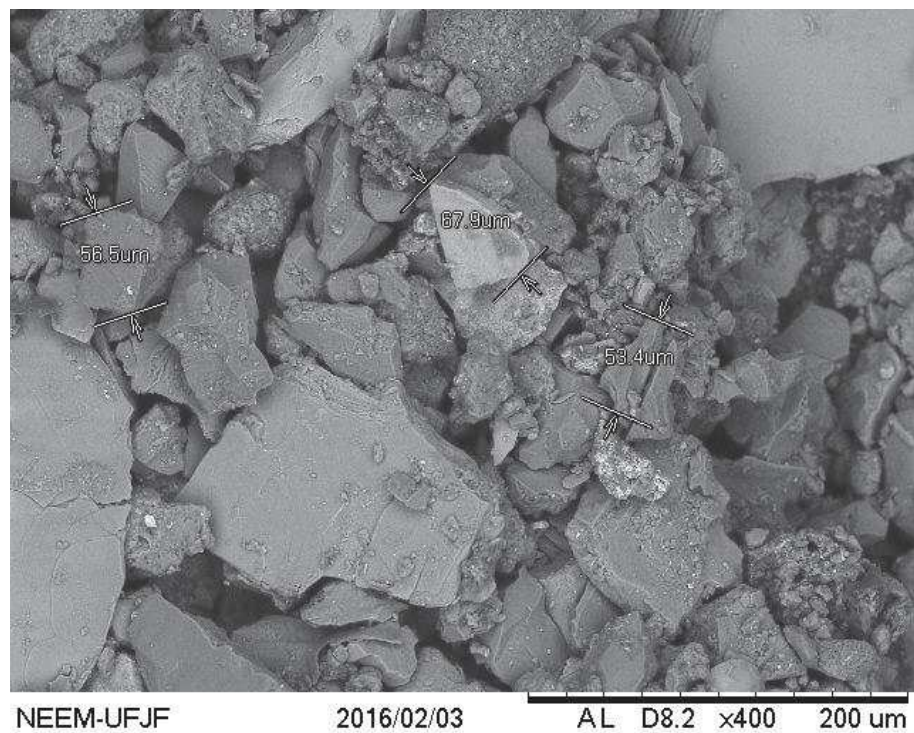
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 24 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 15. Ampliação: x150.



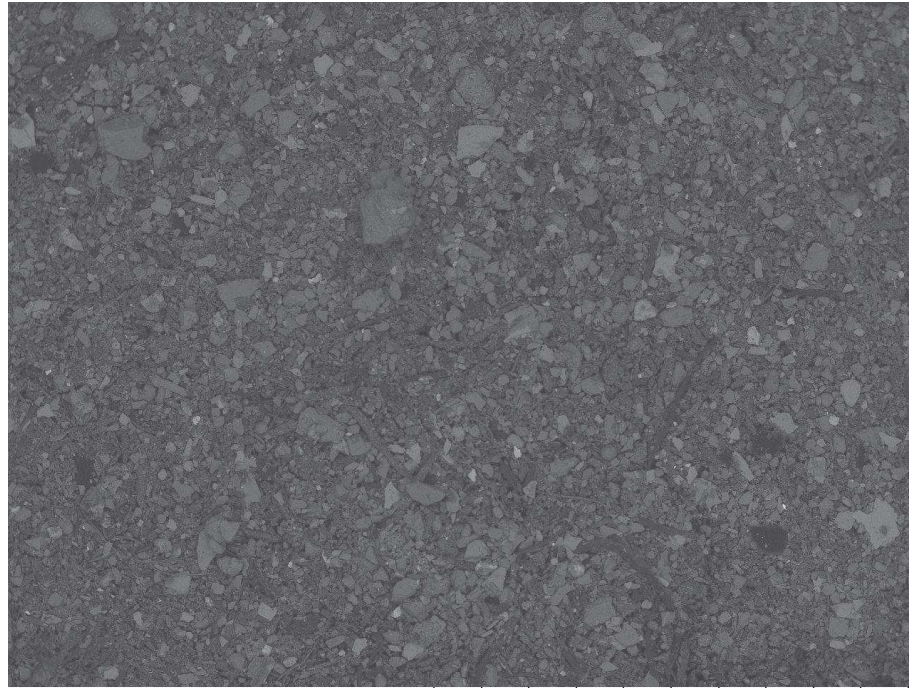
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 25 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 15. Ampliação: x400.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 26 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 22. Ampliação: x50.



NEEM-UFJF 2016/08/05 AL D8.4 x50 2 mm

FONTE: Elaborado pelo autor

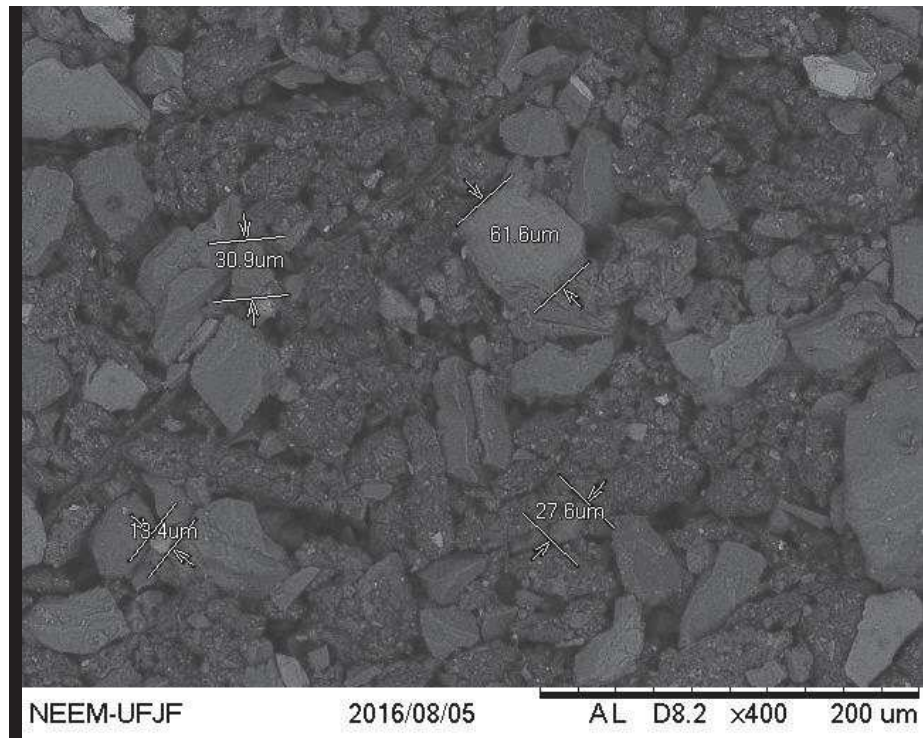
Figura 27 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 22. Ampliação: x150.



NEEM-UFJF 2016/08/05 AL D8.4 x150 500 μm

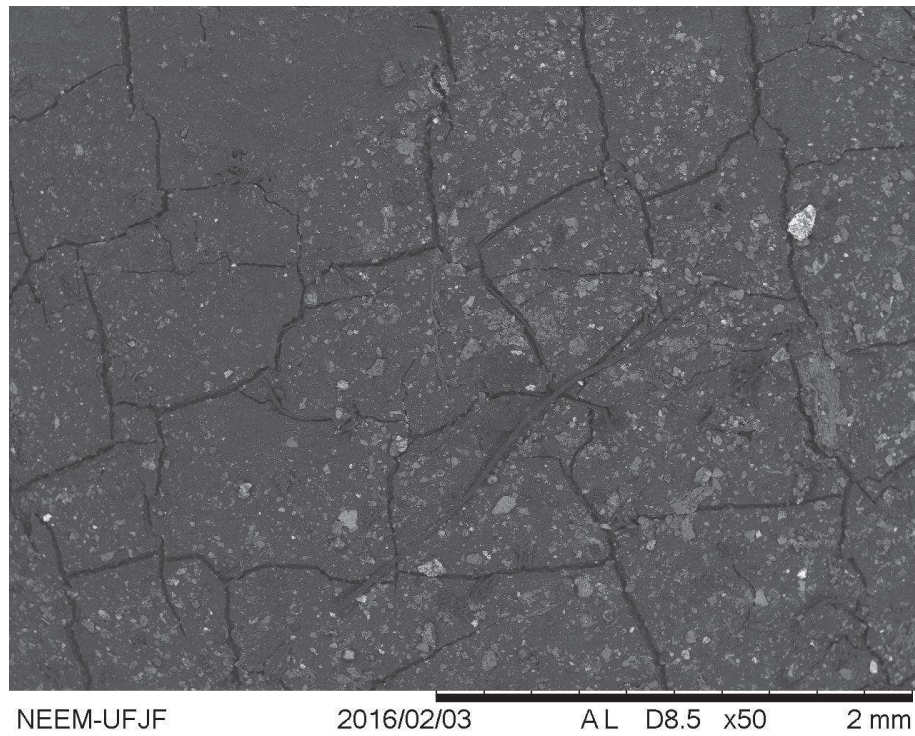
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 28 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P1 22. Ampliação: x400.



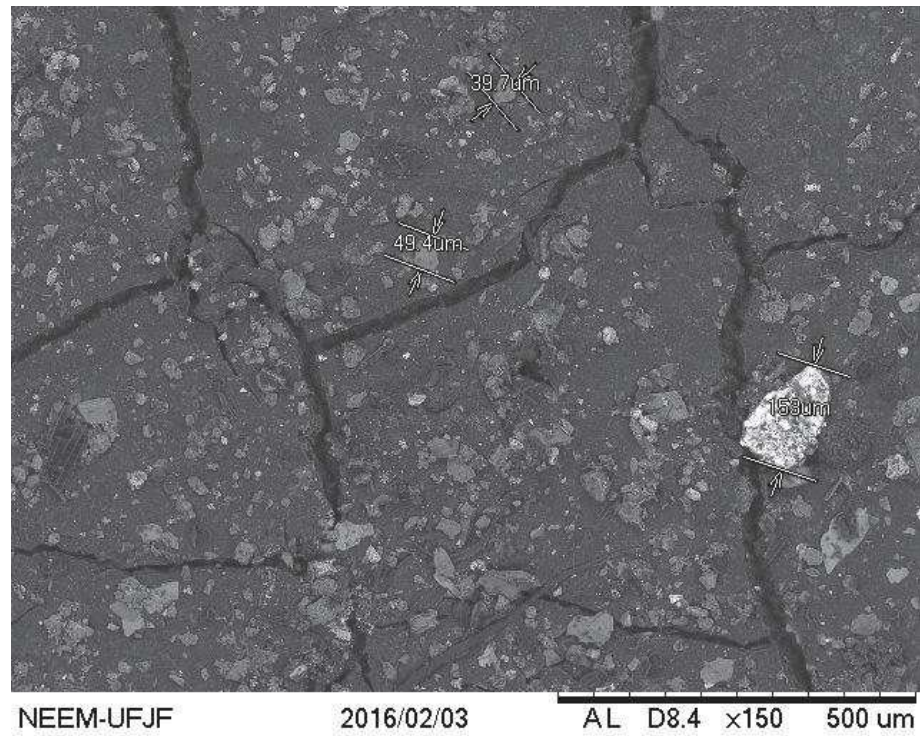
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 29 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 15. Ampliação: x50.



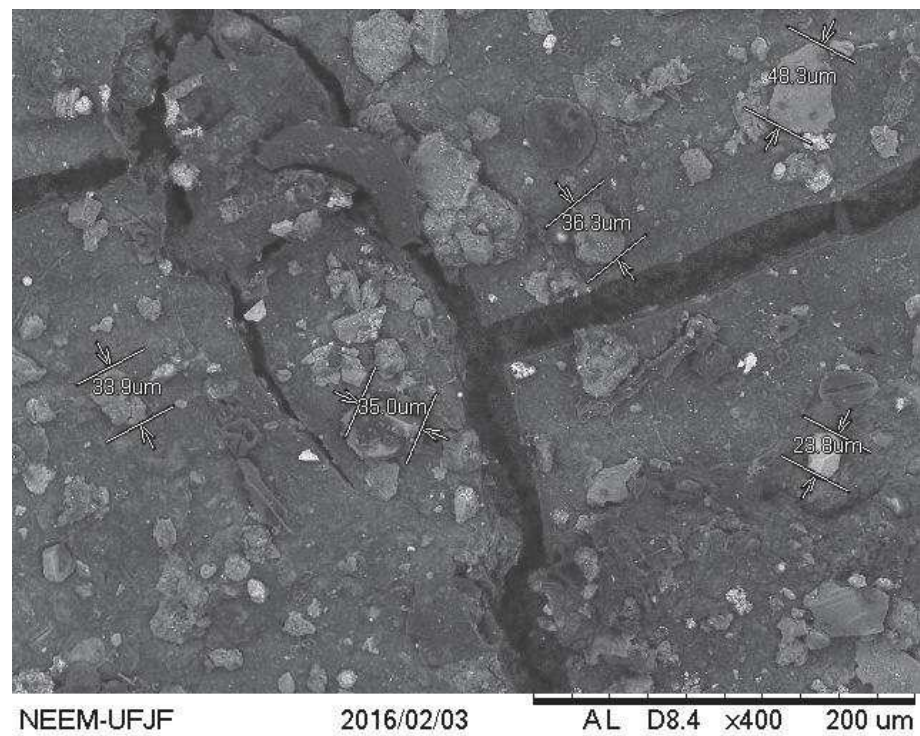
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 30 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 15. Ampliação: x150.



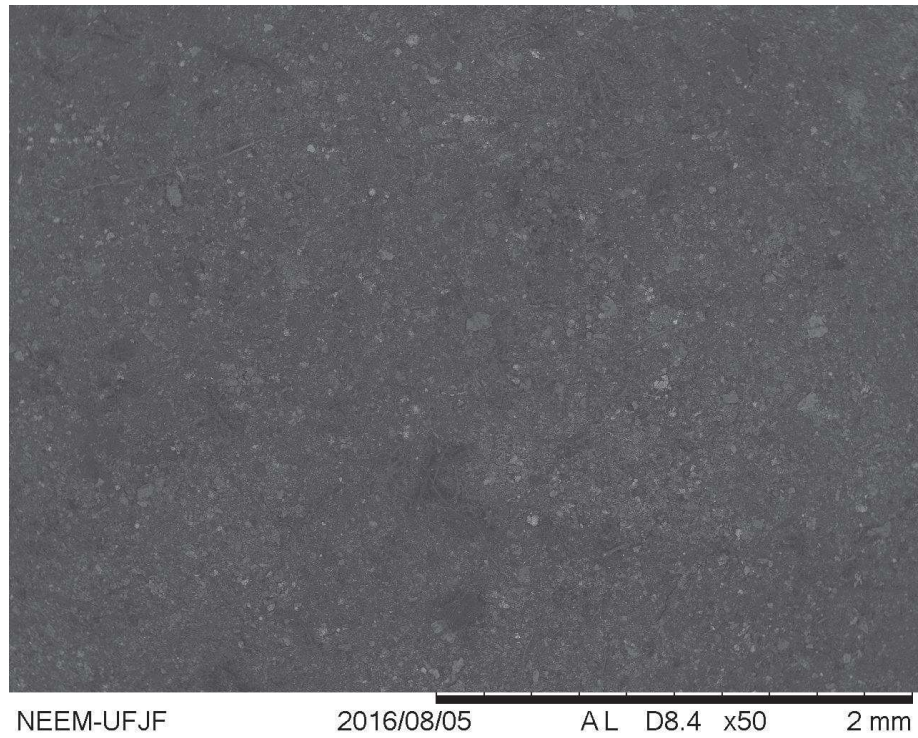
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 31 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 15. Ampliação: x400.



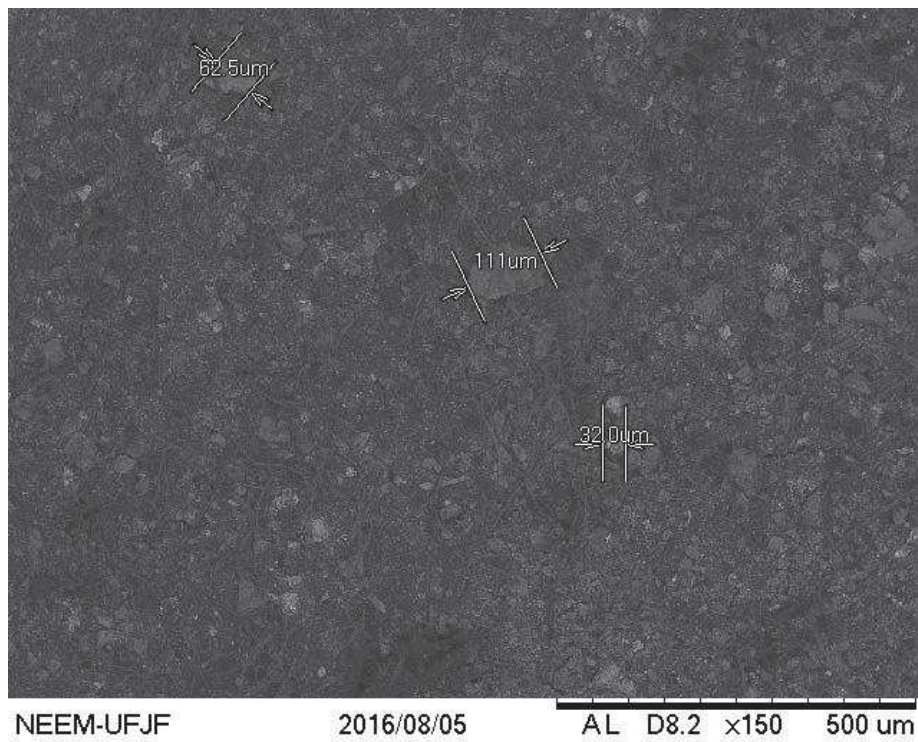
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 32 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 22. Ampliação: x50.



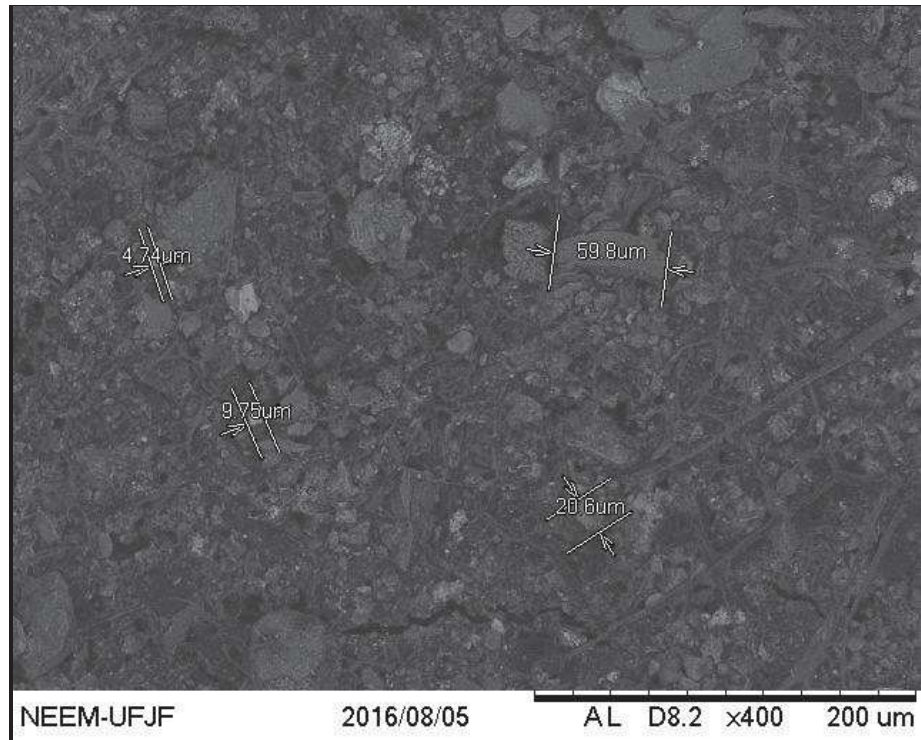
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 33 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 22. Ampliação: x150.



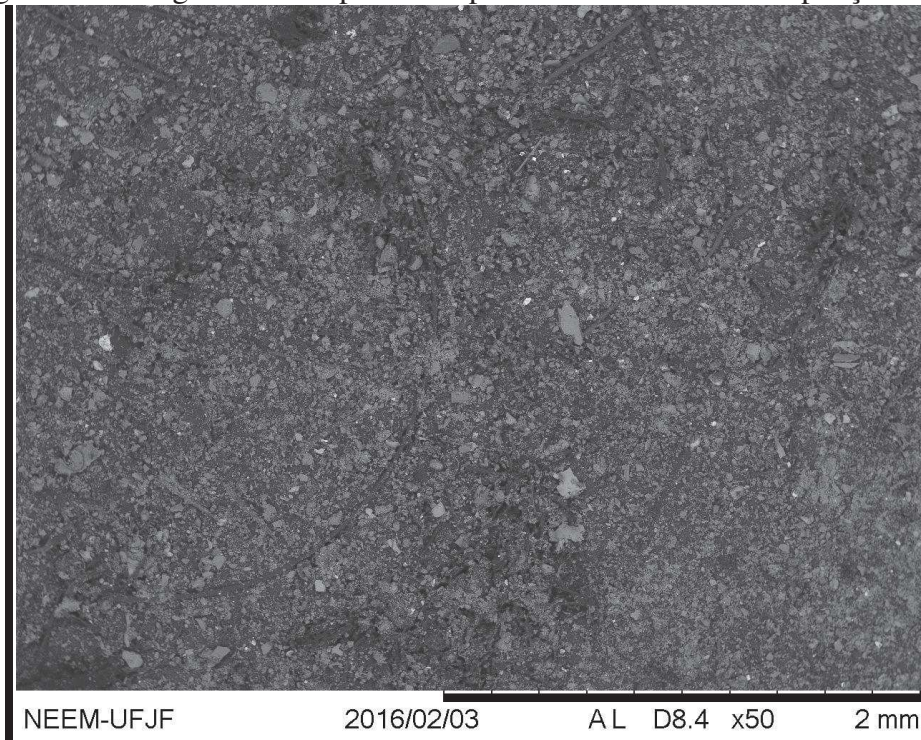
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 34 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P2 22. Ampliação: x400.



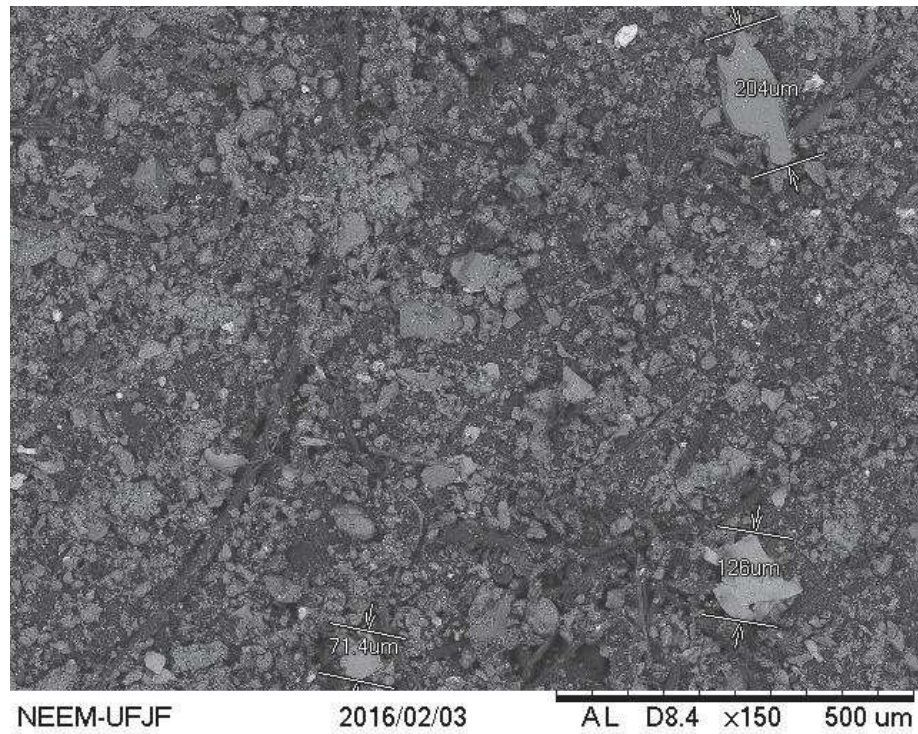
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 35 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 15. Ampliação: x50.



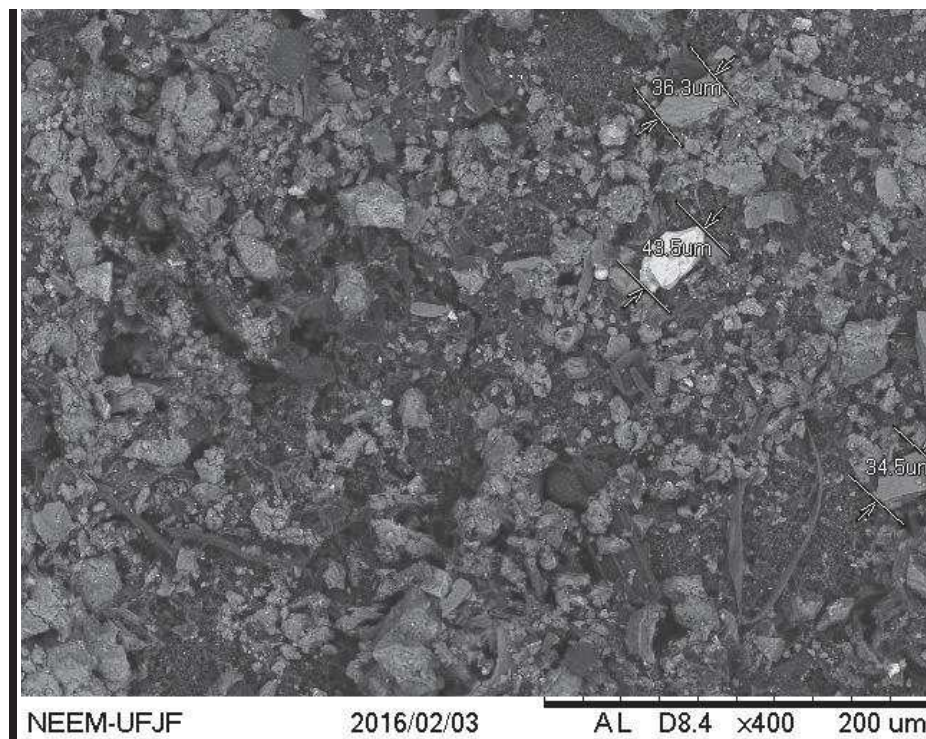
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 36 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 15. Ampliação: x150.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 37 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 15. Ampliação: x400.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 38 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 22. Ampliação: x50.

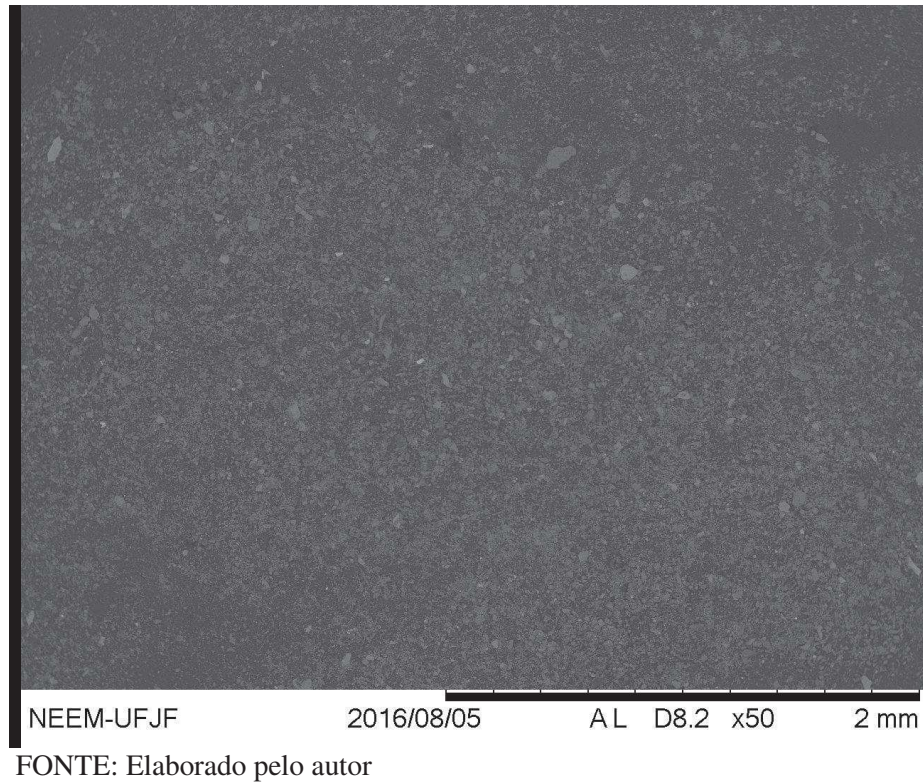


Figura 39 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 22. Ampliação: x150.

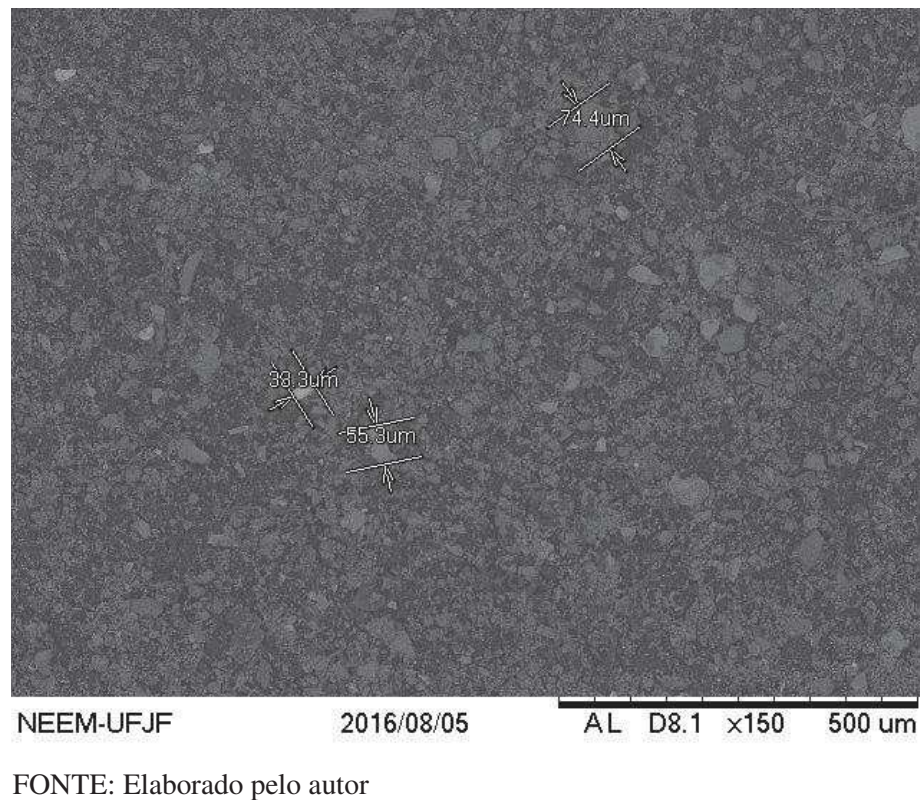
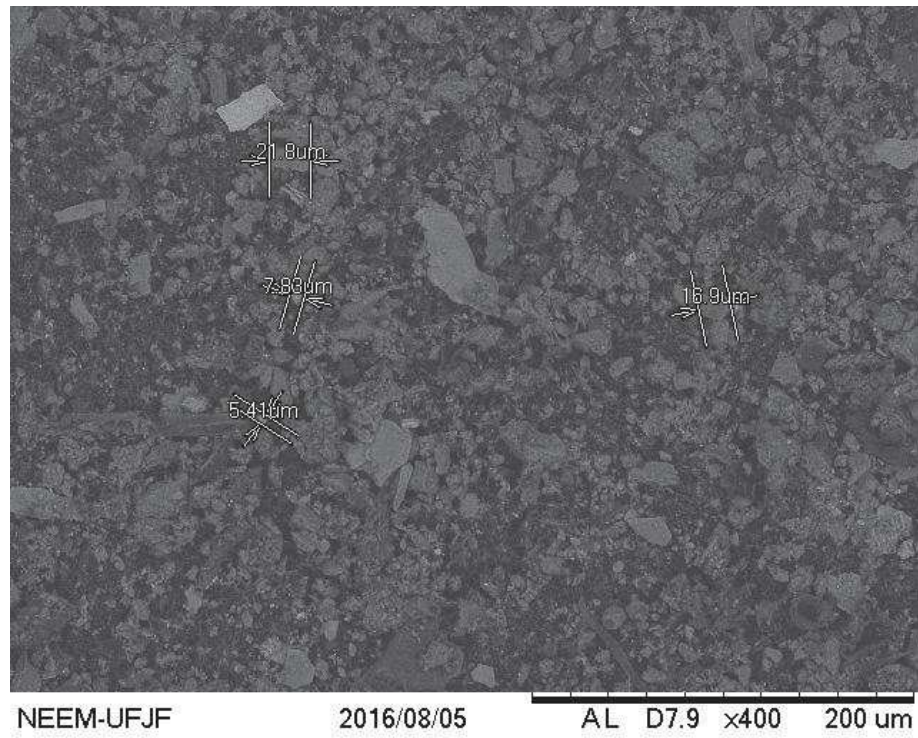
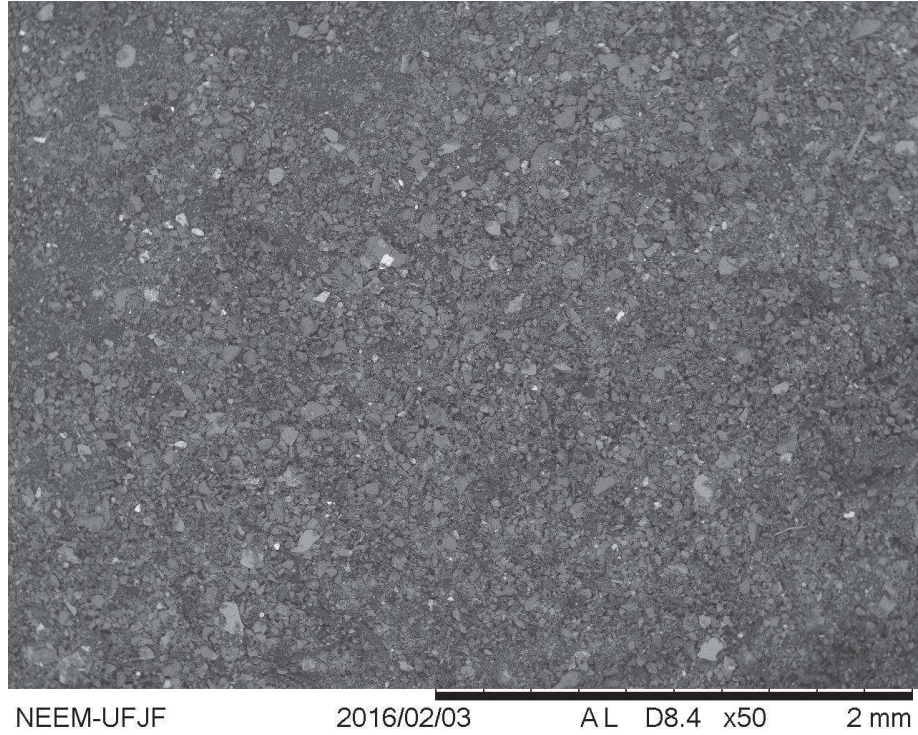


Figura 40 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P3 22. Ampliação: x400.



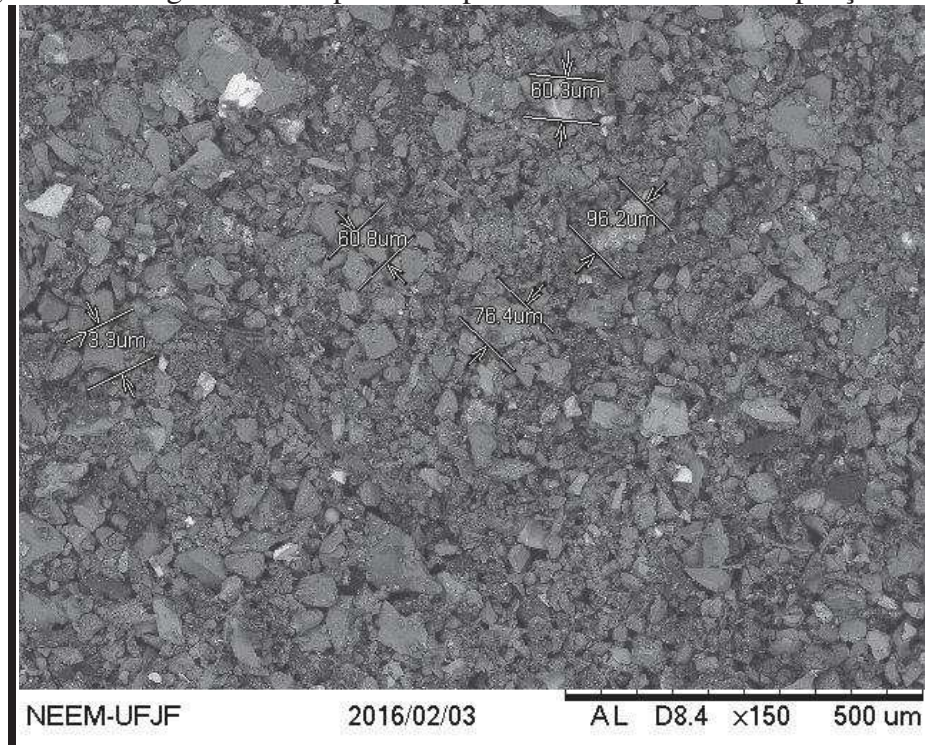
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 41 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 15. Ampliação: x50.



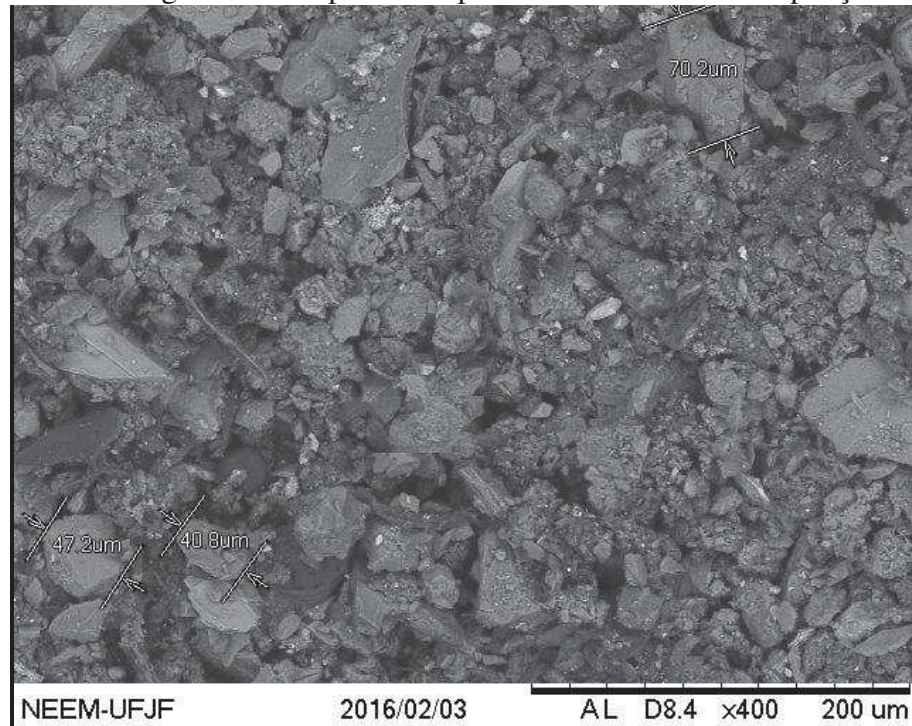
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 42 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 15. Ampliação: x150.



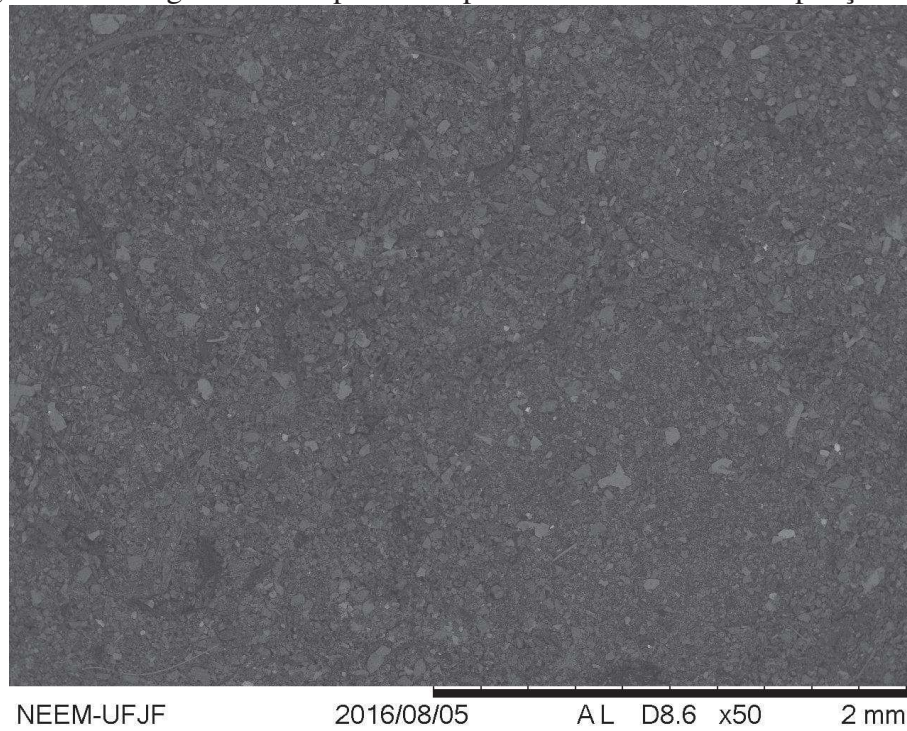
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 43 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 15. Ampliação: x400.



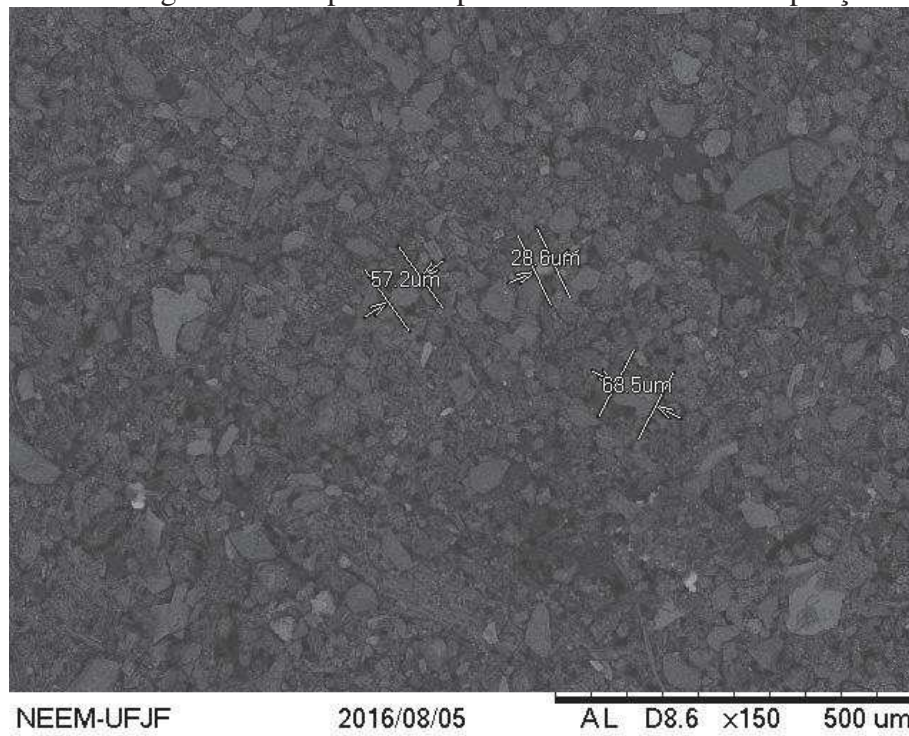
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 44 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 22. Ampliação: x50.



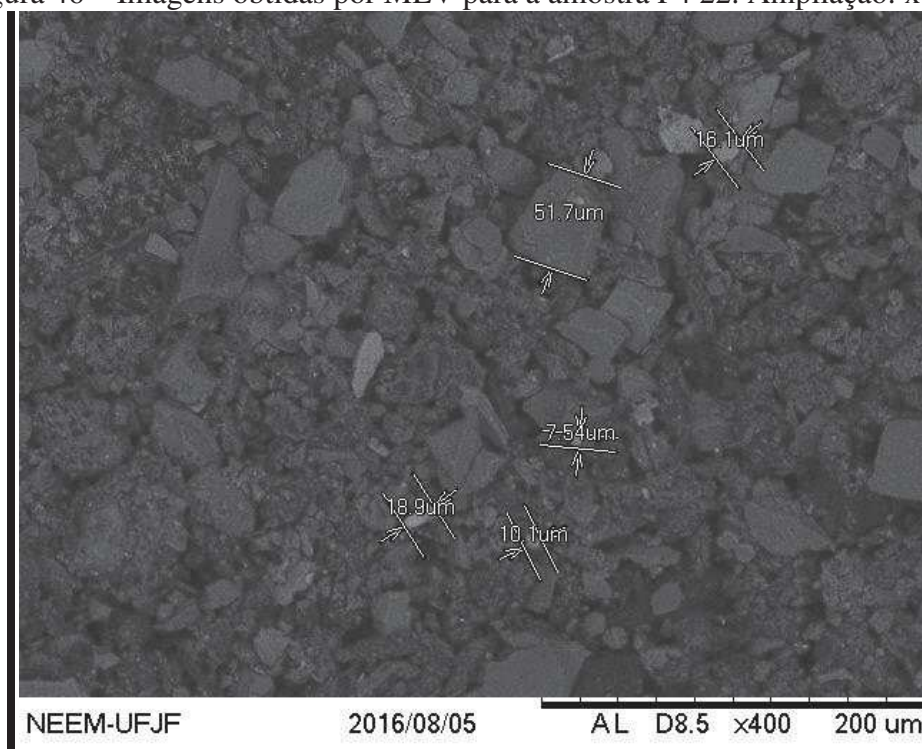
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 45 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 22. Ampliação: x150.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 46 – Imagens obtidas por MEV para a amostra P4 22. Ampliação: x400.



FONTE: Elaborado pelo autor

Os espectros obtidos por EDS para as amostras de MP estão ilustrados nas Figuras 47 a 54. A microanálise permitiu detectar picos referentes a diversos elementos, como Si, O, C, Al e Fe, entre outros. A Tabela 17 mostra a composição química elementar majoritária das amostras. Elementos como Mg, Ca, K, Na, Ti e P foram identificados em todas as amostras, mas por apresentarem teor entre 0,1 e 3 %, estes não foram apresentados na tabela. Em cada ponto, as amostras das estações chuvosa e seca apresentaram perfil semelhante.

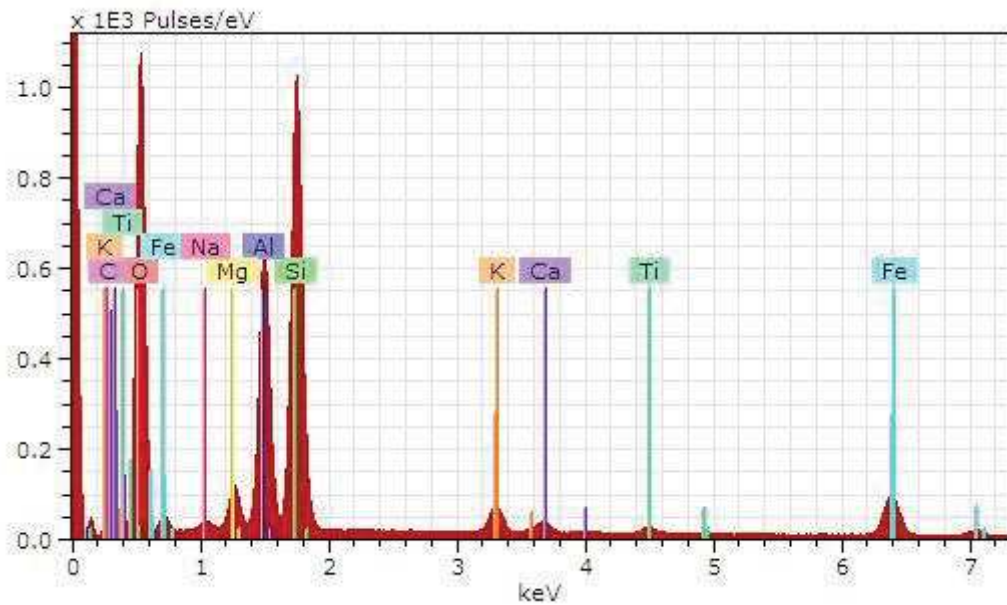
Vale ressaltar que a presença de carbono nas amostras de MP pode estar relacionada a compostos biogênicos e ao *Black Carbon*, constituído basicamente por compostos derivados da queima de combustíveis (madeira, óleo, carvão, combustíveis fósseis) e da queima de biomassa a céu aberto (práticas agrícolas, florestas e vegetação em geral) (ARTAXO *et al.*, 2002; LOYOLA *et al.*, 2009).

De modo geral, a composição majoritária da amostra justifica a eficiência dos métodos de extração com água régia, uma vez que o Cl^- (proveniente do HCl) é um agente complexante, indicado para a dissolução de materiais inorgânicos, enquanto que o HNO_3 é indicado para a dissolução da matéria orgânica, devido ao seu caráter oxidante.

Assim, os dados obtidos na microanálise estão de acordo com os obtidos anteriormente por DRX, indicando a forte presença de silicatos e óxidos metálicos (contendo

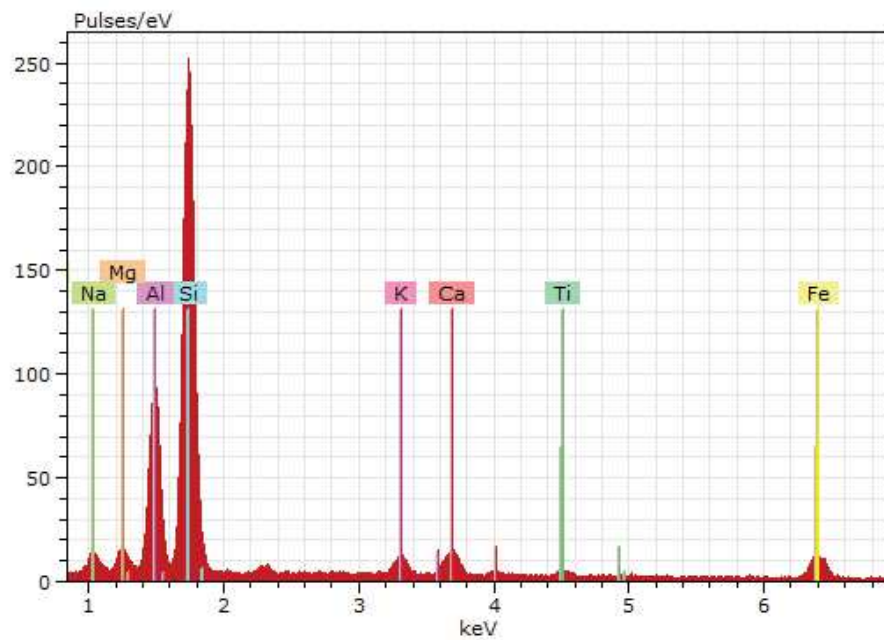
principalmente Fe e Al) nas amostras coletadas na cidade de Juiz de Fora, conforme o esperado para uma amostra típica de MP (QUITERIO *et al.*, 2004).

Figura 47 – Espectro obtido por EDS para a amostra P1 15.



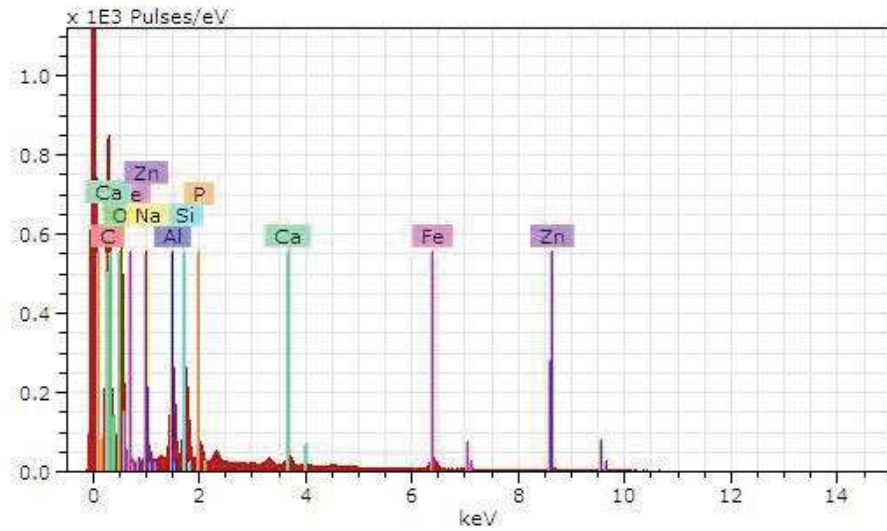
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 48 – Espectro obtido por EDS para a amostra P1 22.



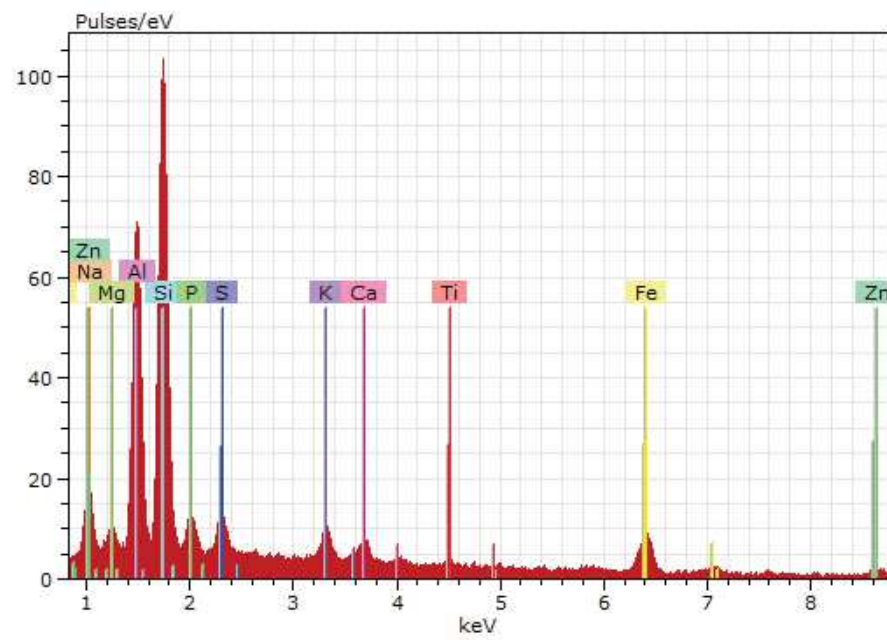
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 49 – Espectro obtido por EDS para a amostra P2 15.



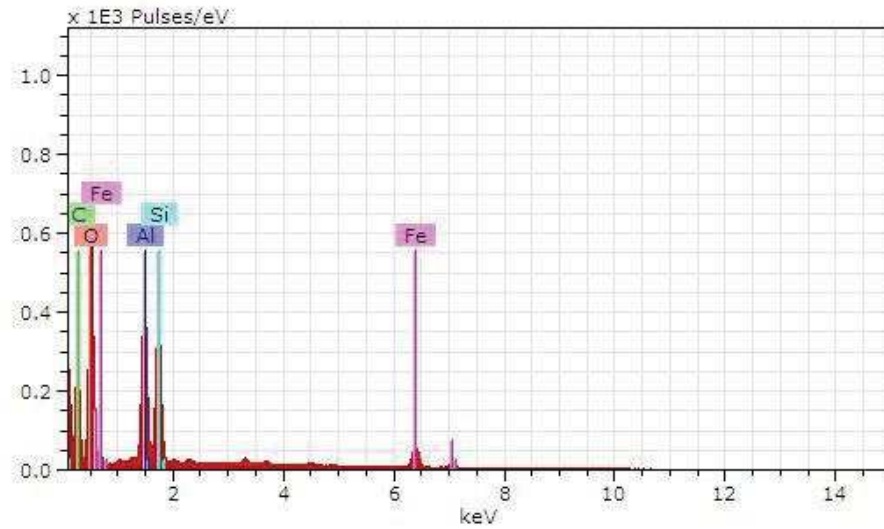
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 50 – Espectro obtido por EDS para a amostra P2 22.



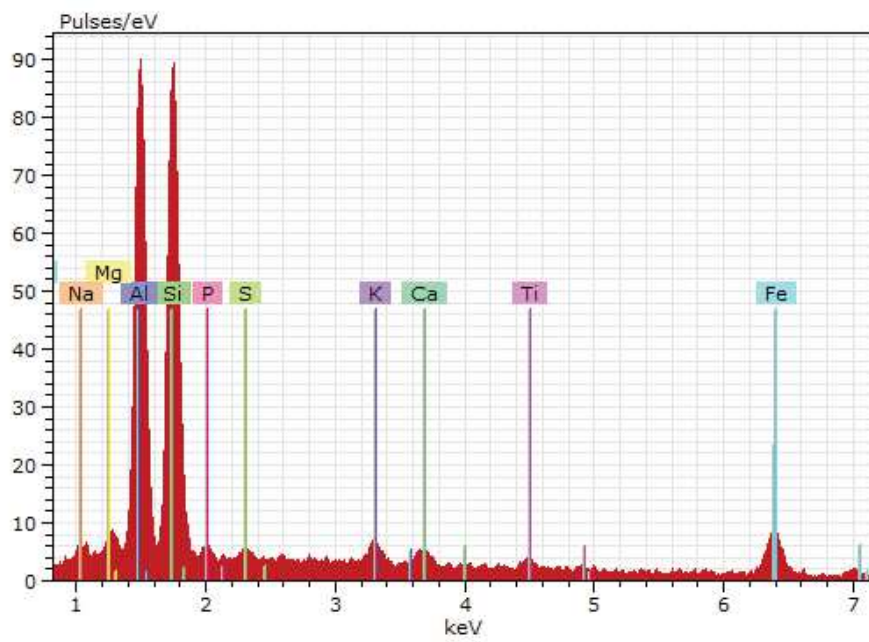
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 51 – Espectro obtido por EDS para a amostra P3 15.



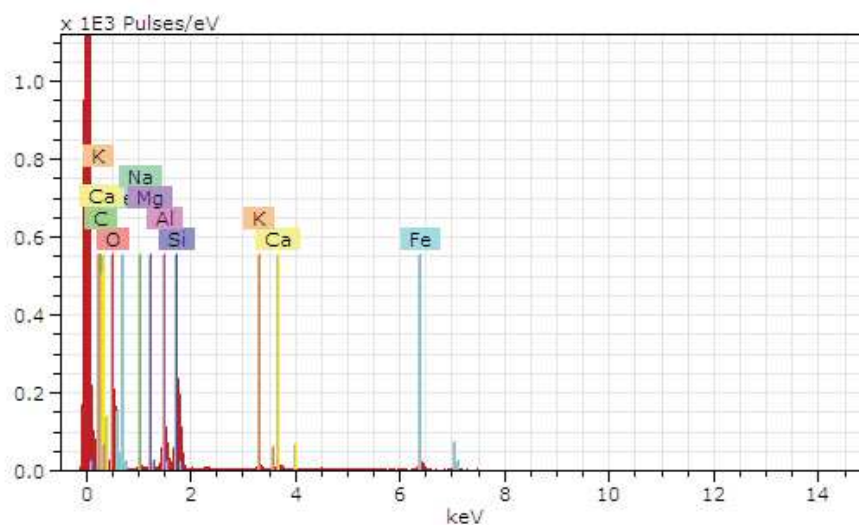
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 52 – Espectro obtido por EDS para a amostra P3 22.



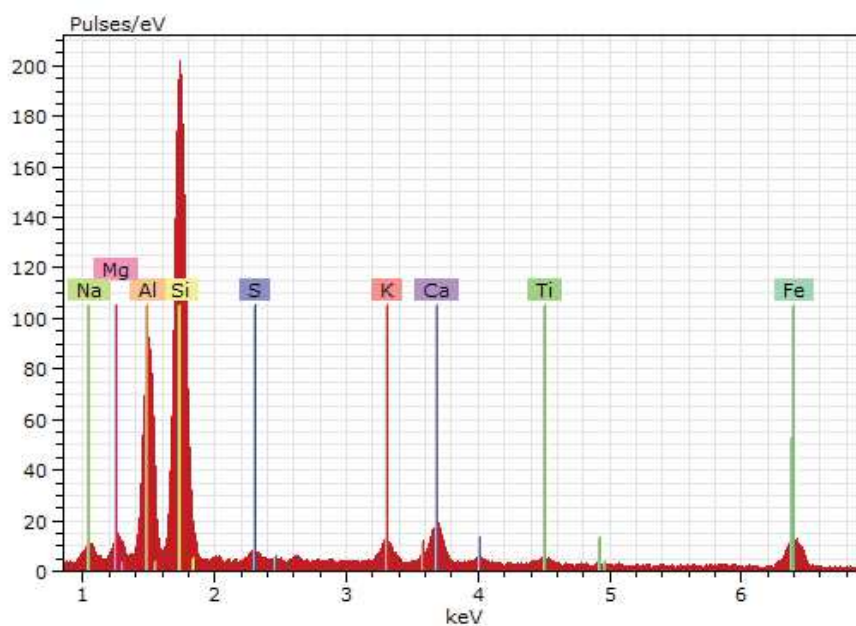
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 53 – Espectro obtido por EDS para a amostra P4 15.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 54 – Espectro obtido por EDS para a amostra P4 22.



FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 17 – Composição das amostras de MP obtidas por microanálise (% m/m)

Pontos	Composição elementar				
	O	Si	C	Al	Fe
P1 15	52,42	21,60	-	10,93	6,90
P1 22	41,83	15,21	29,85	5,48	3,38
P2 15	33,44	3,85	47,40	3,89	2,81
P2 22	38,15	5,79	45,28	3,84	2,81
P3 15	45,29	7,63	33,74	8,16	5,16
P3 22	49,39	7,38	30,21	7,03	3,82
P4 15	43,51	15,10	25,53	7,20	5,37
P4 22	41,56	13,36	30,48	5,73	3,94

FONTE: Elaborado pelo autor

4.8 ELEMENTOS-TRAÇO NO MATERIAL PARTICULADO

4.8.1 Concentração dos elementos-traço no MP

Na Tabela 18 estão apresentadas as concentrações médias dos analitos obtidas após extração das amostras de MP (n=92) com o Método 3 – MW e análise por F AAS e GF AAS. Os resultados obtidos para cada analito em cada ponto de coleta (P1, P2, P3 e P4) e em cada mês (numerados de 1 a 24) estão apresentados nas Tabelas 1 a 4 do APÊNDICE B. Os dados referentes à amostra P3 17 não foram apresentados, pois essa amostra apresentou um valor de massa extremamente baixo (0,0008 g), próximo à incerteza da balança, gerando resultados discrepantes.

Tabela 18 – Concentração média (mg kg^{-1}) dos analitos nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92)

Ponto	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1	12212	7,13	0,74	95,3	103	30938	552	66,1	1441
P2	16968	14,6	146	181	887	58969	2310	2895	40924
P3	31023	24,1	0,91	58,5	52,5	46631	521	209	1299
P4	11958	6,60	0,69	74,5	143	28906	552	69,8	1071

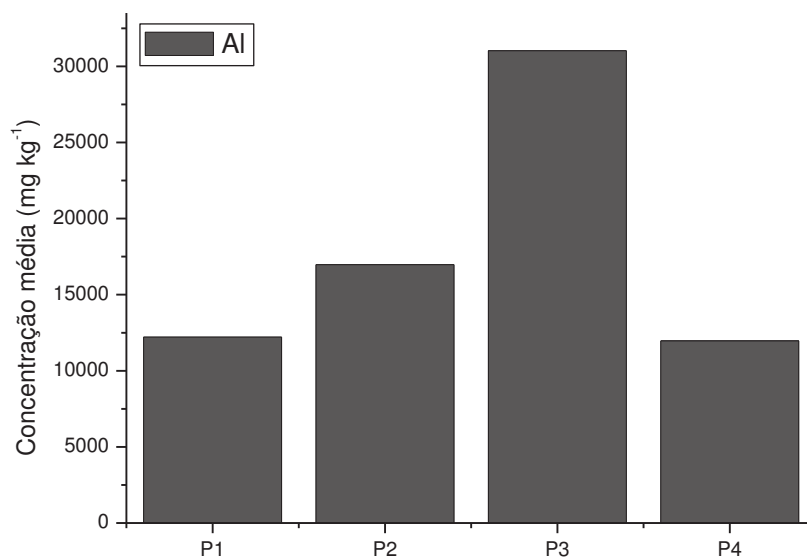
FONTE: Elaborado pelo autor

Os analitos encontrados em maiores concentrações nas amostras de MP foram Fe e Al, os quais são conhecidos por geralmente atuarem como elementos traçadores do solo. O mesmo foi obtido para amostras de PTS coletadas em Sete Lagoas, MG (QUEIROZ *et al.*, 2007) e em Ouro Preto, MG (MAGALHÃES *et al.*, 2010). Em Salvador, BA, Fe também foi o analito encontrado em maior concentração por PEREIRA *et al.* (2007) em amostras de PTS e MP₁₀.

Avaliando cada ponto, as amostras do P1 e do P4 apresentaram o mesmo perfil na concentração dos analitos, os quais seguiram a seguinte ordem: Fe > Al > Zn > Mn > Cu > Cr > Pb > As > Cd. No P2, foi obtida a seguinte ordem: Fe > Zn > Al > Pb > Mn > Cu > Cr > Cd > As. Vale ressaltar que os analitos Zn, Pb, Cd, Cu e Mn apresentam níveis elevados no P2, quando comparados aos demais pontos, o que pode estar relacionado à atividade industrial na região. Por fim, no P3, a ordem obtida foi: Fe > Al > Zn > Mn > Pb > Cr > Cu > As > Cd, com destaque para as elevadas concentrações de Al, As e Pb neste local.

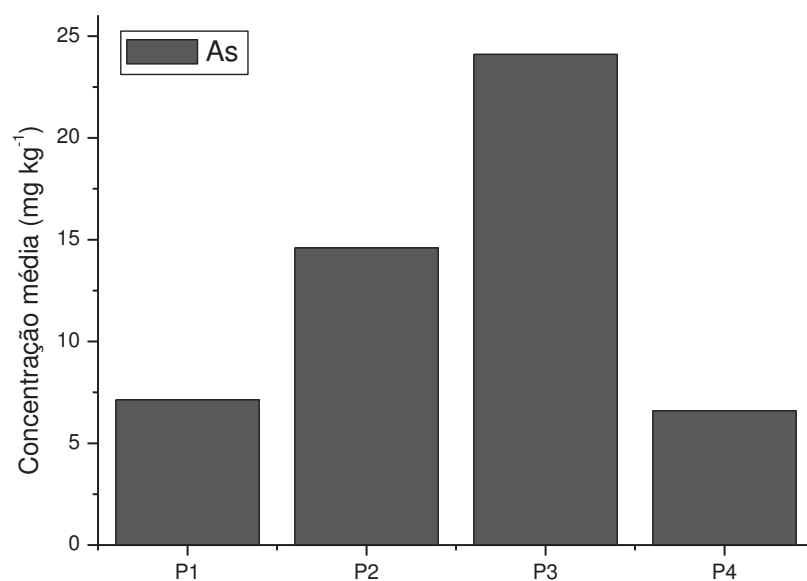
Nas Figuras 55 a 63 estão apresentadas as concentrações médias de cada analito nas amostras de MP, em cada ponto.

Figura 55 – Concentração média (mg kg^{-1}) de Al nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92).



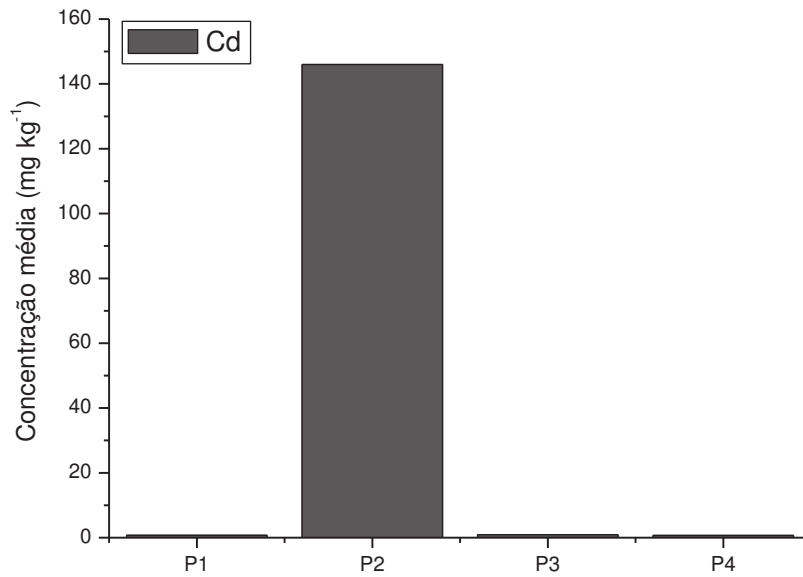
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 56 – Concentração média (mg kg^{-1}) de As nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92).



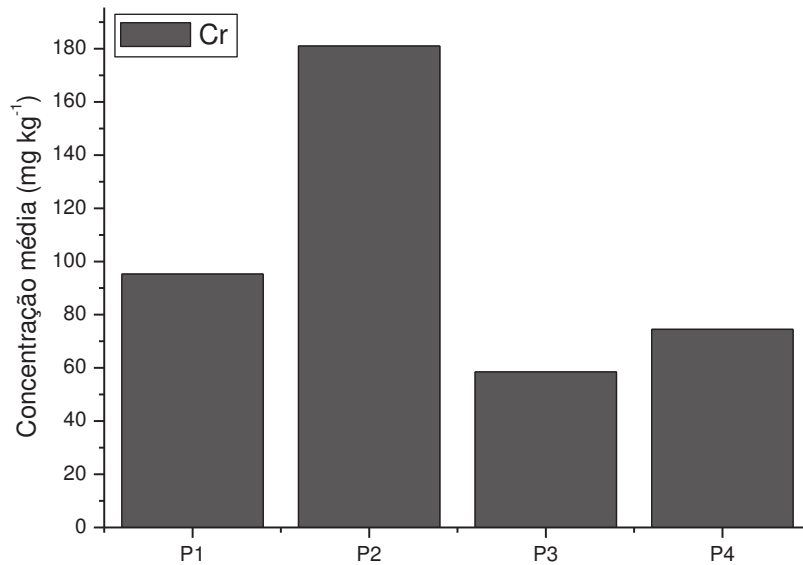
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 57 – Concentração média (mg kg^{-1}) de Cd nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92).



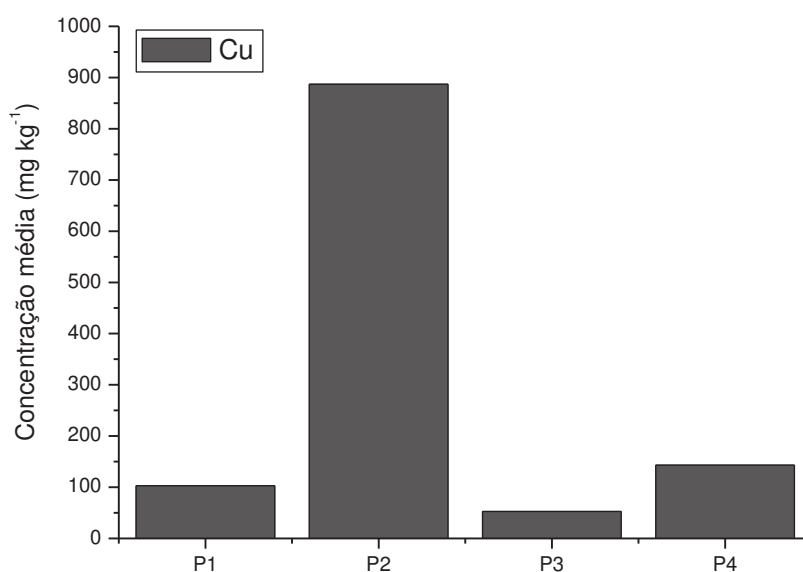
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 58 – Concentração média (mg kg^{-1}) de Cr nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92).



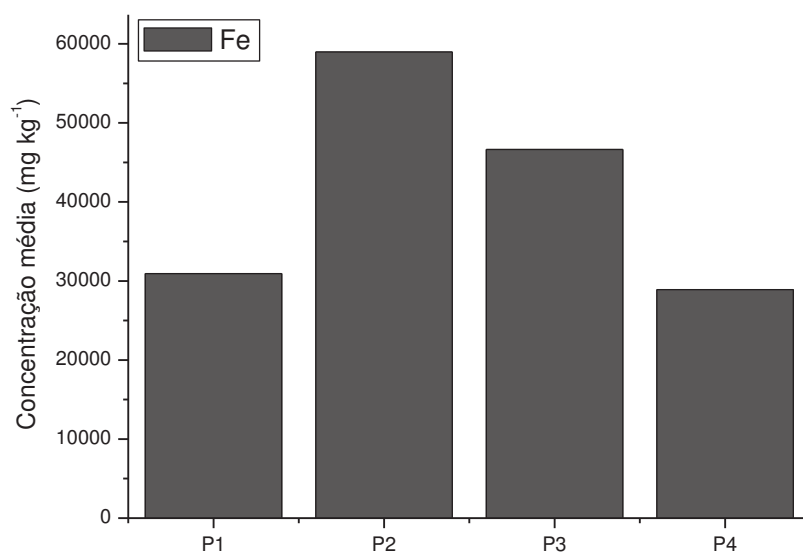
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 59 – Concentração média (mg kg^{-1}) de Cu nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92).



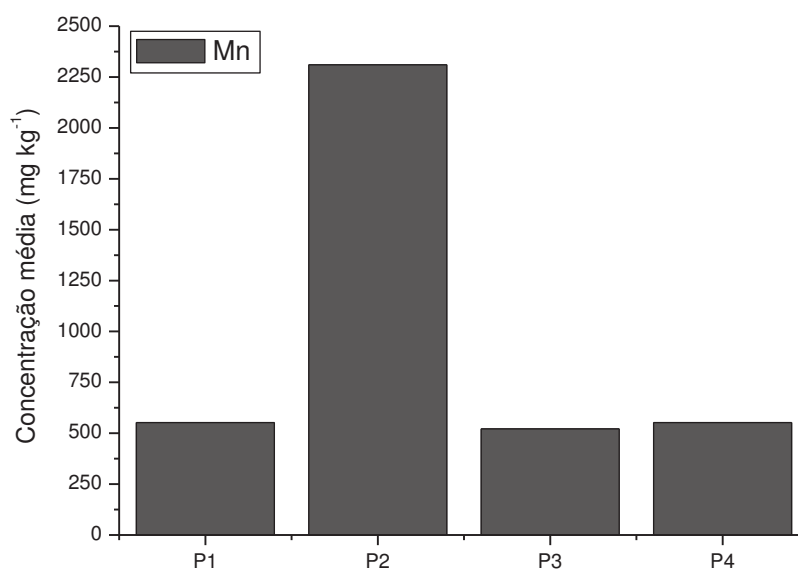
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 60 – Concentração média (mg kg^{-1}) de Fe nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92).



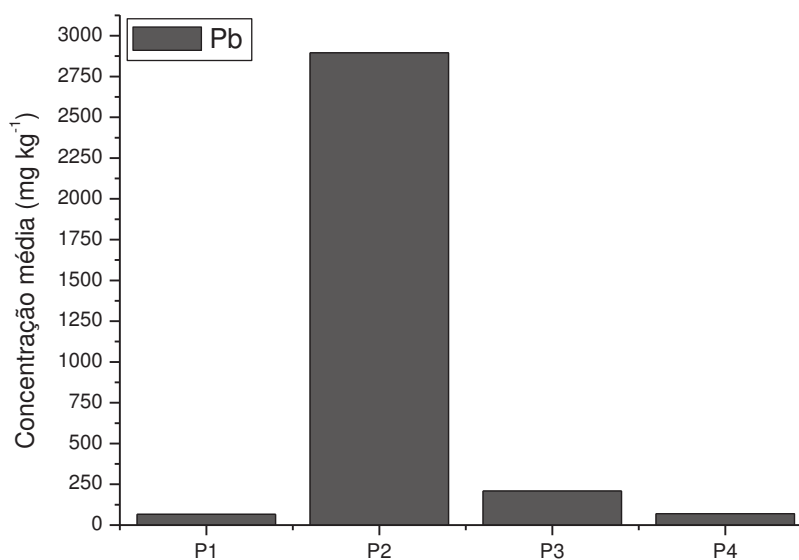
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 61 – Concentração média (mg kg^{-1}) de Mn nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92).



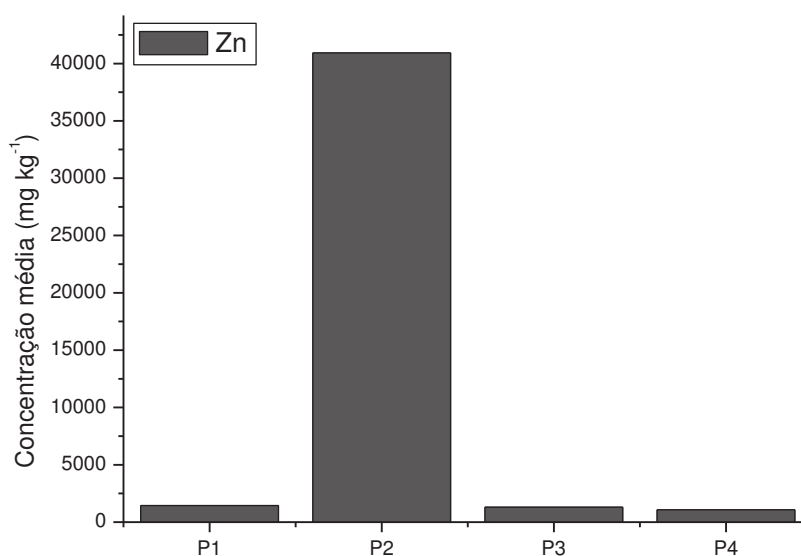
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 62 – Concentração média (mg kg^{-1}) de Pb nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92).



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 63 – Concentração média (mg kg^{-1}) de Zn nas amostras de MP após extração com o Método 3 – MW (n=92).



FONTE: Elaborado pelo autor

Comparando os resultados encontrados com dados na literatura, o mesmo perfil de composição foi encontrado por Quiterio *et al.* (2004) em amostras de PTS na cidade do Rio de Janeiro, RJ, sendo as concentrações de $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Cd}$. Em Goiânia, GO, as concentrações obtidas apresentaram a seguinte relação: $\text{Fe} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Cd}$ (BRAIT, FILHO, 2010). Almeida *et al.* (2013) obtiveram resultados semelhantes para Cu em amostras de MP coletadas em Aracaju, SE, os quais variaram de 17,3 a 153 mg kg^{-1} .

Durante a análise das amostras, os brancos foram processados da mesma forma que as amostras e, na maioria das vezes, apresentaram apenas uma pequena fração da concentração total dos analitos ($< 5\%$). Após a extração das amostras, um pequeno resíduo silicatado foi observado, com massa desprezível ($< 1,0 \text{ mg}$). Dessa forma, acredita-se que o teor dos analitos neste resíduo seria extremamente pequeno quando comparado à concentração dos analitos em solução.

4.8.2 Fator de enriquecimento

A fim de avaliar a origem (natural ou antrópica) dos analitos nas amostras foi aplicado o cálculo do fator de enriquecimento. Nos dados apresentados anteriormente, foi

possível observar valores altos de concentração para Al e Fe em todas as amostras. A ocorrência desses analitos no solo normalmente é alta e de origem natural, conforme pode ser observado comparando os resultados encontrados aos valores normais na crosta terrestre, os quais são: Al: 82000; As: 2,1; Cd: 0,15; Cr: 140; Cu: 68; Fe: 63000; Mn: 1100; Pb: 10 e Zn: 79 mg kg⁻¹ (WEB ELEMENTS, 2015). Adicionalmente, alguns estudos têm apontado a contribuição do solo como a principal fonte de elementos-traço para a composição do MP atmosférico, em regiões tropicais (HONÓRIO *et al.*, 2010). No entanto, a presença de elementos-traços no MP pode estar relacionada a diversas fontes, naturais (solo, oceanos, atividades vulcânicas) e antrópicas (queima de combustível fóssil, mineração, dentre outras) (PEREIRA *et al.*, 2007). Uma das formas de verificar se o nível dos analitos nas amostras é natural ou não, é através do cálculo do Fator de Enriquecimento (FE).

O Fator de Enriquecimento (*Enrichment Factor*) é um índice que foi proposto em 1979 e desde então tem sido empregado em diversas partes do mundo a fim de avaliar o enriquecimento de um elemento através da normalização por outro elemento considerado mais estável e imóvel no ambiente (CETESB, 2017). O cálculo do FE é realizado utilizando os valores de concentração de cada analito na crosta terrestre e na amostra, tendo o Al como um elemento de referência. Neste caso, o Fe também poderia ter sido usado como referência, porque tanto o Al quanto o Fe apresentam uma concentração natural muito elevada e dificilmente sofrem influência da contaminação ambiental, a menos que essa seja muito específica. Abaixo está apresentada a fórmula utilizada para o cálculo do FE (Equação 3).

$$FE = \frac{\left(\frac{\text{Concentração do analito na amostra}}{\text{Concentração de Al na amostra}} \right)}{\left(\frac{\text{Concentração do analito na crosta}}{\text{Concentração de Al na crosta}} \right)} \quad \text{Equação 3}$$

Os valores médios obtidos para o FE estão apresentados na Tabela 19 e nas Figuras 64 a 68, enquanto os resultados obtidos para cada analito em cada ponto de coleta e em cada mês estão apresentados nas Tabelas 5 a 8 do APÊNDICE B.

Para analitos cuja única fonte é a crosta terrestre, o valor do FE é próximo a 1 (baixo enriquecimento). Valores de 1 a 10 (enriquecimento moderado) indicam forte influência do solo local, mas os dados devem ser analisados com cautela, pois acima de 10 (de 10 a 100 - enriquecimento significativo ou muito alto), há uma grande tendência de que uma parcela destes analitos seja de outras fontes, principalmente a antrópica (HONÓRIO *et al.*, 2010; LOYOLA *et al.*, 2012; PEREIRA *et al.*, 2007). Por fim, valores de FE entre 100 e 500

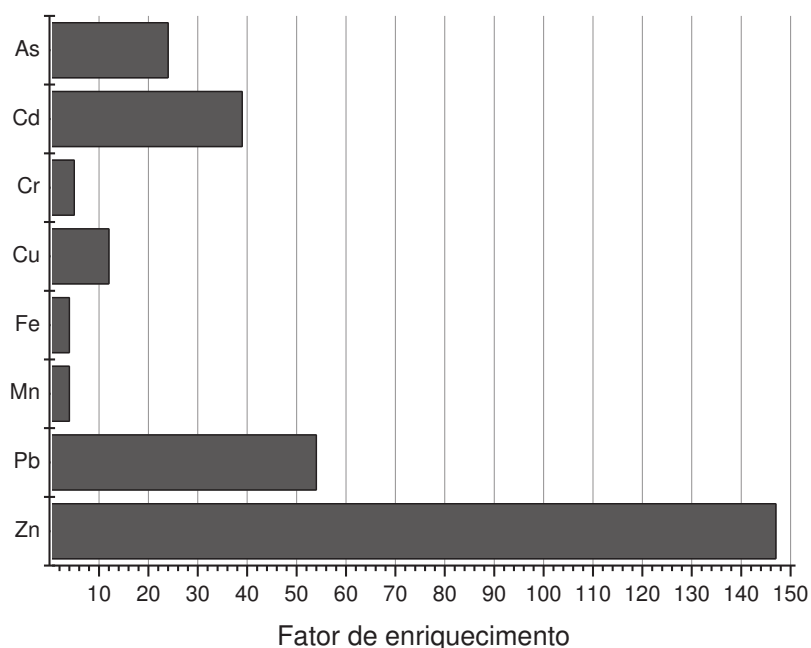
(enriquecimento extremamente alto) indicam forte impacto por fontes antrópicas (MOREDA-PIÑEIRO *et al.*, 2014).

Tabela 19 – Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de MP em relação à crosta terrestre (n=92). FE ~ 1: baixo enriquecimento, $1 < FE < 10$: enriquecimento moderado, $10 < FE < 100$: enriquecimento significativo ou muito alto, $FE > 100$: enriquecimento extremamente alto.

Ponto	FE							
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1	24	39	5	12	4	4	54	147
P2	40	4711	8	73	6	13	1703	2955
P3	40	19	2	4	2	1	65	47
P4	21	32	3	15	3	4	53	93

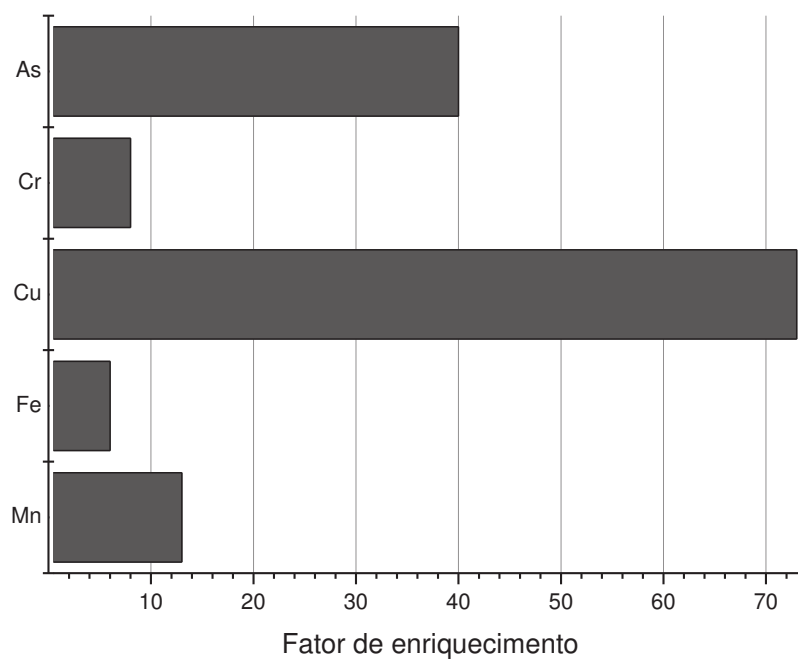
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 64 – Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P1 (n=24).



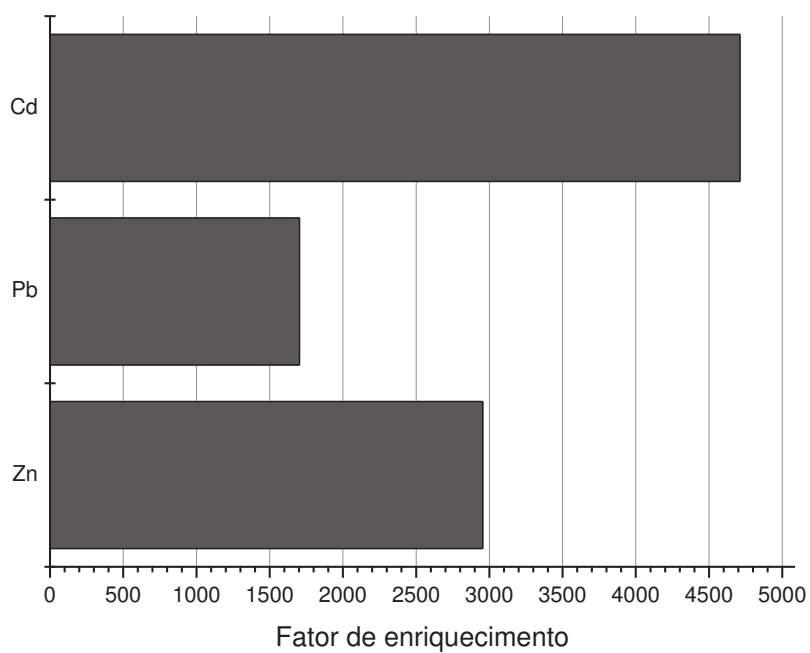
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 65 – Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para As, Cr, Cu, Fe e Mn nas amostras de MP do P2 (n=22).



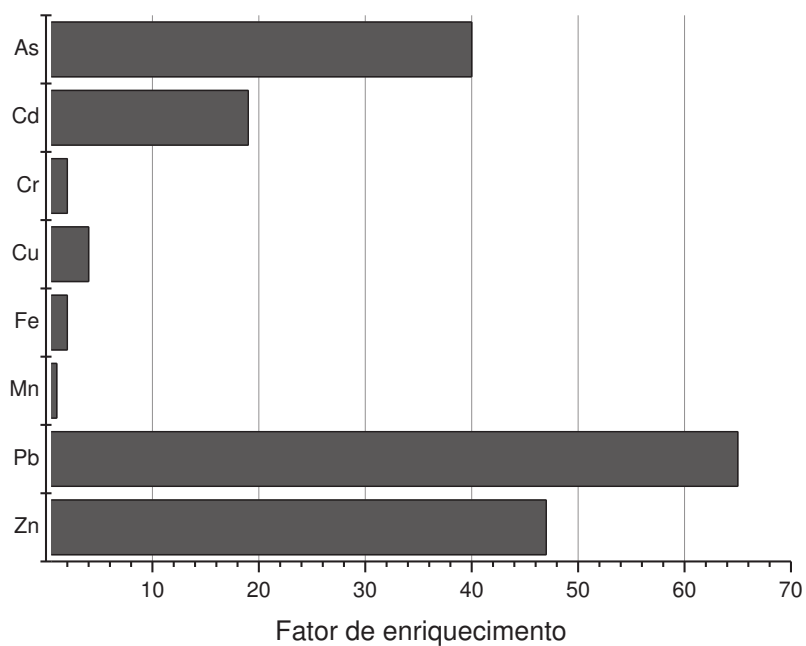
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 66 – Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para Cd, Pb e Zn nas amostras de MP do P2 (n=22).



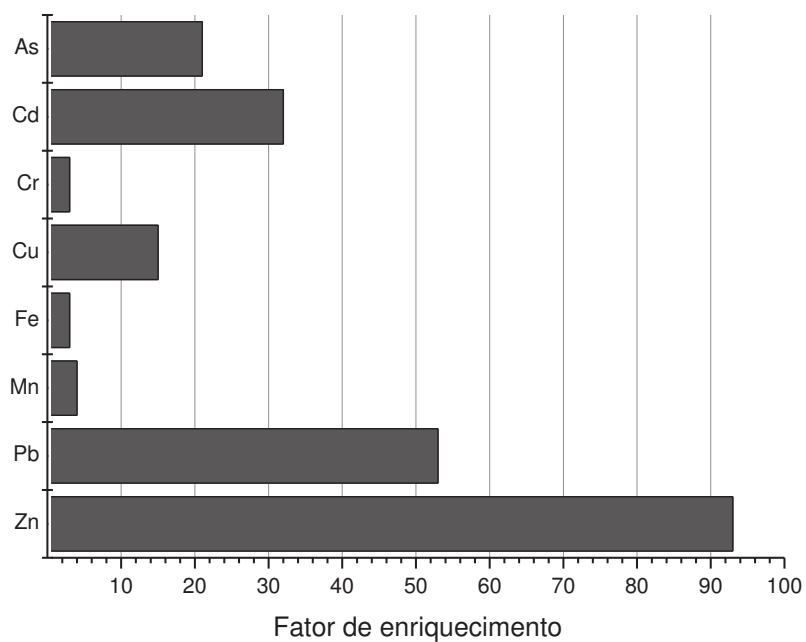
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 67 – Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P3 (n=23).



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 68 – Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P4 (n=23).



FONTE: Elaborado pelo autor

De acordo com estes parâmetros, a influência antrópica apresentou tendências crescentes para os analitos As, Cu, Cd, Pb e Zn. Os dados obtidos para Cr e Fe (em todos os pontos) e para Mn (nos pontos 1, 3 e 4) indicam que estes analitos devem estar relacionados principalmente à origem natural, por apresentarem FE < 10.

Os pontos 1 e 4 apresentaram o mesmo perfil nos valores de FE encontrados (FE entre 10 e 100) para Cu, As, Cd e Pb (em ordem crescente), o que indica que a origem desses elementos nesses pontos pode ser de outras fontes que não apenas a natural. Já em relação ao Zn, os valores de FE foram próximos ou acima de 100 (P4: 93 e P1: 147), indicando contribuição antrópica preocupante.

Por outro lado, no P3, os analitos As, Cd, Pb e Zn também apresentaram tendências de origem não natural (FE entre 10 e 100). No P2, As, Mn e Cu apresentaram alguma contribuição de fonte antrópica (FE entre 10 e 100), enquanto valores alarmantes foram obtidos para Cd, Pb e Zn (FE > 500), indicando extrema influência antrópica, o que pode estar relacionado à atividade industrial na região (Figura 66).

De modo geral, os valores de Zn indicaram enriquecimento em todos os pontos. A presença de Zn tem sido detectada em níveis acima do normal da crosta terrestre, mesmo em regiões com pequena atividade industrial, devido ao transporte de MP pela ação do vento (HONÓRIO *et al.*, 2010). Dessa forma, o impacto de atividades antrópicas ocorre não apenas no local onde está instalada a fonte, mas também em regiões mais afastadas. No caso de Juiz de Fora, a concentração de Zn foi observada de modo intenso no P2 e em menor intensidade nos outros pontos. Considerando o caminho do vento, que vem da região Norte acompanhando o fluxo do rio Paraibuna, o P1 foi o segundo ponto mais afetado, devido à sua maior proximidade à região Norte, seguido pelo P4, um pouco mais afastado. No P3, localizado em uma região com maior altitude, o impacto em relação ao Zn foi menor.

4.8.3 Deposição diária dos analitos

Outra forma de apresentar os dados obtidos para as amostras de MP é através do cálculo da taxa de deposição diária dos elementos-traço. Este cálculo leva em conta apenas a massa do analito depositada e não a massa da amostra como um todo. A taxa de deposição diária foi calculada utilizando a Equação 4 e expressa em termos de massa do analito por área e tempo ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$). Assim, a concentração do analito ($\mu\text{g L}^{-1}$) na amostra preparada

conforme o Método 3 – MW foi multiplicada pelo volume total da amostra após o preparo (25,0 mL = 0,0250 L), obtendo assim a massa do analito depositada (μg). Em seguida, o valor obtido foi dividido pela área de captação do coletor ($0,046 \text{ m}^2$) e pelo tempo de coleta (dias).

$$\text{Deposição diária} = \frac{\text{massa do analito}}{(\text{área de captação} \times \text{tempo})} \quad \text{Equação 4}$$

Na Tabela 20 estão apresentadas as médias da deposição diária dos elementos-traço, enquanto que os resultados obtidos para cada analito em cada ponto de coleta (P1, P2, P3 e P4) e em cada mês (numerados de 1 a 24) estão apresentados nas Tabelas 9 a 12 do APÊNDICE B.

De acordo com a Tabela 20, as deposições de Al e Fe foram maiores no P1, o que indica que o MP do P1 tenha forte influência natural, como a ressuspensão de poeira do solo. Nos demais pontos, as deposições de Al variaram de 487 a 794 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, enquanto que as deposições de Fe variaram de 1277 a 2037 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Em relação ao Cr, a maior deposição foi observada no P1, sendo possivelmente de origem natural, conforme discutido anteriormente em função do FE. Para o As, as deposições variaram de 0,495 a 1,21 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, sendo mais intensa no P1. Quanto aos demais analitos (Cd, Cu, Mn, Pb e Zn), os valores de deposição foram mais acentuados no P2, diminuindo gradativamente à medida que se afasta desta região e se desloca para P1 e P4, finalmente apresentando menor resultado em P3.

Tabela 20 – Média da deposição diária dos elementos-traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) (n=92).

Ponto	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1	2045	1,21	0,125	14,6	16,2	4845	87,6	11,2	209
P2	487	0,495	4,51	6,91	25,3	2037	98,0	96,0	1207
P3	648	0,958	0,0190	2,37	1,66	1277	11,2	2,24	20,7
P4	794	0,504	0,0452	5,01	10,2	1937	37,6	4,64	66,0

FONTE: Elaborado pelo autor

Pereira *et al.* (2007) ao avaliarem a deposição diária em Salvador em diferentes pontos obtiveram os resultados: 1,1 a 200; 926 a 11157; 98,6 a 666 e 2,74 a 277 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para Cu, Fe, Mn e Zn, respectivamente. O mesmo estudo foi realizado em Taiwan, obtendo os valores: 2,7; 23; 419; 49; 25; 57 e 55 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para As, Mn, Fe, Zn, Cr, Cu e Pb, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2012). No entanto, vale ressaltar que os dados de Zn encontrados no P2 em Juiz de Fora foram significativamente maiores. Estudos realizados em um terminal rodoviário na cidade do Rio de Janeiro apresentaram elevados valores de Cu

(71,2 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$), devido à intensa emissão veicular (LOYOLA *et al.*, 2009). Em Goiânia, os dados obtidos para Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb e Cr (1,9; 257,5; 0,8; 17,8; 0,2; 6,7 e 23,4 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) foram menores quando comparados aos dados de Juiz de Fora (BRAIT, FILHO, 2010). Na Austrália, em regiões próximas à fundição de Zn e Pb, foram encontrados resultados bem mais acentuados para Cd, Cu, Pb e Zn, Cr (98, 1150, 34100 e 36400 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) do que os obtidos no P2 (VAN ALPHEN, 1999). De modo geral, os dados obtidos em diferentes locais são semelhantes apenas nos pontos menos impactados.

4.8.4 Deposição sazonal dos elementos-traço

Para avaliar a influência do clima na deposição dos analitos, o período investigado foi dividido em estações secas e chuvosas. Em Juiz de Fora, normalmente a estação seca engloba os meses de maio a setembro, enquanto que a estação chuvosa engloba os meses de outubro a abril. O mês de outubro normalmente é caracterizado como um mês chuvoso e indica o início da estação chuvosa. No entanto, variações podem ocorrer entre um ano e outro. Assim, para verificar as datas de início e fim da estação chuvosa foram considerados os critérios propostos por Sansigolo (1989) e aplicados para o estado de MG por Minuzzi *et al.* (2006). A estação chuvosa tem como início o primeiro dia no qual se chega a um total mínimo de 20 mm de chuva em um ou dois dias consecutivos, sendo que após este evento, deve ainda ocorrer pelo menos um dia de chuva em cada intervalo de 10 dias, durante os próximos 30 dias (FERREIRA, 2012). Dessa forma, no período estudado, foram observadas três estações secas e duas estações chuvosas: Seca 1 (setembro e outubro de 2014), Chuvosa 1 (novembro de 2014 a março de 2015), Seca 2 (abril a agosto de 2015), Chuvosa 2 (setembro de 2015 a março de 2016), Seca 3 (abril a agosto de 2016).

Nas Tabelas 21 e 22, estão apresentados os dados de deposição diária dos elementos-traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) em cada estação, como também nas Figuras 69 a 81.

Considerando os dados médios apresentados na Tabela 22, no P1, a deposição dos analitos foi praticamente constante entre uma estação e outra, com variação mais intensa observada apenas para o Zn. Por outro lado, nos outros pontos, na maioria dos casos, a deposição diária dos analitos foi menor na estação chuvosa e mais intensa na estação seca. Isto foi observado no P4 para a maioria dos analitos (exceto Fe e Pb) e de modo intenso no P2, que apresentou diferenças significativas na deposição dos analitos em função da estação.

As condições meteorológicas são mais favoráveis à dispersão de poluentes nos meses de estação chuvosa, quando o Sudeste do Brasil geralmente apresenta grande instabilidade, devido a sistemas frontais provenientes do Sul do continente, ao aquecimento continental e à convecção tropical. Durante a estação seca, a região apresenta maior estabilidade climática, devido à formação de sistemas de alta pressão (como os anticiclones), gerando inversões térmicas nos níveis mais baixos da atmosfera, o que afeta a dispersão de poluentes (ROCHA *et al.*, 2003). As maiores deposições foram encontradas em amostras da estação seca coletadas após vários dias sem chuva, sugerindo acúmulo de poluentes na atmosfera durante o período seco, principalmente no final da estação seca (meses de agosto, setembro e outubro), quando grandes quantidades de MP acumulado na atmosfera são depositadas pela ação da chuva (AL-KHASHMAN, 2009).

Tabela 21 – Deposição diária dos elementos-traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$) em cada estação (n=92)

Ponto	Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1	Seca 1	2406	1,43	0,193	17,0	22,9	6992	144	14,9	260
	Chuvosa 1	1384	0,826	0,187	13,6	15,4	4724	97,5	12,2	169
	Seca 2	1985	1,45	0,0839	15,4	20,5	5168	88,0	16,9	284
	Chuvosa 2	2712	1,41	0,0744	15,4	13,4	5120	75,6	5,74	135
	Seca 3	1599	0,930	0,146	12,6	14,2	3401	71,9	10,2	259
P2	Seca 1	1185	1,01	3,65	25,2	37,7	7013	464	242	2673
	Chuvosa 1	437	0,297	1,03	5,39	18,6	1820	89,2	93,9	725
	Seca 2	427	0,705	11,4	4,42	45,2	1764	69,3	147	2163
	Chuvosa 2	339	0,217	2,49	3,55	15,3	1124	32,5	47,7	460
	Seca 3	504	0,470	2,87	7,01	18,3	1729	77,1	56,0	998
P3	Seca 1	514	0,616	0,0241	1,61	0,832	1003	10,2	2,30	13,9
	Chuvosa 1	688	0,896	0,0122	3,94	1,28	2047	17,3	3,67	29,6
	Seca 2	651	1,16	0,0335	1,30	1,97	1086	6,52	1,30	22,9
	Chuvosa 2	566	0,738	0,00977	2,24	1,28	1084	7,32	1,36	12,9
	Seca 3	714	1,08	0,0210	2,45	2,54	1041	17,1	1,61	21,7
P4	Seca 1	693	0,427	0,0750	5,11	10,3	2827	71,7	6,79	53,5
	Chuvosa 1	628	0,357	0,0558	4,77	10,5	2717	51,2	7,73	51,7
	Seca 2	669	0,365	0,0514	3,03	7,24	1446	20,4	2,68	59,0
	Chuvosa 2	820	0,417	0,0250	4,95	8,37	1593	29,1	3,01	50,2
	Seca 3	1140	0,993	0,0548	7,85	16,6	1953	48,7	5,56	112

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 22 – Deposição diária média dos elementos-traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) em cada estação
(n=92)

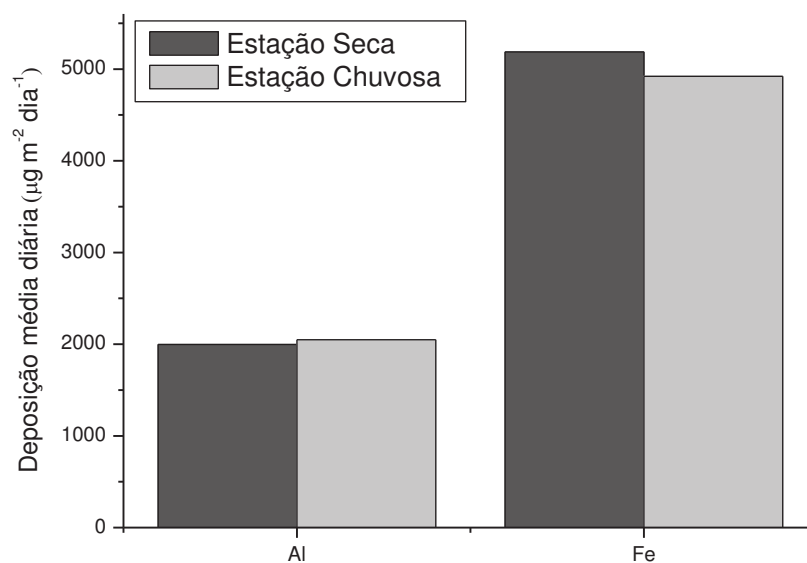
Ponto	Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1	Seca	1997	1,27	0,141	15,0	19,2	5187	101	14,0	268
	Chuvosa	2048	1,11	0,132	14,5	14,4	4922	86,5	8,99	152
P2	Seca	705	0,728	5,97	12,2	33,7	3502	203	148	1944
	Chuvosa	388	0,257	1,76	4,47	17,0	1472	60,9	70,8	593
P3	Seca	626	0,954	0,0262	1,79	1,78	1043	11,3	1,74	19,5
	Chuvosa	627	0,817	0,0110	3,09	1,28	1566	12,3	2,52	21,2
P4	Seca	834	0,595	0,0604	5,33	11,4	2075	46,9	5,01	74,8
	Chuvosa	724	0,387	0,0404	4,86	9,43	2155	40,1	5,37	50,9

FONTE: Elaborado pelo autor

Além disso, devido ao prolongamento da estação seca até o mês de outubro em 2014, de acordo com o INPE, foram registrados mais de 22.000 casos de incêndio em MG neste mês. Fatores como o grande número de incêndios, a extensão da estação seca, a alta temperatura do ar e a baixa umidade relativa do ar causaram a formação de uma névoa atípica que cobriu várias cidades do estado de MG por quase uma semana (MIMURA *et al.*, 2016b). Este evento pode ter influenciado a composição das amostras de MP coletadas nesse período, uma vez que a emissão por queimadas é uma das maiores fontes de aerossóis para a atmosfera na América do Sul, principalmente na estação seca (MELLO, 2001; NEIS *et al.*, 2008). Por outro lado, no ano de 2015, devido à antecipação da estação chuvosa no mês de setembro e ao maior índice de chuvas convectivas causadas pela ação do *El Niño*, esta névoa foi observada em apenas um dia no mês de outubro, de modo muito mais brando que no ano anterior, embora, o número de focos de incêndio registrado nesse mês tenha sido quase o dobro (aproximadamente 43000 casos). Em 2016, tal névoa não foi observada (INPE, 2016).

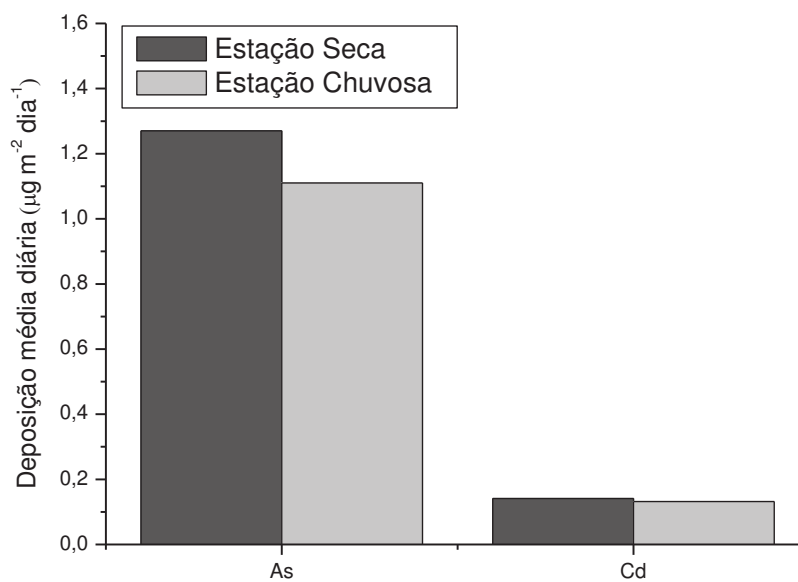
Uma vez que as variações climáticas influenciaram de modo mais intenso nas deposições no P2 e no P4, estima-se que estes locais sejam mais impactados por fontes antrópicas.

Figura 69 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Al e Fe nas amostras de MP do P1 em cada estação (n=24).



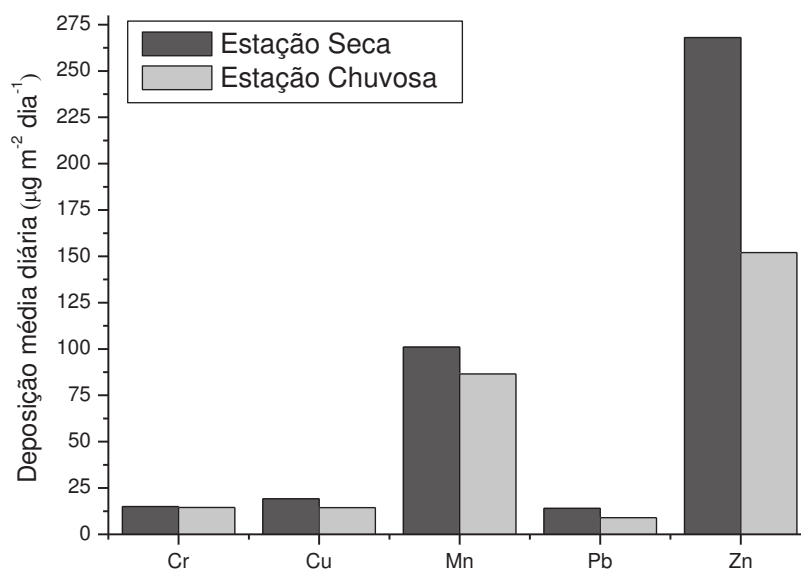
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 70 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de As e Cd nas amostras de MP do P1 em cada estação (n=24).



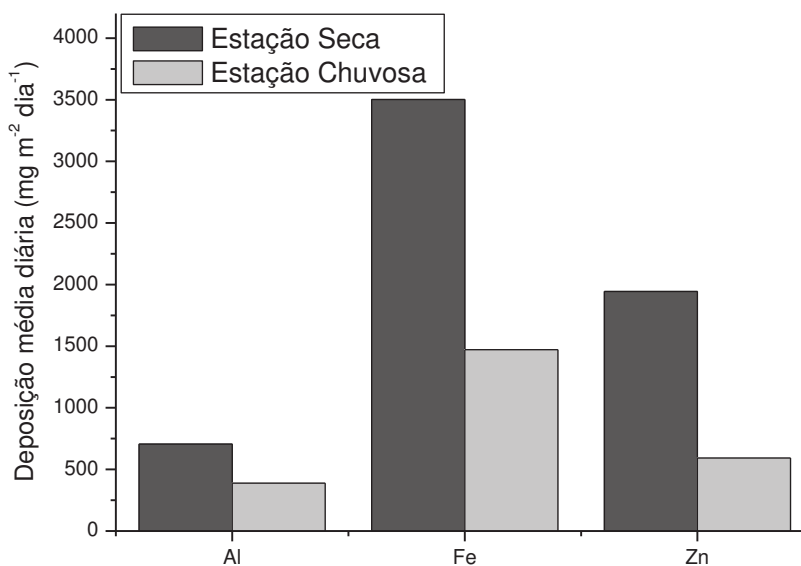
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 71 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Cr, Cu, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P1 em cada estação (n=24).



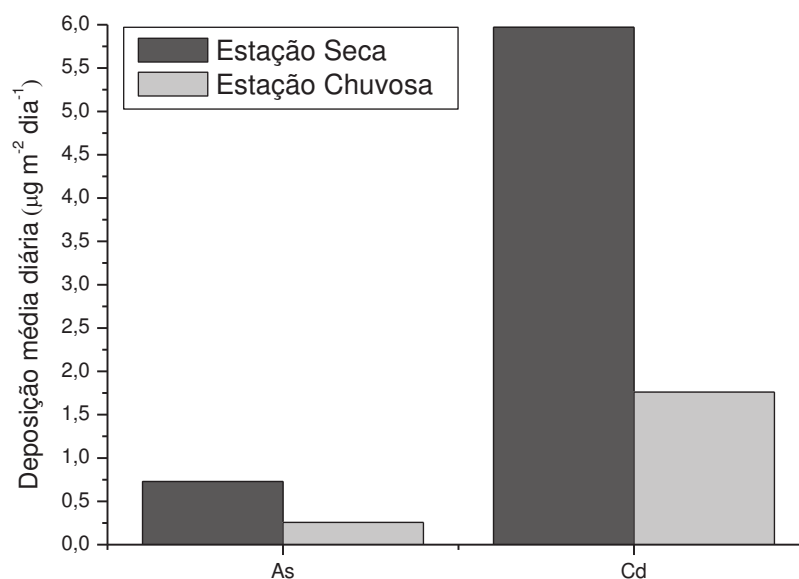
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 72 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Al, Fe e Zn nas amostras de MP do P2 em cada estação (n=22).



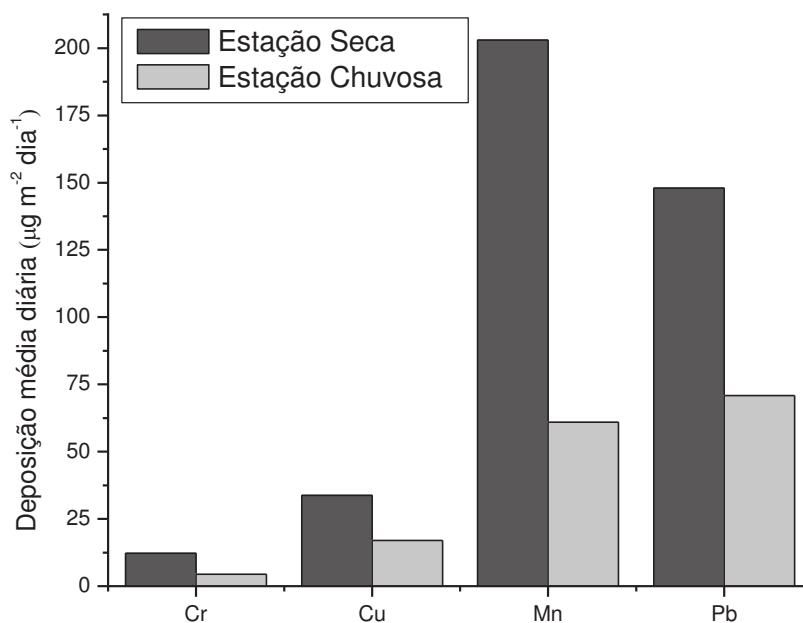
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 73 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de As e Cd nas amostras de MP do P2 em cada estação (n=22).



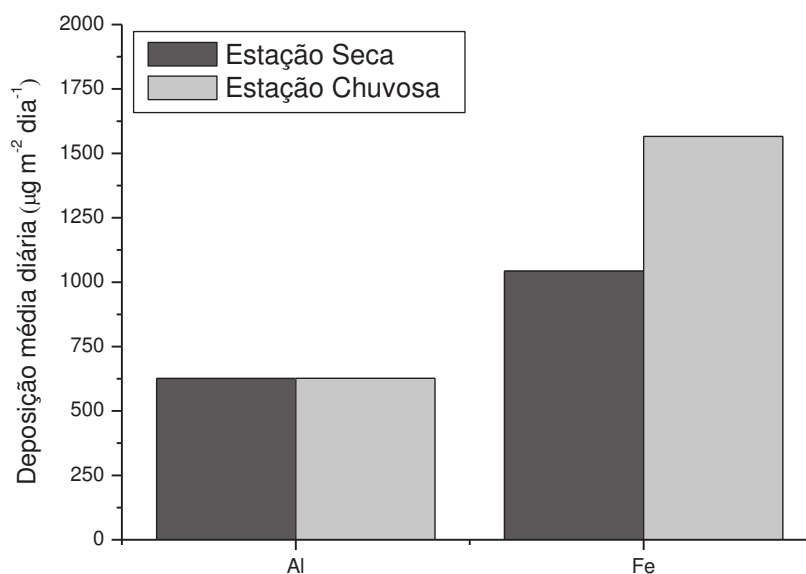
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 74 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Cr, Cu, Mn e Pb nas amostras de MP do P2 em cada estação (n=22).



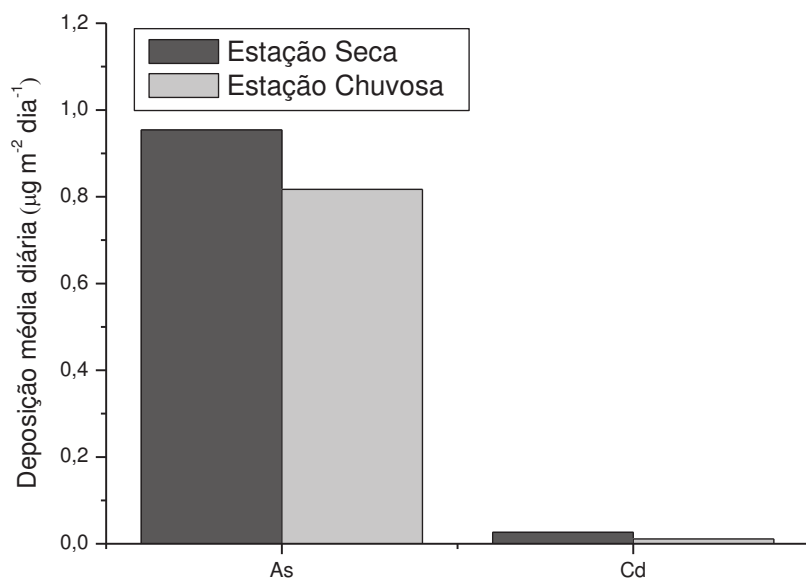
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 75 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Al e Fe nas amostras de MP do P3 em cada estação (n=23).



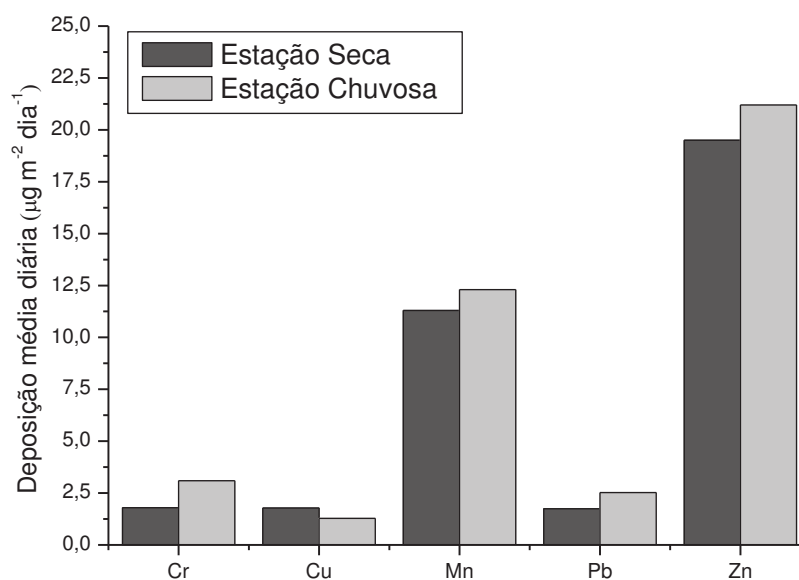
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 76 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de As e Cd nas amostras de MP do P3 em cada estação (n=23).



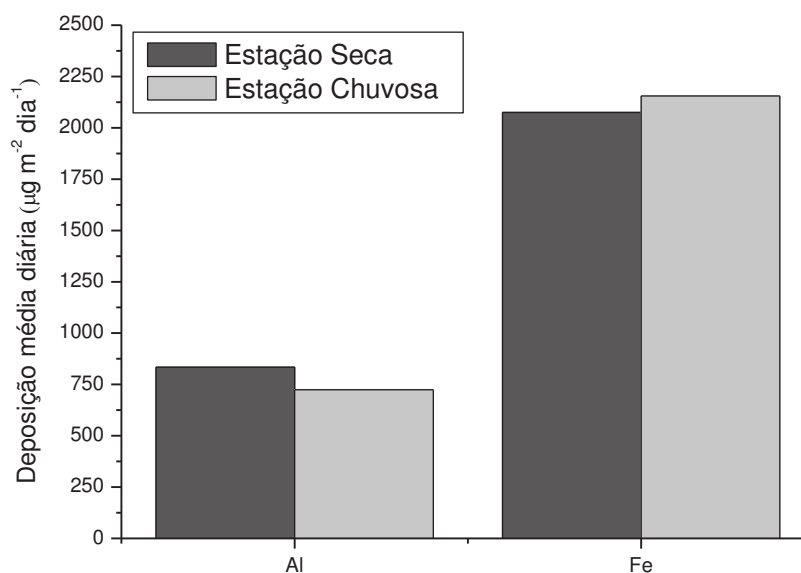
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 77 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Cr, Cu, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P3 em cada estação (n=23).



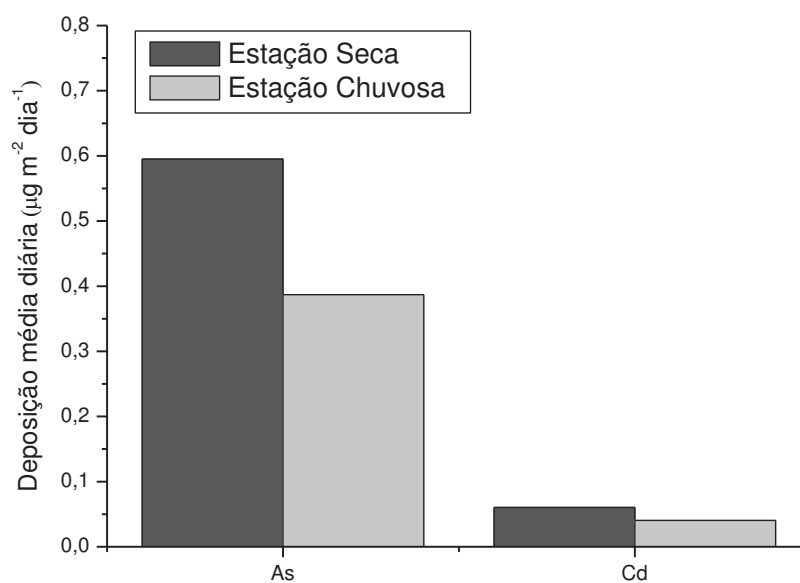
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 78 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Al e Fe nas amostras de MP do P4 em cada estação (n=23).



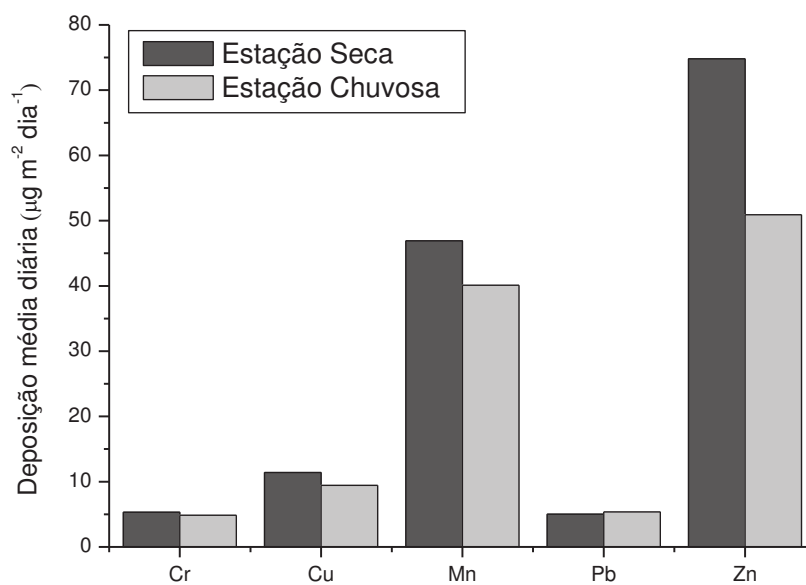
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 79 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de As e Cd nas amostras de MP do P4 em cada estação (n=23).



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 80 – Deposição diária média ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) de Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn nas amostras de MP do P4 em cada estação (n=23).



FONTE: Elaborado pelo autor

4.8.5 Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA)

Para avaliar o conjunto de dados em relação às suas características, a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) foram utilizadas, como métodos não supervisionados, que permitem agrupar as amostras em termos de suas similaridades. Para este tratamento estatístico foi necessário ajustar o conjunto de dados referentes à deposição diária dos analitos por meio de uma matriz de dados autoescalados, na qual se considera que todas as variáveis (deposição de cada analito) têm igual importância na interpretação dos resultados (CORREIA, FERREIRA, 2007; FERNANDES *et al.*, 2005; SOUSA *et al.*, 2006, MIMURA *et al.*, 2017b).

A tabela com a matriz de dados autoescalados foi obtida da seguinte forma: os resultados para uma mesma variável (analito) foram subtraídos do valor médio e divididos pelo desvio padrão do conjunto de dados obtidos para essa variável. Esse cálculo foi realizado para cada uma das amostras e para cada um dos analitos contidos no conjunto de dados original. As matrizes de dados autoescalados para a deposição diária de elementos-traço estão apresentadas no APÊNDICE C. Esses valores foram utilizados para alimentar o *software* Statistica e gerar os gráficos de *scores* e de *loadings* (PCA), os dendogramas (HCA) e as matrizes de correlação de Pearson.

Os resultados obtidos com a PCA para o P1 estão apresentados nas Figuras 81 e 82, sendo que os três primeiros componentes principais apresentaram 87,4 % de explicação do modelo. Avaliando cada componente principal (PC), o PC1 foi responsável pela explicação de 62,4 % das informações totais, enquanto que PC2 e PC3 explicaram 15,9 % e 9,1 %, respectivamente.

Analisando o gráfico de *scores* (Figura 81), observou-se a formação de apenas um grupo, o que indica que a maioria das amostras apresentou o mesmo perfil em sua composição. Dentre as 24 amostras coletadas no P1, 5 amostras apresentaram características destoantes das demais e se encontram separadas do grupo principal: P1 3 e P1 20 (elevado teor de Zn), P1 12 e P1 15 (elevado teor de Al) e P1 23 (pequena massa depositada de MP).

Na Figura 82 (gráfico de *loadings*) podem ser observados 3 grupos: grupo 1 - Al, Fe, Cr e As; grupo 2 - Mn e Cu; grupo 3 - Cd e Zn. Portanto, existe uma tendência de que cada grupo relacione analitos cuja fonte seja a mesma. O dendograma apresentado na Figura 83 também reafirma essa observação. Por outro lado, o Pb não se encontra associado a

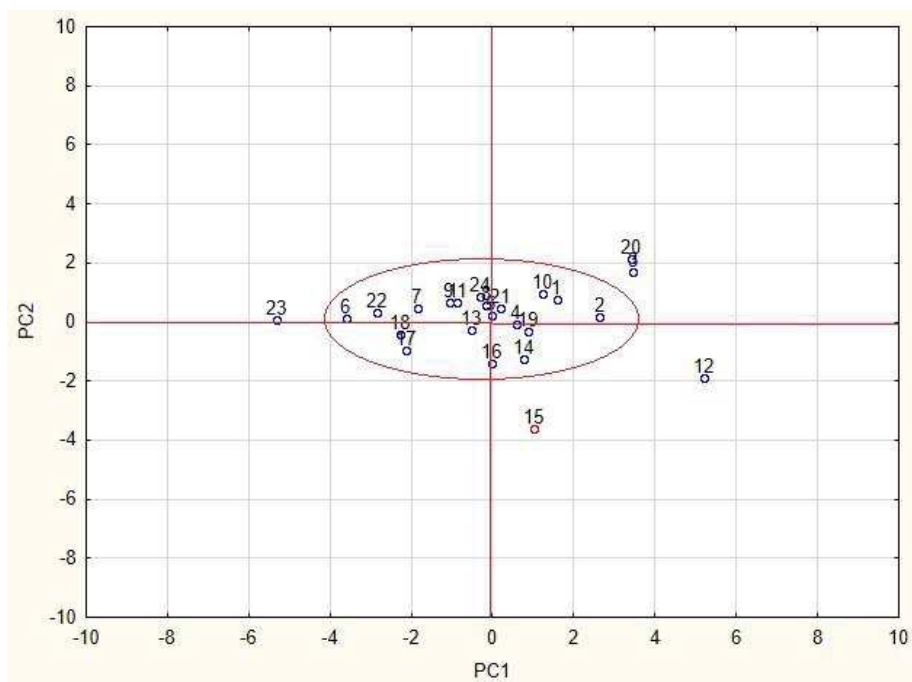
nenhum outro analito. Para verificar essas observações, os dados foram também avaliados de acordo com a correlação de Pearson, a 95 % de confiança (Tabela 23).

Conforme já mencionado, Al e Fe são elementos comuns na crosta terrestre em altos níveis de concentração. Uma vez que os analitos Cr e As se encontram também no grupo 1, é possível que estes analitos também apresentem origem natural neste ponto. Correlações expressivas ($r > 0,80$) foram obtidas para Al e As, Al e Cr, Al e Fe, As e Fe, Cr e Fe. Assim, a ressuspensão de poeira do solo pode ser a principal fonte desses analitos no P1. Embora anteriormente tenha sido encontrado o valor de FE = 24 para As, é possível que este seja de origem natural, uma vez que o solo da região pode conter minerais como arsenopirita (FeAsS). Já no grupo 2 são encontrados os analitos Mn e Cu ($r = 0,78$), os quais podem ter outra fonte além da natural. A emissão veicular é fonte típica de Cu em ambientes urbanos, devido à liberação de Cu para a atmosfera na queima de combustíveis fósseis, assim como através do desgaste dos freios, principalmente de veículos mais pesados, como ônibus e caminhões (LOYOLA *et al.*, 2012; QUEIROZ *et al.*, 2007; MAGALHÃES *et al.*, 2010).

O Pb, separado dos demais analitos no gráfico de *loadings* pode ser proveniente de diversas fontes. Na década de 80, valores alarmantes de Pb foram encontrados em amostras ambientais em diversas localidades. Nessa época, órgãos de controle passaram a monitorar a instalação de filtros nas indústrias e em 1991 foi implementado o banimento do uso de Pb na gasolina no Brasil. Apesar de ainda hoje serem encontrados altos níveis de Pb na atmosfera devido a várias fontes antrópicas, a tendência é que esses valores sejam reduzidos ao longo dos anos, em comparação a resultados encontrados no passado (FONTENELE *et al.*, 2009). A correlação entre Cu e Pb ($r = 0,75$) indica que estes elementos podem estar relacionado à queima de combustíveis fósseis.

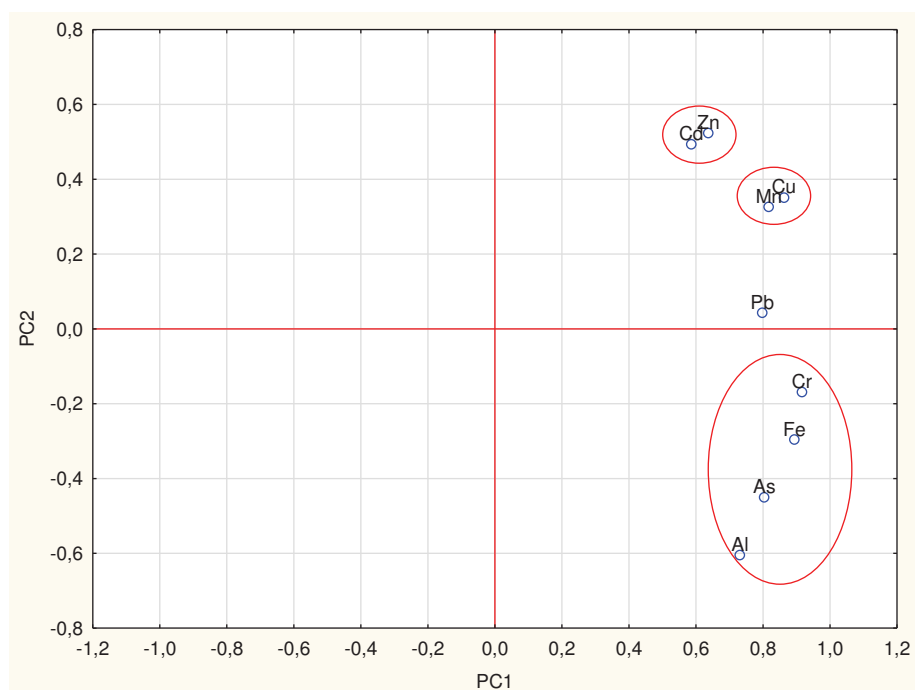
Por outro lado, o terceiro grupo encontrado no P1 contém Cd e Zn. Por apresentar propriedades químicas semelhantes às do Zn, o Cd muitas vezes se encontra associado a este elemento (AZEVEDO, CHASIN, 2003). O Zn pode estar relacionado a diversas fontes, como a produção de ligas de metálicas, processos de transformação de cimento, incineração e queima de carvão (QUEIROZ *et al.*, 2007). Associado ao Cu, o Zn também pode ter influência do tráfego urbano, por estarem presentes na composição de combustíveis e de óleos lubrificantes (LOYOLA *et al.*, 2009; PEREIRA, *et al.*, 2007). Além disso, a presença de elementos como Cu, Pb, Cd e Zn pode estar relacionada ao transporte de MP pela ação do vento ao longo do Rio Paraibuna, proveniente de fontes industriais da região Norte da cidade.

Figura 81 – Gráfico de *scores* para a deposição diária de elementos-traço no P1.



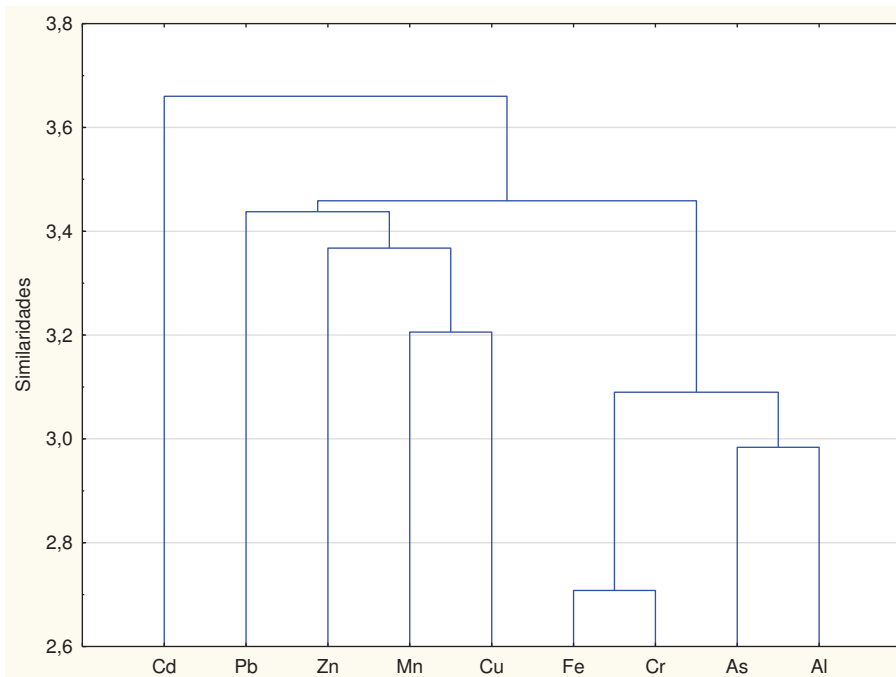
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 82 – Gráfico de *loadings* para a deposição diária de elementos-traço no P1.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 83 – Dendrograma para a deposição diária de elementos-traço no P1 em função das distâncias euclidianas.



FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 23 – Matriz de correlação de Pearson para a deposição de elementos-traço no P1 (n=24). Valores em negrito: significantes no nível $p < 0,05$.

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Al	1,00								
As	0,82	1,00							
Cd	0,25	0,25	1,00						
Cr	0,80	0,74	0,46	1,00					
Cu	0,37	0,50	0,53	0,73	1,00				
Fe	0,80	0,80	0,37	0,84	0,70	1,00			
Mn	0,44	0,42	0,71	0,74	0,78	0,65	1,00		
Pb	0,43	0,69	0,34	0,62	0,75	0,67	0,55	1,00	
Zn	0,13	0,39	0,44	0,48	0,75	0,37	0,52	0,56	1,00

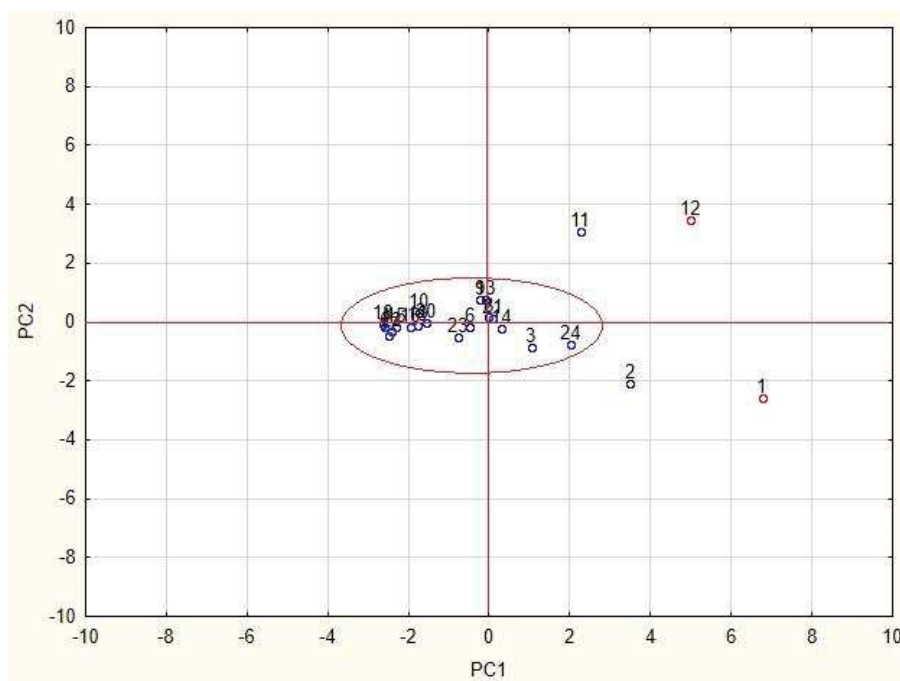
FONTE: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos com a PCA para o P2 estão apresentados nas Figuras 84 e 85. Os três primeiros componentes principais apresentaram 95,1 % de explicação do modelo (PC1: 72,7 %, PC2: 19,0 % e PC3: 3,4 %). No gráfico de *scores* (Figura 84), apenas 4 amostras se encontram afastadas do grupo principal, provavelmente devido a influências climáticas atípicas, enquanto as demais devem apresentar o mesmo perfil em sua composição.

As 4 amostras que se separaram do grupo principal apresentaram as seguintes características: P2 1 (teor elevado para muitos analitos, como Al, As, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn); P2 2 (elevado teor de Fe, Mn e Cr); as amostras P2 11 e P2 12 apresentaram elevado teor de Cd e Cu (principalmente), como também de Pb e Zn.

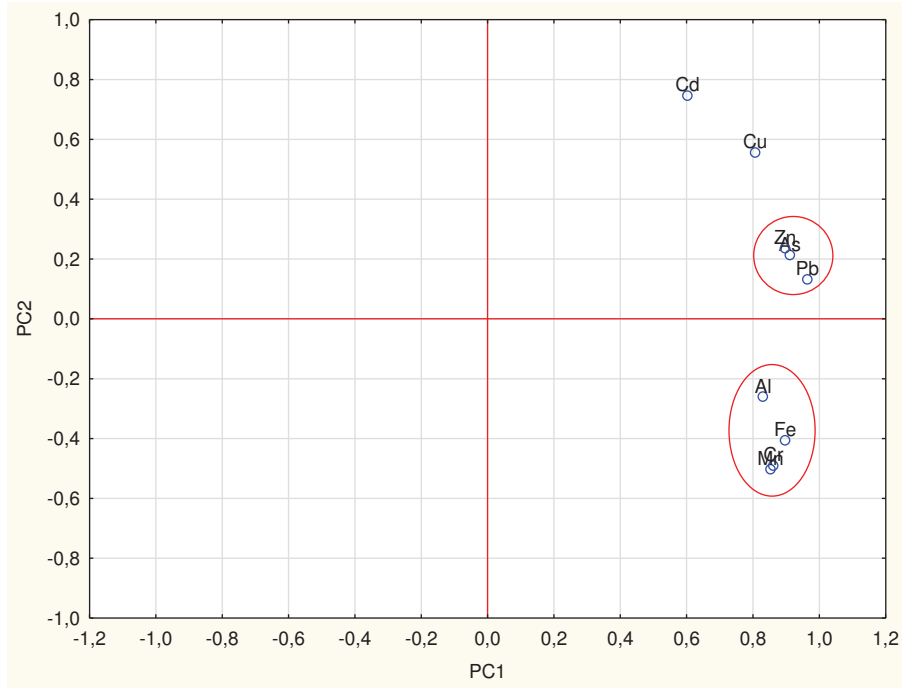
Na Figura 85 (gráfico de *loadings*) foram observados 2 grupos: grupo 1 - Al, Fe, Cr e Mn; grupo 2 - As, Pb e Zn. O dendograma obtido para o P2 está apresentado na Figura 86. Novamente, no grupo 1 foram encontrados analitos com fortes correlações entre si ($r > 0,79$) (Tabela 24), os quais têm grande probabilidade de serem predominantemente de fontes naturais, como a ressuspensão de poeira do solo. No grupo 2, estão os analitos As, Pb e Zn, enquanto Cd e Cu se encontram ligeiramente afastados deste grupo. No entanto, devido aos altos valores de correlação entre estes analitos, acredita-se que estes possam ser provenientes da mesma fonte (Cd e Cu: $r = 0,88$; As e Pb: $r = 0,88$; Cu e Zn: $r = 0,86$; Pb e Zn: $r = 0,90$). O P2 (Bairro Igrejinha) está localizado próximo a uma grande e importante indústria de produção de Zn (aproximadamente a 1,5 km) e a siderúrgicas localizadas na Zona Norte da cidade. Relatos na literatura têm indicado concentrações elevadas de Pb, Zn e Cd em amostras coletadas em locais próximos a áreas de mineração e processamento de minérios (GOMES *et al.*, 2010). Dessa forma, os altos níveis de As, Cd, Cu, Pb e principalmente Zn encontrados nessa região podem ser de origem industrial.

Figura 84 – Gráfico de *scores* para a deposição diária de elementos-traço no P2.



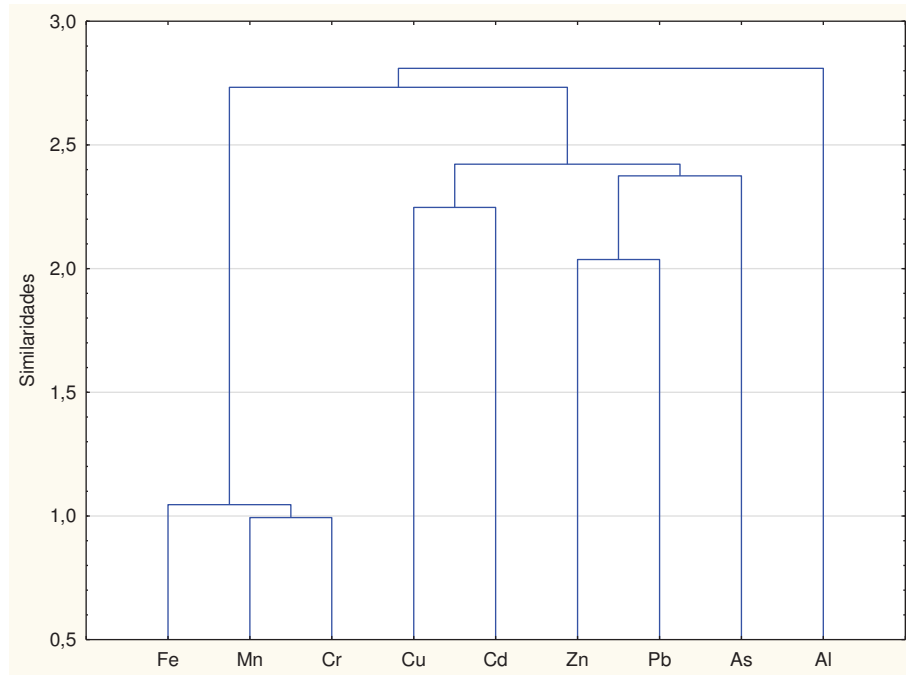
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 85 – Gráfico de *loadings* para a deposição diária de elementos-traço no P2.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 86 – Dendrograma para a deposição diária de elementos-traço no P2 em função das distâncias euclidianas.



FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 24 – Matriz de correlação de Pearson para a deposição de elementos-traço no P2 (n=22). Valores em negrito: significantes no nível $p < 0,05$

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Al	1,00								
As	0,67	1,00							
Cd	0,36	0,69	1,00						
Cr	0,81	0,69	0,16	1,00					
Cu	0,51	0,85	0,88	0,43	1,00				
Fe	0,80	0,73	0,26	0,97	0,49	1,00			
Mn	0,79	0,65	0,14	0,98	0,42	0,97	1,00		
Pb	0,72	0,88	0,67	0,76	0,86	0,82	0,77	1,00	
Zn	0,64	0,83	0,66	0,64	0,86	0,69	0,66	0,90	1,00

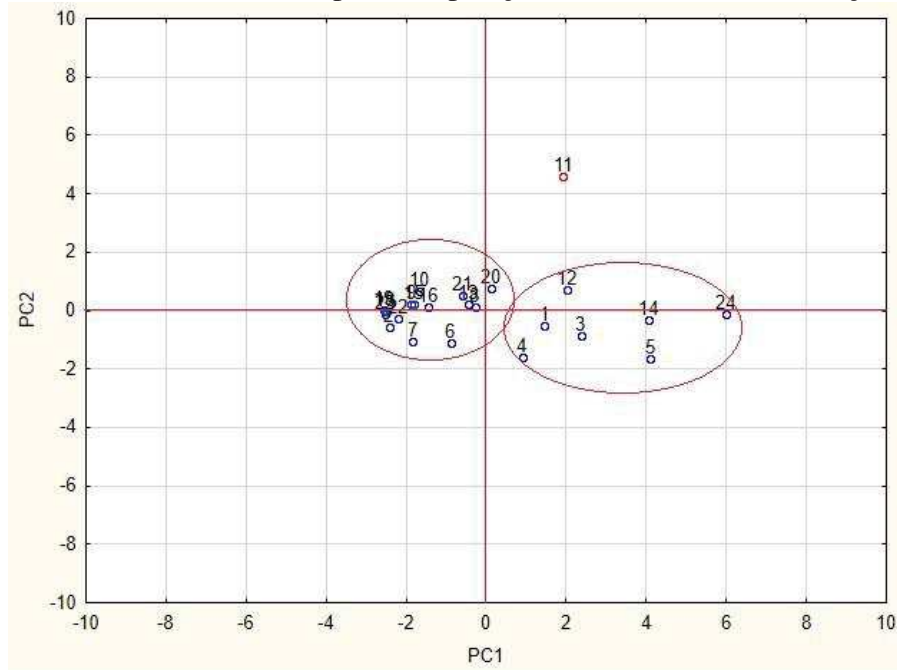
FONTE: Elaborado pelo autor

Na PCA para o P3 os três primeiros componentes principais apresentaram 89,9 % de explicação do modelo (PC1: 66,7 %, PC2: 16,3 % e PC3: 6,9 %). Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 87 e 88. Dois conjuntos de dados foram observados no gráfico de *scores* (Figura 87).

No grupo localizado à esquerda foram agrupadas amostras com baixas concentrações dos analitos, enquanto no outro grupo, localizado à direita, foram agrupadas amostras com elevadas concentrações dos analitos, tais como Pb e Zn (amostras P3 1, P3 3, P3 4, P3 5), Al (P3 12, P3 14) e Cu, Cr, Mn e Zn (amostra P3 24). A amostra P3 11 apresentou elevados teores de As e Cd, portanto sua posição no gráfico foi bastante separada das demais.

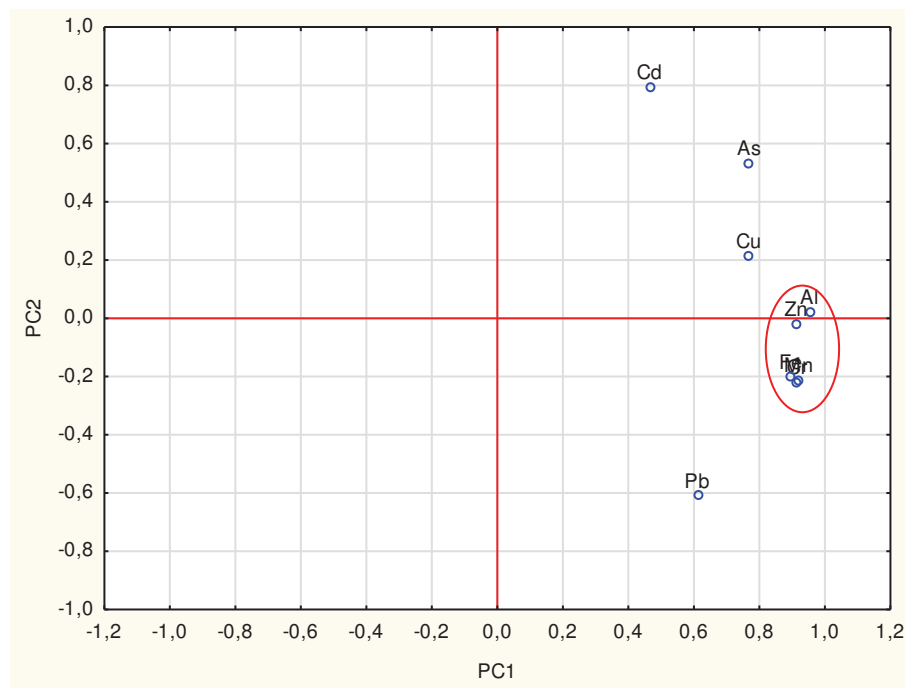
No gráfico de *loadings* (Figura 88) foi observado apenas um grupo, contendo Al, Fe, Cr, Mn e Zn, enquanto os demais analitos (As, Cd, Cu e Pb) ficaram dispersos. Os analitos contidos no grupo formado podem estar relacionados a fontes naturais. Tais analitos apresentaram fortes correlações entre si (Al e Zn: $r = 0,82$; Fe e Cr: $r = 0,92$; Mn e Zn: $r = 0,88$; Al e Fe: $r = 0,91$) (Tabela 25) e pequena distância euclidiana no dendograma apresentado na Figura 89. Apesar do valor do FE obtido para Zn anteriormente (FE = 47), no P3 parte deste analito pode ser atribuída a fontes naturais.

Figura 87 – Gráfico de *scores* para a deposição diária de elementos-traço no P3.



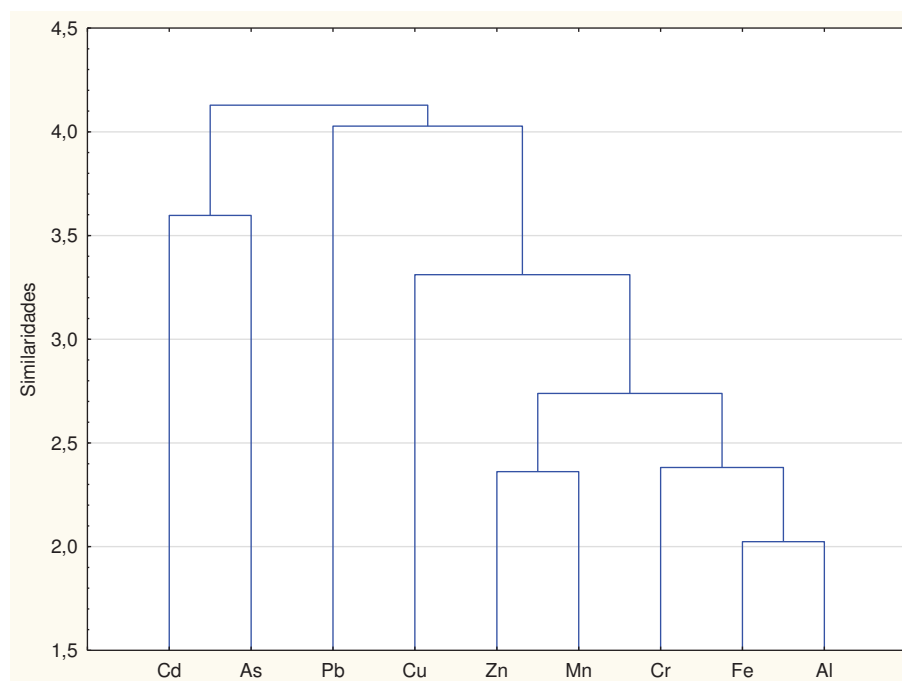
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 88 – Gráfico de *loadings* para a deposição diária de elementos-traço no P3.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 89 – Dendograma para a deposição diária de elementos-traço no P3 em função das distâncias euclidianas.



FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 25 – Matriz de correlação de Person para a deposição de elementos-traço no P3 (n=23). Valores em negrito: significantes no nível $p < 0,05$

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Al	1,00								
As	0,75	1,00							
Cd	0,38	0,76	1,00						
Cr	0,92	0,58	0,19	1,00					
Cu	0,76	0,57	0,43	0,66	1,00				
Fe	0,91	0,66	0,21	0,92	0,54	1,00			
Mn	0,83	0,55	0,34	0,85	0,64	0,79	1,00		
Pb	0,45	0,18	-0,04	0,57	0,26	0,60	0,75	1,00	
Zn	0,82	0,65	0,45	0,77	0,70	0,73	0,88	0,63	1,00

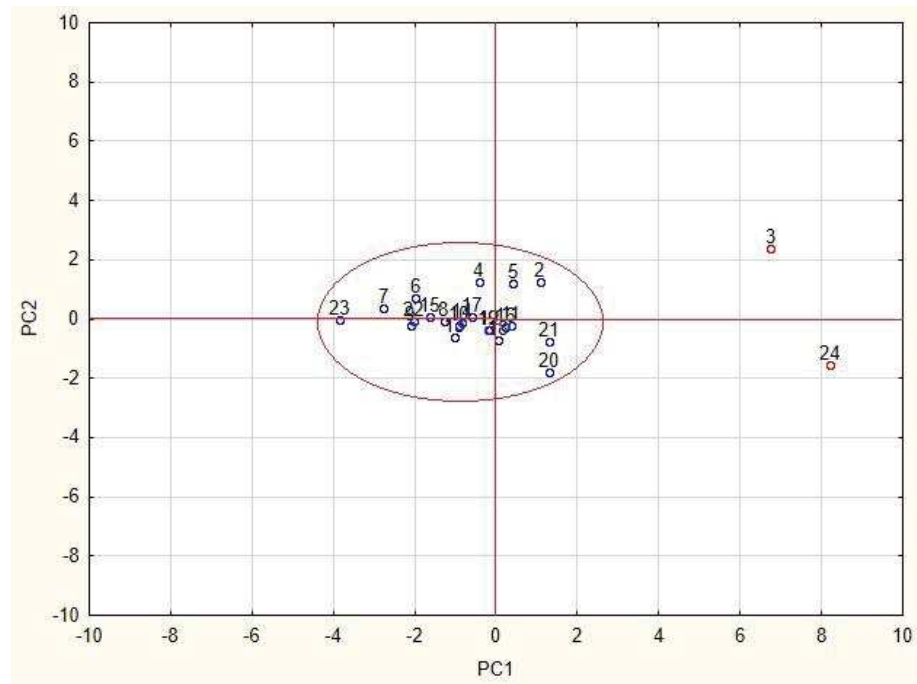
FONTE: Elaborado pelo autor

Por outro lado, os analitos podem apresentar fontes diversas, pois no P3, localizado na UFJF, não há um fonte específica para estes analitos, uma vez que esta região é pouco impactada por atividades antrópicas. Em relação ao Cu, de acordo com o FE, este pode ser predominantemente de origem natural (solo) neste ponto (FE = 4), como pode ser observado pela correlação entre Cu e Al ($r = 0,76$), como também pela proximidade deste aos analitos de origem natural no dendograma (Figura 89). Fortes correlações foram observadas

entre As e Cd ($r = 0,76$) e entre Mn e Pb ($r=0,75$), o que indica que estes possam ser de mesma origem. O As pode estar relacionado à produção e à composição do cimento e do concreto (QUEIROZ *et al.*, 2007). Este fator é relevante uma vez que nas proximidades do P3, há um grande número de construções civis de grande porte (UFJF), o que pode influenciar na ressuspensão de poeira, na deposição do MP, assim como na deposição de As proveniente do cimento utilizado nas construções. Por outro lado, uma das possíveis fontes para Cu, Zn e Pb no P3 seria a queima combustíveis fósseis dos veículos que trafegam no campus da universidade, no bairro São Pedro e na rodovia BR 040 (que liga Juiz de Fora ao Rio de Janeiro).

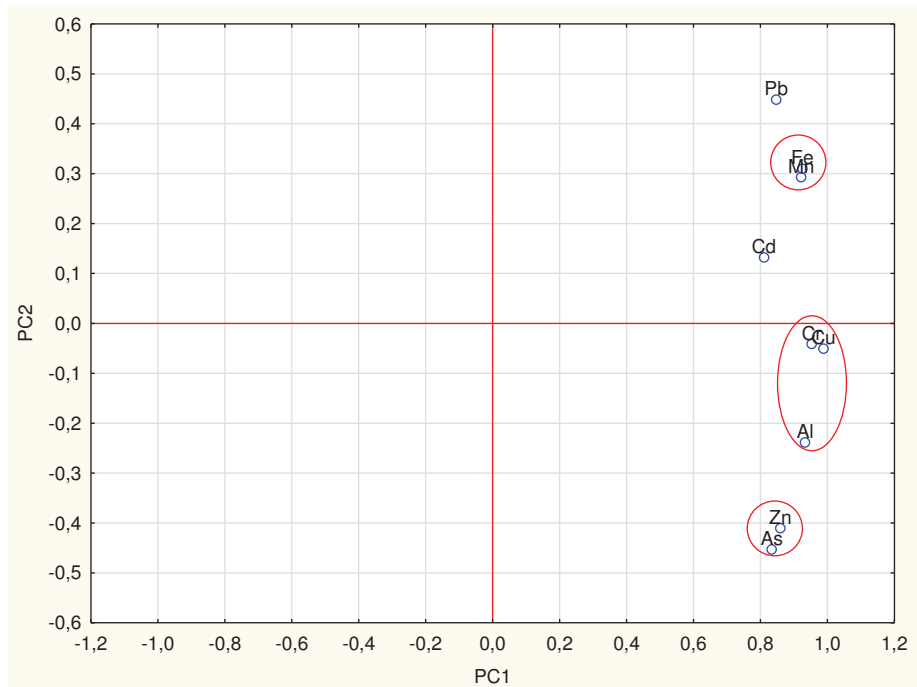
Os resultados obtidos com a PCA para o P4 estão apresentados nas Figuras 90 e 91. Os três primeiros componentes principais apresentaram 94,4 % de explicação do modelo (PC1: 80,8 %, PC2: 9,3 % e PC3: 4,3 %). No gráfico de *scores* (Figura 90), apenas duas amostras (P4 3 e P4 23) apresentaram características diferentes das demais (P4 3: elevados teores de Cd, Cu, Pb, Fe e Mn; P4 23, massa depositada de MP extremamente baixa). No gráfico de *loadings* (Figura 91) três grupos foram observados: grupo 1 - Al, Cr e Cu, grupo 2 - Fe e Mn, grupo 3 - As e Zn. A maioria dos analitos apresentaram fortes correlações com Al e Fe, como Fe e Cr ($r = 0,88$), Al e Mn ($r = 0,90$), Fe e Cu ($r = 0,91$) (Tabela 26). Assim, comparando o gráfico de *loadings*, a matriz de correlação, o dendograma (Figura 92) e os valores de FE apresentados anteriormente, acredita-se que os analitos correspondentes aos grupos 1 e 2 sejam de fonte predominantemente natural, como a ressuspensão de poeira do solo. Apesar de serem intensamente associadas à fonte solo, outras possíveis fontes para Fe e Mn são a produção de ferro-gusa, o tráfego de ônibus e a queima de carvão vegetal (PEREIRA *et al.*, 2007; QUEIROZ *et al.*, 2007). Os demais analitos (As, Cd, Pb e Zn) apresentaram algumas correlações com os elementos dos grupos 1 e 2, assim, é possível que parte da sua deposição esteja associada a processos naturais. No entanto, como o P4 está localizado em uma região com intenso fluxo de veículos, a queima de combustíveis fósseis, assim como o desgaste das peças de veículos devido ao atrito pode influenciar na deposição dos analitos nesse ponto.

Figura 90 – Gráfico de *scores* para a deposição diária de elementos-traço no P4.



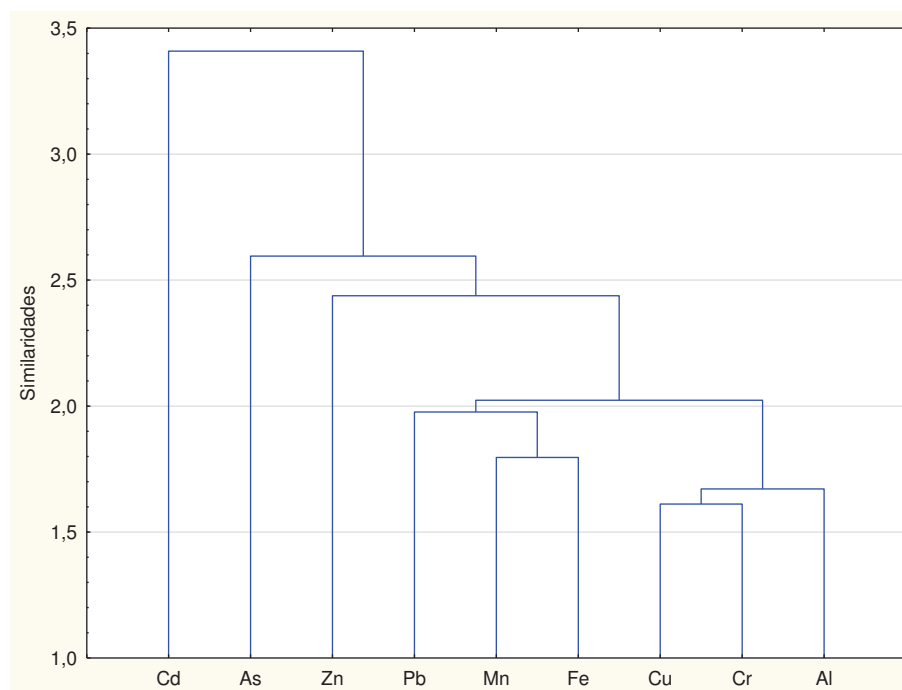
FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 91 – Gráfico de *loadings* para a deposição diária de elementos-traço no P4.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 92: Dendograma para a deposição diária de elementos-traço no P4 em função das distâncias euclidianas.



FONTE: Elaborado pelo autor

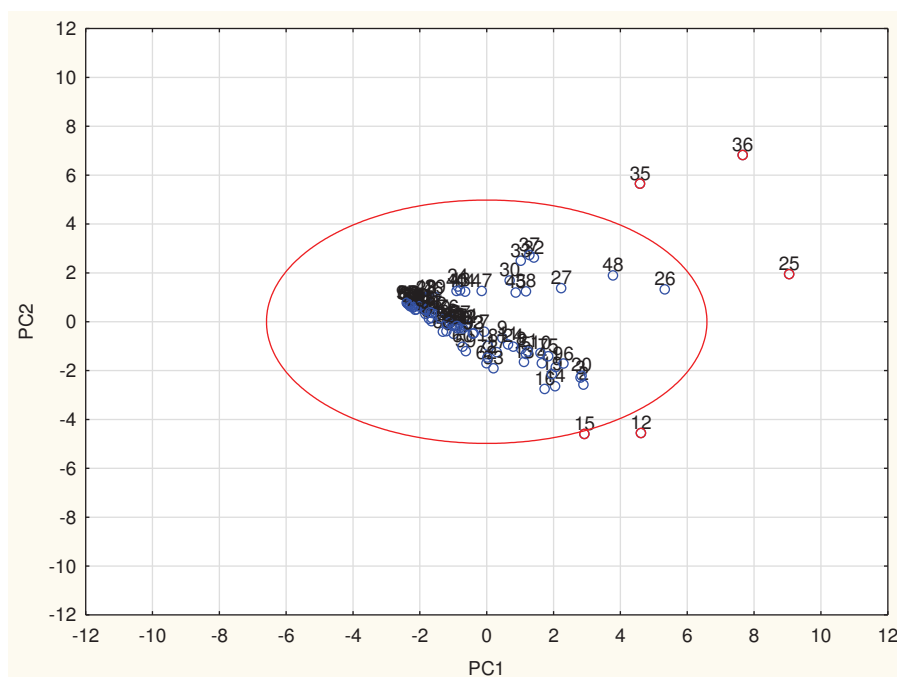
Tabela 26 – Matriz de correlação de Pearson para a deposição de elementos-traço no P4 (n=23). Valores em negrito: significantes no nível $p < 0,05$

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Al	1,00								
As	0,85	1,00							
Cd	0,68	0,60	1,00						
Cr	0,94	0,78	0,71	1,00					
Cu	0,94	0,84	0,76	0,94	1,00				
Fe	0,80	0,64	0,74	0,88	0,91	1,00			
Mn	0,78	0,63	0,75	0,87	0,89	0,93	1,00		
Pb	0,67	0,55	0,68	0,76	0,82	0,91	0,90	1,00	
Zn	0,86	0,85	0,68	0,80	0,87	0,65	0,69	0,55	1,00

FONTE: Elaborado pelo autor

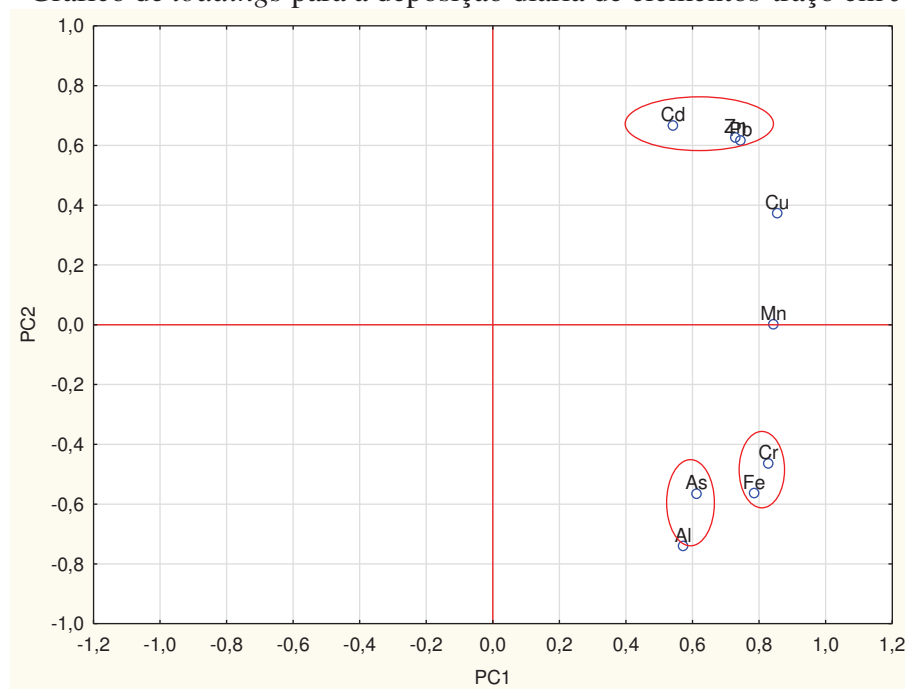
Considerando a cidade como um todo, os dados referentes aos 4 pontos (amostras numeradas de 1 a 92) foram organizados em uma nova matriz e autoescalados. Na PCA obtida a partir de todos os dados os três primeiros componentes principais apresentaram 92,7 % de explicação do modelo (PC1: 53,6 %, PC2: 30,6 % e PC3 8,53 %). Foram então obtidos os dados apresentados nas Figuras 93 e 94.

Figura 93 – Gráfico de *scores* para a deposição diária de elementos-traço em Juiz de Fora.



FONTE: Elaborado pelo autor

Figura 94 – Gráfico de *loadings* para a deposição diária de elementos-traço em Juiz de Fora.



FONTE: Elaborado pelo autor

Conforme pode ser visto no gráfico de *scores* (Figura 93), dentre as 92 amostras estudadas, apenas 5 delas apresentaram um perfil discrepante, tais como: P1 12 e P1 15: elevado teor de Al; P2 1 (25): elevado teor de Fe, Mn e Cr; P2 11 e P2 12 (35 e 36): elevado teor de Cd, Cu, Pb e Zn. De acordo com o gráfico de *loadings* (Figura 94), o dendograma

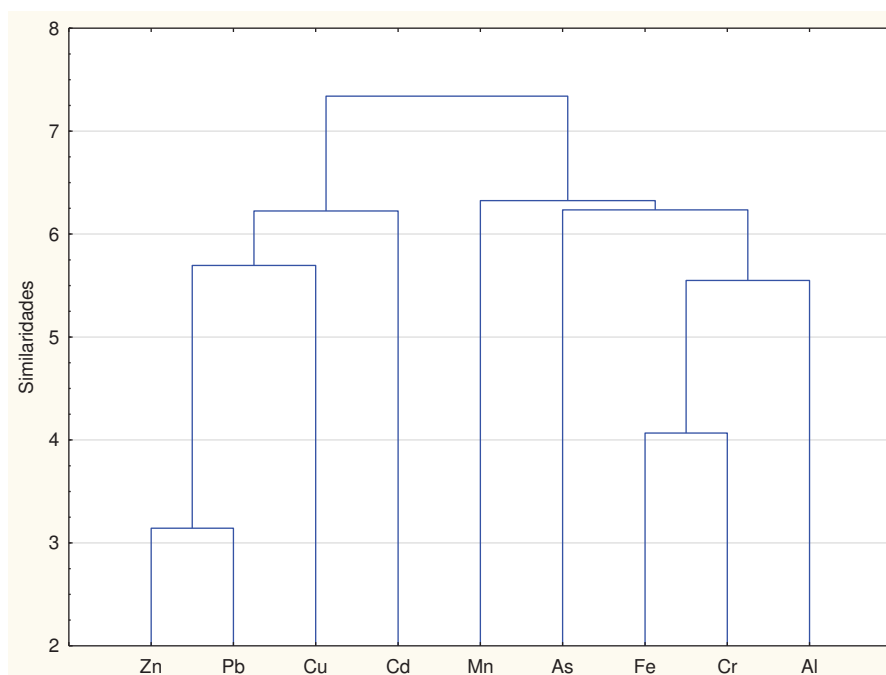
(Figura 95) e a matriz de correlação (Tabela 27), os analitos Al, Fe, Cr e Mn foram associados principalmente a fontes naturais, enquanto que As, Cd, Cu, Pb e Zn, apresentaram outras fontes além da natural. Dentre os analitos de fonte natural, Fe e Cr apresentaram forte correlação ($r = 0,92$), o que está de acordo com a posição destes analitos no gráfico de *loadings* (Figura 94) e no dendograma apresentados (Figura 95).

Tabela 27 – Matriz de correlação de Pearson para a deposição de elementos-traço em Juiz de Fora (n=92). Valores em negrito: significantes no nível $p < 0,05$

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Al	1,00								
As	0,80	1,00							
Cd	-0,07	0,09	1,00						
Cr	0,77	0,63	0,07	1,00					
Cu	0,24	0,34	0,78	0,53	1,00				
Fe	0,83	0,73	0,04	0,92	0,46	1,00			
Mn	0,36	0,34	0,25	0,79	0,61	0,67	1,00		
Pb	-0,05	0,10	0,75	0,32	0,81	0,23	0,69	1,00	
Zn	-0,05	0,10	0,74	0,31	0,82	0,20	0,64	0,95	1,00

FONTE: Elaborado pelo autor

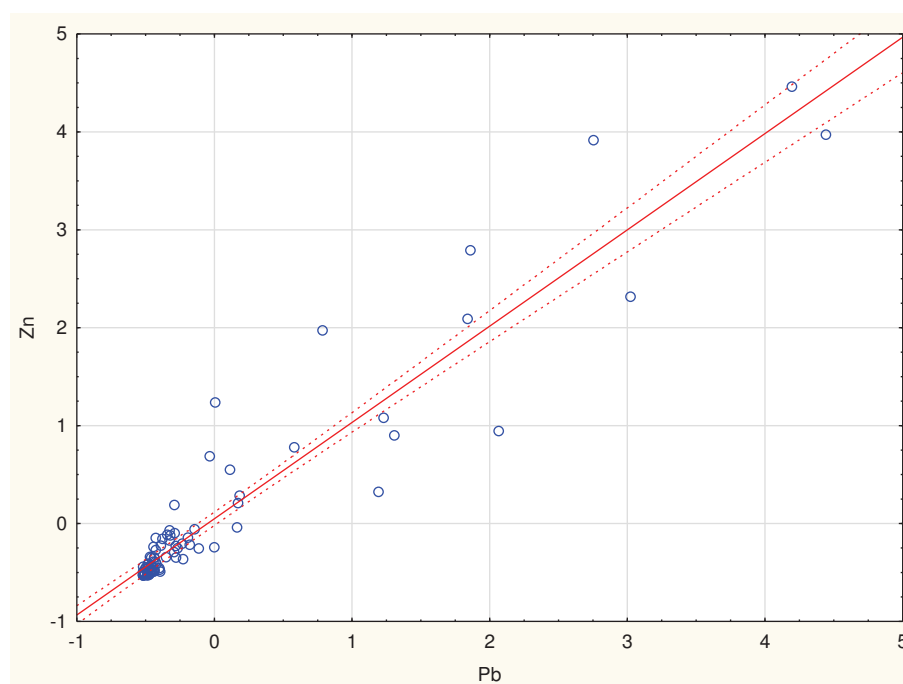
Figura 95 – Dendograma para a deposição diária de elementos-traço em Juiz de Fora em função das distâncias euclidianas.



FONTE: Elaborado pelo autor

Os analitos mais impactantes na cidade de Juiz de Fora foram Pb e Zn, os quais apresentaram altos níveis de deposição e de FE na maioria das amostras. Tais analitos podem ser de origem industrial, automotiva, entre outras, conforme já relatado. A Figura 96 apresenta a forte correlação entre estes analitos nas amostras estudadas ($r = 0,95$), o que também pode ser observado pela posição destes analitos no gráfico de *loadings* (Figura 94) e no dendograma (Figura 95).

Figura 96 – Correlação entre Pb e Zn ($r = 0,95$) para os dados de deposição diária em Juiz de Fora (n=92).



FONTE: Elaborado pelo autor

A ocorrência de queimadas também pode ter influenciado na deposição dos elementos-traço nesta região, conforme já discutido. Por outro lado, devido à distância ao litoral (128 km do Oceano Atlântico) e à topografia, a atmosfera de Juiz de Fora tem pouca influência de aerossol marinho em sua composição química. Como já discutido, as atividades industriais (principalmente a mineração de Zn) podem ter influenciado nos resultados obtidos. Vale ressaltar que a cidade está próxima às maiores regiões metropolitanas do Brasil (São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte), onde um grande número de indústrias estão localizadas. Assim, embora em pequena proporção, pode também ocorrer a contribuição do transporte atmosférico de longo alcance, além das fontes locais. Portanto, de modo geral, as possíveis fontes dos analitos nas amostras estudadas são: ressuspensão de poeira do solo,

poluição industrial (metalurgia e siderurgia), queima de biomassa, construção civil e queima de combustíveis fósseis, com mínima contribuição do aerossol marinho.

4.8.6 Fração solúvel das amostras de MP

Após a análise da fração solúvel (FS) das amostras de MP por GF AAS e F AAS foram obtidos os dados apresentados nas Tabelas 13 a 16 do APÊNDICE B. Como muitas das amostras apresentaram valores menores que o LQ, na Tabela 28 estão apresentados apenas os valores máximos obtidos para cada analito em cada ponto.

Tabela 28: Concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos analitos na fração solúvel das amostras de MP.

Pontos	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1	9,69	< LQ	< LQ	3,67	13,6	3,08	71,4	0,83	669
P2	15,1	1,64	16,0	0,55	62,4	8,74	94,1	1,48	5487
P3	15,1	< LQ	0,54	< LQ	36,6	5,26	66,9	8,02	247
P4	16,7	< LQ	0,51	2,85	16,7	5,12	81,1	0,51	141

Valores de LQ: 0,21; 1,22; 0,12; 0,23; 0,53; 0,47; 0,85; 0,35; 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn. FONTE: Elaborado pelo autor

De modo geral, os analitos As, Cr, Fe e Pb apresentaram baixos valores de concentração nas amostras de FS (As: < 2,00 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cr < 4,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, Fe: < 9,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Pb < 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) indicando uma lixiviação desprezível desses analitos pela ação da chuva. As concentrações de Al chegaram até 16,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que não vem a ser um valor preocupante, devido à origem natural deste analito. Os dados apresentaram uma significativa lixiviação de Mn pela água da chuva (concentrações de até 94,1 $\mu\text{g L}^{-1}$). Para a maioria das amostras, a concentração de Cd obtida ficou abaixo do LQ (0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$), exceto para amostras do P2, onde a concentração chegou até 16,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Por outro lado, para o Zn, os valores foram bastante elevados em todos os pontos, com valores máximos de até 669, 5487, 247 e 141 $\mu\text{g L}^{-1}$, nos pontos 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Além dos valores preocupantes obtidos anteriormente para Cd e Zn nas amostras de MP no P2, a alta solubilidade destes analitos na água de chuva é também relevante, indicando um risco para plantas e animais dessa região.

Os valores de pH e condutividade obtidos para as amostras de FS estão apresentados na Tabela 29. De acordo com os dados apresentados na Tabela 29, a maioria das amostras de FS apresentou pH em torno de 6,00. Em uma atmosfera livre de poluentes, o pH

da água de chuva é normalmente em torno de 5,6 devido à dissolução de CO₂ nas gotículas de água (MIMURA *et al.*, 2016b). Amostras com pH abaixo desse valor são características de chuva ácida.

Tabela 29 – Valores de pH e condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) da fração solúvel das amostras de MP

	P1		P2		P3		P4	
	pH	cond.	pH	cond.	pH	cond.	pH	cond.
1	NC	NC	7,07	11,7	6,81	11,5	NC	NC
2	6,32	11,4	6,74	11,4	6,64	11,3	6,60	11,2
3	6,84	10,5	6,48	11,2	5,91	10,7	6,81	11,1
4	3,62	11,6	6,27	11,4	5,60	10,3	5,73	10,2
5	6,50	11,1	6,13	10,9	5,09	11,1	6,48	10,9
6	6,38	11,4	6,65	10,5	5,88	10,9	6,64	11,6
7	NC	NC	5,79	27,1	4,72	16,8	6,59	28,5
8	6,70	29,7	6,33	40,3	5,36	24,3	6,21	16,8
9	6,48	44,4	6,30	16,8	4,41	18,6	6,22	45,4
10	NC	NC	6,10	59,2	2,50	574	6,28	16,8
11	6,54	90,8	2,96	299	6,56	36,8	2,37	798
12	6,07	60,9	5,68	68,2	4,24	27,1	6,72	41,9
13	6,15	37,8	NC	NC	NC	NC	5,89	26,1
14	6,44	109	5,52	110	6,64	32,0	6,63	30,1
15	6,05	30,1	5,45	14,1	5,26	14,5	6,63	41,8
16	6,89	32,4	6,29	25,9	NC	NC	6,85	5,75
17	5,06	13,4	5,26	9,66	4,70	9,64	NC	NC
18	7,26	11,2	7,23	41,8	6,04	7,02	6,85	5,74
19	7,28	11,3	7,16	16,5	5,33	9,19	6,83	10,8
20	7,13	42,6	NC	NC	7,00	35,5	7,13	14,3
21	NC	NC	6,92	43,0	NC	NC	NC	NC
22	7,71	37,0	NC	NC	6,02	6,25	7,35	13,7
23	NC	NC	7,34	2,26	7,50	10,3	NC	NC
24	7,03	154	6,56	2,15	7,22	28,7	6,90	90,6
Média	4,87	40,0	4,27	40,1	3,80	42,0	3,67	62,1
Mínimo	3,62	10,5	2,96	2,15	2,50	6,25	2,37	5,74
Máximo	7,71	154	7,34	299	7,50	574	7,35	798
SD	4,26	39,1	3,62	64,8	3,16	119	3,02	174

*NC: não coletado. FONTE: Elaborado pelo autor

Em relação à condutividade, os valores ficaram em torno de 40,1 ($\mu\text{S cm}^{-1}$), o que pode estar relacionado à presença de compostos solúveis nas amostras de MP, lixiviados pela chuva, como cátions (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺) e ânions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻), entre outros, além dos elementos-traço (MONTROYA-MAYOR *et al.*, 2013; ROCHA *et al.*, 2012, HONÓRIO *et al.*, 2010).

Alguns casos atípicos foram observados, como nas amostras P1 4 (pH = 3,62), P2 11 (pH = 2,96), P3 10 (pH = 2,50), P4 11 (pH = 2,37). O valor observado em dezembro de 2014 (P1 4) indica que pode ter ocorrido algum efeito atmosférico pontual, uma vez que somente neste ponto houve essa variação significativa de pH.

Em geral, amostras coletadas em períodos de seca normalmente possuem elevadas concentrações de contaminantes, o que provoca uma diminuição no pH das amostras (MIMURA *et al.*, 2016b). Assim, os valores obtidos nos meses de junho (P3 10) e julho (P2 11 e P4 11) de 2015 podem estar relacionados ao acúmulo de contaminantes na atmosfera durante a estação seca. Nestes meses foi observado um intervalo de 40 dias sem a ocorrência de nenhum evento chuvoso, o que resultou numa lixiviação intensa no evento de chuva seguinte. Nestas mesmas amostras, altos valores de condutividade elétrica foram observados (299, 574 e 798 $\mu\text{S cm}^{-1}$, nos pontos 2, 3 e 4, respectivamente), indicando a grande quantidade de compostos dissolvidos.

4.8.7 Extração sequencial das amostras de MP

Embora sejam raros os estudos envolvendo a extração sequencial de amostras de MP, na análise de amostras ambientais, como solo e sedimentos, além da determinação da concentração total do analito, a extração sequencial também tem sido utilizada. Existem vários métodos de extração sequencial, os quais podem ser alterados conforme a amostra e o objetivo do estudo. Em geral, são utilizados reagentes relativamente seletivos, a fim de obter uma dissolução progressiva das fases mineralógicas procuradas e, conseqüentemente, a liberação dos analitos (RODRÍGUEZ *et al.*, 2007; CANEPARI *et al.*, 2010; SWIETLIK *et al.*, 2015).

Um dos métodos mais comuns é o método de extração sequencial BCR, da União Europeia (*European Community Bureau of Reference*), que utiliza três etapas para identificar as fases trocável, redutível e oxidável. Os reagentes utilizados nestas etapas são, respectivamente, ácido acético, cloridrato de hidroxilamina (em meio ácido), e uma solução de peróxido de hidrogênio com acetato de amônio, em pH 2. Na primeira etapa podem ser separados os analitos com propriedades de troca iônica. Em seguida, ocorre a dissolução de carbonatos, já que elementos ligados a carbonatos são sensíveis à variação de pH. Finalmente, ocorre a liberação dos analitos ligados a compostos orgânicos e sulfetos. Após a extração com

este método, a fase residual obtida pode ser extraída utilizando ácidos minerais, como HF e HCl, ou água régia (RODRÍGUEZ *et al.*, 2007; POPESCU *et al.*, 2013).

No entanto, o método BCR envolve o consumo de vários reagentes durante um longo período. Como alternativa, Sutherland (2002) comparou a extração com HCl diluído em etapa única ao total obtido nas três etapas do método BCR (fase lábil), obtendo resultados equivalentes. Dessa forma, a utilização de HCl diluído é uma abordagem rápida, efetiva e de baixo custo para a obtenção da mobilidade dos analitos (SUTHERLAND, TACK, 2008).

Neste contexto, a extração sequencial das amostras de MP foi realizada, utilizando amostras coletadas nos pontos 2 e 4, os quais representam uma zona industrial e uma zona urbana, respectivamente. Uma vez que as condições climatológicas influenciam na deposição de MP, o mês de maio de 2016 foi escolhido para este estudo por ser um mês típico de estação seca, no qual foi observado um volume muito pequeno de chuva (15,2 mm). As amostras de MP foram extraídas de modo sequencial e também em uma etapa única, usando o Método 3 – MW para comparação. As concentrações obtidas em cada etapa, assim como as porcentagens extraídas em relação à concentração total estão apresentadas na Tabela 30. Vale ressaltar que as porcentagens extraídas refletem a fração do analitos que é potencialmente mobilizada com alterações ambientais.

Na primeira etapa, foi avaliada a solubilidade em H₂O. No P4, os analitos Al e Cr apresentaram pequena solubilidade (5,79 e 2,47 %), enquanto que no P2, apenas o Zn foi obtido nesta etapa. Além dos altos níveis de concentração de Zn encontrados nas amostras de MP, a solubilidade de Zn apresentou um valor crítico, pois foram obtidos $1854 \pm 20 \text{ mg kg}^{-1}$ na extração utilizando apenas água. Isto faz com que os resultados deste analito neste ponto sejam ainda mais preocupantes.

Na etapa 2 foi avaliada a fase lábil (que engloba as fases trocável, redutível e oxidável), extraída com HCl diluído. No P4, a mobilidade dos elementos apresentou a seguinte ordem de crescimento: As < Fe < Cr < Pb < Al < Cu < Mn < Zn < Cd. Neste ponto os valores obtidos para Zn e Cd se destacaram, apresentando elevada mobilidade (59,1 e 75,3 %, respectivamente). Já no P2, a ordem de crescimento obtida foi: Cr < Al < Fe < Mn < Cd < As < Zn < Pb < Cu. Neste ponto, os elementos associados à origem natural (Cr, Al, Fe e Mn) apresentaram pequena mobilidade, enquanto que Cd, As, Zn, Pb e Cu, elementos com elevado FE no P2, apresentaram mobilidade acima de 40,0 %, o que é um fator preocupante para o ambiente local.

A fase residual das amostras foi extraída utilizando o Método 3 – MW (etapa 3), sendo que os analitos Al, Cr, Fe (P2) e As, Cr e Fe (P4) foram preferencialmente extraídos nesta etapa (extração > 70 %). O valor total obtido nas etapas 1, 2 e 3 foi comparado ao obtido na extração única utilizando o Método 3 – MW, os quais foram concordantes, a 95 % de confiança para a maioria dos analitos (os dados de Pb no P2 foram concordantes a 99 % de confiança), o que indica que as perdas devido à manipulação intensa das amostras na extração sequencial foram desprezíveis.

O estudo da extração sequencial de MP aqui apresentado se encontra na fase inicial e ainda precisa ser mais bem investigado. Outra possibilidade para a área é o estudo da bioacessibilidade e da biodisponibilidade dos analitos nas amostras de MP, o que já vem sendo desenvolvido no Grupo Baccan de Química Analítica, paralelamente a este projeto.

Tabela 30 – Extração sequencial das amostras de MP. Concentração (mg kg^{-1}) \pm intervalo de confiança. Porcentagem de extração (%) em relação à concentração total. Etapa 1: 25,0 mL H₂O. Etapa 2: 25,0 mL HCl. Etapa 3: Método 3 – MW

	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Extração Total	Método 3 – MW
	Concentração	Extração (%)	Concentração	Extração (%)	Concentração	Extração (%)	Concentração	Concentração
Al	< LQ	-	2473 \pm 416	16,5	12530 \pm 1457	83,5	15003 \pm 2135	14977 \pm 199
As	< LQ	-	11,8 \pm 5,1	49,3	12,2 \pm 1,0	50,7	24,0 \pm 6,2	25,1 \pm 1,2
Cd	< LQ	-	45,8 \pm 11,3	48,8	47,9 \pm 2,6	51,2	93,7 \pm 14,1	110 \pm 1
Cr	< LQ	-	< LQ	-	260 \pm 10	100	260 \pm 10	224 \pm 2
P2 Cu	< LQ	-	419 \pm 6	53,5	365 \pm 14	46,5	788 \pm 20	706 \pm 1
Fe	< LQ	-	10813 \pm 72	20,5	42051 \pm 954	79,5	52864 \pm 775	48606 \pm 3145
Mn	< LQ	-	912 \pm 21	44,9	1117 \pm 19	55,1	2029 \pm 41	1631 \pm 40
Pb	< LQ	-	1637 \pm 84	77,0	490 \pm 92	23,0	2127 \pm 255	1806 \pm 75
Zn	1854 \pm 20	6,40	16345 \pm 184	56,2	10873 \pm 120	37,4	29072 \pm 324	25201 \pm 95
Al	600 \pm 56	5,79	3600 \pm 179	34,7	6162 \pm 338	59,5	10362 \pm 685	12388 \pm 78
As	< LQ	-	< LQ	-	11,6 \pm 2,9	100	11,6 \pm 2,9	13,3 \pm 0,8
Cd	< LQ	-	0,50 \pm 0,04	75,3	0,16 \pm 0,02	24,7	0,66 \pm 0,06	0,77 \pm 0,10
Cr	2,33 \pm 0,70	2,47	14,0 \pm 2,1	14,9	77,7 \pm 0,7	82,6	94,0 \pm 14,3	98,1 \pm 2,0
P4 Cu	< LQ	-	54,5 \pm 1,8	41,7	76,0 \pm 0,8	58,3	131 \pm 3	161 \pm 1
Fe	< LQ	-	2740 \pm 71	8,66	28906 \pm 1172	91,3	31646 \pm 1054	28640 \pm 308
Mn	< LQ	-	309,2 \pm 4,5	50,2	306,4 \pm 0,9	49,8	616 \pm 5	643 \pm 7
Pb	< LQ	-	17,1 \pm 1,1	31,4	37,4 \pm 6,3	68,6	54,5 \pm 6,3	60,3 \pm 5,7
Zn	< LQ	-	762 \pm 2	59,1	527 \pm 110	40,9	1289 \pm 137	1337 \pm 6

FONTE: Elaborado pelo autor

4.8.8 Perspectivas futuras

O estudo realizado apresentou um caráter inovador para a região de Juiz de Fora e para pesquisas envolvendo estudos sobre poluição atmosférica de um modo geral. Dessa forma, muitos outros projetos podem ainda ser realizados nessa mesma linha de pesquisa, tais como:

- A validação do coletor desenvolvido através da comparação com um coletor ativo;
- Coleta de amostras durante um maior período para verificar a variação sazonal ao longo dos anos;
- Otimização e aplicação dos estudos de fase lábil para amostras de MP coletadas nos 4 pontos durante um maior período;
- Verificar a solubilidade dos analitos em água e em fluidos corporais;
- Realizar estudos envolvendo análise de água de chuva e sua importância no processo de lixiviação dos contaminantes da atmosfera;
- Realizar estudos de bioacessibilidade e de biodisponibilidade dos analitos nas amostras de MP;
- Verificar os efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde da população de Juiz de Fora, principalmente envolvendo os grupos mais vulneráveis, tais como crianças, idosos e pessoas com problemas respiratórios.

5 CONCLUSÕES

Neste estudo foi desenvolvido um sistema de amostragem passiva para a coleta de amostras de material particulado na cidade de Juiz de Fora, MG, Brasil. O preparo de amostras foi investigado, com o intuito de obter métodos analíticos simples, rápidos e menos dispendiosos para a extração de elementos-traço em amostras de material particulado. As amostras foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) para a determinação de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn. Os parâmetros instrumentais para a determinação dos analitos foram investigados. Os valores de LD e LQ de cada método foram compatíveis com as técnicas utilizadas (F AAS e GF AAS). As curvas analíticas apresentaram boa linearidade, tanto por F AAS quanto por GF AAS. Dois métodos alternativos à digestão em chapa de aquecimento foram desenvolvidos, utilizando extração assistida por ultrassom e extração assistida por micro-ondas. Os métodos apresentaram resultados adequados referentes à precisão (RSD <10 %), exatidão (recuperações entre 83 a 114 %) e alta frequência analítica. Além disso, para ambos os métodos o tempo necessário para o preparo das amostras foi pequeno (aproximadamente 10 min), utilizando apenas 5,0 mL de reagente, em uma única etapa e em frascos fechados, evitando erros associados à manipulação da amostra, perdas por volatilização e contaminação.

O método de extração assistida por micro-ondas utilizando água régia diluída foi empregado para determinação dos analitos em 92 amostras de material particulado. Utilizando o cálculo do fator de enriquecimento, a análise de componentes principais, a análise de agrupamentos hierárquicos e a correlação de Pearson, foram identificadas as possíveis fontes de cada analito em cada ponto. Os analitos Al e Fe, encontrados em grandes concentrações nas amostras foram relacionados a fontes naturais, como a ressuspensão de poeira do solo, assim como os analitos Cr e Mn, na maioria das amostras. No entanto, a influência antrópica apresentou tendências crescentes para os analitos As, Cu, Cd, Pb e Zn, os quais foram associados a fontes industriais e a emissões veiculares, dentre outras. Valores relativamente altos foram obtidos para Cd, Pb e Zn no ponto 2, região com intensa atividade industrial. Assim, a presença destes elementos nos demais pontos pode estar relacionada ao transporte de material particulado pela ação do vento, proveniente de fontes industriais da região Norte da cidade.

Neste contexto, as possíveis fontes dos analitos nas amostras estudadas foram: ressuspensão de poeira do solo, poluição industrial (metalurgia e siderurgia), queima de biomassa, construção civil e queima de combustíveis fósseis.

As amostras de MP foram caracterizadas utilizando DRX, MEV e EDS. Foi possível verificar diferentes tamanhos de partículas, os quais foram menores no P2 e maiores no P1. Os dados obtidos na microanálise (EDS) ficaram de acordo com os obtidos por DRX e AAS, indicando a forte presença de silicatos e óxidos metálicos (contendo principalmente Fe e Al) nas amostras coletadas na cidade de Juiz de Fora, conforme o esperado para amostras típicas de MP.

A fração solúvel das amostras de MP foi também analisada e muitas das amostras apresentaram valores menores que o LQ. No entanto, o Zn apresentou alta solubilidade em todos os pontos, principalmente no P2, indicando um risco para plantas e animais dessa região. Além disso, nos estudos da fase lábil, elementos com elevado FE no P2 (Cd, As, Zn, Pb e Cu) apresentaram mobilidade acima de 40,0 %, o que é um fator preocupante para o ambiente local. Dessa forma, o P2 ainda precisa ser cuidadosamente estudado, principalmente avaliando a mobilidade, a bioacessibilidade, a biodisponibilidade e o teor total dos analitos nas amostras de MP dessa região.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M.; GUO, X.; ZHA, X. M. Determination and analysis of trace metals and surfactant in air particulate matter during biomass burning haze episode in Malaysia. **Atmospheric Environment**, v. 141, p. 219–229, 2016.
- AL-KHASHMAN, O. A. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. **Atmospheric Research**, v. 91, p. 53–61, 2009.
- ALMEIDA *et al.* Optimization Method for Sequential Determination of Cu and Fe in Airborne Particulate Matter Collected on Glass Fiber Filters by Slurry Sampling FAAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n.4, p. 700-706, 2013.
- ARTAXO, P. *et al.* Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, n. 20, p. 1-14, 2002.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 4 ed., São Paulo: Bookman, 2002.
- BERNALTE, E.; SÁNCHEZ, M. C.; GIL, E. P. Determination of Mercury in indoor dust samples by ultrasonic probe microextraction and stripping voltammetry on gold nanoparticles-modified screen-printed electrodes. **Talanta**, v. 97, p. 187-192, 2012.
- BRAIT, C. H. H.; FILHO, N. R. A. Desenvolvimento e Aplicação de Sistema Passivo de Coleta de Poluentes Atmosféricos para Monitoramento de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn e Particulados Totais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 7-13, 2010.
- CANEPARI, S. *et al.* Comparison of extracting solutions for elemental fractionation in airborne particulate matter. **Talanta**, v. 82, p. 834–844, 2010.
- CANHA, N. *et al.* Particulate matter analysis in indoor environments of urban and rural primary schools using passive sampling methodology. **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 21-34, 2014.
- CASTILHO, I. N. B. *et al.* Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters. **Talanta**, v. 88, p. 689-695, 2012.
- CEIVAP – Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/downloads/cadernos/Caderno%203%20-%20Paraibuna.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2016.
- CERQUEIRA, M. R. F. *et al.* Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil. **Atmospheric Pollution Research**, 5, p. 253-261, 2014.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: <<http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

CLIMATEMPO. Disponível em: <<http://www.climatempo.com.br/noticia/2016/06/03/adeus-el-nino-3703>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

COD, *Crystallography Open Database*. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/search.html>>. Acesso em: 24 jan. 2017.

CODEMIG. Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais. Disponível em: <<http://www.codemig.com.br/atuacao/distritos-industriais/mapa-dos-distritos/>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de Absorção Atômica Multielementar: Desafios e Perspectivas. **Revista Analytica**, n. 05, p. 52-59, 2003.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de Padrões por Métodos não Supervisionados: Explorando Procedimentos Quimiométricos para Tratamento de Dados Analíticos. **Química Nova**, v.30, n. 2, p. 481-487, 2007.

CPTEC- INPE. Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. Disponível em: <<http://enos.cptec.inpe.br/elnino/pt>>. Acesso em: 18 jan. 2017.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem passiva de poluentes atmosféricos. Aplicação ao SO₂. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 406-411, 2002.

DENATRAN. Departamento de Trânsito. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/index.php/resolucoes>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

ELIK, A. Ultrasound assisted pseudo-digestion of street dust samples prior to determination by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 66, p. 882–888, 2005.

FANG, G. C. *et al.* Measuring metallic elements of total suspended particulates (TSP), dry deposition flux, and dry deposition velocity for seasonal variation in central Taiwan. **Atmospheric Research**, v. 143, p. 107-117, 2014.

FERNANDES, A. P. *et al.* Pattern recognition applied to mineral characterization of Brazilian coffees and sugar-cane spirits. **Spectrochimica Acta B**, v. 60, p. 717-724, 2005.

FERREIRA, C. C. M., Estudo do Comportamento do Período Chuvoso em Juiz de Fora, MG. **Revista Geonorte**, v.1, n. 5, p. 953-963, 2012.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839-844, 2009.

FORNARO, A. Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? **Revista USP**, n. 70, 78-87, 2006.

GUÉGUEN, F. *et al.* Chemical and isotopic properties and origin of coarse airborne particles collected by passive samplers in industrial, urban, and rural environments. **Atmospheric Environment**, v. 62, p. 631-645, 2012.

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 6 ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.

HONÓRIO, B. A. D.; HORBE, A. M. C.; SEYLER, P. Chemical composition of rainwater in western Amazonia - Brazil. **Atmospheric Research**, v. 98, p. 416-425, 2010.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <www.cidades.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 out. 2016.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial **Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, 2007. Disponível em: <www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf>. Acesso 21 jan. 2017.

INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Protocolo para coleta de material particulado atmosférico**, 2012. Disponível em: <<http://mtc-m19.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.30.16.15/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2015.

INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Queimadas**. <<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

JFMINAS. Disponível em: <<http://www.jfminas.com.br/portal/informacao/juiz-de-fora>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

JIRIES, A.; EL-HASAN, T.; MANASRAH, W. Qualitative evaluation of the mineralogical and chemical composition of dry deposition in the central and southern highlands of Jordan. **Chemosphere**, v. 48, p. 933–938, 2002.

KAZI, T. G. *et al.* Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1391-1398, 2009.

KHAN, MD. F. *et al.* Characterization of PM_{2.5}, PM_{2.5-10} and PMN₁₀ in ambient air, Yokohama, Japan. **Atmospheric Research**, v. 96, p. 159–172, 2010.

KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S.; BORGES, S. S. Procedimentos Analíticos Assistidos por Ultrassom, **Revista Analytica**, n. 3, p. 34-39, 2003.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras**. 1 ed., Piracicaba: Cena/USP, 2010.

LEAL, T. F. M. *et al.* Composição Iônica Majoritária de Águas de Chuva no Centro da Cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 855-861, 2004.

LOYOLA, J. *et al.* Concentration of Airborne Trace Metals in a Bus Station with a High Heavy-Duty Diesel Fraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 7, p. 1343-1350, 2009.

LOYOLA, J. *et al.* Trace metals in the urban aerosols of Rio de Janeiro city. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 628-632, 2012.

LOURDES, A. M. F. O. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of Na, K, Cr, Pb and Zn in NPK fertilizers and determination by F AAS and F AES. **Atomic Spectroscopy**, v. 37, n. 3, p. 120-124, 2016.

MAGALHÃES, C. E. C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 459-466, 1998.

MAGALHÃES, L. C. *et al.* Determinação de Metais Traço no Material Particulado em Suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 519-523, 2010.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 7 ed. Londres: Lewis Publishers, 1993.

MANASREH, W. A. Assessment of trace metals in street dust of Mutah city, Karak, Jordan. **Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences**, v. 5, n. 1, p. 5-12, 2010.

MARÍN, A.; LÓPEZ-GONZÁLVEZ, A.; BARBAS, C. Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound. Application to heavy metal study in mud and soils. **Analytica Chimica Acta**, v. 442, p. 305-318, 2001.

MATEUS, V. L. *et al.* Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 86, p. 131-136, 2013.

MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 235-242, 2001.

MIGLIAVACCA, D. *et al.* Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1641-1656, 2004.

MIMURA, A. M. S. **Investigação de Diferentes Estratégias de Preparo de Amostras de Sedimentos de Rio para Determinação de Elementos-Traço por Espectrometria de Absorção Atômica**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2013.

MIMURA, A. M. S. *et al.* Chemical composition monitoring of tropical rainwater during an atypical dry year. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 391-399, 2016b.

MIMURA, A. M. S.; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Fast and feasible sample preparation methods for extraction of trace elements from deposited particulate matter samples. **Analytical Methods**, v. 9, p. 490-499, 2017a.

MIMURA, A. M. S. *et al.* Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Cr, Cu, Zn, Cd, and Pb from Sediment, Followed by FAAS and GFAAS Analysis. **Journal of AOAC International**, v. 99, n. 1, p. 252-259, 2016a.

MIMURA, A. M. S.; SOUSA, R. A. SILVA, J. C. J. Critical Evaluation of As, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn Concentrations in Brazilian Artisanal Sugar Cane Spirits by FAAS and GFAAS Using Matrix-matched Calibration. **Atomic spectroscopy**, v. 38, n. 1, p. 25–31, 2017b.

MINUZZI, R. B. Estudo Climático do Comportamento do Período Chuvoso no Estado de Minas Gerais. **Revista Ceres**. p. 266-275, 2006.

MKETO, N.; NOMNGONGO, P. N.; NGILA, J. C. An innovative microwave-assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry, **Microchemical Journal**, v. 124, p. 201-208, 2016.

MONTOYA-MAYOR, R. *et al.* Determination of soluble ultra-trace metals and metalloids in rainwater and atmospheric deposition fluxes: A 2-year survey and assessment. **Chemosphere**, v. 92, p. 882–891, 2013.

MOREDA-PIÑEIRO, J. *et al.* Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of rainwater at a suburban site (northwest coast of Spain). **Atmospheric Environment**, v. 88, p. 30-38, 2014.

MULLER, E. I. *et al.* Microwave-assisted wet digestion with H₂O₂ at high temperature and pressure using single reaction chamber for elemental determination in milk powder by ICP-OES and ICP-MS, **Talanta**, v. 156, p. 232-238, 2016.

NEIS, E. C. *et al.* Material particulado atmosférico e correlações com as variáveis meteorológicas e queimadas em Cuiabá, MT. **Ciência e Natura**, v. 30, n. 2, p. 43-56, 2008.

NETO, E. O. **Espectrofotometria de Absorção Atômica**. Belo Horizonte: UFMG, 1996.

NIMER, E. **Climatologia do Brasil**, Rio de Janeiro: IBGE, 1989.

NOWAK, D. J. *et al.* Tree and forest effects on air quality and human health in the United States. **Environmental Pollution**, v. 193, p. 19-29, 2014.

OAKES, M. M. *et al.* Near-road enhancement and solubility of fine and coarse particulate matter trace elements near a major interstate in Detroit, Michigan. **Atmospheric Environment**, v. 145, p. 213-224, 2016.

OLIVEIRA, P. L. *et al.* Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do sudeste do Brasil. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 533-539, 2013.

OLIVEIRA, P. L.; FIGUEIREDO, B. R.; CARDOSO, A. A. Rainwater Major and Trace Element Contents in Southeastern Brazil: an Assessment of a Sugar Cane Region in Dry and Wet Period. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2258-2265, 2012.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**, 2 ed., New York: Springer, 2005.

- PEREIRA, P. A. P. *et al.* Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 7837–7850, 2007.
- POPESCU, I. *et al.* Lability of potentially toxic elements in soils affected by smelting activities. **Chemosphere**, v. 90, p. 820–826, 2013.
- PREFEITURA DE JUIZ DE FORA. Disponível em: <<http://www.pjf.mg.gov.br/>>. Acesso em: 10 dez. 2016.
- QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. C. Composição Elementar do Material Particulado Presente no Aerossol Atmosférico do Município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1233-1239, 2007.
- QUINÁIA, S. P.; NÓBREGA, J. A. Atomização eletrotérmica de crômio em forno de grafite: Um estudo crítico de fatores determinantes do desempenho analítico. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 11, n. 1, p. 87-98, 2000.
- QUITERIO, S. L. *et al.* Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 321-331, 2004.
- RESOLUÇÃO CONAMA. **n. 3, de 28 de junho de 1990**. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em: 5 jul. 2015.
- RESOLUÇÃO CONAMA. **n. 15, de 13 de dezembro de 1995**. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em: 20 jan. 2017.
- ROCHA, G. O. *et al.* Seasonal Distribution of Airborne Trace Elements and Water-Soluble Ions in São Paulo Megacity, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n.10, p. 1915-1924, 2012.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A., H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004.
- RODRÍGUEZ, A. J. M. *et al.* Total and labile metals in surface sediments of the tropical river-estuary system of Marabasco (Pacific coast of Mexico): Influence of an iron mine. **Marine Pollution Bulletin**, v. 55, p. 459–468, 2007.
- SANSIGOLO, A. S. Variabilidade Interanual da estação chuvosa em São Paulo. **Climanálise**, v. 9, p. 40-43, 1989.
- SASTRE, J. *et al.* Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia an nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, p. 59-72, 2002.
- SAZAKLI, E.; ALEXOPOULOS, A.; LEOTSINIDIS, M. Rainwater harvesting, quality assessment and utilization in Kefalonia Island, Greece. **Water Research**, v. 41, p. 2039-2047, 2007.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. New York: John Wiley and Sons, 1998.

SHALTOUT, A. A. *et al.* Method development for the determination of Cd, Cu, Ni and Pb in PM_{2.5} particles sampled in industrial and urban areas of Greater Cairo, Egypt, using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 113, p. 4–9, 2014.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed., São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SILVA, A. M. C. *et al.* Material particulado (PM_{2.5}) de queima de biomassa e doenças respiratórias no sul da Amazônia brasileira, **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 13, n. 2, p. 337-51, 2010.

SILVA, J. B. B. Comportamento da atomização eletrotérmica de ouro, prata, bismuto, cádmio, chumbo e estanho em soluções aquosas e em etanol, a partir de diferentes superfícies atomizadoras. **Química Nova**, v. 27, n.4, p. 528-535, 2004.

SOUSA, R. A. *et al.* Classificação de Água de Coco Processada e Natural por Meio de HCA, PCA e Teores de Íons Metálicos Determinados por ICP OES. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 654-656, 2006.

SOUZA, P. A. *et al.* Composição Química da Chuva e Aporte Atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 471-476. 2006.

SUTHERLAND, R.A. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 353–365, 2002.

SUTHERLAND, R. A.; TACK, F. M. G. Extraction of labile metals from solid media by dilute hydrochloric acid. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 138, p. 119–130, 2008.

SWIETLIK, R. *et al.* Fractionation and mobility of Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in the road dust retained on noise barriers along expressway e a potential tool for determining the effects of driving conditions on speciation of emitted particulate metals. **Environmental Pollution**, v. 196, p. 404-413, 2015.

TAVARES, F. V. F. *et al.* Characterization of iron in airborne particulate matter. **Hyperfine Interact**, 224, p. 109–119, 2014.

TAVARES, F. V. F. *et al.* Estudo do processo de dispersão de emissões veiculares em uma microrregião de Belo Horizonte (MG) utilizando simulação numérica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 4, p. 315-324, 2010.

TRAN, D. T. *et al.* Elemental characterization and source identification of size resolved atmospheric particles in French classrooms. **Atmospheric Environment**, v. 54, p. 250-259, 2012.

UYGUR, N.; KARACA, F.; ALAGHA, O. Prediction of sources of metal pollution in rainwater in Istanbul, Turkey using factor analysis and long-range transport models. **Atmospheric Research**, v. 95, p. 55–64, 2010.

VAN ALPHEN, M. Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead-zinc smelter. **Science of the Total Environment**, v. 236, p. 1-3, 1999.

VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 25-29, 2003.

VIEIRA-FILHO, M. S.; LEHMANN, C.; FORNARO, A. Influence of local sources and topography on air quality and rainwater composition in Cubatão and São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 101, p. 200-208, 2015.

WEB ELEMENTS. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

WEI, B.; YANG, L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. **Microchemical Journal**, v. 94, p. 99–107, 2010.

WELNA, M.; BURNECKA, J. B.; POPKO, M. Ultrasound- and microwave-assisted extractions followed by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry for lead determination in geological samples. **Talanta**, v. 144, p. 953-959, 2015.

WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**, 2 ed., Neustad: VCH, 1985.

ZHANG, L. *et al.* Dry deposition fluxes and deposition velocities of seven trace metal species at five sites in central Taiwan – a summary of surrogate surface measurements and a comparison with model estimations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 3405–3417, 2012.

APÊNDICE A - Análise de Variância (ANOVA)

A linearidade das curvas analíticas construídas nas faixas de concentrações indicadas no item 3.5 foi verificada utilizando a análise de variância (ANOVA), para avaliar a significância da regressão e o ajuste do modelo linear, conforme o modelo apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo pelo método dos mínimos quadrados. n_i = número de repetições no nível i ; m = número de níveis distintos da variável x ; $n = \sum n_i$ = número total de medidas; p = número de parâmetros do modelo. O índice i indica o nível da variável x ; o índice j refere-se às medidas repetidas da variável y em um dado nível de x . O segundo somatório das expressões para SQ_{res} , SQ_{ep} e SQ_t vai de $j = 1$ até $j = n_i$. Os outros somatórios vão de $i = 1$ até $i = m$. y_m é a média de todos os valores de y ; y_{im} é a média das determinações repetidas no nível i

Fonte	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática
Modelo	$SQ_{reg} = \sum n_i [(y_e)_i - y_m]^2$	$p - 1$	$MQ_{reg} = SQ_{reg} / (p - 1)$
Residual	$SQ_{res} = \sum \sum [y_{ij} - (y_e)_i]^2$	$n - p$	$MQ_{res} = SQ_{res} / (n - p)$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum n_i [(y_e)_i - y_{im}]^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = SQ_{faj} / (m - p)$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum \sum (y_{ij} - y_{im})^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / (n - m)$
Total	$SQ_t = \sum \sum (y_{ij} - y_m)^2$	$n - 1$	

SQ = Soma Quadrática; MQ = Média Quadrática; reg = Regressão; res = Residual; faj = Falta de Ajuste; ep = Erro Puro; t = Total; y_{ij} = Valores Observados; y_e = Valores Previstos.

FONTE: Elaborado pelo autor

Para verificar a significância da regressão linear o valor de $F_{calculado}$ (Equação 1) foi comparado com o valor de $F_{tabelado}$, sabendo que se $F_{calculado} > F_{tabelado}$, há uma relação linear entre as variáveis estudadas. Por outro lado, para avaliar a ausência de falta de ajuste de um modelo, o valor de $F_{calculado}$ (Equação 2) deve ser menor do que o $F_{tabelado}$.

$$F_{calculado} = \frac{MQ_{reg}}{MQ_{res}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$F_{calculado} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (\text{Equação 2})$$

De acordo com essas considerações, foram então realizados os cálculos referentes à análise de variância para as curvas analíticas de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 2 a 10. As curvas analíticas e o gráfico de resíduos referentes a cada analito estão apresentados nas Figuras 1 a 18.

Tabela 2 – Tabela de análise de variância para a curva analítica de Al

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$2,261 \times 10^{-2}$	1	$2,261 \times 10^{-2}$	4,67	$1,162 \times 10^4$
Residual	$2,528 \times 10^{-5}$	13	$1,945 \times 10^{-6}$		
Falta de ajuste	$8,316 \times 10^{-6}$	3	$2,772 \times 10^{-6}$	3,71	1,634
Erro Puro	$1,696 \times 10^{-5}$	10	$1,696 \times 10^{-6}$		
Total	$2,264 \times 10^{-2}$	14	R ²	0,99827	
% de explicação do modelo		99,90	R ² _{máximo}	0,99925	

FONTE: Elaborado pelo autor

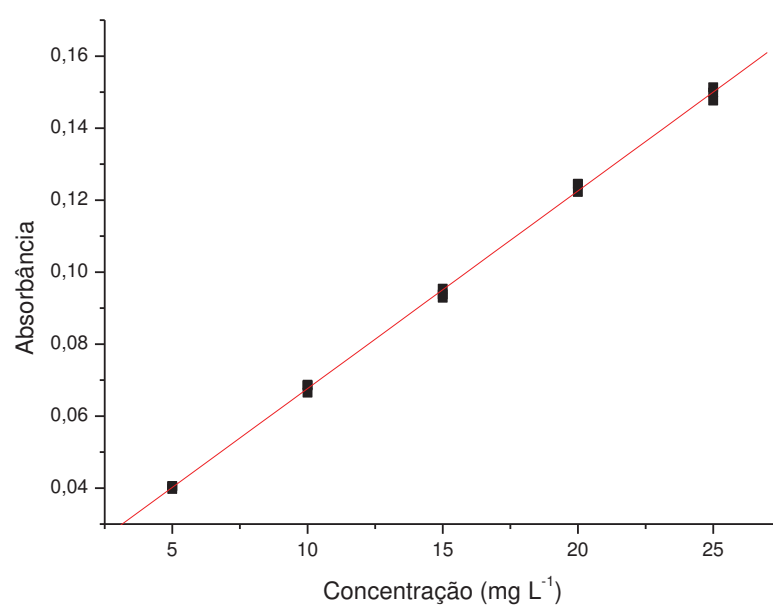


Figura 1 – Curva analítica obtida para Al por F AAS. FONTE: Elaborado pelo autor

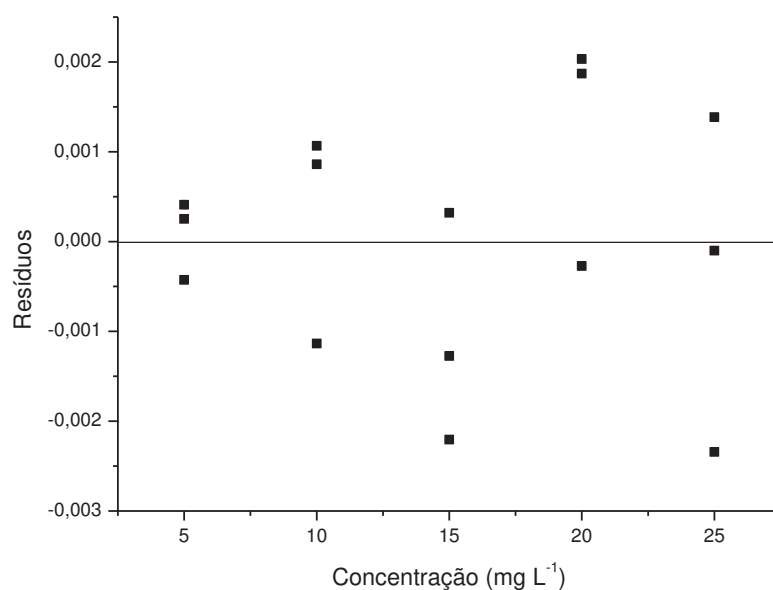


Figura 2 – Gráfico de resíduos para a curva analítica de Al. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 3 – Tabela de análise de variância para a curva analítica de As

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$7,742 \times 10^{-2}$	1	$7,742 \times 10^{-2}$	4,67	$3,895 \times 10^3$
Residual	$2,584 \times 10^{-4}$	13	$1,988 \times 10^{-5}$		
Falta de ajuste	$9,860 \times 10^{-5}$	3	$3,287 \times 10^{-5}$	3,71	2,057
Erro Puro	$1,598 \times 10^{-4}$	10	$1,598 \times 10^{-5}$		
Total	$7,758 \times 10^{-2}$	14	R ²	0,99792	
% de explicação do modelo		99,99	R ² _{máximo}	0,99794	

FONTE: Elaborado pelo autor

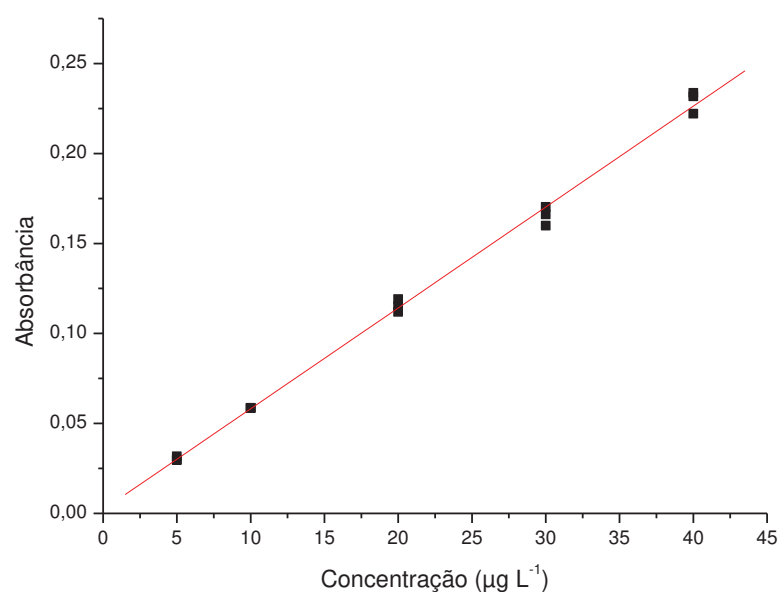


Figura 3 – Curva analítica obtida para As por GF AAS. FONTE: Elaborado pelo autor

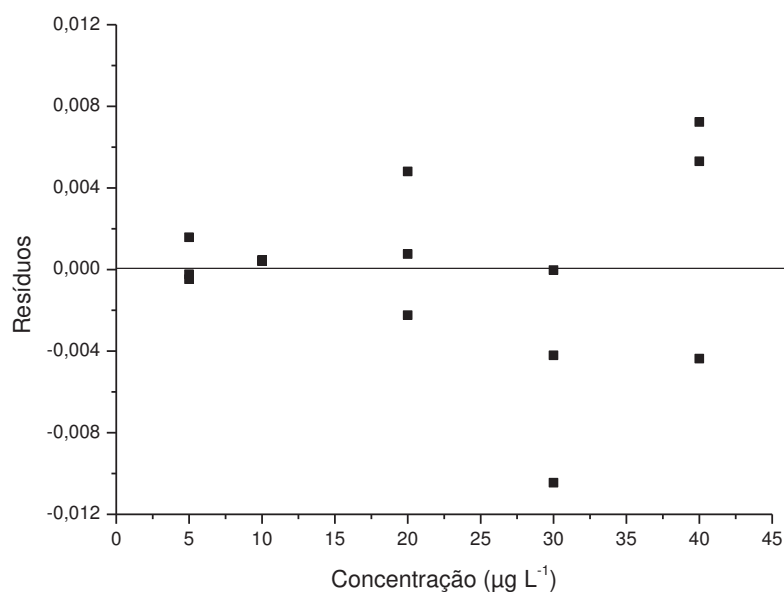


Figura 4 – Gráfico de resíduos para a curva analítica de As. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 4 – Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cd

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$8,436 \times 10^{-1}$	1	$8,436 \times 10^{-1}$	4,67	$4,551 \times 10^3$
Residual	$2,409 \times 10^{-3}$	13	$1,853 \times 10^{-4}$		
Falta de ajuste	$4,022 \times 10^{-4}$	3	$1,341 \times 10^{-4}$	3,71	0,668
Erro Puro	$2,007 \times 10^{-3}$	10	$2,007 \times 10^{-4}$		
Total	$8,460 \times 10^{-1}$	14	R ²	0,99714	
% de explicação do modelo		99,95	R ² _{máximo}	0,99763	

FONTE: Elaborado pelo autor

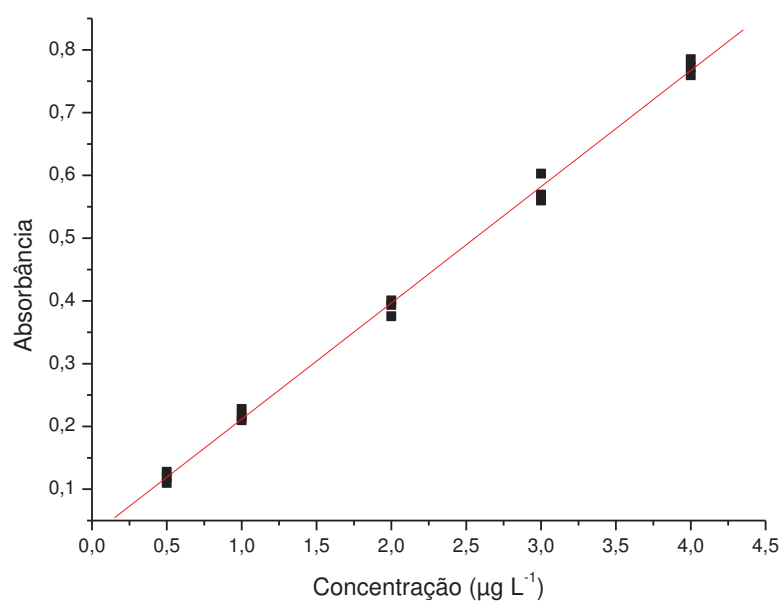


Figura 5 – Curva analítica obtida para Cd por GF AAS. FONTE: Elaborado pelo autor

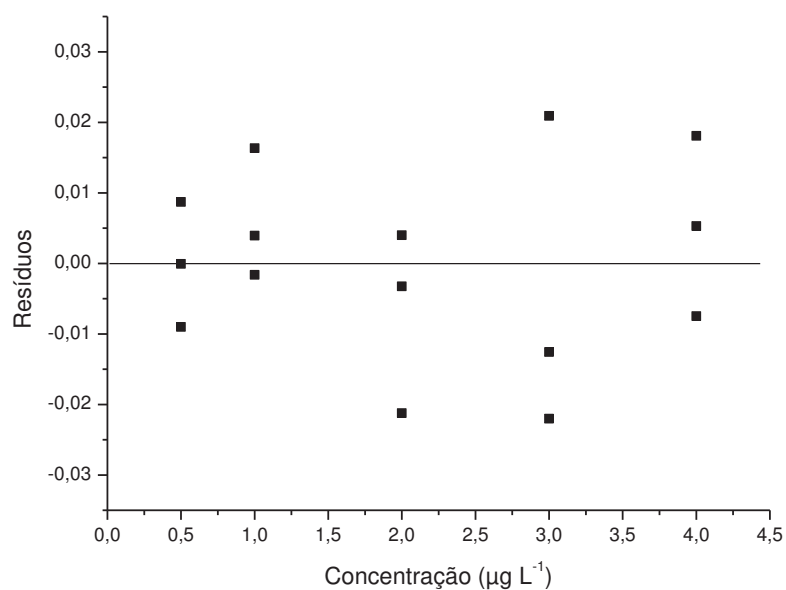


Figura 6 – Gráfico de resíduos para a curva analítica de Cd. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 5 – Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cr

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$3,358 \times 10^{-2}$	1	$3,358 \times 10^{-2}$	4,67	$3,867 \times 10^4$
Residual	$1,129 \times 10^{-5}$	13	$8,683 \times 10^{-7}$		
Falta de ajuste	$5,301 \times 10^{-7}$	3	$1,767 \times 10^{-7}$	3,71	0,164
Erro Puro	$1,076 \times 10^{-5}$	10	$1,076 \times 10^{-6}$		
Total	$3,359 \times 10^{-2}$	14	R ²	0,99955	
% de explicação do modelo		99,99	R ² _{máximo}	0,99968	

FONTE: Elaborado pelo autor

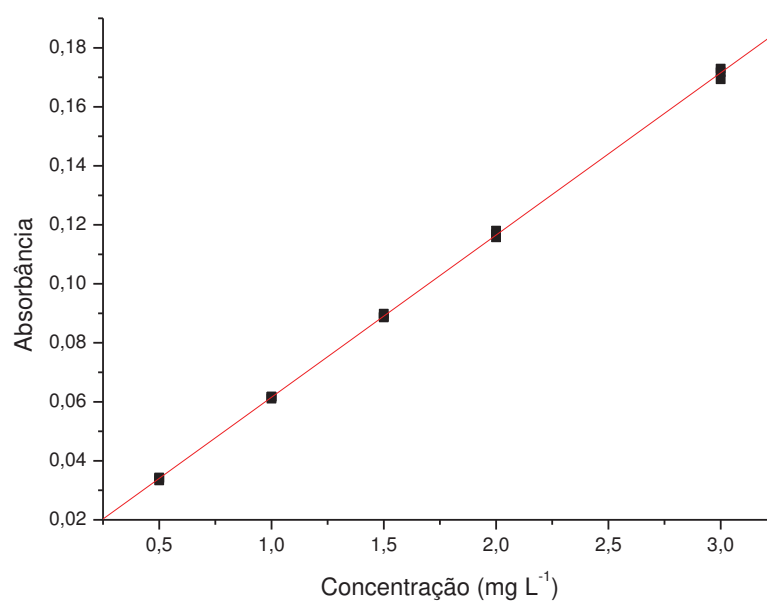


Figura 7 – Curva analítica obtida para Cr por F AAS. FONTE: Elaborado pelo autor

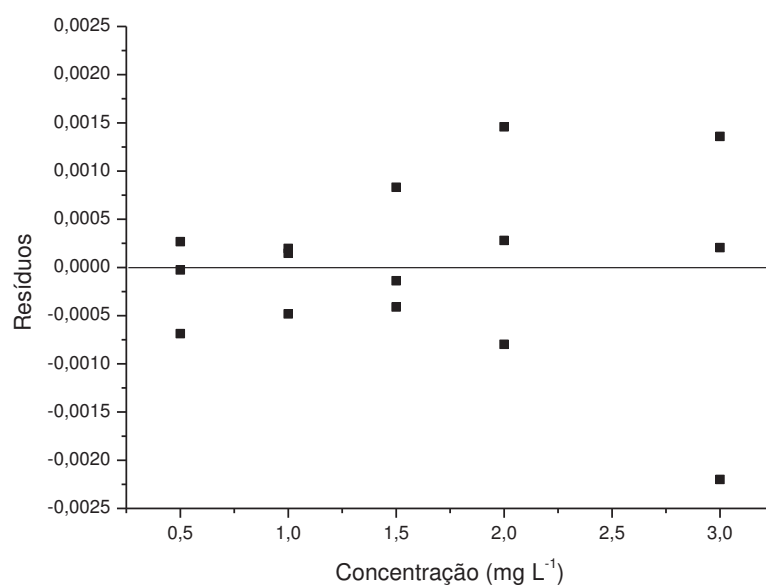


Figura 8 – Gráfico de resíduos para a curva analítica de Cr. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 6 – Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cu

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$4,344 \times 10^{-2}$	1	$4,344 \times 10^{-2}$	4,67	$8,779 \times 10^3$
Residual	$6,432 \times 10^{-5}$	13	$4,947 \times 10^{-6}$		
Falta de ajuste	$1,573 \times 10^{-5}$	3	$5,245 \times 10^{-6}$	3,71	1,080
Erro Puro	$4,858 \times 10^{-5}$	10	$4,858 \times 10^{-6}$		
Total	$4,350 \times 10^{-2}$	14	R ²	0,99859	
% de explicação do modelo		99,97	R ² _{máximo}	0,99888	

FONTE: Elaborado pelo autor

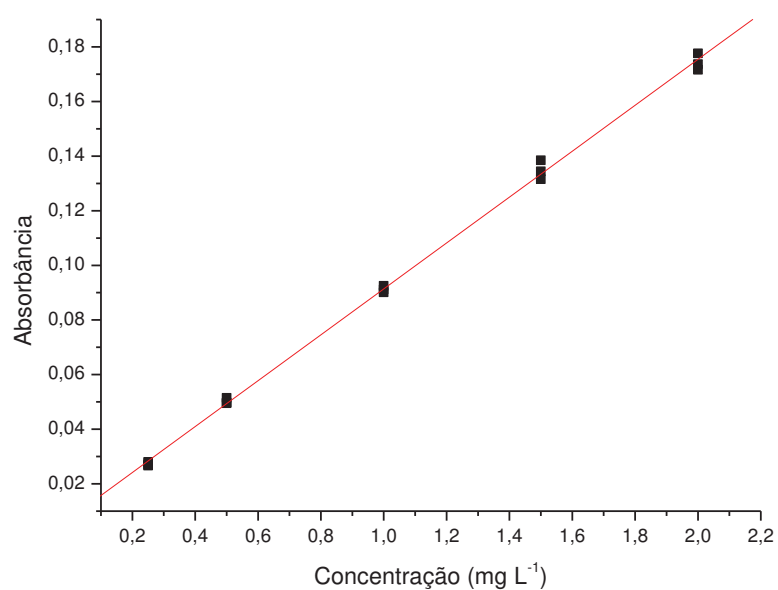


Figura 9 – Curva analítica obtida para Cu por F AAS. FONTE: Elaborado pelo autor

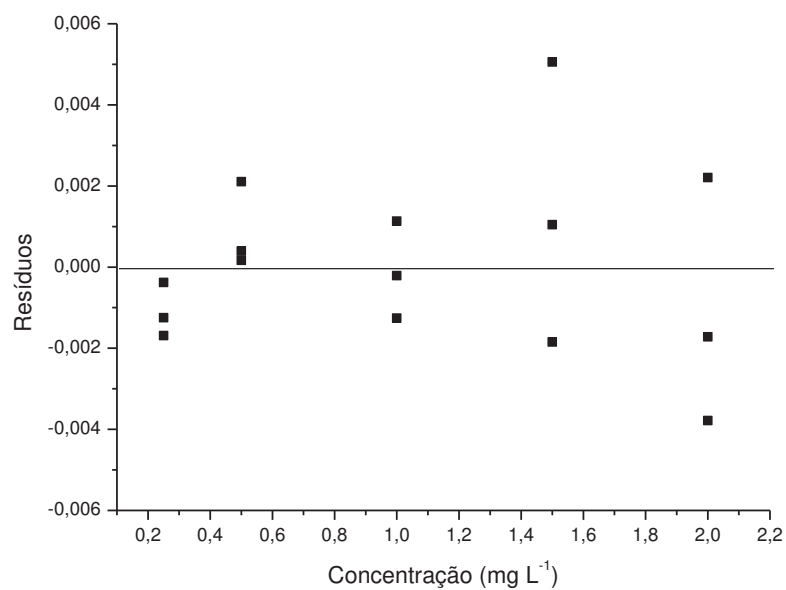


Figura 10 – Gráfico de resíduos para a curva analítica de Cu. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 7 – Tabela de análise de variância para a curva analítica de Fe

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$1,133 \times 10^{-1}$	1	$1,133 \times 10^{-1}$	4,67	$7,741 \times 10^4$
Residual	$1,903 \times 10^{-5}$	13	$1,464 \times 10^{-6}$		
Falta de ajuste	$6,344 \times 10^{-6}$	3	$2,115 \times 10^{-6}$	3,71	1,667
Erro Puro	$1,268 \times 10^{-5}$	10	$1,268 \times 10^{-6}$		
Total	$1,133 \times 10^{-1}$	14	R ²	0,99970	
% de explicação do modelo		99,98	R ² _{máximo}	0,99988	

FONTE: Elaborado pelo autor

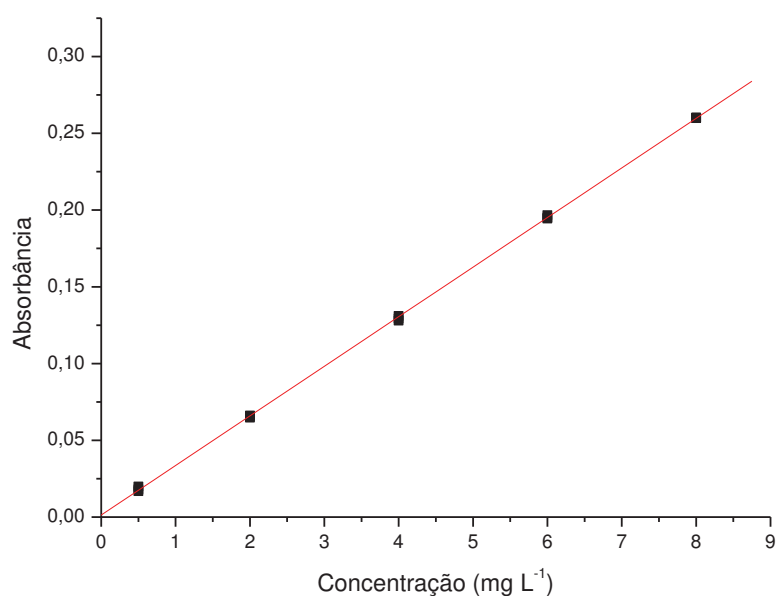


Figura 11 – Curva analítica obtida para Fe por F AAS. FONTE: Elaborado pelo autor

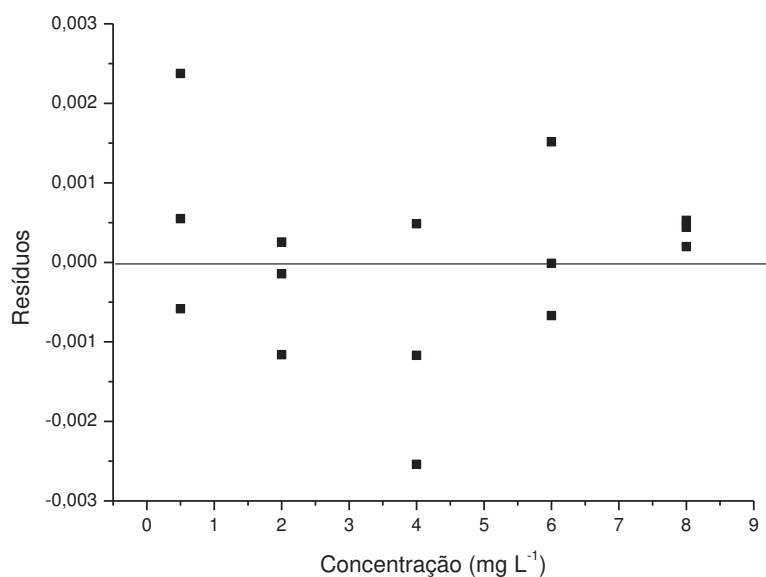


Figura 12 – Gráfico de resíduos para a curva analítica de Fe. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 8 – Tabela de análise de variância para a curva analítica de Mn

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F_{tabelado}	$F_{\text{calculado}}$
Modelo	$2,583 \times 10^{-1}$	1	$2,583 \times 10^{-1}$	4,67	$3,974 \times 10^4$
Residual	$8,450 \times 10^{-5}$	13	$6,500 \times 10^{-6}$		
Falta de ajuste	$2,457 \times 10^{-5}$	3	$8,189 \times 10^{-6}$	3,71	1,366
Erro Puro	$5,993 \times 10^{-5}$	10	$5,993 \times 10^{-6}$		
Total	$2,584 \times 10^{-1}$	14	R^2	0,99977	
% de explicação do modelo		100,0	$R^2_{\text{máximo}}$	0,99978	

FONTE: Elaborado pelo autor

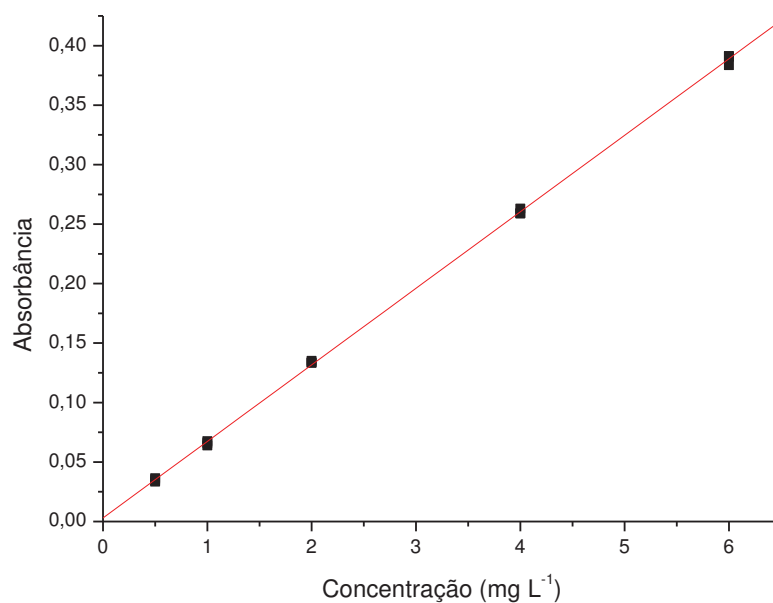


Figura 13 – Curva analítica obtida para Mn por F AAS. FONTE: Elaborado pelo autor

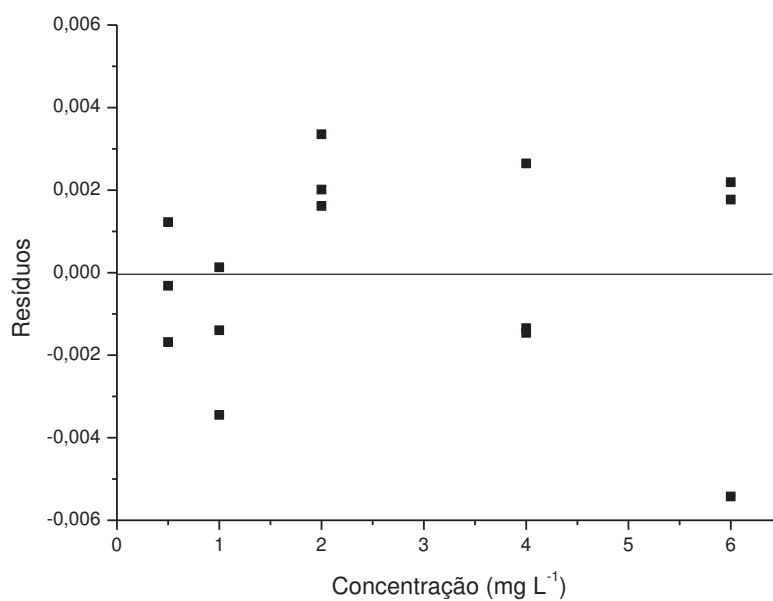


Figura 14 – Gráfico de resíduos para a curva analítica de Mn. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 9 – Tabela de análise de variância para a curva analítica de Pb

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$8,802 \times 10^{-3}$	1	$8,802 \times 10^{-3}$	4,67	$1,753 \times 10^4$
Residual	$6,526 \times 10^{-6}$	13	$5,020 \times 10^{-7}$		
Falta de ajuste	$1,152 \times 10^{-7}$	3	$3,842 \times 10^{-8}$	3,71	0,060
Erro Puro	$6,411 \times 10^{-6}$	10	$6,411 \times 10^{-7}$		
Total	$8,807 \times 10^{-3}$	14	R ²	0,99927	
% de explicação do modelo		99,93	R ² _{máximo}	0,99942	

FONTE: Elaborado pelo autor

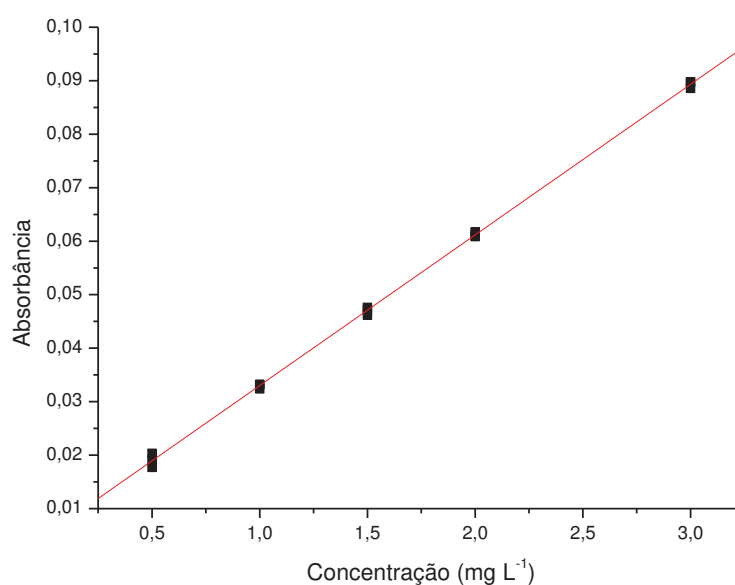


Figura 15 – Curva analítica obtida para Pb por F AAS. FONTE: Elaborado pelo autor

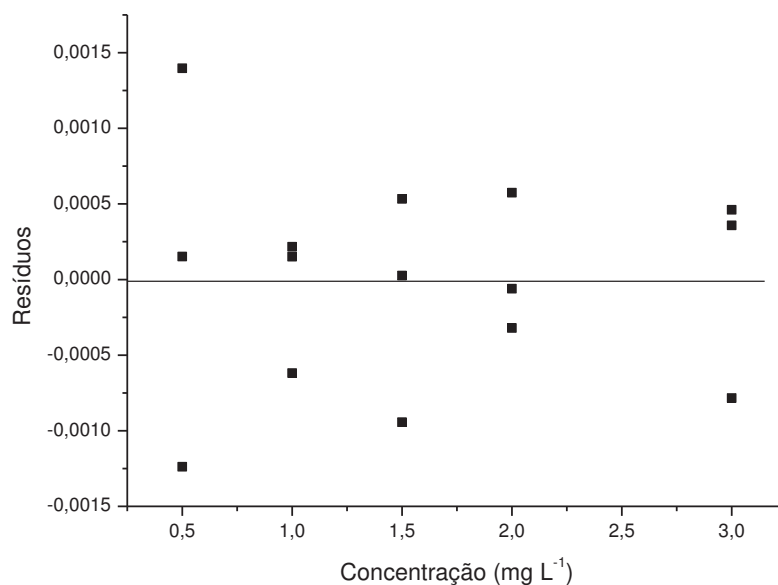


Figura 16 – Gráfico de resíduos para a curva analítica de Pb. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 10 – Tabela de análise de variância para a curva analítica de Zn

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$3,734 \times 10^{-1}$	1	$3,734 \times 10^{-1}$	4,67	$6,663 \times 10^4$
Residual	$7,286 \times 10^{-5}$	13	$5,605 \times 10^{-6}$		
Falta de ajuste	$3,429 \times 10^{-5}$	3	$1,143 \times 10^{-5}$	3,71	2,964
Erro Puro	$3,857 \times 10^{-5}$	10	$3,857 \times 10^{-6}$		
Total	$3,733 \times 10^{-1}$	14	R ²	0,99999	
% de explicação do modelo		100,0	R ² _{máximo}	1,00030	

FONTE: Elaborado pelo autor

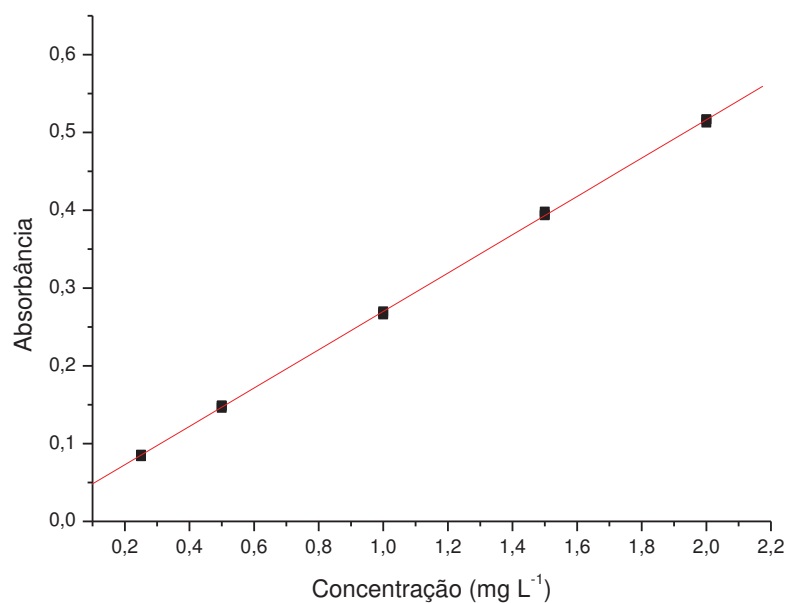


Figura 17 – Curva analítica obtida para Zn por F AAS. FONTE: Elaborado pelo autor

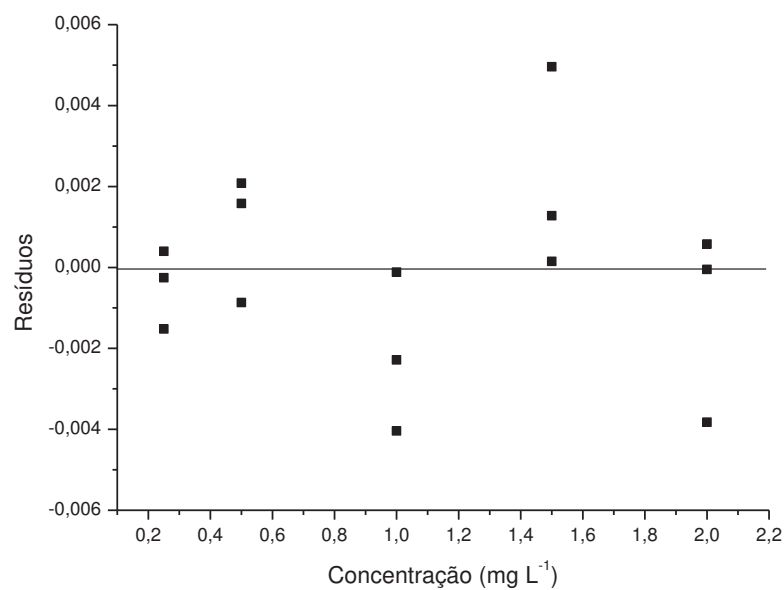


Figura 18 – Gráfico de resíduos para a curva analítica de Zn. FONTE: Elaborado pelo autor

Utilizando a análise de variância (ANOVA), em todos os casos, foi observada a ausência de falta de ajuste do modelo linear na faixa estudada ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$), indicando assim boa linearidade do método, o que pode ser visto pelo perfil das curvas analíticas. Além disso, a 95% de confiança, os gráficos de resíduos não apresentaram distribuição tendenciosa dos dados.

APÊNDICE B – Tabelas com os dados obtidos em cada ponto

Nas Tabelas 1 a 4 estão apresentadas as concentrações dos analitos obtidas após extração das amostras de MP (n=92) com o Método 3 – MW e análise por F AAS e GF AAS.

Os valores obtidos para o Fator de Enriquecimento para cada analito em cada ponto de coleta e em cada mês estão apresentados nas Tabelas 5 a 8.

Nas Tabelas 9 a 12 estão apresentados os valores de deposição diária dos elementos-traço em cada ponto de coleta (P1, P2, P3 e P4) e em cada mês (numerados de 1 a 24).

Nas Tabelas 13 a 16 estão apresentadas as concentrações dos elementos-traço nas amostras de fração solúvel do MP, em cada ponto de coleta (P1, P2, P3 e P4).

Tabela 1 – Concentração (mg kg⁻¹) ± intervalo de confiança dos analitos nas amostras de MP do P1 após extração com o Método 3 – MW (n=24)

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1 1	10303 ± 641	7,36 ± 0,53	1,06 ± 0,05	80,0 ± 1,5	117 ± 2	34766 ± 121	643 ± 6	70,6 ± 8,8	1562 ± 4
P1 2	12749 ± 169	6,49 ± 0,60	0,83 ± 0,02	83,6 ± 0,8	106 ± 1	32961 ± 71	737 ± 20	73,5 ± 3,7	1000 ± 13
P1 3	11581 ± 684	6,49 ± 1,03	2,88 ± 0,23	85,1 ± 1,4	110 ± 14	29489 ± 224	720 ± 24	87,9 ± 1,6	958 ± 6
P1 4	8913 ± 140	5,22 ± 1,26	0,48 ± 0,07	86,9 ± 0,8	92,3 ± 1,5	33860 ± 75	637 ± 17	69,5 ± 6,4	874 ± 3
P1 5	12605 ± 92	6,19 ± 1,37	0,42 ± 0,04	95,4 ± 1,7	124 ± 1	38021 ± 102	777 ± 47	100 ± 5	1523 ± 8
P1 6	3897 ± 64	3,78 ± 0,63	0,26 ± 0,02	108 ± 7	69,7 ± 4,2	27348 ± 718	473 ± 7	65,0 ± 8,3	1698 ± 25
P1 7	5461 ± 56	4,96 ± 0,27	1,07 ± 0,01	101 ± 2	113 ± 5	30058 ± 2119	569 ± 6	87,1 ± 4,5	1176 ± 9
P1 8	9881 ± 168	6,30 ± 0,17	0,43 ± 0,02	100 ± 1	128 ± 2	29943 ± 322	563 ± 7	69,8 ± 6,1	1944 ± 10
P1 9	9444 ± 424	4,03 ± 0,29	0,54 ± 0,01	97,2 ± 3,9	143 ± 1	29861 ± 75	612 ± 5	58,9 ± 4,5	1663 ± 6
P1 10	9185 ± 275	5,96 ± 0,64	0,65 ± 0,01	97,6 ± 1,5	129 ± 1	29846 ± 187	572 ± 3	127 ± 5	1873 ± 21
P1 11	11266 ± 337	6,12 ± 0,40	0,66 ± 0,08	87,0 ± 2,2	134 ± 1	30188 ± 312	586 ± 2	40,2 ± 8,6	2015 ± 33
P1 12	16078 ± 1214	15,2 ± 0,5	0,34 ± 0,09	83,4 ± 0,5	97,6 ± 1,7	32666 ± 226	399 ± 28	152 ± 33	1281 ± 43
P1 13	11036 ± 57	8,13 ± 0,65	0,53 ± 0,07	77,3 ± 1,3	105 ± 1	33530 ± 461	413 ± 2	27,2 ± 5,5	1249 ± 5
P1 14	18474 ± 640	6,49 ± 0,36	0,48 ± 0,02	87,3 ± 0,4	95,4 ± 1,7	32531 ± 410	465 ± 4	73,7 ± 6,9	674 ± 6
P1 15	30279 ± 256	13,5 ± 3,7	0,46 ± 0,01	118 ± 1	52,3 ± 0,9	49303 ± 320	304 ± 3	30,8 ± 5,6	574 ± 5
P1 16	24481 ± 176	10,6 ± 2,1	0,79 ± 0,05	119 ± 2	68,7 ± 1,9	24830 ± 231	738 ± 16	22,9 ± 4,4	832 ± 8
P1 17	11246 ± 159	5,3 ± 1,4	0,23 ± 0,03	92,6 ± 2,2	63,2 ± 1,6	27172 ± 115	616 ± 8	16,6 ± 2,5	39 ± 1
P1 18	11744 ± 302	7,97 ± 1,1	0,42 ± 0,00	82,5 ± 0,6	92,7 ± 2,5	23791 ± 368	330 ± 3	23,0 ± 4,8	1076 ± 8
P1 19	10501 ± 136	8,93 ± 0,73	0,41 ± 0,11	97,3 ± 3,3	103 ± 1	29690 ± 240	464 ± 2	43,0 ± 0,7	1340 ± 10
P1 20	11638 ± 84	8,0 ± 1,4	1,98 ± 0,34	95,6 ± 0,6	105 ± 1	25622 ± 103	770 ± 11	61,2 ± 1,8	2277 ± 26
P1 21	9535 ± 25	2,66 ± 0,42	0,41 ± 0,01	98,9 ± 0,5	110 ± 1	22491 ± 1645	423 ± 51	58,9 ± 1,6	1284 ± 10
P1 22	9204 ± 93	5,50 ± 0,84	0,79 ± 0,08	128 ± 3	111 ± 1	26090 ± 105	472 ± 5	69,0 ± 3,7	2329 ± 15
P1 23	-	< LQ	0,43 ± 0,12	89,1 ± 1,0	65,5 ± 1,5	31049 ± 328	410 ± 5	< LQ	2696 ± 28
P1 24	11367 ± 624	8,96 ± 1,87	1,28 ± 0,16	96,9 ± 0,8	143 ± 1	37409 ± 1347	553 ± 9	93,2 ± 1,2	2662 ± 18
Média	12212	7,13	0,74	95,3	103	30938	552	66,1	1441
Mínimo	3897	< LQ	0,23	77,3	52,3	22491	304	< LQ	39
Máximo	30279	15,2	2,88	128	143	49303	777	152	2696
SD	5669	2,92	0,60	12,8	25,2	5579	138	33,2	665

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 2 – Concentração (mg kg⁻¹) ± intervalo de confiança dos analitos nas amostras de MP do P2 após extração com o Método 3 – MW (n=22)

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P2 1	13517 ± 646	10,8 ± 1,9	45,9 ± 2,9	266 ± 2	420 ± 4	74426 ± 807	4845 ± 33	2488 ± 66	30699 ± 245
P2 2	11379 ± 95	10,7 ± 1,0	28,9 ± 2,1	274 ± 4	377 ± 2	75429 ± 3828	5094 ± 57	2708 ± 35	25371 ± 240
P2 3	11181 ± 508	7,44 ± 0,87	17,6 ± 1,5	144 ± 3	387 ± 3	38951 ± 1182	2402 ± 125	2061 ± 30	13738 ± 61
P2 4	13954 ± 496	5,96 ± 1,34	21,2 ± 5,1	93,3 ± 10,1	697 ± 59	80531 ± 3110	1211 ± 203	3399 ± 189	27398 ± 512
P2 5	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P2 6	8904 ± 733	6,88 ± 0,47	37,6 ± 2,6	113 ± 4	513 ± 18	46372 ± 902	1886 ± 156	2422 ± 144	22158 ± 153
P2 7	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P2 8	9351 ± 279	13,9 ± 1,5	53,2 ± 1,4	195 ± 1	840 ± 5	76558 ± 955	2834 ± 82	5357 ± 155	87255 ± 295
P2 9	12598 ± 754	18,1 ± 1,3	195 ± 9	101 ± 6	1044 ± 3	49917 ± 1821	1689 ± 53	2637 ± 96	59022 ± 371
P2 10	14795 ± 2182	36,5 ± 2,8	166 ± 6	60,2 ± 5,8	1387 ± 11	62169 ± 1281	1927 ± 24	3492 ± 299	69791 ± 438
P2 11	21679 ± 1416	44,0 ± 2,1	797 ± 5	201 ± 4	3767 ± 46	45545 ± 3163	3089 ± 122	9243 ± 101	146339 ± 37
P2 12	19797 ± 330	28,8 ± 0,2	681 ± 3	200 ± 2	1743 ± 5	81326 ± 215	3005 ± 28	6239 ± 22	65937 ± 635
P2 13	18449 ± 483	11,9 ± 0,6	398 ± 8	129 ± 1	1092 ± 6	80029 ± 406	2061 ± 48	3850 ± 56	41399 ± 354
P2 14	15194 ± 46	14,2 ± 1,6	95,8 ± 3,3	183 ± 1	557 ± 12	50951 ± 2171	1547 ± 44	2135 ± 37	12452 ± 2589
P2 15	16530 ± 1888	2,32 ± 0,42	29,9 ± 3,6	44,3 ± 8,2	517 ± 7	32015 ± 1520	1164 ± 49	1803 ± 220	11858 ± 175
P2 16	8317 ± 750	< LQ	38,7 ± 10,9	191 ± 6	817 ± 4	55735 ± 2282	1536 ± 12	2169 ± 10	27278 ± 78
P2 17	41939 ± 2353	< LQ	7,5 ± 2,1	203 ± 25	418 ± 4	59764 ± 1156	1241 ± 32	664 ± 90	10044 ± 322
P2 18	12418 ± 195	2,25 ± 0,62	37,4 ± 2,2	< LQ	874 ± 2	50705 ± 152	1139 ± 54	1620 ± 113	21522 ± 90
P2 19	11490 ± 377	1,92 ± 0,26	30,7 ± 2,2	136 ± 5	699 ± 8	34042 ± 304	1309 ± 6	1685 ± 13	22930 ± 228
P2 20	10267 ± 1208	20,6 ± 1,2	109 ± 7	229 ± 3	754 ± 5	67228 ± 4681	2284 ± 39	1759 ± 14	51893 ± 847
P2 21	14977 ± 199	25,1 ± 1,2	110 ± 1	224 ± 2	706 ± 1	48606 ± 3145	1631 ± 40	1806 ± 75	25201 ± 95
P2 22	12800 ± 1175	< LQ	38,6 ± 2,6	225 ± 4	470 ± 7	47252 ± 546	1463 ± 9	1609 ± 14	22538 ± 62
P2 23	61646 ± 669	3,60 ± 0,33	158 ± 1	261 ± 1	692 ± 2	50941 ± 1063	2982 ± 47	1757 ± 24	69369 ± 731
P2 24	12118 ± 308	12,1 ± 3,1	111 ± 1	328 ± 3	745 ± 12	88829 ± 328	4488 ± 98	2790 ± 44	36140 ± 81
Média	16968	14,6	146	181	887	58969	2310	2895	40924
Mínimo	8317	< LQ	7,51	< LQ	377	32015	1139	664	10044
Máximo	61646	44,0	797	328	3767	88829	5094	9243	146339
SD	12156	11,9	211	74,0	725	16647	1194	1903	32145

NC: não coletado. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 3 – Concentração (mg kg^{-1}) \pm intervalo de confiança dos analitos nas amostras de MP do P3 após extração com o Método 3 – MW (n=23)

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P3 1	30208 \pm 508	18,6 \pm 3,2	0,73 \pm 0,05	94,1 \pm 0,7	44,8 \pm 5,2	60473 \pm 429	596 \pm 36	92,1 \pm 15,8	776 \pm 3
P3 2	23243 \pm 2974	< LQ	< LQ	89,2 \pm 19,4	148 \pm 16	2880 \pm 479	550 \pm 41	1262 \pm 51	1650 \pm 11
P3 3	25643 \pm 1918	18,8 \pm 1,3	0,44 \pm 0,03	99,8 \pm 2,4	70,4 \pm 5,2	65134 \pm 366	650 \pm 150	83,7 \pm 4,8	947 \pm 17
P3 4	22857 \pm 1286	12,0 \pm 0,6	0,69 \pm 0,08	59,8 \pm 5,2	9,0 \pm 2,1	63295 \pm 354	1100 \pm 26	201 \pm 12	1343 \pm 5
P3 5	26318 \pm 1118	28,0 \pm 3,3	0,17 \pm 0,04	110 \pm 2,3	15,4 \pm 2,8	96591 \pm 3317	354 \pm 11	76,2 \pm 5,8	582 \pm 8
P3 6	21433 \pm 954	< LQ	0,58 \pm 0,06	< LQ	< LQ	26833 \pm 1196	929 \pm 51	317 \pm 65	3483 \pm 5
P3 7	38103 \pm 4226	< LQ	0,07 \pm 0,02	< LQ	< LQ	50758 \pm 3923	1551 \pm 220	825 \pm 119	3186 \pm 10
P3 8	28781 \pm 793	14,6 \pm 1,6	0,91 \pm 0,08	37,5 \pm 4,2	200 \pm 4	49280 \pm 1219	290 \pm 5	118 \pm 12	962 \pm 12
P3 9	23405 \pm 2247	< LQ	1,07 \pm 0,20	< LQ	78,3 \pm 2,8	43791 \pm 1442	252 \pm 14	23,9 \pm 4,7	925 \pm 21
P3 10	19649 \pm 735	11,0 \pm 0,9	2,14 \pm 0,67	< LQ	45,9 \pm 3,7	38680 \pm 3189	189 \pm 17	< LQ	2111 \pm 16
P3 11	28799 \pm 850	85,9 \pm 13,1	2,99 \pm 0,40	28,8 \pm 1,2	66,7 \pm 8,0	38540 \pm 1501	374 \pm 27	< LQ	927 \pm 7
P3 12	39704 \pm 995	44,0 \pm 4,9	0,64 \pm 0,03	67,5 \pm 2,3	83,2 \pm 5,8	71244 \pm 206	313 \pm 3	45,8 \pm 5,0	1054 \pm 5
P3 13	25256 \pm 644	39,9 \pm 6,7	0,55 \pm 0,16	< LQ	107 \pm 4	46456 \pm 570	374 \pm 16	83,3 \pm 20,4	711 \pm 4
P3 14	27492 \pm 705	17,2 \pm 3,4	0,19 \pm 0,06	72,4 \pm 0,6	43,3 \pm 0,8	54467 \pm 668	342 \pm 5	22,3 \pm 1,2	452 \pm 4
P3 15	28719 \pm 2641	3,67 \pm 0,45	0,73 \pm 0,22	34,7 \pm 6,8	47,0 \pm 4,6	32616 \pm 2940	193 \pm 17	< LQ	716 \pm 16
P3 16	25617 \pm 713	< LQ	0,97 \pm 0,29	39,1 \pm 7,2	81,1 \pm 1,9	41765 \pm 876	315 \pm 11	40,9 \pm 7,2	604 \pm 6
P3 17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3 18	38284 \pm 4145	< LQ	1,16 \pm 0,16	< LQ	36,4 \pm 4,0	56998 \pm 839	460 \pm 27	< LQ	1528 \pm 13
P3 19	50541 \pm 2671	< LQ	3,59 \pm 0,18	< LQ	121 \pm 14	47084 \pm 301	697 \pm 37	< LQ	3475 \pm 37
P3 20	41751 \pm 589	60,1 \pm 11,1	0,54 \pm 0,13	102 \pm 4	81,3 \pm 3,1	53183 \pm 524	368 \pm 9	< LQ	1284 \pm 3
P3 21	24243 \pm 583	42,8 \pm 6,0	1,04 \pm 0,06	68,9 \pm 2,4	103 \pm 3	35282 \pm 429	531 \pm 21	49,7 \pm 4,0	891 \pm 6
P3 22	18664 \pm 3408	< LQ	< LQ	176 \pm 6	85,3 \pm 2,6	38946 \pm 511	< LQ	57,4 \pm 3,8	703 \pm 5
P3 23	76409 \pm 7960	< LQ	< LQ	178 \pm 21	< LQ	10961 \pm 535	< LQ	< LQ	692 \pm 15
P3 24	28409 \pm 371	19,5 \pm 1,0	0,50 \pm 0,01	106 \pm 2	90,6 \pm 1,2	47263 \pm 217	508 \pm 2	52,4 \pm 1,7	886 \pm 2
Média	31023	24,1	0,91	58,5	52,5	46631	521	209	1299
Mínimo	18664	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2880	< LQ	< LQ	452
Máximo	76409	85,9	3,59	178	200	96591	1551	1262	3483
SD	12592	23,9	0,95	93,2	97,9	19392	330	343	910

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 4 – Concentração (mg kg⁻¹) ± intervalo de confiança dos analitos nas amostras de MP do P4 após extração com o Método 3 – MW (n=23)

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P4 1	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P4 2	11918 ± 571	7,34 ± 0,26	1,29 ± 0,05	87,8 ± 2,5	177 ± 3	48607 ± 718	1233 ± 8	117 ± 9	920 ± 9
P4 3	9877 ± 327	5,71 ± 0,41	0,66 ± 0,04	80,7 ± 0,9	190 ± 1	46158 ± 787	680 ± 144	106 ± 8	726 ± 7
P4 4	7781 ± 305	3,64 ± 0,49	0,65 ± 0,11	66,2 ± 3,2	137 ± 1	32589 ± 530	860 ± 69	124 ± 11	529 ± 11
P4 5	7792 ± 276	3,84 ± 0,46	0,77 ± 0,09	76,1 ± 1,4	125 ± 5	35131 ± 1847	671 ± 1	91 ± 8	570 ± 4
P4 6	9774 ± 168	0,56 ± 0,08	0,73 ± 0,03	33,4 ± 3,9	69,4 ± 9	34263 ± 905	905 ± 21	159 ± 14	1391 ± 5
P4 7	4796 ± 192	< LQ	0,20 ± 0,01	< LQ	57,7 ± 4	13330 ± 914	413 ± 4	59,3 ± 11,4	570 ± 43
P4 8	11409 ± 163	8,87 ± 1,52	0,69 ± 0,03	59,9 ± 0,5	157 ± 4	31710 ± 235	370 ± 14	64,1 ± 4,0	738 ± 4
P4 9	11599 ± 736	3,98 ± 0,19	1,26 ± 0,15	40,2 ± 2,1	147 ± 2	26408 ± 412	397 ± 9	23,3 ± 5,7	1589 ± 24
P4 10	13130 ± 738	6,52 ± 0,30	1,78 ± 0,17	62,9 ± 5,3	158 ± 1	29638 ± 472	526 ± 8	59,2 ± 4,2	2194 ± 29
P4 11	15071 ± 558	8,06 ± 1,21	1,43 ± 0,08	64,6 ± 1,1	152 ± 3	26741 ± 471	354 ± 11	58,2 ± 9,5	1028 ± 1
P4 12	17378 ± 285	9,27 ± 1,74	0,44 ± 0,04	80,2 ± 0,2	151 ± 1	36846 ± 359	520 ± 3	65,6 ± 6,1	1070 ± 20
P4 13	12609 ± 240	15,2 ± 2,7	0,29 ± 0,01	42,9 ± 0,6	141 ± 2	27961 ± 185	359 ± 1	64,9 ± 6,9	722 ± 3
P4 14	10701 ± 401	6,58 ± 0,71	0,16 ± 0,03	55,0 ± 2,1	123 ± 1	17716 ± 256	409 ± 20	52,5 ± 3,2	376 ± 6
P4 15	13483 ± 486	1,89 ± 0,42	0,69 ± 0,19	85,2 ± 5,5	115 ± 1	9755 ± 824	466 ± 8	74,4 ± 14,1	829 ± 11
P4 16	11566 ± 426	3,98 ± 0,91	0,53 ± 0,03	85,9 ± 4,0	120 ± 3	23657 ± 692	511 ± 6	13,6 ± 2,6	689 ± 24
P4 17	16741 ± 476	3,93 ± 0,76	0,25 ± 0,04	113 ± 2	130 ± 2	31056 ± 366	481 ± 20	73,2 ± 8,1	636 ± 3
P4 18	9232 ± 120	6,06 ± 0,65	0,36 ± 0,00	53,5 ± 0,8	102 ± 1	21063 ± 172	355 ± 1	20,2 ± 1,8	825 ± 14
P4 19	14689 ± 817	6,93 ± 2,10	0,41 ± 0,03	97,0 ± 1,6	163 ± 1	36328 ± 466	488 ± 4	55,5 ± 8,7	1271 ± 14
P4 20	13726 ± 151	16,6 ± 3,2	0,65 ± 0,13	89,5 ± 0,3	191 ± 1	19616 ± 125	325 ± 1	61,8 ± 2,3	1711 ± 17
P4 21	12388 ± 78	13,3 ± 0,8	0,77 ± 0,10	98,1 ± 2,0	161 ± 1	28640 ± 308	643 ± 7	60,3 ± 5,7	1337 ± 6
P4 22	12209 ± 799	1,03 ± 0,06	0,38 ± 0,03	94,9 ± 4,3	134 ± 4	29162 ± 127	418 ± 1	55,2 ± 4,9	1530 ± 16
P4 23	-	< LQ	< LQ	-	-	22873 ± 99	< LQ	< LQ	1454 ± 21
P4 24	15210 ± 226	11,9 ± 0,36	0,70 ± 0,02	98,5 ± 0,3	245 ± 1	35584 ± 425	751 ± 13	77,9 ± 1,0	1929 ± 11
Média	11958	6,60	0,69	74,5	143	28906	552	69,8	1071
Mínimo	4796	< LQ	< LQ	< LQ	57,7	9755	< LQ	< LQ	376
Máximo	17378	16,6	1,78	113	245	48607	1233	159	2194
SD	3026	4,53	0,42	21,7	40,3	9295	225	33,9	493

*NC: não coletado. FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 5 – Valores do fator de enriquecimento para as amostras de MP do P1 em relação à crosta terrestre (n=24)

Amostras	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1 1	28	56	5	14	4	5	56	157
P1 2	20	35	4	10	3	4	47	81
P1 3	22	136	4	11	3	5	62	86
P1 4	23	30	6	12	5	5	64	102
P1 5	19	18	4	12	4	5	65	125
P1 6	38	36	16	22	9	9	137	452
P1 7	35	107	11	25	7	8	131	224
P1 8	25	24	6	16	4	4	58	204
P1 9	17	31	6	18	4	5	51	183
P1 10	25	39	6	17	4	5	113	212
P1 11	21	32	5	14	3	4	29	186
P1 12	37	11	3	7	3	2	77	83
P1 13	29	26	4	11	4	3	20	117
P1 14	14	14	3	6	2	2	33	38
P1 15	17	8	2	2	2	1	8	20
P1 16	17	18	3	3	1	2	8	35
P1 17	18	11	5	7	3	4	12	4
P1 18	26	20	4	10	3	2	16	95
P1 19	33	21	5	12	4	3	34	132
P1 20	27	93	5	11	3	5	43	203
P1 21	11	23	6	14	3	3	51	140
P1 22	23	47	8	14	4	4	61	263
P1 23	-	-	-	-	-	-	-	-
P1 24	31	62	5	15	4	4	67	243
Média	24	39	5	12	4	4	54	147
Mínimo	11	8	2	2	1	1	8	4
Máximo	38	136	16	25	9	9	137	452
SD	7	33	3	5	2	2	35	99

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 6 – Valores do fator de enriquecimento para as amostras de MP do P2 em relação à crosta terrestre (n=22)

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P2 1	31	1858	12	37	7	27	1510	2357
P2 2	37	1386	14	40	9	33	1951	2314
P2 3	26	861	8	42	5	16	1512	1275
P2 4	17	831	4	60	8	6	1997	2038
P2 5	-	-	-	-	-	-	-	-
P2 6	30	2311	7	69	7	16	2230	2583
P2 7	-	-	-	-	-	-	-	-
P2 8	58	3109	12	108	11	23	4698	9686
P2 9	56	8444	5	100	5	10	1716	4863
P2 10	96	6120	2	113	5	10	1935	4896
P2 11	79	20097	5	210	3	11	3496	7007
P2 12	57	18794	6	106	5	11	2584	3457
P2 13	25	11786	4	71	6	8	1711	2329
P2 14	36	3445	7	44	4	8	1152	851
P2 15	5	990	2	38	3	5	894	745
P2 16	-	2545	13	118	9	14	2139	3404
P2 17	-	98	3	12	2	2	130	249
P2 18	7	1645	-	85	5	7	1070	1799
P2 19	7	1460	7	73	4	8	1203	2071
P2 20	78	5803	13	89	9	17	1404	5246
P2 21	65	4008	9	57	4	8	989	1747
P2 22	-	1647	10	44	5	9	1030	1828
P2 23	2	1401	2	14	1	4	234	1168
P2 24	39	5012	16	74	10	28	1888	3096
Média	40	4711	8	73	6	13	1703	2955
Mínimo	2	98	2	12	1	2	130	249
Máximo	96	20097	16	210	11	33	4698	9686
SD	28	5529	4	43	3	8	1001	2231

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 7 – Valores do fator de enriquecimento para as amostras de MP do P3 em relação à crosta terrestre (n=23)

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P3 1	24	13	2	2	3	1	25	27
P3 2	-	-	2	8	1	2	445	74
P3 3	29	9	2	3	3	2	27	38
P3 4	20	16	2	-	4	4	72	61
P3 5	42	3	2	1	5	1	24	23
P3 6	-	15	-	-	2	3	121	169
P3 7	-	1	-	-	2	3	177	87
P3 8	20	17	1	8	2	1	33	35
P3 9	-	25	-	4	2	1	8	41
P3 10	22	59	-	3	3	1	-	111
P3 11	116	57	1	3	2	1	-	33
P3 12	43	9	1	3	2	1	9	28
P3 13	62	12	-	5	2	1	27	29
P3 14	24	4	2	2	3	1	7	17
P3 15	5	14	1	2	1	1	-	26
P3 16	-	21	1	4	2	1	13	24
P3 17	-	-	-	-	-	-	-	-
P3 18	-	17	-	1	2	1	-	41
P3 19	-	39	-	3	1	1	-	71
P3 20	56	7	1	2	2	1	-	32
P3 21	69	23	2	5	2	2	17	38
P3 22	-	-	6	6	3	-	25	39
P3 23	-	-	1	-	-	-	-	9
P3 24	27	10	2	4	2	1	15	32
Média	40	19	2	4	2	1	65	47
Mínimo	5	1	1	1	1	1	7	9
Máximo	116	59	6	8	5	4	445	169
SD	29	16	1	2	1	1	111	36

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 8 – Valores do fator de enriquecimento para as amostras de MP do P4 em relação à crosta terrestre (n=23)

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P4 1	-	-	-	-	-	-	-	-
P4 2	24	59	4	18	5	8	80	80
P4 3	23	36	5	23	6	5	88	76
P4 4	18	46	5	21	5	8	131	71
P4 5	19	54	6	19	6	6	96	76
P4 6	2	41	2	9	5	7	133	148
P4 7	1	23	1	14	4	6	101	123
P4 8	30	33	3	17	4	2	46	67
P4 9	13	59	2	15	3	3	16	142
P4 10	19	74	3	14	3	3	37	173
P4 11	21	52	3	12	2	2	32	71
P4 12	21	14	3	10	3	2	31	64
P4 13	47	13	2	14	3	2	42	59
P4 14	24	8	3	14	2	3	40	36
P4 15	5	28	4	10	1	3	45	64
P4 16	13	25	4	13	3	3	10	62
P4 17	9	8	4	9	2	2	36	39
P4 18	26	21	3	13	3	3	18	93
P4 19	18	15	4	13	3	2	31	90
P4 20	47	26	4	17	2	2	37	129
P4 21	42	34	5	16	3	4	40	112
P4 22	3	17	5	13	3	3	37	130
P4 23	-	-	-	-	-	-	-	-
P4 24	30	25	4	19	3	4	42	132
Média	21	32	3	15	3	4	53	93
Mínimo	1	8	1	9	1	2	10	36
Máximo	47	74	6	23	6	8	133	173
SD	13	18	1	4	1	2	35	38

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 9 – Deposição diária dos elementos-traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no P1 (n=24)

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1 1	1957	1,40	0,201	15,2	22,1	6602	122	13,4	297
P1 2	2856	1,45	0,185	18,7	23,7	7383	165	16,5	224
P1 3	2617	1,47	0,650	19,2	24,8	6663	163	19,9	216
P1 4	1685	0,987	0,0910	16,4	17,4	6400	120	13,1	165
P1 5	1730	0,849	0,0582	13,1	17,0	5218	107	13,7	209
P1 6	287	0,278	0,0189	7,97	5,14	2016	34,8	4,79	125
P1 7	604	0,548	0,119	11,2	12,4	3323	62,9	9,63	130
P1 8	1448	0,923	0,0632	14,7	18,8	4387	82,5	10,2	285
P1 9	1196	0,510	0,0683	12,3	18,1	3783	77,5	7,46	211
P1 10	1582	1,03	0,113	16,8	22,3	5142	98,5	21,8	323
P1 11	1477	0,803	0,0870	11,4	17,6	3957	76,8	5,27	264
P1 12	4219	4,00	0,0885	21,9	25,6	8573	105	39,8	336
P1 13	1782	1,31	0,0854	12,5	17,0	5414	66,7	4,40	202
P1 14	3488	1,23	0,0912	16,5	18,0	6143	87,8	13,9	127
P1 15	5077	2,26	0,0775	19,8	8,76	8268	50,9	5,17	96,2
P1 16	3645	1,58	0,117	17,6	10,2	3697	110	3,42	124
P1 17	1540	0,726	0,0312	12,7	8,65	3721	84,3	2,27	5,40
P1 18	1442	0,978	0,0518	10,1	11,4	2921	40,6	2,83	132
P1 19	2008	1,71	0,0775	18,6	19,6	5678	88,7	8,22	256
P1 20	2517	1,72	0,429	20,7	22,8	5541	167	13,2	493
P1 21	1821	0,508	0,0774	18,9	21,0	4294	81,7	11,2	245
P1 22	705	0,421	0,0603	9,83	8,47	1999	36,2	5,28	178
P1 23	-	-	0,00990	2,06	1,52	718	9,49	-	62,3
P1 24	1353	1,07	0,153	11,5	17,1	4452	65,8	11,1	317
Média	2045	1,21	0,125	14,6	16,2	4845	87,6	11,2	209
Mínimo	287	0,278	0,00990	2,06	1,52	718	9,49	2,27	5,40
Máximo	5077	4,00	0,650	21,9	25,6	8573	167	39,8	493
SD	1164	0,779	0,139	4,68	6,50	1963	40,8	8,23	105

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 10 – Deposição diária dos elementos-traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no P2 (n=22)

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P2 1	1499	1,20	5,09	29,5	46,6	8252	537	276	3404
P2 2	871	0,822	2,21	21,0	28,9	5775	390	207	1942
P2 3	820	0,545	1,29	10,5	28,4	2857	176	151	1008
P2 4	97,1	0,0415	0,148	0,649	4,85	560	8,42	23,6	191
P2 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2 6	392	0,303	1,66	4,98	22,6	2044	83,1	107	977
P2 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2 8	243	0,362	1,38	5,08	21,8	1988	73,6	139	2266
P2 9	364	0,524	5,63	2,93	30,2	1444	48,9	76,3	1707
P2 10	156	0,385	1,75	0,636	14,6	656	20,3	36,9	737
P2 11	449	0,912	16,5	4,16	78,1	944	64,0	192	3033
P2 12	922	1,34	31,7	9,30	81,1	3786	140	290	3069
P2 13	490	0,316	10,6	3,43	29,0	2126	54,7	102	1100
P2 14	713	0,663	4,49	8,57	26,1	2389	72,6	100	584
P2 15	276	0,0388	0,500	0,741	8,65	535	19,5	30,1	198,3
P2 16	155	-	0,719	3,54	15,2	1035	28,5	40,3	507
P2 17	349	-	0,0626	1,69	3,48	498	10,3	5,5	83,7
P2 18	111	0,0202	0,335	-	7,83	454	10,2	14,5	193
P2 19	280	0,0467	0,747	3,30	17,0	828	31,9	41,0	558
P2 20	165	0,330	1,75	3,67	12,1	1078	36,6	28,2	832
P2 21	532	0,890	3,90	7,95	25,1	1727	57,9	64,2	895
P2 22	151		0,456	2,66	5,56	559	17,3	19,0	266
P2 23	1072	0,0627	2,75	4,54	12,0	886	51,9	30,6	1206
P2 24	599	0,598	5,49	16,23	36,9	4393	222	138	1787
Média	487	0,495	4,51	6,91	25,3	2037	98,0	96,0	1207
Mínimo	97,1	0,0202	0,0626	0,636	3,48	454	8,42	5,5	83,7
Máximo	1499	1,34	31,7	29,5	81,1	8252	537	290	3404
SD	365	0,397	7,21	7,28	20,8	1973	132	84,2	999

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 11 – Deposição diária dos elementos-traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no P3 (n=23)

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P3 1	1000	0,616	0,0241	3,12	1,48	2003	19,7	3,05	25,7
P3 2	28,4	-	-	0,109	0,181	3,52	0,673	1,54	2,02
P3 3	980	0,718	0,0168	3,81	2,69	2489	24,8	3,20	36,2
P3 4	537	0,280	0,0161	1,40	0,211	1486	25,8	4,71	31,5
P3 5	1588	1,69	0,0101	6,61	0,929	5827	21,3	4,60	35,1
P3 6	212	-	0,00573	-	-	265	9,18	3,13	34,4
P3 7	125	-	-	-	-	167	5,11	2,71	10,5
P3 8	505	0,256	0,0160	0,658	3,51	866	5,09	2,06	16,9
P3 9	254	-	0,0116	-	0,851	476	2,74	0,260	10,0
P3 10	198	0,111	0,0216	-	0,464	390	1,91	-	21,3
P3 11	927	2,76	0,0962	0,928	2,15	1240	12,0	-	29,8
P3 12	1369	1,52	0,0220	2,33	2,87	2457	10,8	1,58	36,3
P3 13	522	0,823	0,0114		2,20	959	7,73	1,72	14,7
P3 14	2148	1,34	0,0152	5,65	3,39	4256	26,7	1,74	35,3
P3 15	389	0,0497	0,00991	0,470	0,636	441	2,61	-	9,69
P3 16	386	-	0,0145	0,588	1,22	629	4,74	0,615	9,09
P3 17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3 18	110	-	0,00333	-	0,105	164	1,32	-	4,40
P3 19	59,2	-	0,00420	-	0,142	55,1	0,816	-	4,07
P3 20	826	1,19	0,0107	2,01	1,61	1052	7,28	-	25,4
P3 21	407	0,718	0,0175	1,16	1,72	592	8,90	0,833	14,9
P3 22	124	-	-	1,17	0,567	259	-	0,381	4,67
P3 23	249	-	-	0,580	-	35,7	-	-	2,26
P3 24	1963	1,35	0,0348	7,32	6,26	3266	35,1	3,62	61,2
Média	648	0,958	0,0190	2,37	1,66	1277	11,2	2,24	20,7
Mínimo	28,4	0,0497	0,00333	0,109	0,105	3,52	0,673	0,260	2,02
Máximo	2148	2,76	0,0962	7,32	6,26	5827	35,1	4,71	61,2
SD	612	0,744	0,0201	2,31	1,53	1500	10,2	1,41	15,1

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 12 – Deposição diária dos elementos-traço ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no P4 (n=23)

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P4 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4 2	693	0,427	0,0750	5,11	10,3	2827	71,7	6,79	53,5
P4 3	1577	0,911	0,105	12,9	30,3	7370	109	17,0	116
P4 4	451	0,211	0,0376	3,84	7,95	1891	49,9	7,22	30,7
P4 5	589	0,290	0,0583	5,76	9,41	2656	50,7	6,87	43,1
P4 6	297	0,0169	0,0220	1,01	2,11	1039	27,5	4,82	42,2
P4 7	225	-	-	0,362	2,71	626	19,4	2,78	26,7
P4 8	523	0,406	0,0317	2,74	7,20	1453	17,0	2,94	33,8
P4 9	361	0,124	0,0392	1,25	4,59	821	12,3	0,725	49,4
P4 10	507	0,252	0,0688	2,43	6,08	1144	20,3	2,29	84,7
P4 11	971	0,519	0,0923	4,16	9,78	1723	22,8	3,75	66,2
P4 12	986	0,526	0,0251	4,55	8,54	2091	29,5	3,72	60,7
P4 13	662	0,796	0,0152	2,25	7,42	1468	18,9	3,41	37,9
P4 14	792	0,487	0,0117	4,07	9,13	1311	30,2	3,88	27,8
P4 15	592	0,0830	0,0302	3,74	5,04	429	20,5	3,27	36,4
P4 16	995	0,343	0,0452	7,40	10,3	2036	43,9	1,17	59,3
P4 17	950	0,223	0,0140	6,40	7,36	1762	27,3	4,16	36,1
P4 18	895	0,588	0,0348	5,19	9,84	2043	34,4	1,96	80,0
P4 19	851	0,401	0,0239	5,62	9,45	2104	28,3	3,21	73,6
P4 20	1017	1,23	0,0479	6,63	14,2	1453	24,0	4,57	127
P4 21	906	0,970	0,0566	7,17	11,8	2095	47,0	4,41	97,8
P4 22	413	0,0348	0,0129	3,21	4,53	987	14,1	1,87	51,8
P4 23	-	-	-	-	-	27	-	-	1,7
P4 24	2224	1,73	0,102	14,4	35,8	5202	110	11	282
Média	794	0,504	0,0452	5,01	10,2	1937	37,6	4,64	66,0
Mínimo	225	0,01686	0,01166	0,362	2,11	26,6	12,3	0,725	1,69
Máximo	2224	1,73	0,105	14,4	35,8	7370	110	17,0	282
SD	445	0,426	0,0290	3,42	7,99	1566	27,2	3,62	55,7

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 13 – Concentrações dos analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm intervalo de confiança na fração solúvel do MP no P1

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1 1	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P1 2	2,64 \pm 0,31	< LQ	< LQ	0,36 \pm 0,08	6,06 \pm 0,42	1,21 \pm 0,26	11,9 \pm 0,6	< LQ	< LQ
P1 3	1,49 \pm 0,30	< LQ	< LQ	< LQ	0,61 \pm 0,08	1,90 \pm 0,65	4,31 \pm 0,47	< LQ	< LQ
P1 4	4,16 \pm 0,92	< LQ	< LQ	< LQ	6,38 \pm 0,60	2,37 \pm 0,72	8,05 \pm 0,61	0,83 \pm 0,17	6,81 \pm 0,04
P1 5	2,71 \pm 0,81	< LQ	< LQ	< LQ	5,55 \pm 1,60	2,14 \pm 0,71	6,07 \pm 1,74	< LQ	23,5 \pm 0,3
P1 6	2,53 \pm 0,91	< LQ	< LQ	< LQ	5,60 \pm 1,54	3,08 \pm 0,43	8,86 \pm 0,71	< LQ	35,7 \pm 0,2
P1 7	2,06 \pm 0,17	< LQ	< LQ	3,67 \pm 1,00	9,35 \pm 1,97	1,46 \pm 0,56	1,26 \pm 0,34	< LQ	18,5 \pm 0,6
P1 8	9,69 \pm 1,21	< LQ	< LQ	< LQ	5,61 \pm 1,86	1,14 \pm 0,40	1,45 \pm 0,08	< LQ	19,1 \pm 2,3
P1 9	0,26 \pm 0,12	< LQ	< LQ	< LQ	4,32 \pm 0,69	< LQ	1,72 \pm 0,03	< LQ	20,0 \pm 0,3
P1 10	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P1 11	2,54 \pm 0,29	< LQ	< LQ	< LQ	8,59 \pm 2,25	< LQ	< LQ	< LQ	186 \pm 3
P1 12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	13,6 \pm 1,5	< LQ	71,4 \pm 4,0	< LQ	418 \pm 33
P1 13	1,36 \pm 0,25	< LQ	< LQ	< LQ	5,20 \pm 1,44	< LQ	31,5 \pm 17,0	< LQ	88 \pm 16
P1 14	1,38 \pm 0,40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	27,5 \pm 7,8	< LQ	376 \pm 4
P1 15	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	39,4 \pm 19	< LQ	143 \pm 2
P1 16	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,41 \pm 0,02	NC	25,4 \pm 4,8	NC	42,0 \pm 5,6
P1 17	3,65 \pm 0,49	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	5,96 \pm 0,08	< LQ	58,1 \pm 1,1
P1 18	2,57 \pm 0,07	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,77 \pm 0,33	< LQ	< LQ	124 \pm 8
P1 19	2,17 \pm 0,30	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,45 \pm 0,47	< LQ	< LQ	115 \pm 3
P1 20	0,66 \pm 0,11	< LQ	< LQ	< LQ	3,07 \pm 0,05	1,34 \pm 0,10	5,61 \pm 2,41	< LQ	322 \pm 3
P1 21	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P1 22	1,14 \pm 0,02	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,48 \pm 0,76	< LQ	< LQ	669 \pm 5
P1 23	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P1 24	0,98 \pm 0,28	< LQ	< LQ	< LQ	3,51 \pm 0,73	2,22 \pm 0,37	< LQ	< LQ	249 \pm 6
Mínimo	0,26	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,44
Máximo	9,69	< LQ	< LQ	3,67	13,6	3,08	71,4	0,83	669

*NC: não coletado. Valores de LQ: 0,21; 1,22; 0,12; 0,23; 0,53; 0,47; 0,85; 0,35; 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn.

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 14 – Concentrações dos analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm intervalo de confiança na fração solúvel do MP no P2

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P2 1	< LQ	1,64 \pm 0,34	4,72 \pm 0,31	< LQ	62,4 \pm 12,5	2,42 \pm 0,39	68,3 \pm 0,1	< LQ	958 \pm 3
P2 2	0,34 \pm 0,09	< LQ	1,41 \pm 0,08	< LQ	28,0 \pm 7,5	1,42 \pm 0,29	21,1 \pm 1,8	< LQ	1076 \pm 27
P2 3	0,86 \pm 0,13	< LQ	1,47 \pm 0,17	0,55 \pm 0,13	1,29 \pm 0,41	< LQ	0,34 \pm 0,04	< LQ	1028 \pm 23
P2 4	1,74 \pm 0,49	< LQ	4,43 \pm 0,90	0,35 \pm 0,10	6,38 \pm 0,19	0,94 \pm 0,13	40,6 \pm 1,4	< LQ	1506 \pm 10
P2 5	0,87 \pm 0,08	< LQ	0,47 \pm 0,09	< LQ	1,63 \pm 0,54	3,47 \pm 0,54	6,96 \pm 1,87	< LQ	423 \pm 12
P2 6	0,97 \pm 0,08	< LQ	0,57 \pm 0,09	< LQ	1,14 \pm 0,18	1,47 \pm 0,48	4,73 \pm 0,13	0,55 \pm 0,10	600 \pm 5
P2 7	1,91 \pm 0,66	< LQ	0,84 \pm 0,09	< LQ	2,77 \pm 0,60	0,65 \pm 0,22	21,9 \pm 2,5	< LQ	1842 \pm 13
P2 8	< LQ	< LQ	5,14 \pm 0,79	< LQ	14,6 \pm 2,1	< LQ	16,9 \pm 1,8	< LQ	2830 \pm 18
P2 9	< LQ	< LQ	4,62 \pm 0,62	< LQ	11,1 \pm 1,7	< LQ	10,1 \pm 1,3	0,97 \pm 0,31	1892 \pm 25
P2 10	3,55 \pm 0,17	< LQ	14,2 \pm 4,7	< LQ	11,8 \pm 2,4	< LQ	< LQ	< LQ	3832 \pm 1
P2 11	6,43 \pm 2,10	< LQ	11,3 \pm 0,12	< LQ	16,8 \pm 1,4	< LQ	54,2 \pm 3,9	0,68 \pm 0,14	5487 \pm 14
P2 12	5,84 \pm 2,08	< LQ	16,0 \pm 5,4	< LQ	11,4 \pm 0,9	8,16 \pm 3,61	8,4 \pm 2,1	< LQ	4012 \pm 91
P2 13	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	< LQ	NC
P2 14	2,41 \pm 0,29	< LQ	14,1 \pm 3,6	< LQ	< LQ	8,74 \pm 2,32	44,2 \pm 2,1	< LQ	2619 \pm 23
P2 15	15,0 \pm 4,3	< LQ	2,55 \pm 0,07	< LQ	1,61 \pm 0,37	4,27 \pm 2,05	< LQ	< LQ	1097 \pm 10
P2 16	15,1 \pm 3,6	< LQ	0,56 \pm 0,07	< LQ	1,68 \pm 0,58	7,57 \pm 0,09	< LQ	< LQ	630 \pm 10
P2 17	4,26 \pm 1,36	< LQ	0,33 \pm 0,06	< LQ	< LQ	< LQ	74,2 \pm 18,5	< LQ	546 \pm 10
P2 18	3,76 \pm 0,29	< LQ	5,19 \pm 1,12	< LQ	3,63 \pm 0,27	2,78 \pm 0,78	94,1 \pm 14,7	1,23 \pm 0,24	2199 \pm 11
P2 19	6,13 \pm 1,73	< LQ	2,90 \pm 0,07	< LQ	1,91 \pm 0,59	1,12 \pm 0,25	58,0 \pm 2,6	1,48 \pm 0,15	1449 \pm 6
P2 20	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P2 21	3,04 \pm 0,93	< LQ	4,95 \pm 1,34	< LQ	4,01 \pm 0,63	2,23 \pm 0,03	79,1 \pm 12,1	0,59 \pm 0,10	3585 \pm 7
P2 22	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P2 23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,02 \pm 0,44	< LQ	< LQ	< LQ
P2 24	3,07 \pm 0,39	< LQ	11,2 \pm 0,60	< LQ	48,4 \pm 4,0	2,88 \pm 0,30	83,8 \pm 6,2	< LQ	5402 \pm 13
Mínimo	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Máximo	15,1	1,64	16,0	0,55	62,4	8,74	94,1	1,48	5487

*NC: não coletado. Valores de LQ: 0,21; 1,22; 0,12; 0,23; 0,53; 0,47; 0,85; 0,35; 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn.

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 15 – Concentrações dos analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm intervalo de confiança na fração solúvel do MP no P3

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P3 1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,86 \pm 0,29	0,89 \pm 0,30	< LQ	< LQ	5,38 \pm 0,83
P3 2	15,1 \pm 5,2	< LQ	< LQ	< LQ	1,07 \pm 0,19	3,90 \pm 0,40	0,69 \pm 0,17	< LQ	19,7 \pm 0,8
P3 3	4,19 \pm 0,30	< LQ	< LQ	< LQ	1,25 \pm 0,15	5,26 \pm 0,69	3,34 \pm 0,66	8,02 \pm 1,15	7,49 \pm 0,10
P3 4	1,23 \pm 0,04	< LQ	< LQ	< LQ	2,18 \pm 0,13	0,93 \pm 0,31	3,18 \pm 0,41	2,17 \pm 0,44	10,8 \pm 0,5
P3 5	2,06 \pm 0,29	< LQ	< LQ	< LQ	10,7 \pm 1,9	0,58 \pm 0,19	3,40 \pm 0,98	2,14 \pm 0,25	14,5 \pm 0,2
P3 6	1,90 \pm 0,47	< LQ	< LQ	< LQ	5,34 \pm 0,73	0,52 \pm 0,11	26,7 \pm 8,6	0,63 \pm 0,19	45,1 \pm 1,8
P3 7	1,00 \pm 0,05	< LQ	< LQ	< LQ	24,9 \pm 3,5	3,72 \pm 0,83	4,40 \pm 1,24	3,29 \pm 0,46	34,8 \pm 1,5
P3 8	< LQ	< LQ	0,23 \pm 0,08	< LQ	16,1 \pm 4,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P3 9	0,99 \pm 0,27	< LQ	< LQ	< LQ	10,6 \pm 3,6	1,37 \pm 0,57	< LQ	< LQ	156 \pm 27
P3 10	2,45 \pm 0,21	< LQ	0,54 \pm 0,10	< LQ	22,5 \pm 3,1	< LQ	27,7 \pm 2,7	2,01 \pm 0,50	224 \pm 13
P3 11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,17 \pm 0,04	101 \pm 4
P3 12	6,57 \pm 0,76	< LQ	< LQ	< LQ	28,9 \pm 1,2	< LQ	38,9 \pm 3,0	< LQ	128 \pm 5
P3 13	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P3 14	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	27,0 \pm 0,2	< LQ	60,8 \pm 3,3
P3 15	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,94 \pm 0,95	< LQ	36,7 \pm 2,1	< LQ	102 \pm 3
P3 16	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P3 17	2,98 \pm 0,18	< LQ	< LQ	< LQ	4,11 \pm 0,53	< LQ	37,8 \pm 1,0	< LQ	124 \pm 2
P3 18	3,94 \pm 0,80	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,51 \pm 1,01	38,6 \pm 9,9	10,9 \pm 1,4	75,2 \pm 1,9
P3 19	1,64 \pm 0,59	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,32 \pm 0,52	44,4 \pm 13,3	< LQ	129 \pm 5
P3 20	2,83 \pm 0,27	< LQ	< LQ	< LQ	36,6 \pm 3,0	< LQ	66,9 \pm 5,0	3,08 \pm 0,20	247 \pm 5
P3 21	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P3 22	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,16 \pm 0,25	< LQ	< LQ	7,90 \pm 2,10	51,9 \pm 1,8
P3 23	0,28 \pm 0,02	< LQ	< LQ	< LQ	1,17 \pm 0,18	0,91 \pm 0,25	< LQ	1,25 \pm 0,45	47,0 \pm 1,7
P3 24	1,94 \pm 0,39	< LQ	< LQ	< LQ	4,91 \pm 1,88	< LQ	< LQ	< LQ	48,7 \pm 1,9
Mínimo	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Máximo	15,1	< LQ	0,54	< LQ	36,6	5,26	66,9	8,02	247

*NC: não coletado. Valores de LQ: 0,21; 1,22; 0,12; 0,23; 0,53; 0,47; 0,85; 0,35; 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn.

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 16 – Concentrações dos analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm intervalo de confiança na fração solúvel do MP no P4

Amostras	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P4 1	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P4 2	2,43 \pm 0,26	< LQ	< LQ	0,33 \pm 0,02	0,61 \pm 0,12	1,33 \pm 0,53	< LQ	< LQ	< LQ
P4 3	1,34 \pm 0,17	< LQ	< LQ	2,85 \pm 1,00	3,79 \pm 1,09	< LQ	4,54 \pm 0,25	< LQ	< LQ
P4 4	3,17 \pm 0,56	< LQ	< LQ	< LQ	1,53 \pm 0,48	< LQ	3,26 \pm 0,22	< LQ	< LQ
P4 5	1,48 \pm 0,09	< LQ	< LQ	< LQ	15,4 \pm 1,3	5,12 \pm 0,04	4,05 \pm 0,26	< LQ	< LQ
P4 6	4,40 \pm 0,06	< LQ	< LQ	< LQ	16,7 \pm 0,3	1,06 \pm 0,42	< LQ	< LQ	< LQ
P4 7	1,75 \pm 0,22	< LQ	< LQ	< LQ	8,16 \pm 2,44	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P4 8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	4,89 \pm 0,88	< LQ	1,82 \pm 0,47	< LQ	< LQ
P4 9	7,13 \pm 0,52	< LQ	< LQ	< LQ	12,0 \pm 2,6	0,70 \pm 0,14	2,03 \pm 0,57	< LQ	37,8 \pm 0,8
P4 10	11,5 \pm 1,4	< LQ	< LQ	0,27 \pm 0,04	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	15,6 \pm 1,5
P4 11	16,7 \pm 5,6	< LQ	0,51 \pm 0,06	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,52 \pm 0,05	141 \pm 7
P4 12	11,6 \pm 4,1	< LQ	< LQ	< LQ	23,5 \pm 0,1	< LQ	< LQ	< LQ	89,9 \pm 14,7
P4 13	2,36 \pm 0,73	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	143 \pm 9
P4 14	5,41 \pm 2,41	< LQ	< LQ	< LQ	2,66 \pm 0,64	< LQ	< LQ	< LQ	81,4 \pm 0,5
P4 15	1,36 \pm 0,34	< LQ	< LQ	< LQ	2,06 \pm 0,10	< LQ	< LQ	< LQ	142 \pm 2
P4 16	1,93 \pm 0,44	< LQ	< LQ	< LQ	0,71 \pm 0,26	< LQ	38,4 \pm 9,8	< LQ	26,7 \pm 6,8
P4 17	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P4 18	9,78 \pm 0,80	< LQ	< LQ	< LQ	4,61 \pm 0,60	< LQ	55,8 \pm 14,9	< LQ	52,8 \pm 4,1
P4 19	4,59 \pm 0,60	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,23 \pm 0,05	76,5 \pm 5,7	< LQ	84,4 \pm 6,0
P4 20	4,64 \pm 0,60	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	81,1 \pm 3,6	< LQ	67,9 \pm 0,9
P4 21	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P4 22	3,75 \pm 0,40	< LQ	< LQ	< LQ	8,99 \pm 1,16	< LQ	< LQ	< LQ	43,1 \pm 2,0
P4 23	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
P4 24	4,04 \pm 0,46	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	27,1 \pm 6,2
Mínimo	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Máximo	16,7	< LQ	0,51	2,85	16,7	5,12	81,1	0,51	141

*NC: não coletado. Valores de LQ: 0,21; 1,22; 0,12; 0,23; 0,53; 0,47; 0,85; 0,35; 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn.

FONTE: Elaborado pelo autor

APÊNDICE C – Matrizes de dados autoescalados

A seguir estão apresentadas as matrizes de dados autoescalados para a deposição diária de elementos-traço nos pontos 1, 2, 3 e 4 (Tabelas 1 a 4). Esses valores foram inseridos no *software* Statistica para gerar os estudos referentes à PCA, HCA e correlação de Pearson.

Tabela 1 – Matriz de dados autoescalados para a deposição diária de elementos-traço no P1

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P1 1	-0,08	0,24	0,55	0,13	0,90	0,90	0,85	0,27	0,83
P1 2	0,70	0,32	0,43	0,89	1,15	1,29	1,90	0,65	0,14
P1 3	0,49	0,33	3,77	1,00	1,32	0,93	1,84	1,06	0,07
P1 4	-0,31	-0,28	-0,24	0,40	0,19	0,79	0,80	0,24	-0,42
P1 5	-0,27	-0,46	-0,48	-0,32	0,12	0,19	0,47	0,31	0,01
P1 6	-1,51	-1,19	-0,76	-1,41	-1,71	-1,44	-1,29	-0,77	-0,80
P1 7	-1,24	-0,84	-0,05	-0,73	-0,58	-0,78	-0,61	-0,19	-0,76
P1 8	-0,51	-0,36	-0,45	0,02	0,40	-0,23	-0,13	-0,11	0,72
P1 9	-0,73	-0,89	-0,41	-0,48	0,29	-0,54	-0,25	-0,45	0,01
P1 10	-0,40	-0,23	-0,09	0,48	0,93	0,15	0,27	1,29	1,08
P1 11	-0,49	-0,52	-0,27	-0,68	0,21	-0,45	-0,26	-0,71	0,52
P1 12	1,87	3,58	-0,26	1,57	1,44	1,90	0,42	3,48	1,21
P1 13	-0,23	0,14	-0,29	-0,45	0,12	0,29	-0,51	-0,82	-0,07
P1 14	1,24	0,02	-0,24	0,41	0,28	0,66	0,01	0,33	-0,78
P1 15	2,61	1,35	-0,34	1,12	-1,15	1,74	-0,90	-0,73	-1,08
P1 16	1,37	0,48	-0,06	0,66	-0,92	-0,59	0,55	-0,94	-0,81
P1 17	-0,43	-0,62	-0,67	-0,40	-1,17	-0,57	-0,08	-1,08	-1,94
P1 18	-0,52	-0,29	-0,53	-0,95	-0,75	-0,98	-1,15	-1,01	-0,74
P1 19	-0,03	0,64	-0,34	0,86	0,52	0,42	0,03	-0,36	0,45
P1 20	0,41	0,67	2,18	1,31	1,01	0,35	1,93	0,25	2,70
P1 21	-0,19	-0,90	-0,34	0,92	0,74	-0,28	-0,15	0,01	0,34
P1 22	-1,15	-1,01	-0,47	-1,01	-1,19	-1,45	-1,26	-0,71	-0,29
P1 23	-1,76	-1,55	-0,83	-2,68	-2,26	-2,10	-1,92	-1,36	-1,40
P1 24	-0,59	-0,18	0,20	-0,65	0,13	-0,20	-0,54	-0,01	1,03

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 2 – Matriz de dados autoescalados para a deposição diária de elementos-traço no P2

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P2 1	2,77	1,77	0,08	3,10	1,03	3,15	3,32	2,14	2,20
P2 2	1,05	0,82	-0,32	1,93	0,17	1,89	2,21	1,32	0,74
P2 3	0,91	0,13	-0,45	0,50	0,15	0,42	0,59	0,66	-0,20
P2 4	-1,07	-1,14	-0,60	-0,86	-0,98	-0,75	-0,68	-0,86	-1,02
P2 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2 6	-0,26	-0,48	-0,39	-0,26	-0,13	0,01	-0,11	0,13	-0,23
P2 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2 8	-0,67	-0,33	-0,43	-0,25	-0,17	-0,02	-0,18	0,51	1,06
P2 9	-0,33	0,07	0,16	-0,55	0,24	-0,30	-0,37	-0,23	0,50
P2 10	-0,91	-0,28	-0,38	-0,86	-0,51	-0,70	-0,59	-0,70	-0,47
P2 11	-0,10	1,05	1,67	-0,38	2,54	-0,55	-0,26	1,13	1,83
P2 12	1,19	2,13	3,77	0,33	2,69	0,89	0,32	2,31	1,86
P2 13	0,01	-0,45	0,84	-0,48	0,18	0,04	-0,33	0,07	-0,11
P2 14	0,62	0,42	0,01	0,23	0,04	0,18	-0,19	0,05	-0,62
P2 15	-0,58	-1,15	-0,56	-0,85	-0,80	-0,76	-0,59	-0,78	-1,01
P2 16	-0,91	-1,25	-0,53	-0,46	-0,49	-0,51	-0,53	-0,66	-0,70
P2 17	-0,38	-1,25	-0,62	-0,72	-1,05	-0,78	-0,66	-1,08	-1,12
P2 18	-1,03	-1,19	-0,58	-0,95	-0,84	-0,80	-0,66	-0,97	-1,01
P2 19	-0,57	-1,13	-0,52	-0,49	-0,40	-0,61	-0,50	-0,65	-0,65
P2 20	-0,88	-0,41	-0,38	-0,44	-0,63	-0,49	-0,46	-0,81	-0,37
P2 21	0,12	1,00	-0,08	0,14	-0,01	-0,16	-0,30	-0,38	-0,31
P2 22	-0,92	-1,25	-0,56	-0,58	-0,95	-0,75	-0,61	-0,92	-0,94
P2 23	1,60	-1,09	-0,24	-0,33	-0,64	-0,58	-0,35	-0,78	0,01
P2 24	0,31	0,26	0,14	1,28	0,56	1,19	0,94	0,50	0,58

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 3 – Matriz de dados autoescalados para a deposição diária de elementos-traço no P3

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P3 1	0,58	-0,46	0,25	0,32	-0,12	0,48	0,84	0,58	0,33
P3 2	-1,01	-1,29	-0,95	-0,98	-0,96	-0,85	-1,03	-0,49	-1,23
P3 3	0,54	-0,32	-0,11	0,63	0,67	0,81	1,34	0,69	1,03
P3 4	-0,18	-0,91	-0,15	-0,42	-0,94	0,14	1,43	1,76	0,72
P3 5	1,53	0,98	-0,45	1,84	-0,48	3,03	0,99	1,68	0,96
P3 6	-0,71	-1,29	-0,66	-1,03	-1,08	-0,67	-0,19	0,64	0,91
P3 7	-0,85	-1,29	-0,95	-1,03	-1,08	-0,74	-0,59	0,34	-0,67
P3 8	-0,23	-0,94	-0,15	-0,74	1,21	-0,27	-0,59	-0,12	-0,25
P3 9	-0,64	-1,29	-0,37	-1,03	-0,53	-0,53	-0,82	-1,40	-0,70
P3 10	-0,73	-1,14	0,13	-1,03	-0,78	-0,59	-0,91	-1,59	0,04
P3 11	0,45	2,43	3,83	-0,62	0,32	-0,02	0,09	-1,59	0,61
P3 12	1,18	0,75	0,15	-0,02	0,79	0,79	-0,04	-0,47	1,04
P3 13	-0,21	-0,18	-0,38	-1,03	0,36	-0,21	-0,34	-0,37	-0,40
P3 14	2,45	0,52	-0,19	1,42	1,12	1,99	1,52	-0,35	0,97
P3 15	-0,42	-1,22	-0,45	-0,82	-0,67	-0,56	-0,84	-1,59	-0,73
P3 16	-0,43	-1,29	-0,22	-0,77	-0,29	-0,43	-0,63	-1,15	-0,77
P3 17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P3 18	-0,88	-1,29	-0,78	-1,03	-1,01	-0,74	-0,96	-1,59	-1,08
P3 19	-0,96	-1,29	-0,74	-1,03	-0,99	-0,81	-1,01	-1,59	-1,10
P3 20	0,29	0,31	-0,41	-0,15	-0,03	-0,15	-0,38	-1,59	0,31
P3 21	-0,39	-0,32	-0,08	-0,53	0,04	-0,46	-0,22	-1,00	-0,38
P3 22	-0,86	-1,29	-0,95	-0,52	-0,71	-0,68	-1,09	-1,32	-1,06
P3 23	-0,65	-1,29	-0,95	-0,78	-1,08	-0,83	-1,09	-1,59	-1,22
P3 24	2,15	0,52	0,78	2,14	3,00	1,33	2,34	0,99	2,68

FONTE: Elaborado pelo autor

Tabela 4 – Matriz de dados autoescalados para a deposição diária de elementos-traço no P4

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
P4 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4 2	-0,23	-0,18	1,03	0,03	0,01	0,57	1,25	0,59	-0,22
P4 3	1,76	0,96	2,07	2,30	2,52	3,47	2,60	3,40	0,90
P4 4	-0,77	-0,69	-0,26	-0,34	-0,28	-0,03	0,45	0,71	-0,63
P4 5	-0,46	-0,50	0,45	0,22	-0,09	0,46	0,48	0,62	-0,41
P4 6	-1,12	-1,14	-0,80	-1,17	-1,01	-0,57	-0,37	0,05	-0,43
P4 7	-1,28	-1,18	-1,56	-1,36	-0,93	-0,84	-0,67	-0,51	-0,71
P4 8	-0,61	-0,23	-0,47	-0,66	-0,37	-0,31	-0,76	-0,47	-0,58
P4 9	-0,98	-0,89	-0,21	-1,10	-0,70	-0,71	-0,93	-1,08	-0,30
P4 10	-0,65	-0,59	0,81	-0,76	-0,51	-0,51	-0,64	-0,65	0,33
P4 11	0,40	0,04	1,62	-0,25	-0,05	-0,14	-0,55	-0,25	0,01
P4 12	0,43	0,05	-0,69	-0,13	-0,20	0,10	-0,30	-0,25	-0,10
P4 13	-0,30	0,69	-1,03	-0,81	-0,34	-0,30	-0,69	-0,34	-0,50
P4 14	-0,01	-0,04	-1,16	-0,28	-0,13	-0,40	-0,27	-0,21	-0,69
P4 15	-0,45	-0,99	-0,52	-0,37	-0,64	-0,96	-0,63	-0,38	-0,53
P4 16	0,45	-0,38	0,01	0,70	0,02	0,06	0,23	-0,96	-0,12
P4 17	0,35	-0,66	-1,08	0,41	-0,35	-0,11	-0,38	-0,13	-0,54
P4 18	0,23	0,20	-0,36	0,05	-0,04	0,07	-0,12	-0,74	0,25
P4 19	0,13	-0,24	-0,74	0,18	-0,09	0,11	-0,34	-0,40	0,14
P4 20	0,50	1,71	0,09	0,47	0,50	-0,31	-0,50	-0,02	1,09
P4 21	0,25	1,09	0,39	0,63	0,20	0,10	0,34	-0,06	0,57
P4 22	-0,86	-1,10	-1,12	-0,53	-0,71	-0,61	-0,86	-0,77	-0,26
P4 23	-1,79	-1,18	-1,56	-1,47	-1,27	-1,22	-1,38	-1,28	-1,16
P4 24	3,21	2,89	1,95	2,75	3,20	2,08	2,65	1,86	3,88

FONTE: Elaborado pelo autor

APÊNDICE D – Produções Bibliográficas

Trabalhos apresentados em eventos no período de 2013 a 2017

1. ALMEIDA, J. M.; MIMURA, A. M. S.; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Determinação de As, Cd, Cu, Mn e Pb em água de chuva por GF AAS. XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Alfenas.
2. MIMURA, A. M. S.; ALMEIDA, J. M.; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Determinação de elementos-traço em água de chuva por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. VII Encontro Nacional de Química Ambiental, 2014, Brasília.
3. COUTINHO, P.; MIMURA, A. M. S.; SOUSA, R. A.; OLIVEIRA, M. A. L. Otimização da adsorção de Al^{3+} em casca de arroz (in natura e tratada) e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal - RN.
4. MIMURA, A. M. S.; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação de elementos traços em material particulado PM_{10} utilizando GF AAS. XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Alfenas.
5. MIMURA, A. M. S.; OLIVEIRA, M. A. L.; SILVA, J. C. J. Aplicação de extração assistida por ultrassom para a determinação de Cr, Cu, Zn, Cd e Pb por F AAS em sedimentos do Córrego Igrejinha, Juiz de Fora, MG. 17º Encontro Nacional de Química Analítica, 2013, Belo Horizonte - MG.
6. MIMURA, A. M. S.; OLIVEIRA, T. D.; SILVA, J. C. J. Otimização das condições experimentais para a determinação de As por GF AAS em sedimentos após extração assistida por ultrassom. 17º Encontro Nacional de Química Analítica, 2013, Belo Horizonte - MG.
7. MIMURA, A. M. S.; OLIVEIRA, M. A. L.; SILVA, J. C. J. Preparo de amostras de sedimentos utilizando extração assistida por ultrassom para a determinação de Cr, Cu e Zn por F AAS. VI Encontro da Rede Mineira de Química, 2013, Itajubá - MG.

Artigos completos publicados em periódicos no período de 2013 a 2017

1. MIMURA, A. M. S.; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Fast and feasible sample preparation methods for extraction of trace elements from deposited particulate matter samples. **Analytical Methods**, 9, p. 490–499, 2017.
2. MIMURA, A. M. S.; SOUSA, R. A. SILVA, J. C. J. Critical Evaluation of As, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn Concentrations in Brazilian Artisanal Sugar Cane Spirits by FAAS and GFAAS Using Matrix-matched Calibration. **Atomic spectroscopy**, 38, p. 25–31, 2017.
3. FERREIRA, C. S.; ZELLER, C. B.; MIMURA, A. M. S.; SILVA, J. C. J. Partially linear models and their applications to change point detection of chemical process data, **Journal of Applied Statistics**, 1, p. 1-7, 2016.
4. LOURDES, A. M. F. O.; MIMURA, A. M. S.; SOUSA, R. A.; SILVA, J. C. J. Ultrasound-assisted extraction of Na, K, Cr, Pb and Zn in NPK fertilizers and determination by F AAS and F AES. **Atomic Spectroscopy**, 37, p. 120-124, 2016.
5. MIMURA, A. M. S.; FAZA, L. P.; MARQUES, R.; HYARIC, M. L.; OLIVEIRA, M. A. L.; SILVA, J. C. J. Determination of Cu, Fe, Mn, Zn and Free Fatty Acids in Pequi Oil. **Química Nova**, 39, p. 621-626, 2016.
6. MIMURA, A. M. S.; ALMEIDA, J. M.; VAZ, F. A. S.; OLIVEIRA, M. A. L.; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Chemical composition monitoring of tropical rainwater during an atypical dry year. **Atmospheric Research**, 169, p. 391–399, 2016.
7. MIMURA, A. M. S.; OLIVEIRA, M. A. L.; CIMINELLI, V. S. T.; SILVA, J. C. J. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Cr, Cu, Zn, Cd, and Pb from Sediment, Followed by FAAS and GFAAS Analysis. **Journal of AOAC International**, 99, p. 252-259, 2016.
8. NOGUEIRA, F. S.; MIMURA, A. M. S.; SILVA, J. C. J.; Sousa, R. A. Potencialidade de Uso da Resina AMBERLITE IR 120 no tratamento de Resíduos Químicos Contendo Espécies Iônicas com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} e MnO_4^- . **Eclética Química**, 39, p. 12-21, 2014.
9. JUNIOR, R. A. M.; MIMURA, A. M. S.; DIVINO, A. C.; SILVA, R. F.; SILVA, J. C. J.; CIMINELLI, V. S. T. Levels of Metallic Cations in the Surface Sediments in the Vicinity of the Três Marias Dam Lake (Brazil) Determined by ICP-MS and Microwave Sample Preparation. **Soil and Sediment Contamination**, 23, p. 257–26, 2014.

Obs.: Os artigos 1 e 6 estão apresentados a seguir.

Cite this: *Anal. Methods*, 2017, 9, 490

Fast and feasible sample preparation methods for extraction of trace elements from deposited particulate matter samples

A. M. S. Mimura,^{*a} C. C. M. Ferreira^b and J. C. J. Silva^{ac}

In this study, two alternative sample preparation procedures are proposed, using ultrasound and microwave, for rapid, reliable and easy extraction of trace elements from particulate matter samples. The methods (ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted extraction) were compared to conventional acid extraction (literature method). The determination of trace elements by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) was investigated. The results of the three methods did not show any significant difference at a confidence level of 95% for all analytes. The two new methods showed good precision (RSD < 10%), accuracy (the recoveries from suspended particulate samples ranged from 83 to 114%) and reduced time required for sample preparation (approximately 10 min) with small volumes of acid. Using diluted aqua regia, the microwave extraction method was then employed to determine Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn from deposited particulate matter (DPM) samples from the city of Juiz de Fora, MG, Brazil, from samples collected passively on cellulose acetate filters. Fe, Al, Zn and Mn were the most abundant elements present in the samples, followed by Cu, Pb, Cr, As and Cd.

Received 19th November 2016

Accepted 19th December 2016

DOI: 10.1039/c6ay03135h

www.rsc.org/methods

Introduction

Air pollution is a significant global environmental problem that affects human health and well-being, ecosystem health, climate, visibility and man-made materials.¹ With some local exceptions, the deterioration of air quality has been increasing in developed and developing countries.² There are several parameters that influence air quality, such as the presence of gases like CO, NO_x, SO₂, smoke and particulate matter in the atmosphere.^{3–5} In urban areas, the effects caused by high concentration of particulate matter has been indicated to be one of the most pressing atmospheric pollution problems.⁶

The particulate matter can be derived from natural and anthropogenic sources. The natural sources include resuspension of soil dust, marine aerosol, biological material, particles from volcanic origin and biomass burning. Despite the large number of natural sources, anthropogenic emissions have increased considerably. These sources consist of agricultural activities (pesticide and fertilizer application), industrial activities (mining, smelting, metallurgy, power plants, coal

combustion), traffic emission (vehicle exhaust particles, tire and brake wear particles) and so on.^{3,7–10}

The particles are classified according to their aerodynamic diameter (d). Total suspended particulates (TSP) correspond to particles with d less than or equal to 100 μm . TSP include particles with d less than 10 μm (PM₁₀), which can cause human health problems (such as respiratory diseases), since they are inhalable and can be retained in the respiratory tract.^{11,12} Thus, knowledge of the composition of the particulate matter is of great importance since several contaminants, like trace elements, can be found on the materials' surface.^{13,14}

Due to their abundance in the Earth's crust, elements such as Al, Fe and Mn can be found in large quantities in the atmosphere, while trace elements such as As, Cd, Cr, Cu, Pb and Zn present low occurrence. Even though some elements, like Cr, Cu and Zn, are important to living beings, high levels of these elements can have negative effects on microorganisms, plants, animals and humans. However, As, Cd and Pb have no known biological function in the human body and are toxic even at low levels. Consequently, several studies have investigated the trace elements content in environmental samples, and it important to monitor these elements as environmental hazards when they are released into the atmosphere.^{14,15}

Different analytical techniques can be used to investigate the presence of trace elements in environmental samples, such as flame atomic absorption spectrometry (F AAS), graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and

^aGrupo Baccan de Química Analítica, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, s/n, 36036-900 Juiz de Fora, MG, Brazil. E-mail: amsrtm@gmail.com

^bLaboratório de Climatologia e Análise Ambiental, Departamento de Geociências, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brazil

^cInstituto Nacional de Ciência e Tecnologia: INCT – Acqua, Brazil

inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).^{16,17} However, before the analysis, sample preparation is generally required when multi-elements are in solid samples in order to extract the target analyte into an aqueous solution that is compatible with the analytical technique of interest.¹⁸ Wet procedures based on acid digestion of the sample using mineral acids under heating are the most common. Several acids (HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HF and HCl) can be used in sample preparation, independently or combined. The use of aqua regia, a mixture of HCl and HNO₃ (3 : 1 v/v), to extract environmental samples is also a common practice.^{4,17} However, the conventional methods are usually time-consuming and involve several steps in open vessels, with risks of accidents, loss of volatile species and contamination.¹⁷

Recently, new sample preparation methods have been investigated seeking to achieve faster and simpler methods to evaluate the composition of samples. Ultrasonic-assisted extraction is an attractive alternative to conventional methods since the acoustic cavitation phenomenon accelerates chemical and physical processes, which combined with strong acids results in higher extraction potential and homogenization of the solution. Ultrasonic baths have been employed in sample preparation due to the method's simplicity (since it does not require special accessories), robustness and analytical throughput, at room temperature and ambient pressure.^{17,19–22} On other hand, microwave-assisted extraction also has an important role in sample preparation. In microwave ovens, the sample is subjected to high temperatures, generally in closed and pressurized vessels, which increases the efficiency of reactions, making it possible to obtain simpler analytical methods using lower volumes of reagents. In addition, sample preparation methods based on the use of closed microwave systems are favored, since they minimize loss of volatile target analytes, dissolution time and cross contamination. The effectiveness of microwave-assisted extraction has also been highlighted with the use of dilute reagents.^{4,14,18,23,24}

Regarding the methods described in the literature for extraction of particulate matter samples, some studies have involved the use of conventional acid digestion methods for TSP samples. Acid extraction over a hot plate was used to extract TSP samples collected in borosilicate glass microfiber filters and to extract PM₁₀ samples collected on quartz filters, with subsequent analysis by ICP OES.^{8,12} Oliveira *et al.* (2012) analyzed by ICP-MS the insoluble fraction of wet deposition following acid digestion for 48 hours at 120 °C.²⁵ Brait *et al.* (2010) digested TSP samples over a hot plate with concentrated HCl and concentrated HNO₃.²⁶ Tran *et al.* (2012) conducted the extraction of airborne particle samples collected on Teflon filters using an acid mixture (4 mL HNO₃ and 1 mL H₂O₂) at 200 °C in a microwave oven.²⁷ Montoya-Mayor *et al.* (2013) digested dry deposition samples with a mixture of reagents (HNO₃, HClO₄ and HF) and analyzed them by ICP-MS.²⁸ Magalhães *et al.* (2010), carried out digestion of TSP samples using aqua regia, in a microwave oven, during 20 min.¹³ Shaltout *et al.* (2014) performed digestion of PM_{2.5} samples collected in polycarbonate filters by microwave digestion using concentrated HNO₃ for 20 min, to detect/quantify Cd, Cu, Ni and Pb by GF AAS.¹⁴

Castilho *et al.* (2012) investigated the extraction of airborne particulate matter samples collected on a glass fiber filter using 12 mL of concentrated aqua regia following 1 h sonication or heating in a microwave, for determination of Cu, Mo and Sb by GF AAS.⁴

Despite the large number of studies about extraction of particulate matter samples, new methods are relevant for routine analysis and environmental monitoring. Since sample preparation procedure is the most crucial step in any analytical process, which usually consumes a lot of time and chemical reagents, it is necessary to develop and improve simpler, faster and less expensive sample preparation procedures. Within this context, the aim of this study was to investigate alternative analytical methods using ultrasonic bath and microwave oven to extract Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn from deposited particulate matter (DPM) samples.

Experimental

Sampling site

The samples analyzed in this study were collected in the city of Juiz de Fora, located in Southeast Brazil, in Minas Gerais state, near three of the largest metropolitan areas in Brazil (São Paulo, Rio de Janeiro and Belo Horizonte). The city is located in a mountainous region with altitudes ranging from 600 to 990 m and with high-altitude tropical climate. Juiz de Fora occupies an area of 1430 km², with approximately 550 000 inhabitants and is the third most populated and important city in the state.^{29,30} The total fleet in the city is approximately 242 000 vehicles: 10 182 heavy-duty vehicles (diesel vehicles: 6309 trucks and the rest buses) and 232 091 light-duty vehicles (gasoline vehicles and alcohol-gasoline flex-fuel vehicles, of which there are 163 820).³¹ The samples were simultaneously collected at two different urban sites: site 1: Avenida Brasil (latitude: 21° 44' 46" S, longitude: 43° 21' 8" W, altitude: 687 m) at a meteorological station; and site 2: Avenida Presidente Itamar Franco (latitude: 21° 45' 50" S, longitude: 43° 20' 46" W, altitude: 692 m) near a high school located in the city center. These avenues are main thoroughfares, so they usually have heavy traffic, which is a relevant factor, since traffic emission is an important source of particulate matter in urban areas.¹⁰

Sample collection

Samples of particulate matter are usually collected with active samplers. Nonetheless, there are some disadvantages of this method, since active samplers are usually sophisticated, expensive and require continuous power supply, which are not convenient or feasible for sampling at multiple sites in quick succession.^{26,32,33} Thus, to minimize these limitations, passive samplers can alternatively be used. These samplers are devices able to retain the particulate material, without a suction pump to force the air into the sampler.³⁴ Passive samplers can be useful to access dry deposition fluxes (kg km⁻² per day) and to evaluate the chemical composition qualitatively.^{28,35} Another advantage is that several of the comparatively low-priced passive samplers can be installed as a network, thus allowing extended

air quality monitoring.⁹ In the present study, a passive sampling method was applied to obtain the particulate matter samples. The collected particulate matter was analyzed gravimetrically and the trace element concentrations were quantified. The passive sampler developed by our research group and used in this study (Fig. 1) has small size, is not noisy (not interfering with daily activities), does not require any power supply, is well suited for field studies in public spaces, and is cheap and easy to operate and maintain. The sampler was tested for six months before being installed at the sampling sites.

The passive sampler (Fig. 1) is composed of a polypropylene funnel (24.3 cm diameter and collection area of 0.046 m²) and polyvinyl chloride tubes. The sampler was installed at a height of 1.60 m above the ground, as recommended by INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).³⁶ Particulate matter samples, mainly deposited *via* sedimentation, were collected on cellulose acetate filters (47 mm diameter UNIFIL, 0.80 µm pore size), placed between tube connections. At the top of the sampler, a 500 µm plastic sieve was installed to prevent the entrance of insects and leaves.

The filters were weighed using an analytical balance with 0.1 mg resolution, following 24 h equilibration at 50 ± 5% relative humidity and 20 ± 1 °C, in a desiccator (Digital Thermohygrometer ITHHT 2200). The weighed filters were placed in Petri dishes, packaged in a polyethylene bag and transported to the collection sites. After each sampling campaign, all parts of the sampler were washed with distilled water. DPM samples were brought to the laboratory, placed in a desiccator and then weighed. Filter mass before and after sampling was obtained by averaging three measurements. The mass of material deposited

during collection period was calculated as the difference between the mass of the filter after and before sampling. Filter field blanks and reagent blanks were analyzed with the DPM samples in order to check for possible contamination. Filter blanks were also analyzed for each new box of filters in parallel with samples, to avoid variability between batches of filters.

Sampling occurred monthly (approximately 30 days per sample) from October to December 2014, totaling six DPM samples. This sampling period was chosen to guarantee accumulation of sufficient airborne material for trace element determination.

Instrumentation

The determination of trace elements was carried out using an atomic absorption spectrometer with dual atomization (flame – F AAS and graphite furnace – GF AAS), Thermo Scientific Solaar M5 Series. Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn were determined by F AAS, while the determination of As and Cd was performed by GF AAS. Except for Cr, all the analytes were determined using a deuterium background corrector (D₂), since this corrector is effective only for wavelengths smaller than 350 nm. The experimental conditions for F AAS determinations were: wavelengths – 309.3, 357.8, 324.8, 248.3, 279.5, 217.0 and 213.9 nm for Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn, respectively; band pass – 0.5 nm (Al, Cr, Pb) and 0.2 nm (Fe, Mn and Zn); gases – N₂O/C₂H₂ (Al and Cr) and air/C₂H₂ (Fe, Mn, Pb and Zn); fuel flow – 4.3, 4.2, 1.1, 1.1, 1.3, 1.1 and 1.1 L min⁻¹, for Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn, respectively. As and Cd were quantified in the graphite furnace mode at 197.3 nm and 228.8 nm, respectively, both with a band pass of 0.5 nm. The absorbance signals were assigned as the peak area. The purge gas used was argon (0.2 L min⁻¹) and the gas flow was stopped during atomization.

The ultrasound-assisted extraction was conducted using an ultrasound bath (UltraSonic Cleaner Unique, model USC 2800A), with 40 kHz, 150 W with time and temperature controls. Microwave-assisted extraction was performed using a Speed-wave Four closed-vessel microwave oven (Berghof).

Reagents and solutions

All reagents were of analytical grade and all solutions were prepared using purified water at 18 MΩ cm provided by a Milli-Q® system (Direct-Q UV, Millipore, MA, USA). The standards used for spectrometer calibration were prepared from stock solutions of Al (Fluka, São Paulo, Brazil), Cu (Vetec, São Paulo, Brazil), Fe and Mn (Merck, São Paulo, Brazil), As, Cd, Cr, Pb and Zn (Quemis, Joinville, Brazil) at a concentration of 1000 mg L⁻¹ and kept in HNO₃ 0.1% v/v. Standard concentrations used in the analytical curves ranged from 5.0 to 25 mg L⁻¹ (Al), 0.5 to 3.0 mg L⁻¹ (Cr, Pb), 0.5 to 8.0 mg L⁻¹ (Fe), 0.5 to 6.0 mg L⁻¹ (Mn), 0.25 to 2.0 mg L⁻¹ (Cu, Zn), 5.0 to 40 µg L⁻¹ (As) and 0.5 to 4.0 µg L⁻¹ (Cd). For determination of Al, 0.2% (w/v) K as potassium chloride (ISO FAR, Duque de Caxias, Brazil) was added as ionization suppressor in all solutions (standards and samples), as recommended by manufacturer. The reagents used in the extraction procedures were: HCl (37% v/v) and HNO₃ (65% w/v), (Vetec, São Paulo, Brazil). The bottles and glassware were

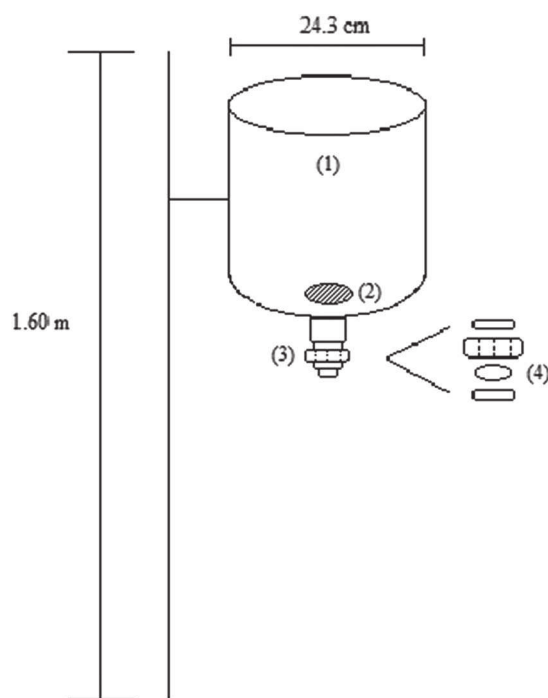


Fig. 1 DPM passive sampler. (1) Polypropylene funnel, (2) 500 µm plastic sieve, (3) polyvinyl chloride tubes and (4) cellulose acetate filter, 47 mm diameter, 0.80 µm pore size, between tube connections.

immersed in an acid bath containing HNO₃ 10% v/v for 24 hours and rinsed with deionized water.

Sample preparation methods

Three different methods for DPM sample preparation were investigated: conventional acid extraction (literature method),^{8,12} ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted extraction (developed methods). All extraction procedures were performed in triplicate. Filter blanks and reagent blanks were also analyzed. The efficiency of the methods was evaluated using simulated DPM samples, obtained from a mixture of 0.0500 g of urban road dust deposited on a cellulose acetate filter (0.0700 g), obtaining a total mass of 0.1200 g. This mass was chosen because this was the value of sample deposited monthly after an initial experiment with the sampler. The urban road dust used to generate the simulated samples was collected in June 2014 at several sites in the city of Juiz de Fora, by sweeping a street surface area of about 1 m² and sieving it to ensure a maximum particle size of 63 μm. The simulated samples were cut (by scissors coated with polytetrafluoroethylene – PTFE) and submitted to the investigated sample preparation procedures. In all extraction tests, the mass of the simulated samples was 0.1200 g.

Hot plate acid extraction (method 1 – hot plate). A conventional hot plate acid extraction (method 1 – hot plate) was used for comparison. 0.1200 g of simulated sample material was weighed in a PTFE beaker. The samples were extracted by adding 5.0 mL of concentrated HNO₃, 2.0 mL of concentrated HCl and finally 10.0 mL of ultrapure water, with subsequent heating for 2 h at 95 °C on a hot plate.^{7,10} After the volume was reduced, the contents were transferred into volumetric flasks and the volume was completed to 25 mL with ultrapure water.

Ultrasound-assisted extraction (method 2 – US). The ultrasound-assisted extraction (US) was investigated using HCl and HNO₃ as extractors, independently or combined. Four extractors were evaluated: HCl, HNO₃, aqua regia (AR) (HCl : HNO₃ 3 : 1 v/v) and HCl : HNO₃ (1 : 1 v/v). In each case, 5.0 mL of extractor was added to 0.1200 g of simulated DPM sample in 50 mL centrifuge tubes, which were closed and placed in the ultrasound bath at room temperature for 60 min. The tubes were fixed during sonication and the ultrasound bath was filled with approximately 7 L of distilled water. After each extraction, the samples were transferred into volumetric flasks and the volume was completed to 25 mL with ultrapure water. Once the extractor was chosen, the sonication time was also evaluated, ranging from 10 to 60 min. The optimized ultrasound-assisted method obtained was named method 2 – US.

Microwave-assisted extraction (method 3 – MW). The microwave-assisted extraction (MW) was investigated using two diluted aqua regia solutions as extractors: AR : H₂O (1 : 1 v/v) and AR : H₂O (1 : 3 v/v). Again, 5.0 mL of extractor was added to 0.1200 g of simulated sample in PTFE digestion vessels. The chosen volume (5.0 mL) was the minimum volume allowed for these vessels. The closed vessels were placed in the microwave oven and the following heating program was applied: temperature – 150 °C, pressure – 35 bar, power – 80%, ramp – 1 min, hold time – 10 min. In order to avoid foaming and splashing, the vessels

were allowed to cool at room temperature after the end of the digestion program and opened carefully in the fume hood. The samples were transferred into volumetric flasks and the volume was completed to 25 mL with ultrapure water. The optimized microwave-assisted method obtained was named method 3 – MW.

Sample analysis

All sample and blank solutions obtained after extraction were analyzed by F AAS and GF AAS for the determination of Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn. All measurements were performed in triplicate. The furnace program for As and Cd in an extracted DPM sample medium was optimized and the optimal temperatures of pyrolysis and atomization were established. The total volume of solution placed in the furnace was 20 μL. Pyrolysis and atomization curves were investigated by varying the temperature in increments of 100 °C.

The three different extraction methods were critically compared with respect to accuracy, precision, limits of detection (LOD) and quantification (LOQ), analytical throughput and simplicity. Linearity of the analytical curves, homoscedasticity and normality of the data were checked using analysis of variance (ANOVA), Shapiro–Wilk and Cochran tests, respectively, at 95% confidence. The LOD and LOQ of the three methods were calculated by multiplying the value of the standard deviation (10 measures of signal absorbance of the filter blank extraction) by 3.3 and 10 (LOD and LOQ, respectively).¹⁷ Then the result was divided by the slope of the analytical curve. A correction factor was used considering the sample mass used in the method and in the final volume of the extracted sample. Aiming to evaluate the sensitivity for F AAS and GF AAS, the characteristic concentration (c_0) and the characteristic mass (m_0) were used, by dividing the slope of the analytical curve by 0.0044. The value of the characteristic mass (m_0) was also multiplied by the sample volume introduced into the tube (20 μL).¹⁷

The precision of the method was verified using the relative standard deviation (RSD) of the simulated and actual DPM samples collected using two samplers at site 1. Two spike tests were performed to evaluate the accuracy. In the first test (spike test 1), the simulated DPM samples were used and the three methods were evaluated at two concentration levels: level 1: 5.0 mg L⁻¹ (Al), 0.5 mg L⁻¹ (Cu and Cr), 1.0 mg L⁻¹ (Fe and Mn), 0.5 mg L⁻¹ (Pb), 0.4 mg L⁻¹ (Zn), 10 μg L⁻¹ (As) and 0.5 μg L⁻¹ (Cd); level 2: 15 mg L⁻¹ (Al), 1.5 mg L⁻¹ (Cu and Cr), 3.0 mg L⁻¹ (Fe and Mn), 2.0 mg L⁻¹ (Pb), 1.2 mg L⁻¹ (Zn), 30 μg L⁻¹ (As) and 2.0 μg L⁻¹ (Cd). The second test (spike test 2) was performed with DPM samples collected using two samplers at site 1 and extracted with method 3 – MW, spiked at one concentration level: level 3: 5.0 mg L⁻¹ (Al), 1.0 mg L⁻¹ (Cu, Cr, Pb, Mn, Zn), 2.0 mg L⁻¹ (Fe), 10 μg L⁻¹ (As) and 2.0 μg L⁻¹ (Cd). In both spike tests, the analytes were added immediately after weighing the samples. After 24 hours of incubation, the spiked samples were extracted to assess the accuracy during all extraction procedures.

After studying the sample preparation, method 3 – MW was applied to determine Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn contents from the six DPM samples collected at sites 1 and 2.

Results and discussion

Dry deposition fluxes

The total amount of DPM samples collected from October 2014 to December 2014 was analyzed gravimetrically in order to assess the sample mass. Using the passive samplers developed in this study, it was possible to obtain the dry deposition fluxes, expressed in mass of particles per surface area and day (kg km^{-2} per day).^{28,35} The dry deposition values were: site 1: 222, 224, 188 kg km^{-2} per day; site 2: 57.7, 158, 57.6 kg km^{-2} per day, for October, November and December, respectively. The dry deposition was higher at site 1 than at site 2. At site 1, Avenida Brasil, situated alongside the Paraibuna River, there are often strong wind gusts along the river bed. In addition, heavy vehicles usually travel on this avenue at high speed, which can lead to an increase in resuspension of soil dust and deposition of particulate matter. However, the high deposition values (above 200 kg km^{-2} per day) observed in October and November can also be related to the transition of a critical dry season to a wet season. In October, the end of the dry season, the total precipitation was 53.6 mm, followed by 194.6 and 169.4 mm in November and December.³⁰ Therefore, the rain events also contributed to the entrance of particulate matter in the samplers. Around site 2, the resuspension of soil dust was smaller, which can be related to the large number of buildings and a large fleet of cars and buses with slow speed due to intense traffic, interfering in air circulation.

Instrumental parameters

Initially tests were performed with DPM samples previously collected with the developed sampler to obtain the concentration of each analyte. Al, Cu, Cr, Fe, Mn and Zn were determined by F AAS, a well-established analytical technique, used in routine applications and research, for its low cost and easy operation.^{17,21} In contrast, due to the low content in the investigated samples, it was necessary to determine As and Cd by GF AAS, which is less robust than F AAS but offers superior sensitivity and requires a smaller amount of sample for analysis.³⁷ For the GF AAS technique, the heating program was studied for each element (As and Cd) in the DPM matrix, in order to obtain the optimal temperatures and to avoid loss of analyte during drying and pyrolysis.¹⁷ The pyrolysis and atomization curves obtained are shown in Fig. 2.

The maximum pyrolysis temperatures were 1500 and 600 °C, while the best analytical signals were at atomization temperatures of 2300 and 900 °C for As and Cd, respectively. Thus, the optimal heating program for the determination of As and Cd by GF AAS of DPM samples was carried out in four steps: drying – 100 °C, pyrolysis – 1500 and 600 °C (As and Cd), atomization – 2300 and 900 °C (As and Cd), and cleaning – 2500 °C. This temperature program was used in all further analyses by GF AAS.

Sample preparation methods

For comparison purposes, the conventional hot plate acid extraction (method 1 – hot plate) was initially investigated.

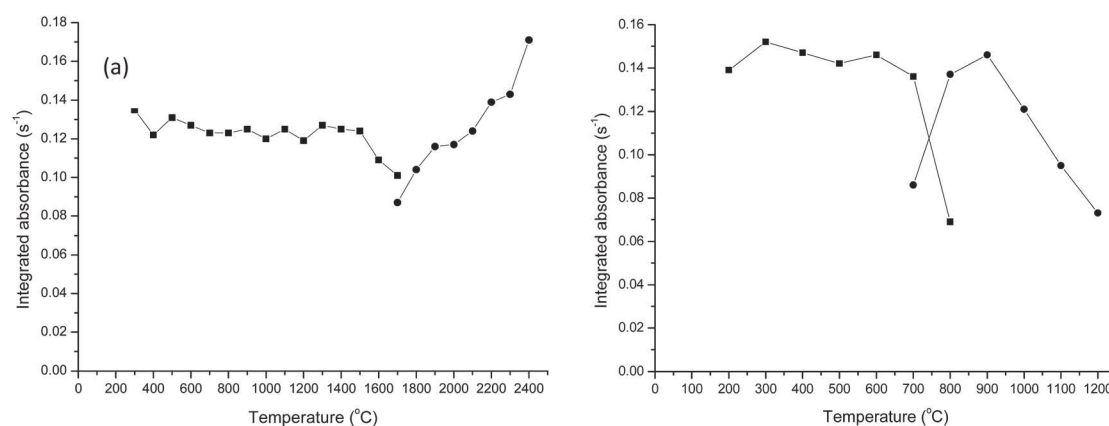


Fig. 2 (a) As and (b) Cd curves for GF AAS of DPM sample. (■) Pyrolysis. (●) Atomization.

Table 1 Analyte concentrations after ultrasound assisted extraction of simulated DPM samples with different reagents. Concentration (mg kg^{-1}) \pm confidence interval. Reagent volume: 5.0 mL. Extraction time: 60 min

Reagent	Concentration (mg kg^{-1})								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
HCl	7984 \pm 247	14.5 \pm 2.7	0.32 \pm 0.09	120 \pm 25	62.1 \pm 6.7	61 132 \pm 673	496 \pm 8	20.6 \pm 4.4	218 \pm 10
HNO ₃	2831 \pm 597	5.60 \pm 0.3	<LOQ	58.5 \pm 6.4	<LOQ	6422 \pm 329	403 \pm 4	<LOQ	188 \pm 34
HCl + HNO ₃	3064 \pm 451	14.5 \pm 1.1	0.08 \pm 0.00	58.8 \pm 10.3	46.7 \pm 11.7	21 879 \pm 834	376 \pm 5	32.5 \pm 3.3	215 \pm 23
AR	7787 \pm 83	15.9 \pm 0.3	0.38 \pm 0.03	123 \pm 31	54.7 \pm 8.8	53 091 \pm 525	510 \pm 3	32.2 \pm 0.8	223 \pm 23

Table 2 Effects of sonication time on the ultrasound assisted extraction of simulated DPM samples. Concentration (mg kg^{-1}) \pm confidence interval. Reagent: concentrated aqua regia. Reagent volume: 5.0 mL

Time (min)	Concentration (mg kg^{-1})								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
10	7892 \pm 499	18.3 \pm 2.8	0.32 \pm 0.04	115 \pm 5.6	50.0 \pm 15.0	53 709 \pm 3286	590 \pm 16.5	28.4 \pm 6.9	221 \pm 26
20	7789 \pm 829	17.4 \pm 1.1	0.36 \pm 0.04	121 \pm 17	49.7 \pm 16.0	55 582 \pm 186	541 \pm 8.6	27.8 \pm 3.7	221 \pm 9
30	7901 \pm 739	18.0 \pm 3.9	0.36 \pm 0.03	119 \pm 9	48.0 \pm 4.7	53 814 \pm 622	536 \pm 27.0	30.4 \pm 7.3	224 \pm 18
40	7904 \pm 635	19.2 \pm 1.4	0.35 \pm 0.15	115 \pm 17	49.1 \pm 11.7	56 760 \pm 3898	592 \pm 11.1	27.7 \pm 4.0	222 \pm 34
50	7939 \pm 822	17.3 \pm 2.7	0.34 \pm 0.05	115 \pm 19	47.9 \pm 4.4	55 824 \pm 257	563 \pm 8.6	30.5 \pm 3.1	216 \pm 13
60	7885 \pm 1402	17.0 \pm 2.4	0.34 \pm 0.05	114 \pm 18	52.7 \pm 8.5	55 073 \pm 2422	553 \pm 5.2	28.0 \pm 2.4	226 \pm 16

Table 3 Analyte concentrations after microwave assisted extraction of simulated DPM samples with different reagents. Concentration (mg kg^{-1}) \pm confidence interval. Reagent volume: 5.0 mL. Extraction time: 11 min

Reagent	Concentration								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
AR : H ₂ O (1 : 1 v/v)	7949 \pm 276	19.3 \pm 1.2	0.40 \pm 0.11	140 \pm 9	54.6 \pm 5.5	65 805 \pm 1889	633 \pm 4	29.5 \pm 3.3	263 \pm 16
AR : H ₂ O (1 : 3 v/v)	8332 \pm 457	20.2 \pm 3.8	0.36 \pm 0.08	129 \pm 6	64.0 \pm 9.9	60 432 \pm 2115	581 \pm 20	28.4 \pm 1.0	263 \pm 22

Table 4 Comparison between the three extraction methods: method 1 – hot plate (reagents: HCl, HNO₃, H₂O; reagent volume: 17.0 mL; extraction time: 120 min), method 2 – US (reagent: concentrated aqua regia; reagent volume: 5.0 mL; extraction time: 10 min), method 3 – MW (reagent: diluted aqua regia; reagent volume: 5.0 mL; extraction time: 11 min). Concentration (mg kg^{-1}) \pm confidence interval

Method	Concentration (mg kg^{-1})								
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
1 – hot plate	8702 \pm 555	17.1 \pm 2.1	0.34 \pm 0.06	120 \pm 19	58.0 \pm 2.1	53 163 \pm 6441	548 \pm 28	31.5 \pm 6.3	229 \pm 32
2 – US	7892 \pm 499	18.3 \pm 2.8	0.32 \pm 0.04	115 \pm 5.6	50.0 \pm 15.0	53 709 \pm 3286	590 \pm 16.5	28.4 \pm 6.9	221 \pm 26
3 – MW	8332 \pm 457	20.2 \pm 3.8	0.36 \pm 0.08	129 \pm 6	64.0 \pm 9.9	60 432 \pm 2115	581 \pm 20	28.4 \pm 1.0	263 \pm 22

According to the literature, this method has been successfully used for acid extraction of trace elements from particulate matter samples and determination by ICP OES.^{8,12} An acid mixture of HCl, HNO₃ and H₂O, and extraction time of about 2 h were adopted. The results were: 8702 \pm 555 mg kg^{-1} (Al), 17.1 \pm 2.1 mg kg^{-1} (As), 0.34 \pm 0.06 mg kg^{-1} (Cd), 120 \pm 19 mg kg^{-1} (Cr), 58.0 \pm 2.1 mg kg^{-1} (Cu), 53 163 \pm 6441 mg kg^{-1} (Fe), 548 \pm 28 mg kg^{-1} (Mn), 31.5 \pm 6.3 mg kg^{-1} (Pb) and 229 \pm 32 mg kg^{-1} (Zn).

Afterward, the ultrasound-assisted extraction was investigated, using ultrasound bath and different reagents (Table 1). Compared with the conventional method, good results were observed in the extraction using HCl and HCl–HNO₃ (1 : 1 v/v) for some analytes. On the other hand, the extraction using AR presented satisfactory results for all analytes, making this the chosen reagent extractor. Then the sonication time was evaluated, ranging from 10 to 60 min (Table 2). The sonication time of 10 min was chosen because good results were achieved and it was fastest. The extraction method using ultrasound and AR during 10 min was named method 2 – US.

Recently, microwave-assisted acid extraction has been highlighted with the use of dilute reagents for sample preparation.^{23,24} Thus, the extraction was investigated using two diluted aqua regia solutions (Table 3). To evaluate the data, a *t*-test was applied and statistical results showed that even with diluted reagents it was possible to obtain the same extraction efficiency, since the pressure and temperature contributed to improve the extraction process. Therefore, the AR–H₂O (1 : 3 v/v) was chosen as the reagent for the microwave extraction (method 3 – MW).

The comparison of the three optimal extraction methods (method 1 – hot plate, method 2 – US and method 3 – MW) are presented in Table 4. The results showed that the methods were equally effective and did not show any significant difference at a confidence level of 95% for all analytes investigated. As a result, it was possible to develop two alternative, fast and feasible analytical methods for extraction of trace elements from DPM samples, using aqua regia as reagent in a single step for extraction (Fig. 3). Compared to method 1 – hot plate, the developed methods required shorter preparation time (about 10 min, against 2 hours for the conventional method), using

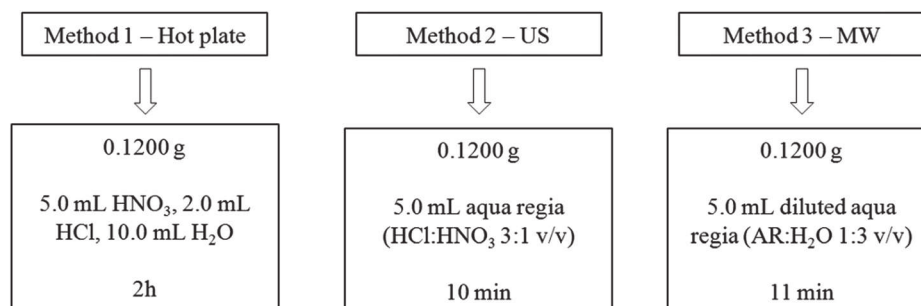


Fig. 3 Comparison between the extraction methods. Method 1: conventional acid extraction. Method 2 – US and method 3 – MW: developed methods, ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted extraction, respectively.

Table 5 Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) (mg kg^{-1}). Al, Cu, Cr, Fe, Mn, Pb and Zn by F AAS. As and Cd by GF AAS

Analyte	Method 1 hot plate		Method 2 US		Method 3 MW	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Al	110	334	126	382	110	333
As	0.194	0.589	0.142	0.432	0.154	0.466
Cd	0.007	0.021	0.006	0.018	0.005	0.015
Cr	11.5	34.9	10.7	32.4	10.9	32.9
Cu	11.1	33.6	12.2	37.0	11.9	35.9
Fe	13.5	40.8	13.3	40.4	14.3	43.4
Mn	3.0	9.1	2.9	8.9	3.0	9.2
Pb	5.3	15.9	5.0	15.0	4.3	13.1
Zn	0.97	2.95	0.67	2.04	0.84	2.54

Table 6 Analysis of variance (ANOVA), Shapiro–Wilk and Cochran tests for the analytical curves. Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in mg L^{-1} , As and Cd in $\mu\text{g L}^{-1}$. W_{tab} : 0.881, C_{tab} : 0.684, F_{tab} : 3.71 ($n_1 = 3$, $n_2 = 10$)

	Slope	Intercept	R	F_{calc}	W_{calc}	C_{calc}
Al	0.00549	0.01272	0.9994	1.634	0.961	0.415
As	0.00561	0.00207	0.9984	2.057	0.932	0.484
Cd	0.18518	0.02638	0.9986	0.668	0.966	0.507
Cr	0.05500	0.00654	0.9998	0.164	0.936	0.613
Cu	0.08404	0.00734	0.9993	1.080	0.960	0.495
Fe	0.03230	0.00132	0.9999	1.667	0.962	0.362
Mn	0.06434	0.00302	0.9998	1.366	0.939	0.612
Pb	0.02816	0.00485	0.9996	0.060	0.967	0.542
Zn	0.24636	0.02361	0.9999	2.964	0.958	0.328

smaller reagent volume (5 mL) in a single step and in closed bottles, avoiding errors associated with sample handling, losses by volatilization and contamination. Regarding the analytical throughput, 20 samples can be prepared per cycle of sonication and 12 samples per heating cycle in the microwave oven. During the development of the methods, a synergistic effect was noted between the variables (sample mass, volume and type of reagent and contact time). Furthermore, the setting of temperature and pressure during microwave-assisted extraction was an important factor for the efficiency of method 3 – MW. Besides this, the microwave extraction could be performed with diluted reagent, AR : H₂O (1 : 3 v/v).

LOD and LOQ values of each method were calculated (Table 5). Since trace elements are present in low levels in the atmosphere, it is important to use analytical techniques with appropriate sensitivity to quantify them. For the analytes determined by GF AAS (As and Cd), LOD values ranged from 5.00 to 194 $\mu\text{g kg}^{-1}$ and LOQ values were from 15.0 to 589 $\mu\text{g kg}^{-1}$. With respect to the analytes determined by F AAS (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn), values ranged from 0.67 to 126 mg kg^{-1} (LOD) and from 2.04 to 382 mg kg^{-1} (LOQ). The characteristic concentration (c_0) and characteristic mass (m_0) values were comparable to those suggested by the manufacturer, indicating adequate sensitivity in the analysis by AAS. The characteristic concentration values found were 0.8, 0.08, 0.05,

0.14, 0.09, 0.16 and 0.02 mg L^{-1} for Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn, respectively, while the characteristic mass values were 15.6 and 0.48 μg for As and Cd, respectively. It is noteworthy that in the GF AAS mode, the lifetime of the graphite tube was greater than 1200 heating cycles for both analytes, which can be considered very good instrumental performance.

The analytical curves for determination of the analytes showed good linearity, with linear correlation coefficient (R) greater than 0.998 (Table 6). Analysis of variance (ANOVA) was used to check the significance of the linear regression. In all cases, no lack of fit of the regression for $\alpha = 0.05$ was observed. The homoscedasticity and normality of the data were verified using the Shapiro–Wilk and Cochran tests, respectively, at 95% confidence. The results of the tests indicated that the data were distributed homogeneously and in accordance with a normal function.

The precision of the developed methods was verified through the relative standard deviation (RSD). The values obtained were lower than 10% ($n = 3$) in all cases. The accuracy of the proposed extraction methods was investigated using two spike tests. The first test was conducted with simulated DPM samples and with the three methods, in two levels, and the recoveries ranged from 83.9 to 114% (Table 7, spike test 1). The second test (Table 7, spike test 2) was conducted with microwave acid extraction (method 3 – MW) and DPM samples collected at site 1, in which the recovery values ranged from 87.4 to 106%, deemed acceptable and indicating the adequate accuracy of the method.

Table 7 Analyte recoveries (%) after spike tests under optimized conditions

Analytes	DPM simulated samples ^a						DPM samples ^b
	Method 1 – hot plate		Method 2 – US		Method 3 – MW		Method 3 – MW
	Level 1 ^c	Level 2 ^d	Level 1 ^c	Level 2 ^d	Level 1 ^c	Level 2 ^d	Level 3 ^e
Al	104	94.6	102	103	114	97.7	104
As	103	110	109	93.4	109	101	90.0
Cd	103	90.4	97.4	84.8	108	92.4	106
Cr	88.8	91.0	89.7	99.0	92.5	96.4	87.4
Cu	101	97.0	97.5	99.1	89.6	101	97.3
Fe	96.4	97.6	99.3	97.2	89.5	88.5	106
Mn	98.4	83.9	94.7	99.4	105	97.7	90.8
Pb	111	106	105	106	98.9	97.1	101
Zn	96.1	101	88.5	88.0	99.1	114	88.9

^a Spike test 1 with DPM simulated samples ($n = 3$). ^b Spike test 2 with DPM samples collected on site 1 ($n = 2$). ^c Level 1: 5.0 mg L⁻¹ (Al), 0.5 mg L⁻¹ (Cu and Cr), 1.0 mg L⁻¹ (Fe and Mn), 0.5 mg L⁻¹ (Pb), 0.4 mg L⁻¹ (Zn), 10 µg L⁻¹ (As) and 0.5 µg L⁻¹ (Cd). ^d Level 2: 15 mg L⁻¹ (Al), 1.5 mg L⁻¹ (Cu and Cr), 3.0 mg L⁻¹ (Fe and Mn), 2.0 mg L⁻¹ (Pb), 1.2 mg L⁻¹ (Zn), 30 µg L⁻¹ (As) and 2.0 µg L⁻¹ (Cd). ^e Level 3: 5.0 mg L⁻¹ (Al), 1.0 mg L⁻¹ (Cu, Cr, Pb, Mn, Zn), 2.0 mg L⁻¹ (Fe), 10 µg L⁻¹ (As) and 2.0 µg L⁻¹ (Cd).

Table 8 Analyte concentrations (mg kg⁻¹) ± confidence interval from DPM samples extracted with method 3 – MW

	Month	Concentration (mg kg ⁻¹)								
		Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Site 1	October	12 749 ± 169	6.49 ± 0.60	0.83 ± 0.02	83.6 ± 0.8	106 ± 1	32 961 ± 71	737 ± 20	73.5 ± 3.7	1000 ± 13
	November	11 581 ± 684	6.49 ± 1.03	2.88 ± 0.23	85.1 ± 1.4	110 ± 14	29 489 ± 224	720 ± 24	87.9 ± 1.6	958 ± 6
	December	8913 ± 140	5.22 ± 1.26	0.48 ± 0.07	86.9 ± 0.8	92.3 ± 1.5	33 860 ± 75	637 ± 17	69.5 ± 6.4	874 ± 3
Site 2	October	11 918 ± 571	7.34 ± 0.26	1.29 ± 0.05	87.8 ± 2.5	177 ± 3	48 607 ± 718	1233 ± 8	117 ± 9	920 ± 9
	November	9877 ± 327	5.71 ± 0.41	0.66 ± 0.04	80.7 ± 0.9	190 ± 1	46 158 ± 787	680 ± 144	106 ± 8	726 ± 7
	December	7781 ± 305	3.64 ± 0.49	0.65 ± 0.11	66.2 ± 3.2	137 ± 1	32 589 ± 530	860 ± 69	124 ± 11	529 ± 11

In this context, the efficiency of the proposed methods could be observed for all the analytes, with both F AAS and GF AAS techniques. Based on the results regarding sensitivity, precision, accuracy and life of the graphite tube, the use of chemical modifiers was not necessary to quantify the analytes by GF AAS. Taking into account some characteristics of the extraction method using microwave radiation (method 3 – MW), such as low waste generation and use of diluted reagents,³⁸ this method was chosen to determine the content of the analytes in the DPM samples.

Application of the developed procedure

The results obtained for the DPM samples, collected from October 2014 to December 2014, are presented in Table 8. Sampling was conducted in an urban area that was strongly affected by vehicle emissions. Site 1 (Avenida Brasil) has intense traffic, especially buses and trucks, while site 2 (Avenida Presidente Itamar Franco) is located in the downtown, with large flow of light-duty vehicles (passenger cars and light trucks: minivans, passenger vans, pickup trucks, and sport-utility vehicles), motorcycles, and buses (heavy-duty vehicles).³⁸

The major analytes found in the samples were Fe and Al, followed by Zn, Mn, Cu, Pb, and Cr, and finally the elements As

and Cd. Concentrations varied in the range from 29 489 to 48 607 (Fe), 7781 to 12 749 (Al), 529 to 1000 (Zn), 637 to 1233 (Mn), 92.3 to 190 (Cu), 69.5 to 124 (Pb), 66.2 to 87.8 (Cr), 3.64 to 7.34 (As) and 0.65 to 2.88 mg kg⁻¹ (Cd). Blanks were processed following the same treatment as the DPM samples, and in most cases the blanks contained only a small fraction (<5%) of the trace element concentration in the samples. After the extraction experiments, a small silicate residue was observed, with negligible mass (<1.0 mg), which was assumed to contain very small analytes concentration.

During the investigated period, a large number of forest and brush fires (more than 22 000) were recorded in MG.^{30,39} These events may have influenced the composition of samples collected during this period. Despite the high concentration found for Al and Fe in the samples, it is important to emphasize that these analytes are commonly found in high levels in the soil, which contributes greatly to the composition of particulate matter.^{40,41} Thus, the possible sources of the analytes in the samples studied were: resuspension of soil dust, biomass burning, urban construction, burning of fossil fuels and some industrial pollution.^{8,30,42,43} Consequently, additional investigations are necessary to confirm the origin of trace elements in the samples. The developed methods will be applied to evaluate the

characteristics of the deposited particulate matter samples from the city of Juiz de Fora in future years to identify seasonal variations.

Conclusion

The results of the study show the feasibility of the two alternative sample preparation methods using ultrasonic and microwave radiation to assess the trace element levels in DPM samples. The methods showed good potential for the determination of Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn by AAS techniques, producing good results regarding accuracy (recoveries from 83.9 to 114%) and precision (RSD < 10%). The analytical curves obtained by F AAS and GF AAS showed good linearity. The LOD and LOQ values of the methods were consistent with the techniques employed (F AAS and GF AAS) and presented adequate sensitivity to analyze DPM samples. The sample preparation methods developed in the present study (method 2 – US and method 3 – MW) have several advantages (such as time required, reagent consumption, simplicity and analytical throughput) over the methods in the literature, making a significant contribution to the scientific community. Method 3 – MW, performed with diluted reagent, was applied to the DPM samples collected monthly and levels of concentration of the analytes were determined. Fe, Al, Zn and Mn were the most abundant elements present in the samples, followed by Cu, Pb, Cr, As and Cd.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), Rede Mineira de Química, INCT Acqua, and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for financial support.

References

- 1 D. J. Nowak, S. Hirabayashi, A. Bodine and E. Greenfield, *Environ. Pollut.*, 2014, **193**, 119.
- 2 M. F. Khan, Y. Shirasuna, K. Hirano and S. Masunaga, *Atmos. Res.*, 2010, **96**, 159.
- 3 J. Loyola, G. Arbilla, S. L. Quiterio, V. Escaleira and A. S. Minho, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2012, **23**, 628.
- 4 I. N. B. Castilho, B. Welz, M. G. R. Vale, J. B. Andrade, P. Smichowski, A. A. Shaltout, L. Colares and E. Carasek, *Talanta*, 2012, **88**, 689.
- 5 S. Shu, P. Yang and Y. Zhu, *Environ. Pollut.*, 2014, **193**, 130.
- 6 Y. Yu, N. Schleicher, S. Norra, M. Fricker, V. Dietze, U. Kaminski, K. Cen and D. Stuben, *J. Environ. Monit.*, 2011, **13**, 334.
- 7 B. Wei and L. Yang, *Microchem. J.*, 2010, **94**, 99.
- 8 P. A. P. Pereira, W. A. Lopes, L. S. Carvalho, G. O. Rocha, N. C. Bahia, J. Loyola, S. L. Quiterio, V. Escaleira, G. Arbilla and J. B. Andrade, *Atmos. Environ.*, 2007, **41**, 7837.
- 9 F. Guéguen, P. Stille, V. Dietze and R. Gieré, *Atmos. Environ.*, 2012, **62**, 631.
- 10 M. M. Oakes, J. M. Burke, G. A. Norris, K. D. Kovalcik, J. P. Pancras and M. S. Landis, *Atmos. Environ.*, 2016, **145**, 213.
- 11 P. G. M. Queiroz, V. M. F. Jacomino and M. A. B. C. Menezes, *Quim. Nova*, 2007, **30**, 1233.
- 12 J. Loyola, G. Arbilla, S. L. Quiterio, V. Escaleira and A. V. Bellido, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, **20**, 1343.
- 13 L. C. Magalhães, H. A. Nalini Junior, A. C. Lima and M. X. Coutrim, *Quim. Nova*, 2010, **33**, 519.
- 14 A. A. Shaltout, J. Boman, B. Welz, I. N. B. Castilho, E. A. Al Ashkar and S. M. Gaita, *Microchem. J.*, 2014, **113**, 4.
- 15 M. Ahmed, X. Guo and X. M. Zha, *Atmos. Environ.*, 2016, **141**, 219.
- 16 N. Uygur, F. Karaca and O. Alagha, *Atmos. Res.*, 2010, **95**, 55.
- 17 A. M. S. Mimura, M. A. L. Oliveira, V. S. T. Ciminelli and J. C. J. Silva, *J. AOAC Int.*, 2016, **99**, 252.
- 18 N. Mketo, P. N. Nomngongo and J. C. Ngila, *Microchem. J.*, 2016, **124**, 201.
- 19 A. Elik, *Talanta*, 2005, **66**, 882.
- 20 E. Bernalte, M. C. Sánchez and E. P. Gil, *Talanta*, 2012, **97**, 187.
- 21 A. M. F. O. Lourdes, A. M. S. Mimura, R. A. Sousa and J. C. J. Silva, *At. Spectrosc.*, 2016, **37**, 120.
- 22 T. G. Kazi, M. K. Jamali, M. B. Arain, H. I. Afridi, N. Jalbani, R. A. Sarfraz and R. Ansari, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **161**, 1391.
- 23 E. I. Muller, J. P. Souza, C. C. Muller, A. L. H. Muller, P. A. Mello and C. A. Bizzi, *Talanta*, 2016, **156**, 232.
- 24 M. Welna, J. B. Burnecka and M. Popko, *Talanta*, 2015, **144**, 953.
- 25 P. L. Oliveira, B. R. Figueiredo and A. A. Cardoso, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2012, **23**, 2258.
- 26 C. H. H. Brait and N. R. A. Filho, *Quim. Nova*, 2010, **33**, 7.
- 27 D. T. Tran, L. Y. Alleman, P. Coddeville and J. C. Galloo, *Atmos. Environ.*, 2012, **54**, 250.
- 28 R. Montoya-Mayor, A. J. Fernández-Espinosa, I. Seijo-Delgado and M. Ternero-Rodríguez, *Chemosphere*, 2013, **92**, 882.
- 29 Prefeitura de Juiz de Fora. <http://www.pjf.mg.gov.br/> Access on July, 2016.
- 30 A. M. S. Mimura, J. M. Almeida, F. A. S. Vaz, M. A. L. Oliveira, C. C. M. Ferreira and J. C. J. Silva, *Atmos. Res.*, 2016, **169**, 391.
- 31 IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. <http://www.cidades.ibge.gov.br> Access on October, 2016.
- 32 N. Canha, S. M. Almeida, M. C. Freitas, M. Trancoso, A. Sousa, F. Mouro and H. T. Wolterbeek, *Atmos. Environ.*, 2014, **83**, 21.
- 33 A. Vanz, N. Mirlean and P. Baisch, *Quim. Nova*, 2003, **26**, 25.
- 34 L. P. S. Cruz and V. P. Campos, *Quim. Nova*, 2002, **25**, 406.
- 35 G. C. Fang, S. C. Chang, Y. C. Chen and Y. J. Zhuang, *Atmos. Res.*, 2014, **143**, 107.
- 36 INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Protocolo para coleta de material particulado atmosférico, 2012. <http://mtc-m16.sid.inpe.br> Access on August, 2016.
- 37 M. Golasik, M. Herman, B. Jasiewicz, M. Tesiorowski and W. Piekoszewski, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, **29**, 1844.

- 38 EPA, Environmental Protection Agency – USA <https://www.epa.gov/emission-standards-reference-guide/learn-about-emission-standards-reference-guide-road-and-nonroad> Access on November, 2016.
- 39 INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/> Access on November, 2016.
- 40 B. A. D. Honório, A. M. C. Horbe and P. Seyler, *Atmos. Res.*, 2010, **98**, 416.
- 41 Y. Pan, S. Tian, X. Li, Y. Sun, Y. Li, G. R. Wentworth and Y. Wang, *Sci. Total Environ.*, 2015, **537**, 9.
- 42 F. T. Conceição, D. S. Sardinha, G. R. B. Navarro, M. L. P. Antunes and V. A. Angelucci, *Quim. Nova*, 2011, **34**, 610.
- 43 S. A. Guerra, D. D. Lane, G. A. Marotz, R. E. Carter, C. M. Hohl and R. W. Baldauf, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 2006, **56**, 1525.



Chemical composition monitoring of tropical rainwater during an atypical dry year



A.M.S. Mimura^{a,1}, J.M. Almeida^a, F.A.S. Vaz^b, M.A.L. de Oliveira^b, C.C.M. Ferreira^c, J.C.J. Silva^{a,d}

^a Grupo Baccan de Química Analítica, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Campus Universitário, s/n, 36036-900, Juiz de Fora, MG, Brazil

^b Grupo de Química Analítica e Quimiometria, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brazil

^c Laboratório de Climatologia e Análise Ambiental, Departamento de Geociências, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brazil

^d Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia: INCT-Aqua, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 May 2015

Received in revised form 2 October 2015

Accepted 3 November 2015

Available online 10 November 2015

Keywords:

Rainwater

Precipitation chemistry

Meteorological conditions

Dry year

ABSTRACT

The effects of an atypical dry year on the rainwater chemical composition were investigated. Conductivity, pH, major inorganic ions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and HCO_3^-) and trace-elements (As, Cd, Cu, Mn and Pb) were determined in 53 rainwater samples, which were collected on a daily basis over 12 months, in a meteorological station from Juiz de Fora city, Southeast Brazil. The rainwater conductivity ranged from 3.9 a $46.5 \mu\text{S cm}^{-1}$ and the pH ranged from 5.04 to 7.10. The analytes concentrations decreased in the following order: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+$ for cations, $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ for anions and $\text{Cu} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{As}$ for trace-elements. In general, higher analytes concentrations were observed during the dry season. The total annual rainfall in 2014 was 964.4 mm. This value is significantly lower than the historic annual mean of Juiz de Fora, which is 1550 mm. Therefore, the year 2014 was characterized as a very dry year.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Water is a renewable natural resource, fundamental for the survival of living beings. On the water cycle, rain is the most effective scavenging factor for cleaning the atmosphere. During the condensation (rainout) and precipitation (washout), the gases and particulate materials present in the atmosphere are dissolved in raindrops and deposited. Thus, many substances from air pollution are present in rainwater, changing its chemical composition and the pH (Conceição et al., 2011; Flues et al., 2002; Oliveira et al., 2012).

Rainwater chemical constituents come from marine and biogenic aerosols, soil particles and volcanic emissions. Anthropogenic activities, like the use of fossil fuel, industrial emissions, waste incineration, agriculture and mining also contributes to the rainwater composition. The rainwater chemical composition can reflect the atmospheric quality of a specific region and depends on the emission site, on the sea level elevation and on the meteorological conditions (Flues et al., 2002; Santos et al., 2011). The chemical elements and compounds in atmosphere can be transported by wind as aerosols and travel long distances before being deposited by rain, affecting soil, superficial water and vegetation (Honório et al., 2010; Niu et al., 2014). Thus, the chemical investigation of rainwater is useful to trace different sources of atmospheric pollutants (Oliveira et al., 2012).

Southeast Brazil is a tropical area with increase of urbanization and large industrial expansion. This region has been highlighted as an area susceptible to emissions from urban and industrial activities (Lara et al., 2001; Mello and Almeida, 2004). As noted by Lara et al. (2001), numerous studies on atmospheric chemistry have been published in the Northern Hemisphere, but there are few works on rainwater chemistry in Brazil. Furthermore, studies of rainwater composition in the Southeast Brazil are mainly performed in São Paulo (SP) and Rio de Janeiro (RJ) states.

Thus, the purpose of this study was to investigate the rainwater chemical composition in Juiz de Fora, a city of Minas Gerais (MG) state, during a dry year and discuss the results relating them to the meteorological conditions in this period.

2. Experimental

2.1. Sampling site

The rainwater samples were collected in an open area, in the Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) meteorological station (latitude: $21^\circ 41' 40''$ S, longitude: $43^\circ 20' 40''$ W, altitude: 937 m), (Fig. 1), which has been operated since 1972. Juiz de Fora is a city with approximately 550,000 inhabitants, 1430 km² area and is the third more populated city of the MG state (Prefeitura de Juiz de Fora, 2015; Cerqueira et al., 2014). The city has high-altitude tropical climate, with two defined seasons: wet (October to April) and dry (May to September).

E-mail address: amsrtm@gmail.com (A.M.S. Mimura).

¹ Tel.: +55 32 2102 3310.

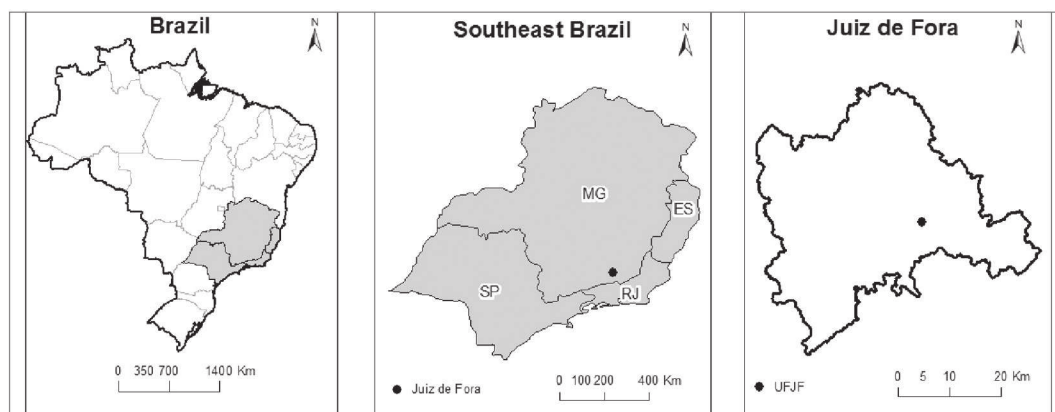


Fig. 1. Map of Brazil with the geographical location of sampling site.

The wind predominant direction is North (N). According to UFJF meteorological station data, the historical mean annual rainfall is 1550 mm and the historical mean annual air temperature is 19.3 °C, ranging from 3.1 °C to 34.4 °C.

Rainwater samples ($n = 53$) were collected on a daily basis over 12 months (from January to December, 2014). Events of precipitation less than 2 mm were not collected. Sampling was carried out in a total deposition sampler (bulk collector), composed of a polyethylene funnel with approximately 10 cm diameter attached to a 2 L vessel of the same material, at approximately 1.5 m above the ground. The samples were transferred into polyethylene bottles and then transported to the laboratory. pH and conductivity were measured as soon as possible. Then, the samples were filtered to remove the insoluble particles, and stored at about 4 °C until analysis. In order to avoid trace-element contamination, the funnel and bottles used for sampling and storing the water were cleaned in an acid bath containing 10% v/v HNO_3 for 24 h and rinsed with deionized water. A blank was evaluated for all analytes and no contamination from the acid was detected.

2.2. Reagents and solutions

The standards used for calibration were prepared from stock solutions of Na (2000 mg L^{-1} , Carlo Erba, São Paulo, Brazil); K (Ultra Scientific, São Paulo, Brazil); Mn (Merck, São Paulo, Brazil); As, Ca, Cd and Pb (Qhemis, Joinville, Brazil); Mg and Cu (Vetec, São Paulo, Brazil) with concentration of 1000 mg L^{-1} and kept in 1.0% v/v HNO_3 (Vetec, São Paulo, Brazil). The bottles and glassware used were immersed in acid bath containing 10% v/v HNO_3 for 24 h and rinsed with deionized water. All solutions were prepared using purified water at 18 M Ω cm in a Milli-Q® system (Millipore, Direct-Q UV MA, USA). For anions analysis, the electrolyte solution was composed by a chromophore group 50.0 mmol L^{-1} CrO_4^{2-} , prepared from sodium chromate (Na_2CrO_4) (Vetec, São Paulo, Brazil) and 0.20 mmol L^{-1} hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB – Sigma, St. Louis, MO, USA). Sodium hydroxide (NaOH) (Synth, São Paulo, Brazil) was used for electrolyte pH adjustment to 11.0. The standards were prepared from sodium nitrate (NaNO_3) (Vetec, São Paulo, Brazil), sodium sulfate (Na_2SO_4), potassium chloride (KCl) and sodium bicarbonate (NaHCO_3) (Isifar, São Paulo, Brazil). NO_2^- (Fluka, São Paulo, Brazil) was used as internal standard.

2.3. Instrumentation

The determination of Na and K was performed by flame atomic emission spectrophotometry (FAES), using Digimed-DM 61 photometer (São Paulo, Brazil). As, Ca, Cd, Cu, Mn, Mg and Pb determination was carried out using an atomic absorption spectrometer (Thermo Scientific, Solaar M5 Series, Cambridge, United Kingdom) equipped with deuterium background corrector. Ca and Mg were determined by

flame atomic absorption spectrometry (FAAS), using $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ flame for Ca and air/ C_2H_2 flame for Mg. The determination of As, Cd, Cu, Mn and Pb was performed by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The used wavelengths were: 422.5, 285.2, 193.7, 228.8, 324.8, 279.5 and 217.0 nm for Ca, Mg, As, Cd, Cu, Mn and Pb, respectively. The major anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and HCO_3^-) were determined using a capillary electrophoresis (CE) system (HP3d CE, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) equipped with a diode array detector (DAD), with ultraviolet (UV) indirect detection, at 250 nm, a temperature control device (set at 25 °C), inverted polarity and constant voltage (–10 kV). A fused-silica capillary tube of 48.5 cm long (40 cm effective length), 75 μm of internal diameter and 375 μm of outer diameter with fluoropolymer external coating (TSU – Polymicro Technologies, Phoenix, AZ, USA) was used. The samples were pre-concentrated 10-fold for anions analysis. The limits of detection were: 0.046 to 3.5 $\mu\text{eq L}^{-1}$, 4.47 to 16.0 $\mu\text{eq L}^{-1}$ and 0.25 to 5.38 nmol L^{-1} for cations, anions and trace-elements, respectively. The pH was measured with pHmeter Digimed, DM-22, calibrated with pH 4.00 and 7.00 standard buffer solutions (Vetec, São Paulo, Brazil). The H^+ concentration was calculated through pH measurements. Conductivity was measured with equipment QUIMIS Q405M and turbidity measurements were performed with Turbidity Meter Instrutherm TD-300.

2.4. Statistical analysis

Statistical tests were performed in Microsoft Office® Excel 2007 software (correlation matrix) and QualiGraf® software (Piper diagram).

3. Results and discussion

3.1. Climatological conditions in Juiz de Fora city during 2014

The data obtained from the UFJF meteorological station in 2014 allowed a climate characterization of this period under an unusual water shortage. The mean annual value for relative humidity was 75.3%, ranged from 18 to 98%. The air pressure annual mean was 912.4 hPa. The mean solar radiation was 830 kJ m^{-2} and the summer months (January, February and December) showed highest solar radiation (above 1000 kJ m^{-2}). Table 1 presents the other weather parameters (temperature, wind and precipitation), also obtained in UFJF meteorological station for the year 2014. About air temperature, the mean value was 19.6 °C, ranging from 8.7 °C to 35.0 °C. The wind speed annual mean was 2.8 m s^{-1} , with wind gusts up to 24.8 m s^{-1} , in 2014. The wind profile was also analyzed during diurnal and nighttime period. The data showed that N direction is predominant in the diurnal period, and NE direction in the nighttime period. These wind directions are associated with the configuration of the urban area which the city is located, combined with secondary circulation. The complex terrain of this region, with large

altimetric differences and steep slopes, influences the transport, dispersion, and wet removal of air pollutants. The wind speed showed a similar pattern throughout the year, with 7.3% of calm events ($<1.0 \text{ m s}^{-1}$) in 2014. The most of the calm events (53%) occurred during diurnal period. The mean wind velocity in diurnal period was 2.65 m s^{-1} , increasing during nighttime (2.96 m s^{-1}). These small values of wind velocity associated with the topographical configuration of the city did not favor air pollutant dispersion.

Juiz de Fora city is located in a mountain area, between Serra do Mar (RJ state) and Serra da Mantiqueira (MG state), with a varied topography (altitude from 600 to 990 m). This relief influences the climatic conditions and can be an obstacle on dispersion of atmospheric pollution by the wind. The geographical position, combined with the dynamic aspect of the atmosphere, including micro, meso and large scale weather systems, influences the occurrence of rainfall (Ferreira, 2012). The dynamics of air masses explains the seasonality of rainfall (wet and dry season). In the months with higher temperatures, the influence of low pressure air masses predominates, while the high pressure air masses predominates during the colder months. Southeast Brazil, because of its location, is affected by intense frontal systems, being characterized as a transition region between the hot climate of low latitudes and mesothermal climate (temperate climate of mid-latitudes) (Nimer, 1989). South Atlantic Convergence Zone (SACZ) is responsible from continental air mass transport to Southeast Brazil (Mello, 2001). The wet season is usually observed from the October month, with the intensification of rainfall events, caused by the influence of low pressure air masses, which generate conditions of instability, and by the influence of SACZ. The influence of these air masses is associated with large amounts of precipitation, as occurred in 2008. In addition, there is an important participation of convective rains, which occur more frequently in the hotter months, since they are related to the elevation of the air temperature, increasing the convection currents and causing short term precipitation, usually in the afternoon. The frontal systems associated with the influence of low pressure air masses, SACZ and convective rains are the majority systems in this period of year (wet season). These systems account for the most of the precipitation occurred between 2005 and 2013 (data shown in Fig. 2). This situation is common in Juiz de Fora city over the years, except in 2014, which these systems had lower influence. On the other hand, during the dry season, the high pressure air masses predominate, causing low occurrence of rainfall events and stability. In this period, the rainfall events are derived from the influence of cold frontal systems. Besides, the South Atlantic Sub-tropical Anticyclone (SASA) and the Cyclonic Vortice (CV) in the upper air, depending on their positions, can cause significant dry periods, as observed in Juiz de Fora during 2014.

Normally for the Juiz de Fora region, weather conditions in the autumn and winter period (dry season) are influenced by frontal systems

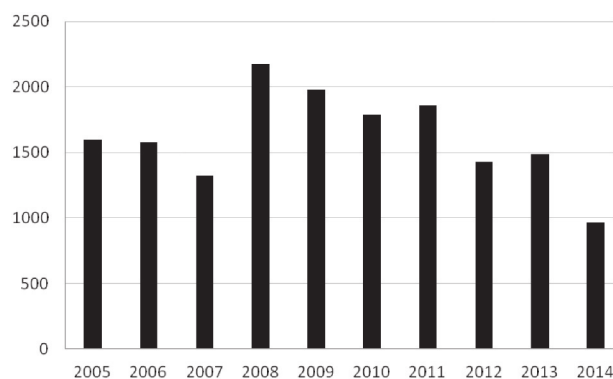


Fig. 2. Total annual rainfall (mm) in Juiz de Fora, MG, from 2005 to 2014.

and Atlantic Tropical Mass (ATM). In the spring and summer period (wet season) the weather conditions are associated mainly with the influence of Continental Tropical Mass (CTM), Continental Equatorial Mass (CEM) and SACZ. In winter, the ATM is predominant, causing greater atmospheric stability and the SASA moves to the continent, causing the subsidence phenomenon, responsible for clear sky and the absence of rain. The highest percentage of rainfall events in winter is associated to the influence of frontal systems. However, the SASA system also contributes to the deviation of frontal systems from the ocean, establishing a very dry period in the region. Thus, the presence of an intense influence of this anticyclone also during the summer and spring period in 2014, reduced the frequency and duration of frontal systems, caused shorter rainfall events and resulted in a rainfall volume lower than climatological normal mean.

According to Nimer (1989) the West and Northwest air currents, associated to the CTM and CEM act in the region from spring to autumn and are more frequent and intense during the summer. These currents are responsible for the increase of temperature and humidity, causing intense rainfall and high temperatures. These systems also contribute to the precipitation in the region, even in a smaller amount compared to the precipitation derived from frontal systems. However, these masses had a low influence in the spring and summer of 2014, due to the blockade exercised by SASA, which prevented the advance of these masses and of SACZ. This was very critical, because these systems are important to regulate humidity, temperature and precipitation in Juiz de Fora city and Southeast Brazil.

In this context, during the year 2014 occurred the rainfall events presented in Table 1. According to the precipitation characteristics, the separation between dry and wet season can be observed. The wet season includes two periods (January to April; November and December), while the dry season includes the period from May to October. Due to prolonged dry season that year, the month of October was included in dry period, although in previous years this month was wet. November was the rainiest month (194.8 mm) and August was the driest month (12.2 mm). The total annual rainfall in 2014 was 964.4 mm. This value is much lower than the historical mean rainfall of Juiz de Fora (1550 mm). Therefore, the year 2014 was characterized as a standard atypical dry year. Furthermore, 2014 was the driest year in the last 10 years, as shown in Fig. 2.

Over the years, the growth of population has caused an increase in demand for potable water and decreased the level of water reservoirs (Sazakli et al., 2007). Rain is one of the main mechanisms of water replacement in the earth system (Ferreira, 2012). Thus, the water shortage was a significant problem in Southeast Brazil during the 2014 year. The problem of water scarcity was strongly connected to the dry season and the absence of rainfall events. September was the most critical month, because the lack of rain on previous months culminated in several social problems in Juiz de Fora city. Many neighborhoods had compromised drinking water supply. Then, the city council established a water rotation system in the city on October. Schools

Table 1
Meteorological parameters in Juiz de Fora city during 2014.

Month	Total precipitation (mm)	Temperature ^a (°C)	Mean wind speed (m s ⁻¹)	Wind gust ^a (m s ⁻¹)
January	138.6	23.1 (16.2–31.5)	2.6	6.0 (0.3–20.6)
February	62.2	22.7 (16.3–30.5)	2.7	6.2 (0.0–12.6)
March	104.0	21.1 (15.4–30.4)	2.7	5.9 (0.0–23.0)
April	132.0	19.4 (10.2–28.1)	2.4	5.2 (0.0–22.3)
May	12.8	17.8 (11.3–27.4)	2.4	5.2 (0.2–12.3)
June	33.8	17.4 (12.1–25.1)	2.6	5.6 (0.8–24.8)
July	33.8	16.0 (10.1–25.9)	2.4	5.3 (0.0–14.4)
August	12.2	17.1 (8.7–28.1)	2.8	5.9 (1.4–16.5)
September	17.2	19.2 (10.4–32.4)	3.5	7.5 (1.2–18.0)
October	53.6	19.9 (9.0–35.0)	3.5	7.4 (1.4–18.7)
November	194.8	20.1 (12.0–30.9)	3.1	6.8 (2.0–20.2)
December	169.4	21.9 (14.0–33.0)	2.9	6.7 (0.0–20.9)
Annual	964.4	19.6 (8.7–35.0)	2.8	6.1 (0.0–24.8)

^a Mean (Minimum–Maximum).

Table 2
Analytes concentrations in rainwater, pH, conductivity and turbidity (n = 53).

Period		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	As	Cd	Cu	Pb	Mn	pH	Conductivity	Turbidity
Annual	VWM	29.1	16.0	31.9	13.8	0.4	18.3	25.6	3.0	8.5	<LOD	0.17	89.9	11.8	49.7	6.60	17.1	0.0
	Mean	34.3	19.7	39.8	18.9	0.6	23.6	28.7	8.0	9.7	<LOD	0.23	106	12.8	59.8	6.56	21.5	0.0
	Min.	20.0	13.8	27.0	<LOD	0.1	1.5	<LOD	0.0	<LOD	<LOD	<LOD	1.9	<LOD	0.5	5.04	3.9	0.0
	Max.	113.5	74.3	197.8	126.9	9.1	53.4	65.7	118.4	86.8	<LOD	1.80	372	67.9	256	7.10	46.5	0.0
	SD	17.5	12.0	30.5	18.0	1.4	12.5	15.1	20.7	15.3	<LOD	0.32	85.9	17.3	61.5	0.45	10.7	0.0
Dry season	VWM	38.2	22.8	48.6	18.6	0.3	22.9	31.0	10.9	11.6	<LOD	0.44	161	16.7	129	6.73	26.8	0.0
	Mean	48.6	29.2	63.8	28.6	1.2	32.1	37.3	23.0	8.8	<LOD	0.51	149	13.5	118	6.43	32.4	0.0
	Min.	20.0	14.0	27.0	11.5	0.1	9.4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	25.0	<LOD	0.5	5.04	18.2	0.0
	Max.	113.5	74.3	197.8	126.9	9.1	53.4	65.7	118.4	33.0	<LOD	1.80	372	67.9	256	7.10	46.5	0.0
	SD	22.6	16.7	44.4	28.5	2.3	15.2	19.5	31.8	10.0	<LOD	0.43	104	21.2	71.9	0.61	8.1	0.0
Wet season	VWM	26.5	14.2	27.2	12.2	0.4	17.1	24.1	0.6	7.7	<LOD	0.11	72.4	10.6	30.4	6.57	14.7	0.0
	Mean	27.4	15.1	28.1	14.2	0.4	19.5	24.5	0.8	10.2	<LOD	0.09	85.2	12.4	31.7	6.62	16.3	0.0
	Min.	20.0	13.8	27.0	<LOD	0.1	1.5	1.0	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.9	<LOD	2.1	5.81	3.9	0.0
	Max.	55.5	35.4	65.6	32.1	1.5	36.1	43.2	3.6	86.8	<LOD	0.41	335	53.2	111	7.10	30.4	0.0
	SD	8.3	4.2	6.5	5.6	0.4	8.6	10.3	1.2	17.4	<LOD	0.11	67.7	15.3	27.2	0.34	7.2	0.0

VWM (volume weighted mean), Min. (Minimum), Max. (Maximum), SD (standard deviation), Major ions in $\mu\text{eq L}^{-1}$, trace-elements in nmol L^{-1} , conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$), turbidity (ntu), LOD (limit of detection).

and hospitals were supplied by water-truck in this period (Prefeitura de Juiz de Fora, 2014). The dry season problem has spread throughout several cities of Southeast Brazil. São Paulo (SP) state also presented critical cases, mainly in the cities supplied by the Cantareira Water System (G1 News a, 2014). In this context, it is important to identify the temporal distribution of rainfall, for water planning and management in urban and agrarian areas. Furthermore, the effects of a standard dry year on the rainwater chemical composition need to be evaluated, since the rainwater harvesting by the population was an alternative solution for non-potable purposes in this period.

3.2. Rainwater chemical composition

In order to investigate the chemical composition of the rainwater under the situation mentioned above, the 53 samples were analyzed by F AES, F AAS, GF AAS and CE. The results obtained are shown in Table 2. The analytes concentrations are represented as volume weighted mean (VWM). VWM was calculated according to the formula: $\text{VWM} = [\sum(C_i \times V_i) / \sum V_i]$, where C_i is the analyte concentration and V_i is the rainwater volume of a collected rain event i (Honório et al., 2010).

It can be observed that higher concentrations are usually associated with lower rainfalls, since VWM values are lower than mean. These results were in agreement with the normal behavior in the atmosphere. The inverse relationship between analytes levels and the rainfall volume suggests that the rainwater components are incorporated in rain

during the precipitation. This process is known as below-cloud removal or washout (Souza et al., 2006; Conceição et al., 2011).

The cations, anions and trace-elements concentration showed high standard deviations, indicating a great variability in each rain event. All analytes showed highest concentration during the dry season. This characteristic shows the importance of climate conditions in the atmospheric pollution study. The meteorological conditions were more favorable to pollutants dispersion from months of wet season, when the Southeast Brazil weather usually shows great instability, due to frontal systems coming from the south of the continent, continental heating and tropical convection. During the dry season, the region presented more weather stability, because of the formation of high pressure system (anticyclone), generating thermal inversions on the lower levels of the atmosphere, which affects the pollutant dispersion (Rocha et al., 2003).

3.2.1. pH, conductivity and turbidity of rainwater

The rainwater pH varied from 5.04 to 7.10 and the conductivity varied from 3.9 to 46.5 $\mu\text{S cm}^{-1}$. The values (VWM) of pH and conductivity are in Fig. 3. The pH showed slight variation during the year (SD = 0.45) and all samples had pH > 5.00. The lowest pH values were observed in August, September and October months (dry season). In a clean atmosphere, the rainwater pH is usually around 5.6 due to the dissolution of CO_2 in rain droplets. Only three samples presented pH < 5.6. The acidic characteristic of these samples is associated with the anthropogenic input of SO_x , NO_x and other acid precursors (Oliveira et al., 2012). Low

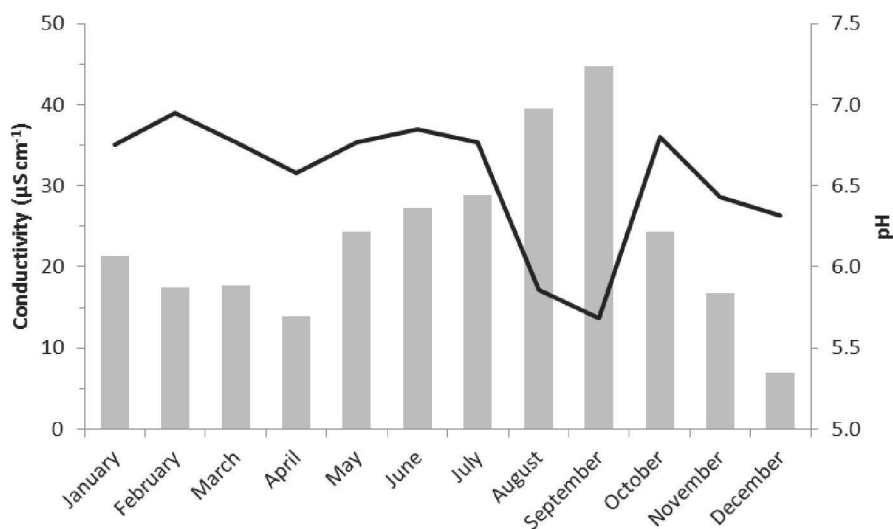


Fig. 3. Values (VWM) of conductivity (gray bars) and pH (black line) in rainwater.

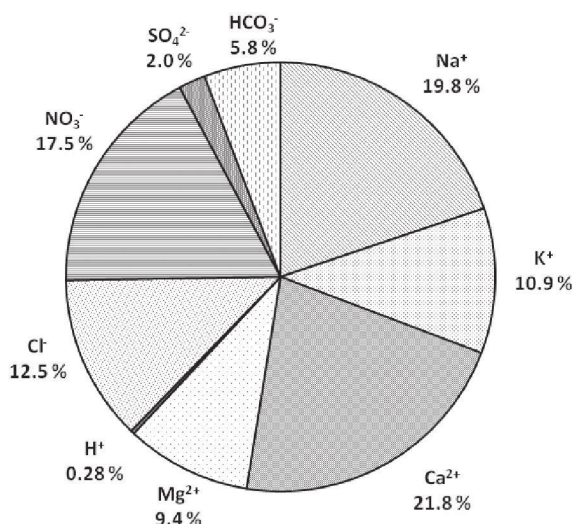


Fig. 4. Annual percentage distribution of inorganic ions present in rainwater from Juiz de Fora, MG. Values calculated from VWM.

conductivity values were observed during the wet season, showing the atmosphere cleaning process and the dilution effect, which can also be observed from analytes concentrations during this period. On the other hand, conductivity showed highest values during the September month, after a critical dry season. Turbidity measurements were performed and all samples showed results equal to 0 ntu. Two studies have been done in Juiz de Fora about rainwater. Matos et al. (2006) found similar values of pH (4.4–7.1), NO₃⁻ (1.8–61.7 μeq L⁻¹), and SO₄²⁻ (1.4–65.0 μeq L⁻¹) in rainwater samples from 2003 to 2005. Cerqueira et al. (2014) found similar values for pH (4.35–6.96) and also found similar values for major ions in rainwater samples from 2010–2011. The SO₄²⁻ concentration was lower in 2014 period and the predominant anion was NO₃⁻. The anions levels in each period can be associated with the influence of different frontal systems and air masses, both which acts directly on the distribution of atmospheric pollutants (Vieira-Filho et al., 2015).

3.2.2. Major inorganic ions in rainwater

The results of cations (H⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺) and anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻) are also in Table 2. Ca²⁺ and NO₃⁻ were the most abundant ions found in rainwater. The significant presence of Ca²⁺ and NO₃⁻ in the rainwater samples indicates the importance of rainfall to removal these ions from atmosphere. The ions concentrations decreased in the following order: Ca²⁺ > Na⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > H⁺ for cations and NO₃⁻ > Cl⁻ > HCO₃⁻ > SO₄²⁻ for anions. According to the VWM concentrations, the annual sum of cations and anions was 91.3 and 55.3 μeq L⁻¹, respectively. The systematic anion deficit, usually observed in tropical and subtropical rainwater, is attributed to unmeasured anionic species, such as organic compounds (acetate, formate, and oxalate) (Honório et al., 2010; Mello and Almeida, 2004). For the quality control of the precipitation samples, the ionic balance was calculated for each sample and only three samples was rejected under these criteria (percent error > 15%) (Migliavacca et al., 2004; Lara et al., 2001; Lu et al., 2011; Singh et al., 2007). The annual distribution of cations and anions is shown in Fig. 4.

An important way to categorize water is through the Piper diagram, which is used to classify and compare the dominant ions from samples and to evaluate their geochemical characteristics (Barroso et al., 2011). Fig. 5 shows the Piper diagram for the rainwater samples. Even though nitrate was the most abundant anion in the samples, the Piper diagram not included nitrate data. The projection of the points in diagram indicates the rainfall heterogeneity, with the formation of distinct groups. About the cations, the samples were classified as Na–K (44.2%, triangle 3), Ca (3.8%, triangle 2) and mixed waters (51.9%, triangle 4). This means the rainfall is significantly dominated by alkali and alkaline-earth cations (Na⁺, K⁺ and Ca²⁺), which is related to the geochemical media (Silva-Filho et al., 2009). The position of the water samples in the anions triangle indicates dominance of the Cl⁻ (75.0%, triangle 7), with a small content of HCO₃⁻ (13.5%, triangle 6) and SO₄²⁻ (7.7%, triangle 5). The remaining samples were classified as mixed waters (3.8%, triangle 8). According to general classification, the samples were divided in four groups: Group 1 – 51.9% is Ca–Mg–Cl–SO₄ waters (diamond 9), Group 2 – 3.8% is Ca–Mg–HCO₃ waters (diamond 10), Group 3 – 9.6% is Na–K–HCO₃ waters (diamond 11) and Group 4 – 34.6% is Na–K–Cl–SO₄ waters (diamond 12), wherein Na⁺ and Ca²⁺ prevailed over cations and Cl⁻ over anions. This water classification in relation to salt content is important in agriculture. Similar profiles were observed by Barroso et al. (2011) and Silva-Filho et al. (2009) in superficial

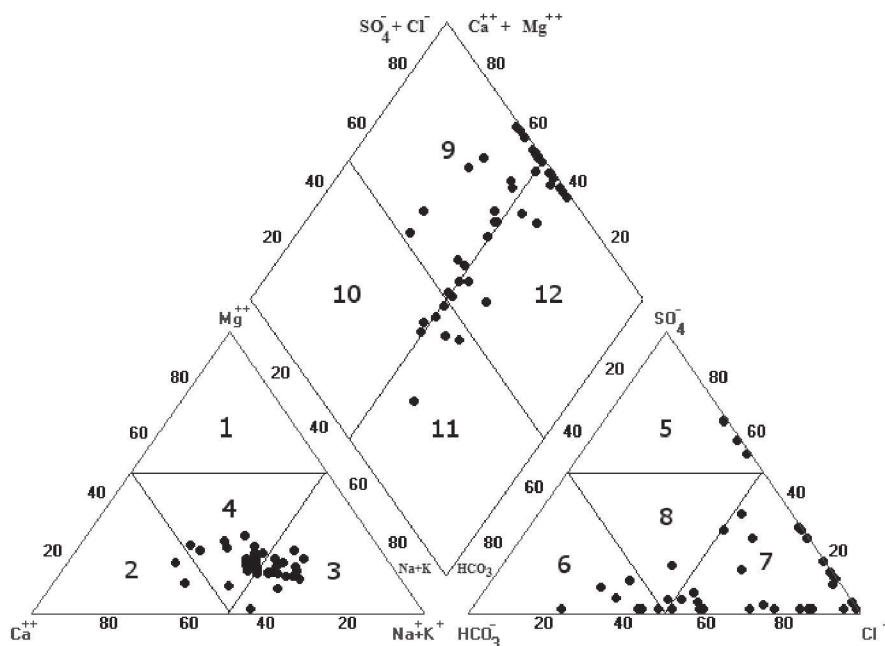


Fig. 5. Piper diagram of rainwater.

Table 3
Marine contribution of the ions in rainwater and enrichment factor (EF).

Ratio	Rainwater	Sea water	EF
K ⁺ /Na ⁺	0.55	0.0218	25.2
Ca ²⁺ /Na ⁺	1.10	0.0439	25.1
Mg ²⁺ /Na ⁺	0.47	0.227	2.07
Cl ⁻ /Na ⁺	0.63	1.16	0.54
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	0.10	0.125	0.80

waters. The low salt content in rainwater samples indicates that this water can be used directly in various agricultural processes.

Marine contribution was calculated using the enrichment factor (EF) according to the formula: $EF_i = (X_i/Na_{\text{Rainwater}})/(X_i/Na_{\text{Seawater}})$ where X_i is the ion of interest and Na⁺ is the sea salt tracer (Mello, 2001; Singh et al., 2007). Table 3 shows the marine contribution of K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ on the samples. When the relation between the analyzed ions and Na is higher than the seawater ratio, it indicates that the marine contribution is negligible (Migliavacca et al., 2005), while EF values above 1 indicates contribution from non-sea sources (Singh et al., 2007). In the samples from Juiz de Fora, the SO₄²⁻/Na⁺ ratio and Cl⁻/Na⁺ ratio and the EF values indicates a slight marine contribution to these ions. About K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺, the ratio values was higher than the reference value and it indicates that the marine contribution may be considered negligible. Furthermore, Ca²⁺ and Mg²⁺ are usually associated with crustal sources (Kulshrestha et al., 1996; Singh et al., 2007).

Juiz de Fora is located in an interior area of the Southeast Brazil, in MG state, near to largest metropolitan regions of Brazil (São Paulo city, Rio de Janeiro city and Belo Horizonte city). A large number of industries are located in RJ, SP and MG states. MG has no coastline and JF is 128 km away from the littoral (Atlantic Ocean). Due to the distance to the sea and to region topography, the rainwater samples from that region may have lower influence of sea salts on their chemical composition (Conceição et al., 2011). The VWM values for Na⁺ (annual mean 29.1 µeq L⁻¹) is lower than those obtained in coastal areas, such as Ilha Grande, RJ (142.2 µeq L⁻¹) and Cubatão, SP (73.7 µeq L⁻¹) (Souza et al., 2006; Vieira-Filho et al., 2015). Table 4 shows the chemical composition of rainwater in different Brazilian cities.

3.2.3. Trace-elements in rainwater

Trace-elements (As, Cd, Cu, Mn and Pb,) were determinate in rainwater (Table 2). The most concentrated trace-element was Cu, followed by Mn, Pb and Cd. Arsenic was not detected in all of the samples since all the results were < LOD (5.38 nmol L⁻¹). The concentration ranged from < LOD to 1.80, 1.88 to 372, <LOD to 67.9 and 0.48 to 256 nmol L⁻¹ for Cd, Cu, Pb and Mn, respectively. Fig. 6 shows the results obtained for trace-elements on the dry and wet seasons. Cerqueira et al. (2014) found lower concentration for Cu

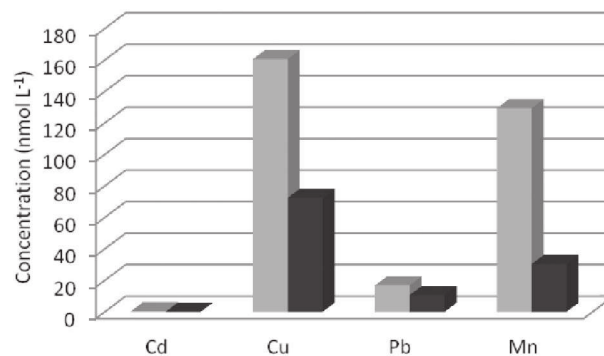


Fig. 6. Trace-elements in rainwater. Concentration in nmol L⁻¹. Dry (gray) and wet (black) season.

(64.1 nmol L⁻¹) in rainwater from JF on 2010–2011 period. This difference can be associated with the characteristic of a standard dry year, previously discussed (item 3.1). Furthermore, the rainwater samples studied by Cerqueira et al. (2014) were predominantly from wet season. As already noted (Table 2 and Fig. 6), the analyte concentrations are higher during the dry season. In addition, the lower pH during the dry season favors the dissolution of trace-elements (Oliveira et al., 2012).

The highest concentrations were found in samples from dry season collected after several days without rain, suggesting accumulation of pollutants in the atmosphere during the dry period, while low values of trace-elements were determinate when rain continued for several days. As well as also observed by Fontenele et al. (2009), the great variability of the results can be related to weather changes. The highest concentration of trace-elements were observed at the ending of dry season (September and October months), when large amounts of dust accumulated in the atmosphere scavenged by rain (Al-Khashman, 2009). For example, samples collected at the ending of October, presented high concentration levels: 0.356, 344, 58.3 and 193 nmol L⁻¹ for Cd, Cu, Pb and Mn, respectively. The high levels of Cu and Pb found on the rainwater samples can also be explained by the presence of particulate matter scavenged by rain, from washout process, with solubilization of these elements during the precipitation events. Although the samples were collected using a bulk sampler and filtered in order to remove the particulate matter of precipitation samples, some trace-element present in the particulate matter could be solubilized in the samples. Migliavacca et al. (2004) also observed this effect during trace-elements determination in rainwater samples. Table 5 shows the trace-elements levels found in rainwater samples from Brazil and in other locations around the world.

Table 4
Major ions in rainwater samples from Brazilian cities. VWM concentration in µeq L⁻¹.

Region	State	Period	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Reference
Juiz de Fora	MG	2014	29.1	16.0	31.9	13.8	18.3	25.6	3.0	8.5	This work
Juiz de Fora	MG	2010–2011	25.0	7.12	39.6	24.1	17.3	16.2	14.2	29.5	Cerqueira et al. (2014)
Belo Horizonte	MG	1993–1994	–	–	42.3	–	13.0	23.6	–	–	Figueredo (1999)
Cubatão	SP	2009–2010	73.7	6.7	33.7	11.9	109	33.4	40.7	–	Vieira-Filho et al. (2015)
Alto Sorocaba River Basin	SP	2006	37.7	8.25	114	10.1	21.2	21.8	60.9	56.7	Conceição et al. (2011)
São Paulo	SP	2003	8.64	9.55	10.8	3.30	9.29	20.1	11.9	–	Fontenele et al. (2009)
São Paulo	SP	2002–2003	15.0	2.64	5.33	2.51	8.54	21.2	12.4	–	Leal et al. (2004)
Ilha Grande	RJ	2002	142.2	7.1	4.6	20.2	178.2	12.0	17.4	–	Souza et al. (2006)
Rio de Janeiro	RJ	1988–1989	62.6	11.1	30.2	19.5	66.6	15.8	41.3	–	Mello (2001)
Manaus	AM	2006	21.6	5.2	29.7	3.2	18.0	19.3	18.7	–	Honório et al. (2010)
Figueira	PR	1999–2000	37	11	33	12	17	17	74	–	Flues et al. (2002)
Candiota	RS	2001	15.8	3.64	10.4	4.54	19.4	9.89	14.4	–	Migliavacca et al. (2004)
Guaíba	RS	2002	19.3	8.44	33.1	13.1	18.5	5.22	30.2	–	Migliavacca et al. (2005)

AM = Amazonas, PR = Paraná, RS = Rio Grande do Sul.

Table 5
Trace-elements in rainwater samples. VWM annual concentration in nmol L^{-1} .

Sites	Period	Cd	Cu	Mn	Pb	Reference
Juiz de Fora, Brazil	2014	0.17	89.9	49.7	11.8	This work
Juiz de Fora, Brazil	2010–2011	–	64.1	–	–	Cerqueira et al. (2014)
Araraquara, Brazil	2009–2010	–	18.9	36.4	1.45	Oliveira et al. (2012)
Guaíba, Brazil	2002	–	107	99	–	Migliavacca et al. (2005)
Manaus, Brazil	2006	–	55	40	1	Honório et al. (2010)
São Paulo, Brazil	2003	1.21	41.7	–	7.86	Fontenele et al. (2009)
Ghore El-Safi, Jordan	2006–2007	462	1149	–	318	Al-Khashman (2009)
Peng Chia Yu, Taiwan	1998–2001	1.69	330	128	53.1	Cheng et al. (2011)
A Coruña, Spain	2011–2012	–	33.1	116	2.46	Moreda-Piñeiro et al. (2014)

Table 6
Spearman's correlation matrix of the results obtained from rainwater. Bold values are significant correlations at a level <0.05 .

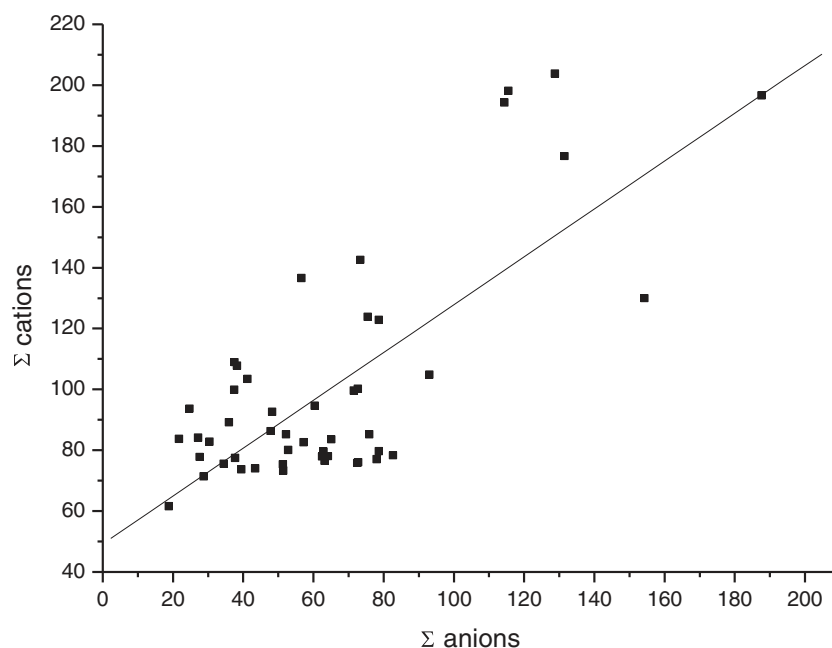
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Cd	Cu	Pb	Mn
Na^+	1.00												
K^+	0.73	1.00											
Ca^{2+}	0.42	0.58	1.00										
Mg^{2+}	0.40	0.38	0.63	1.00									
H^+	0.31	0.33	0.14	0.18	1.00								
Cl^-	0.48	0.54	0.52	0.36	0.24	1.00							
NO_3^-	0.41	0.29	0.47	0.66	0.17	0.37	1.00						
SO_4^{2-}	0.47	0.49	0.62	0.52	0.07	0.40	0.56	1.00					
HCO_3^-	0.01	0.05	0.07	0.01	–0.51	0.24	–0.11	–0.02	1.00				
Cd	0.52	0.47	0.51	0.43	0.36	0.19	0.36	0.45	–0.31	1.00			
Cu	0.30	0.34	0.26	0.30	0.17	0.07	0.14	0.17	–0.14	0.54	1.00		
Pb	0.17	0.04	–0.01	0.16	0.12	–0.07	0.02	–0.02	–0.08	0.21	0.45	1.00	
Mn	0.33	0.33	0.28	0.28	0.35	0.19	0.31	0.43	–0.27	0.58	0.46	0.28	1.00

3.3. Correlation between the analytes and probable sources

For the statistical analysis of the analytes concentration values in rainwater samples, the Spearman linear correlation was used at 95% confidence interval, as shown in Table 6.

The correlations obtained for $\text{Ca}^{2+} \times \text{Mg}^{2+}$ (0.63) and $\text{K}^+ \times \text{Ca}^{2+}$ (0.58) indicated that the presence of these cations can be associated to the re-suspension of soil (Leal et al., 2004). Na^+ was considered originated from sea salt aerosol with negligible soil contribution. Moderate correlations for $\text{Na}^+ \times \text{Cl}^-$ (0.48) and $\text{Na}^+ \times \text{SO}_4^{2-}$ (0.47) indicate that the ions Cl^- and SO_4^{2-} can be partly from marine

contribution. The urban development and the increase in the use of fossil fuel can explain the SO_4^{2-} and NO_3^- contents (correlation: 0.56) and the more acidic pH found on dry season (Honório et al., 2010). The $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ ratio is another important comparison that can be made with the data from industrialized urban and large vehicle fleet regions, and may indicate anthropogenic sources in the rainfall (Migliavacca et al., 2004; Al-Khashman, 2009). This ratio, as well as SO_4^{2-} concentration, is usually higher in regions impacted by sources such as oil refineries, petrochemical industries and coal-fired power plants (Flues et al., 2002; Migliavacca et al., 2005). However, in absence of these sources, NO_3^- is predominant,

**Fig. 7.** Relation between cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and H^+) and anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and HCO_3^-) in the 53 rainwater samples ($r^2 = 0.74$).

as observed in São Paulo, a city with large vehicle fleets (Leal et al., 2004; Fontenele et al., 2009), and in Juiz de Fora. The $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ ratio obtained in this work (0.12) was lower than those found in other regions in Brazil, such as Rio de Janeiro (2.61), a metropolitan region with large urban traffic and petrochemical industries (Mello, 2001), and Figueira (5.3), a region impacted by a coal-fired power plant (Flues et al., 2002). The correlations between cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} and anions Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} (Fig. 7) indicate that these ions play an importance role in the neutralization process in the rainwater in Juiz de Fora.

Although the correlation between Na^+ and K^+ , EF indicates that the marine contribution to K^+ concentration may be considered negligible. In tropical areas, K^+ is usually associated to biomass burning, especially during the dry season. Besides, in 2010–2011 (Cerqueira et al., 2014), the Na^+ concentration was similar to the concentration found in 2014, while the K^+ concentration was lower in 2010–2011, indicating different sources of these ions. According to the Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), the fire cases recorded in MG in 2014 were 35% higher than in 2010–2011. Thus, the K^+ level increase can be associated to this source. $\text{K}^+ \times \text{Cl}^-$ (0.54) correlation indicates that these ions can be from biomass burning (Lara et al., 2001). On dry season, a large number of biomass burning occurs in Brazil, mainly in Amazonia and *cerrado* forest. More than 22,000 fire cases were record in MG on October 2014 (INPE, 2014). Factors such as the large number of fires, the extension of the dry season, high air temperature and low relative humidity caused atypical smog. This smog was observed on October 14th and remained in various cities of MG state for almost a week (G1 News b, 2014). The rainwater sampled on October 20th and October 21st, the following week, showed extremely high concentration values for all analytes studied. Thus, the contribution of long-range atmospheric transport and local sources of atmospheric pollutants generated by vegetation fires needs to be considerate (Mello, 2001).

About trace-elements, correlations between $\text{Cd} \times \text{Cu}$ (0.54) and $\text{Cu} \times \text{Pb}$ (0.45) were observed, indicating that these elements can be from common sources, such as, traffic emissions and industrial pollution in local and urban areas or due to long-range atmospheric transport of anthropogenic activities from other parts of Southeast Brazil (Sazakli et al., 2007; Uygur et al., 2010; Cheng et al., 2011). Correlation between $\text{Cd} \times \text{Mn}$ (0.58) indicates that these analytes can be partly from common sources. However, Mn is usually associated with natural sources, but weak correlations between $\text{Na}^+ \times \text{Mn}$ (0.33) and $\text{Mg}^{2+} \times \text{Mn}$ (0.28) were obtained (Montoya-Mayor et al., 2013).

Within this context, the principal sources of the analytes in rainwater samples from Juiz de Fora can be the aerosols from soil, biomass burning, industrial pollution and fossil fuel combustion, with minor marine contribution. Thus, the heterogeneity found on chemical composition in rainwater samples can be associated to local and distant sources and to the continuous cycle of evaporation and precipitation during the air masses trajectory from the Atlantic Ocean, as expected (Honório et al., 2010).

4. Conclusion

In this work, a study was conducted about rainwater chemical composition, which allowed classifying and evaluating the rainwater quality in Juiz de Fora, during an unusual dry year. It was possible to obtain the concentration level of the major inorganic ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) and trace-elements (As, Cd, Cu, Mn and Pb) in 53 rainwater samples, collected during the year of 2014. Parameters such as pH, conductivity and turbidity were also evaluated. All analytes showed highest volume weighted mean concentrations during the dry season. This characteristic shows the importance of climate conditions in the atmospheric pollution study. The correlations between the analytes indicate that rainwater chemical characteristic seems to be controlled mostly by following sources: soil dust, industrial and fossil

fuel emissions and biomass burning, with minor marine contribution. The contaminants presence in the atmosphere can chemically modify rainwater, especially during the dry season.

Acknowledgements

The authors would like to thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for financial support.

References

- Al-Khashman, O.A., 2009. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. *Atmos. Res.* 91, 53–61.
- Barroso, A.A.F., Gomes, G.E., Lima, A.E.O., Palácio, H.A.Q., Lima, C.A., 2011. Avaliação da qualidade da água para irrigação na região Centro Sul no Estado do Ceará. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental* 5 (6), 588–593.
- Cerqueira, M.R.F., Pinto, M.F., Derossi, I.N., Esteves, W.T., Santos, M.D.R., Matos, M.A.C., Lowinsohn, D., Matos, R.C., 2014. Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil. *Atmos. Pollut. Res.* 5, 253–261.
- Cheng, M.C., You, C.F., Lin, F.J., Huang, K.F., Chung, C.H., 2011. Sources of Cu, Zn, Cd and Pb in rainwater at a subtropical islet offshore northern Taiwan. *Atmos. Environ.* 45, 1919–1928.
- Conceição, F.T., Sardinha, D.S., Navarro, G.R.B., Antunes, M.L.P., Angelucci, V.A., 2011. Composição Química das Águas Pluviais e Deposição Atmosférica Anual na Bacia do Alto Sorocaba (SP). *Quim. Nova* 34 (4), 610–616.
- Ferreira, C.C.M., 2012. Estudo do Comportamento do Período Chuvoso em Juiz de Fora, MG. *Rev. Geonorte* 1 (5), 953–963.
- Figueredo, D.V., 1999. Influence of calcareous soil particulates on acid rain Belo Horizonte Metropolitan Region, Brazil. *Ambio* 28 (6), 514–518.
- Flues, M., Hama, P., Lemes, M.J.L., Dantas, E.S.K., Fornaro, A., 2002. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. *Atmos. Environ.* 36, 2397–2404.
- Fontenele, A.P.G., Pedrotti, J.J., Fornaro, A., 2009. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. *Quim. Nova* 32 (4), 839–844.
- G1 News a, 2014. <http://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/2014/07/entenda-crise-no-cantareira.html> (Access on July).
- G1 News b, 2014. <http://g1.globo.com/minas-gerais/noticia/2014/10/minas-gerais-e-o-estado-com-mais-incendios-registrados-no-pais-diz-inpe.html> (Access on October).
- Honório, B.A.D., Horbe, A.M.C., Seyler, P., 2010. Chemical composition of rainwater in western Amazonia - Brazil. *Atmos. Res.* 98, 416–425.
- INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2014. <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/> (Access on November).
- Kulshrestha, U.C., Sarkar, A.K., Srivastava, S.S., Parashar, D.C., 1996. Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India). *Atmos. Environ.* 30, 4149–4154.
- Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Camargo, P.B., Krusche, A., Ayers, G.P., Ferraz, E.S.B., Ballester, M.V., 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmos. Environ.* 35, 4937–4945.
- Leal, T.F.M., Fontenele, A.P.G., Pedrotti, J.J., Fornaro, A., 2004. Composição Iônica Majoritária de Águas de Chuva no Centro da Cidade de São Paulo. *Quim. Nova* 27 (6), 855–861.
- Lu, X., Li, L.Y., Li, N., Yang, G., Luo, D., Chen, J., 2011. Chemical characteristics of spring rainwater of Xi'an city, NW China. *Atmos. Environ.* 45, 5058–5063.
- Matos, R.C., Coelho, E.O., Souza, C.F., Guedes, F.A., Matos, M.A.C., 2006. Peroxidase immobilized on Amberlite IRA-743 resin for on-line spectrophotometric detection of hydrogen peroxide in rainwater. *Talanta* 69, 1208–1214.
- Mello, W.Z., 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Pollut.* 114, 235–242.
- Mello, W.Z., Almeida, M.D., 2004. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. *Environ. Pollut.* 129, 63–68.
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Pires, M., Fachel, J., 2004. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmos. Environ.* 38, 1641–1656.
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Wiegand, F., Machado, A.C.M., Sanchez, J., 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmos. Environ.* 39, 1829–1844.
- Montoya-Mayor, R., Fernández-Espinosa, A.J., Seijo-Delgado, I., Ternero-Rodríguez, M., 2013. Determination of soluble ultra-trace metals and metalloids in rainwater and atmospheric deposition fluxes: A 2-year survey and assessment. *Chemosphere* 92, 882–891.
- Moreda-Piñeiro, J., Alonso-Rodríguez, E., Moscoso-Pérez, C., Blanco-Heras, G., Turnes-Carou, I., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., 2014. Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of rainwater at a suburban site (northwest coast of Spain). *Atmos. Environ.* 88, 30–38.
- Nimer, E., 1989. *Climatologia do Brasil*. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro.

- Niu, H., He, Y., Lu, X.X., Shen, J., Du, J., Zhang, T., Pu, T., Xin, H., Chang, L., 2014. Chemical composition of rainwater in the Yulong Snow Mountain region, Southwestern China. *Atmos. Res.* 144, 195–206.
- Oliveira, P.L., Figueiredo, B.R., Cardoso, A.A., 2012. Rainwater major and trace element contents in southeastern Brazil: an assessment of a sugar cane region in dry and wet period. *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (12), 2258–2265.
- Prefeitura de Juiz de Fora, 2014. <http://www.pjf.mg.gov.br/noticias/view.php?modo=link2&idnoticia2=47040> (Access on October).
- Prefeitura de Juiz de Fora, 2015. <http://www.pjf.mg.gov.br/cidade/> Access on January.
- Rocha, F.R., Silva, J.A.F., Lago, C.L., Fornaro, A., Gutz, I.G.R., 2003. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Atmos. Environ.* 37, 105–115.
- Santos, P.S.M., Otero, M., Santos, E.B.H., Duarte, A.C., 2011. Chemical composition of rainwater at a coastal town on the southwest of Europe: What changes in 20 years? *Sci. Total Environ.* 409, 3548–3553.
- Sazakli, E., Alexopoulos, A., Leotsinidis, M., 2007. Rainwater harvesting, quality assessment and utilization in Kefalonia Island, Greece. *Water Res.* 41, 2039–2047.
- Silva-Filho, E.V., Barcellos, R.G.S., Emblanch, C., Blavoux, B., Sella, S.M., Daniel, M., Simler, R., Wasserman, J.C., 2009. Groundwater chemical characterization of a Rio de Janeiro coastal aquifer, SE – Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.* 27, 100–108.
- Singh, K.P., Singh, V.K., Malik, A., Sharma, N., Murthy, R.C., Kumar, R., 2007. Hydrochemistry of wet atmospheric precipitation over an urban area in Northern Indo-Gangetic plains. *Environ. Monit. Assess.* 131, 237–254.
- Souza, P.A., Mello, W.Z., Maldonado, J., Evangelista, H., 2006. Composição Química da Chuva e Aporte Atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Quim. Nova* 29 (3), 471–476.
- Uygur, N., Karaca, F., Alagha, O., 2010. Prediction of sources of metal pollution in rainwater in Istanbul, Turkey using factor analysis and long-range transport models. *Atmos. Res.* 95, 55–64.
- Vieira-Filho, M.S., Lehmann, C., Fornaro, A., 2015. Influence of local sources and topography on air quality and rainwater composition in Cubatão and São Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.* 101, 200–208.