

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

Ângela Maria Ferreira de Oliveira Lourdes

**Estudo de bioacessibilidade de elementos- traço presentes no material  
particulado atmosférico das cidades de Congonhas e Juiz de Fora**

**Juiz de Fora  
2021**

Ângela Maria Ferreira de Oliveira Lourdes

**Estudo de bioacessibilidade de elementos- traço presentes no material  
particulado atmosférico das cidades de Congonhas e Juiz de Fora**

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.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César José da Silva (DQ-UFJF)

**Juiz de Fora**

**2021**

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

Oliveira Lourdes, Ângela Maria .

Estudo da bioacessibilidade de elementos-traço presentes no material particulado atmosférico das cidades de Congonhas e Juiz de Fora / Ângela Maria Oliveira Lourdes. -- 2022.  
202 f.

Orientador: Júlio César Silva

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. Material particulado atmosférico. 2. Poeira ressuspendida. 3. Poluição atmosférica. 4. Bioacessibilidade. 5. Avaliação de risco. I. Silva, Julio César, orient. II. Título.

**Ângela Maria Ferreira de Oliveira Lourdes**

**Estudo da bioacessibilidade de elementos-traço presentes no material particulado atmosférico das cidades de Congonhas e Juiz de Fora**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Aprovada em 11 de novembro de 2021.

**BANCA EXAMINADORA**

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

**Profa. Dra. Adalgiza Fornaro**  
Universidade de São Paulo

**Profa. Dra. Aparecida Maria Simões Mimura**  
Universidade Federal do Vale do São Francisco

**Profa. Dra. Mônica Cristina Teixeira**  
Universidade Federal de Ouro Preto

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

Juiz de Fora, 22/11/2021.



Documento assinado eletronicamente por **Adalgiza Fornaro, Usuário Externo**, em 22/11/2021, às 19:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Julio Cesar Jose da Silva, Professor(a)**, em 23/11/2021, às 13:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Arromba de Sousa, Professor(a)**, em 23/11/2021, às 14:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Aparecida Maris Simões Mimura, Usuário Externo**, em 23/11/2021, às 16:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Monica Cristina Teixeira, Usuário Externo**, em 24/11/2021, às 15:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0587009** e o código CRC **7E1B0E5A**.

**Aos meus pais, Dalva e José, pela abnegação, carinho, amor e incentivo.**

**Ao meu marido, Marcus Fabrício, por todo incentivo, companheirismo e amor.**

**Ao meu filho, Miguel, por toda alegria e inspiração que ele traz para minha vida.**

**Aos meus irmãos, Júlio, Kátia e William pela amizade e incentivo.**

**Aos meus sobrinhos, Yasmin, Angelo, Manuella e Arthur por todo o carinho nessa jornada.**

## AGRADECIMENTOS

Sempre achei os agradecimentos a parte mais difícil de escrever, pois não se pode medir em análise de regressão, nem através dos cálculos de bioacessibilidade podemos entender a disponibilidade das mãos que nos guiam em caminhos mais altos.

Gratidão ao meu Deus, o autor da vida, por sua presença que me guia, por ser a inspiração que me acompanha todos os dias.

Meus pais, Dalva e José, vocês são os melhores pais que alguém poderia ter. Obrigada por ensinar que educação abre portas, por serem minha fonte de inspiração e sabedoria a cada ensinamento e conselho.

Meu marido, Marcus Fabrício, meu companheiro de vida, por seu amor, carinho, respeito e compreensão em todos os momentos, não me deixando desanimar diante dos obstáculos, por me auxiliar na montagem dos coletores e na realização das coletas.

Meu filho, Miguel, que me fez ver a vida por uma nova perspectiva, com seu sorriso encantador, seu modo carinhoso e compreensivo de ser, meu grande estímulo nesta caminhada. Te amo ao infinito e além!

Meus sobrinhos, Ângelo, Arthur, Manuella e Yasmin por serem uma fonte inesgotável de alegria em minha vida.

Ao meu irmão Júlio, pelo incentivo e por dividir comigo as alegrias; minha irmã Kátia, por acreditar em mim quando nem eu mesma acreditava, por ter me ajudado nos estudos, fazendo inúmeras correções nos meus textos e por ser uma referência na minha vida. Ao meu irmão William por todo incentivo, pela torcida constante e amizade. Agradeço a Deus por nessa existência ter me dado vocês para caminharem comigo.

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

A professora Virgínia, pela orientação e paciência.

Aos professores Rafael, Lílian, Marcone, Denise, Maria Auxiliadora e Renato pelas inúmeras contribuições para a minha formação.

A todos os educadores que passaram pela minha vida nesses anos, desde a pré-escola até a pós-graduação. Em especial a professora Marilda Pedrosa, com quem aprendi muito mais que amar a ciência, mas também que

em cada ser humano existe um mundo individual que precisa ser amado e respeitado.

Ao professor Alexandre Cuin, pelas contribuições no estudo das amostras por DRX.

Aos professores Luiz Fernando e Rodrigo Stephani pela colaboração no estudo com MEV e EDS.

Ao pesquisador Itamar Delbem, UFMG, pelo auxílio nas análises por MLA.

À minha amiga Paola, por todos os seus ensinamentos, conselhos e discussões enriquecidas durante esse tempo.

Ao pessoal do laboratório, Aparecida, Jemima, Paola, Felipe Dias, Náira, Joseane, Ágatha, Antônio, Fernanda, Jefferson, Thalles e Rafael Oliveira pelo apoio e parcerias durante a execução desse projeto. Foram bons momentos compartilhados.

Ao Célio e ao Bráilio que auxiliaram nas coletas na cidade de Congonhas/MG. E a família Fernandes que ajudou nas coletas no bairro Igrejinha em Juiz de Fora /MG.

Aos meus amigos da graduação, Felipe Magest, Ionny, Luciana e Verônica por fazerem que os momentos de estudos fossem mais leves e por fazerem parte da minha vida em todos os momentos.

As técnicas de laboratório Sabrina e Bárbara pelo apoio.

À FAPEMIG, CNPq e CAPES, UFJF, UFMG, CM, LCAA, INCT, RMQ, pelo apoio experimental e financeiro.

Enfim a todos meus agradecimentos e gratidão!



“Ó profundidade da riqueza, tanto da sabedoria como do conhecimento de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis, os seus caminhos! Quem, pois, conheceu a mente do Senhor? Ou quem foi o seu conselheiro? Ou quem primeiro deu a ele para que lhe venha a ser restituído? Porque dele, e por meio dele, e para ele são todas as coisas. A ele, pois, a glória eternamente. Amém!”

(Romanos 11, 33-36)

## RESUMO

Nesse trabalho foram investigadas diferentes estratégias para avaliar a bioacessibilidade de Cd, Cr, Fe, Mn e Zn em amostras de material particulado atmosférico (PM) e poeira ressuspendida (PR) das cidades de Juiz de Fora e Congonhas, coletadas em um período de 12 meses. A caracterização morfológica e química feita usando diferentes técnicas (DRX, MEV, EDS e MLA) demonstrou, tanto para as amostras de PR quanto para as amostras de PM, os mesmos constituintes majoritários (óxidos e hidróxidos de ferro (FeOOH), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), quartzo (SiO<sub>2</sub>), compostos de argila e fases contendo Al). Os parâmetros instrumentais para a determinação dos analitos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) também foram investigados tendo sido obtidos resultados adequados em termos de precisão (RSD < 10%) e exatidão (recuperação de 95 a 105%). Como o esperado a deposição diária média dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) foi menor no período chuvoso e maior na estação seca. Já o fator de enriquecimento (FE) e a correlação de Pearson, por outro lado, associaram os elementos Cd, Cr, Mn e Zn às fontes antrópicas relacionadas a emissões industriais e veiculares. Foram determinados os teores totais dos analitos de interesse nas amostras de PM e PR e, através de testes *in vitro*, obteve-se a fração bioacessível para absorção nos tratos gastrointestinal e pulmonar. As quantidades disponíveis em nível gastrointestinal ficaram em torno de 90%, para os analitos Cd e Zn, e aproximadamente 16% para o Fe. Com relação aos teores pulmonares, as frações bioacessíveis variaram de 6 a 46% (Zn), de 8 a 31% (Cd), de 0,34 a 13% (Mn), de 0,38 a 3% (Cr) e de 0,21 a 9% (Fe). Por fim, foi possível fazer a avaliação de risco para a saúde associada ao contato dérmico, pulmonar e gastrointestinal das amostras investigadas. Para a maioria dos pontos investigados foi verificado o risco de crianças e adultos desenvolverem algum tipo de câncer ao longo da vida. Para o ponto P4 (Juiz de Fora) foram observados valores de risco para o desenvolvimento de outras doenças não associadas ao câncer.

**Palavras chaves:** Material particulado atmosférico. Poeira ressuspendida. Poluição Atmosférica. Elementos-Traço. Bioacessibilidade. Avaliação de Risco.

## ABSTRACT

In this work, different strategies were investigated to evaluate the bioaccessibility of Cd, Cr, Fe, Mn, and Zn in samples of atmospheric particulate matter (PM) and resuspended dust (PR) from the cities of Juiz de Fora and Congonhas collected over a period of 12 months. The morphological and chemical characterization carried out using different techniques (DRX, SEM, EDS, and MLA) showed, for both the PR and the PM samples, the same major constituents (iron oxides and hydroxides (FeOOH), aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), quartz (SiO<sub>2</sub>), clay compounds and Al-containing phases). The instrumental parameters for the determination of analytes by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) were also investigated and adequate results were obtained in terms of precision (RSD < 10%) and accuracy (95 to 105% recovery). As expected, the mean daily deposition of analytes ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ ) was lower in the rainy season and higher in the dry season. The enrichment factor (EF) and Pearson's correlation, on the other hand, associated the elements Cd, Cr, Mn, and Zn with anthropogenic sources related to industrial and vehicular emissions. The total contents of the analytes of interest in the PM and PR samples were determined and, through in vitro tests, the bioaccessible fraction for absorption in the gastrointestinal and pulmonary tracts was obtained. The amounts available at the gastrointestinal level ranged from 90% for the Cd and Zn analytes, and up to approximately 16% for Fe. Regarding lung contents, the bioaccessible fraction ranged from 6 to 46% (Zn), from 8 to 31% (Cd), from 0.34 to 13% (Mn), from 0.38 to 3% (Cr) and from 0.21 to 9% (Fe). Finally, it was possible to assess the health risks associated with dermal, pulmonary, and gastrointestinal contact in the investigated samples. For most of the investigated points, the risk of children and adults developing some type of cancer throughout their lives was verified. For point P4 (Juiz de Fora), risk values for the development of other diseases not associated with cancer were observed.

**Keywords:** Atmospheric Particulate Matter. Resuspended Dust. Atmospheric Pollution. Trace Elements. Bioaccessibility. Risk Assessment.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 . Esquema da distribuição de tamanhos dos aerossóis .....	26
Figura 2 . Localização da cidade de Juiz de Fora e Congonhas .....	51
Figura 3 . Localização dos pontos amostragem de poeira ressuspendida .....	53
Figura 4 .Coletor passivo para amostras de PM. ....	54
Figura 5 . Diagrama do procedimento utilizado no método DPA.....	60
Figura 6 . Diagrama do procedimento utilizado no método EBU.....	61
Figura 7 . Diagrama do procedimento utilizado no método BG.....	62
Figura 8 . Diagrama do procedimento utilizado no método BG -PA.....	63
Figura 9 . Diagrama do procedimento utilizado no método BG - US.....	64
Figura 10 . Diagrama do procedimento utilizado no método BG - M.....	65
Figura 11 . Diagrama do procedimento utilizado no método BP.....	66
Figura 12 . Difratograma de raio-X .....	72
Figura 13 . Imagem obtida por MEV para amostras coletadas em Congonhas.	73
Figura 14 . Imagem obtida por MEV para amostras coletadas em Juiz de Fora.	74
Figura 15 . Espectros obtidos por EDS para amostras coletadas na cidade Congonhas .....	76
Figura 16 . Espectros obtidos por EDS para amostras coletadas na cidade de Juiz de Fora.....	77
Figura 17 . Partículas biogênicas. ....	78
Figura 18 . Partículas de fuligem.....	79
Figura 19 . Partículas cristalinas.....	79
Figura 20 . Partículas rugosas e xistosas.....	80
Figura 21 . Dados de precipitações mensais.....	84
Figura 22 . Concentração de macro e microconstituintes inorgânicos em amostras de poeira ressuspendida .....	88
Figura 23 . Gráfico de Paretos para as diferentes condições instrumentais do GFAAS estudadas.....	92
Figura 24 . Superfície de resposta obtidas para Cd e Cr.....	94
Figura 25 . Comparação entre os valores esperados e obtidos para as temperaturas de pirólise (Tp) e atomização (Ta) para GFAAS.....	100
Figura 26 . Perfil do sinal de absorção atômica para o Cd.....	101

Figura 27 . Perfil do sinal de absorção atômica para o Cr.....	101
Figura 28. Porcentagem média dos analitos solúveis na fração gástrica. ....	141
Figura 29 . Porcentagem de analitos solúveis na fração pulmonar.....	148
Figura 1A. Dados de temperaturas mensais.....	183
Figura 2A. Dados de umidade relativa mensais.....	184
Figura 3A. Dados da velocidade dos ventos mensais .....	185
Figura 4A. Dados da radiação solar mensais.....	186
Figura 5A. Dados da pressão atmosférica mensais da cidade Juiz de Fora..	187
Figura 1B. Curva analítica obtida para Cd por G FAAS.....	188
Figura 2B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cd.....	188
Figura 3B. Curva analítica obtida para Cr por FAAS.....	189
Figura 4B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cr.....	189
Figura 5B. Curva analítica obtida para Cr por GFAAS.....	190
Figura 6B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cr.....	190
Figura 7B. Curva analítica obtida para Fe por FAAS.....	191
Figura 8B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Fe.....	191
Figura 9B. Curva analítica obtida para Mn por FAAS.....	192
Figura 10B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Mn.....	192
Figura 11B. Curva analítica obtida para Zn por FAAS.....	193
Figura 12B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Zn.....	193

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 . Composição aproximada da atmosfera (m/m).....	24
Tabela 2 . Principais fluidos utilizados para análise gastrointestinal.....	33
Tabela 3 . Composição (g L <sup>-1</sup> ) dos fluidos artificiais ALF E FG.....	37
Tabela 4 . Condições operacionais do ICP OES.....	56
Tabela 5 . Parâmetros relacionados ao MEV e ao software MLA. ....	57
Tabela 6 . Níveis das variáveis estudados no planejamento.....	59
Tabela 7 . Programa de aquecimento para o forno de micro-ondas usado para a mineralização das amostras de quimo.....	64
Tabela 8 . Solução de Gamble (SG), pH = 7,4.....	65
Tabela 9 . Parâmetro para cálculo de risco.....	69
Tabela 10 . Composição das amostras de PR obtidas por microanálise (EDS).....	75
Tabela 11 . Composição das amostras de PM obtidas por microanálise (EDS).....	75
Tabela 12 . Principais fases minerais (% em peso) em amostras de PR.....	82
Tabela 13 . Parâmetros meteorológicos da Cidade de Congonhas no período de maio de 2017 a abril de 2018.....	85
Tabela 14 . Parâmetros meteorológicos da Cidade de Juiz de Fora no período de maio de 2017 a abril de 2018.....	86
Tabela 15 . Parâmetros para a determinação dos metais estudados por FAAS.....	89
Tabela 16 . Análise de variância para o planejamento misto 3 x 3 x 5 para determinação de Cd e Cr.....	90
Tabela 17 . Sinais analíticos esperados e valores obtidos para o Cd experimentalmente nas análises por GFAAS.....	97
Tabela 18 . Sinais analíticos esperados e valores obtidos para o Cr experimentalmente nas análises por GFAAS.....	98
Tabela 19 . Programa para determinação de Cd e Cr pelo GFAAS.....	102
Tabela 20 . Teores dos analitos obtidos por FAAS e GFAAS para uma amostra de PR.....	103
Tabela 21 . Teores de analitos obtidos por FAAS e GFAAS para o quimo das amostras de PR.....	106
Tabela 22 . Teores dos analitos obtidos após extração com a solução de Gamble e determinação por GFAAS e FAAS.....	107

Tabela 23 . Análise de variância (ANOVA), testes de Cochran e de Shapiro-Wilk para as curvas analíticas. ....	108
Tabela 24 . Limites de detecção e quantificação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para analitos determinados por FAAS e GFAAS. ....	110
Tabela 25 . Limites de detecção e quantificação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para analitos determinados por FAAS e GFAAS em PR .....	111
Tabela 26 . Valores de concentrações características ( $c_0$ ) para FAAS e massa característica ( $m_0$ ) para GFAAS. ....	112
Tabela 27 . Valores de RSD (%) obtidos em diferentes datas por FAAS e GFAAS. ....	113
Tabela 28 . Recuperações (%) encontradas após os testes de adição e recuperação. ....	114
Tabela 29 . Recuperações (%) encontradas após os testes de adição e recuperação .....	114
Tabela 30 . Massa de PM coletada e deposição seca no período estudado... ..	116
Tabela 31 . Concentração média dos analitos nas amostras de PR após a extração com o método EBU. ....	118
Tabela 32 . Concentração médio dos analitos nas amostras de PM após a extração com o método EBU .....	118
Tabela 33 . Teores totais dos analitos presentes nas amostras do ponto P1... ..	120
Tabela 34 . Teores totais dos analitos presentes nas amostras do ponto P2.. ..	121
Tabela 35 . Teores dos analitos presentes nas amostras do ponto P3 .....	122
Tabela 36 . Teores dos analitos presentes nas amostras do ponto P4 .....	123
Tabela 37 . Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR e PM em relação à crosta terrestre. ....	126
Tabela 38 . Valores do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR e PM do P1 em relação à crosta terrestre. ....	126
Tabela 39 . Valores do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR E PM do P2 em relação à crosta terrestre. ....	127
Tabela 40 . Valores do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR e PM do coletadas no ponto P3 em relação à crosta terrestre. ....	128
Tabela 41 . Valores do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR E PM do P4 em relação à crosta terrestre. ....	129
Tabela 42 . Média da deposição diária dos analitos. ....	130

Tabela 43 . Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) para as amostras de PM do P1.....	131
Tabela 44 . Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) para as amostras de PM do P2.....	132
Tabela 45 . Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) para as amostras de PM do P3.....	133
Tabela 46 . Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) para as amostras de PM do P4 .....	134
Tabela 47 . Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) em cada estação.....	136
Tabela 48 . Deposição média diária dos elementos-traço.....	136
Tabela 49 . Matriz de correlação de Pearson para a deposição de analitos no P1.....	139
Tabela 50 . Matriz de correlação de Pearson para a deposição de analitos no P2.....	139
Tabela 51 . Matriz de correlação de Pearson para a deposição de analitos no P3.....	140
Tabela 52 . Matriz de correlação de Pearson para a deposição de analitos no P4 .....	140
Tabela 53 . Teores bioacessíveis dos analitos nas amostras do ponto P1.....	144
Tabela 54 . Teores bioacessíveis dos analitos nas amostras do ponto P2 ...	145
Tabela 55 . Teores bioacessíveis dos analitos nas amostras do ponto P3....	146
Tabela 56 . Teores bioacessíveis dos analitos nas amostras do ponto P3....	147
Tabela 57 . Teores bioacessíveis na fase pulmonar para as amostras de PR e PM do P1 .....	150
Tabela 58 . Teores bioacessíveis na fase pulmonar para as amostras de PR e PM do P2 .....	151
Tabela 59 . Teores bioacessíveis na fase pulmonar para as amostras de PR e PM do P3.....	152
Tabela 60 . Teores bioacessíveis na fase pulmonar para as amostras de PR e PM do P4.....	153
Tabela 61 . Valores de CR para o contado dérmico para as amostras de PR e PM. CR.....	155
Tabela 62 . Valores de HQ para o contado dérmico para as amostras de PR e PM.....	156



Tabela 63 . Valores de CR para a fração gastrointestinal para as amostras de PR e PM.....	158
Tabela 64 . Valores de HQ para o contado dérmico para as amostras de PR e PM.....	159
Tabela 65 . Valores de CR para a fração pulmonar para as amostras de PR e PM.....	161
Tabela 66 . Valores de HQ para as amostras de PR e PM.....	162
Tabela 1B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cd.....	188
Tabela 2B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cr.....	189
Tabela 3B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cr para o GFAAS.....	190
Tabela 4B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Fe para o FAAS.....	191
Tabela 5B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Mn para o FAAS.....	192
Tabela 6B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Zn para o FAAS.....	193
Figura 12B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Zn.....	194

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PM	Material particulado atmosférico
d	Diâmetro aerodinâmico médio
PTS	Partículas totais em suspensão.
PM <sub>2,5</sub>	Partículas respiráveis (d < 2,5 µm)
PM <sub>10</sub>	Partículas inaláveis (d < 10 µm)
PR	Poeira ressuspendida
SG	Solução de Gamble
AAS	Espectrometria de absorção atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
ICPOES	Espectrometria de emissão Óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive x-ray Spectroscopy</i>
MLA	Analisador de Liberação Mineral, do inglês <i>Mineral Liberation Analyzer</i>
DPA	Digestão em placa de aquecimento
EBU	Extração utilizando banho ultrassônico
BG	Bioacessível da fração gastrointestinal
BG – PA	Digestão do quimo utilizando placa de aquecimento
BG – US	Extração do quimo utilizando banho ultrassônico
BG – M	Extração do quimo utilizando forno de micro-ondas
BP	Bioacessível na fração pulmonar
HQ	Risco não carcinogênico, do inglês <i>Hazard Quotient</i> .
CR:	Risco carcinogênico, do inglês <i>Carcinogenic risk</i>

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	21
2. REVISÃO BIOGRÁFICA .....	23
2.1. ATMOSFERA E SUA COMPOSIÇÃO .....	23
2.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO .....	24
2.2.1. Tamanho das partículas .....	25
2.2.2. Processo de formação do aerossol atmosférico .....	27
2.3. POEIRA RESSUSPENDIDA .....	29
2.4. BIOACESSIBILIDADE .....	30
2.4.1. Bioacessibilidade gastrointestinal .....	31
2.4.2. BIOACESSIBILIDADE PULMONAR .....	35
2.5. ELEMENTOS-TRAÇO .....	39
2.7. CONGONHAS, JUIZ DE FORA E A POLUIÇÃO AMBIENTAL .....	44
2.8. ANÁLISE DE RISCO .....	47
3. OBJETIVOS .....	50
3.1 OBJETIVOS ESPECIFICO .....	50
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	51
4.1. ÁREA DE ESTUDO .....	51
4.2. COLETA DAS AMOSTRAS .....	51
4.3. INSTRUMENTAÇÃO .....	55
4.4. REAGENTES E SOLUÇÕES .....	57
4.5. INFORMAÇÕES METEOROLÓGICAS .....	57
4.6. PROCEDIMENTOS .....	58
4.6.1. Otimização dos parâmetros do FAAS e GFAAS .....	58
4.7. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS .....	59
4.7.1. Digestão em placa de aquecimento (DPA) .....	59
4.7.2. Extração de PR utilizando banho ultrassônico (EBU) .....	61
4.7.3. Extração dos teores bioacessíveis da fração gastrointestinal (BG) .....	61
4.7.4. Digestão do quimo usando placa de aquecimento (BG – PA) .....	63
4.7.5. Extração do quimo usando banho de ultrassom (BG – US) .....	63
4.7.6. Extração do quimo utilizando forno de microondas (BG – M) .....	64
4.7.7. Extração dos teores bioacessíveis na fração pulmonar (BP) .....	65

4.8. VALIDAÇÃO .....	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE POEIRA RESSUSPENDIDA E MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO .....	71
5.1.1 Difração de raio - X .....	71
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia .....	72
5.1.3. Análise de liberação mineral (MLA) .....	80
5.2. DADOS METEOROLÓGICOS .....	82
5.3. OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL .....	87
5.3.1. Testes iniciais .....	87
5.3.2. Estudos dos parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica com chama .....	88
5.3.3. Estudos dos parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção com forno de grafite .....	89
5.4. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS .....	102
5.4.1 Método de preparo de amostras para a determinação dos teores totais	103
5.4.2. Estudo da digestão do quimo .....	104
5.4.3. Estudo dos teores da fração pulmonar .....	107
5.5. FIGURAS DE MÉRITO .....	108
5.6 QUANTIFICAÇÃO DOS ANALITOS NAS AMOSTRAS .....	115
5.6.1 Massa de pm e deposição seca .....	115
5.6.2. Teores totais extraídos nas amostras de poeira ressuspendida e material particulado .....	117
5.6.3. Fator de enriquecimento .....	124
5.6.4 Deposição diária dos analitos .....	129
5.6.3 Correlação entre os dados de concentração .....	136
5.6.7. Fração gastrointestinal .....	141
5.6.8 Fração pulmonar .....	148
5.6.9 Avaliação de risco .....	154
6. CONCLUSÃO .....	163
7. REFERÊNCIAS .....	165
APÊNDICE A - DADOS CLIMATOLÓGICOS .....	181
APÊNDICE B - Análise de variância (ANOVA) .....	187

## 1. INTRODUÇÃO

No estado de Minas Gerais ainda são escassas as investigações envolvendo a correlação entre dados de bioacessibilidade de metais e a avaliação de risco à saúde. Em Paracatu, uma cidade fortemente impactada pelas atividades de mineração de ouro, foram feitos estudos sobre as diferentes vias de exposição ao arsênio e os riscos à saúde de pessoas expostas a diferentes materiais, tais como água, PM<sub>10</sub> (partículas inaláveis com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm), PTS (partículas totais em suspensão) e PR (poeira ressuspendida) (NG *et al.*, 2019; MORAIS *et al.*, 2019; CIMINELLI *et al.*, 2018). No entanto, estudos dessa natureza ainda não foram realizados nas regiões de Congonhas e Juiz de Fora.

A cidade de Juiz de Fora tem aumentado sua frota veicular a cada ano, chegando em 2019 a 238 mil veículos. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 75% da poluição atmosférica em centros urbanos é ocasionada por automóveis. Esse crescente aumento no fluxo de veículos tem contribuído para o aumento das concentrações de poluentes, afetando a qualidade do ar e, conseqüentemente, colocando em risco a saúde das pessoas. Em relação a Congonhas, embora seja uma cidade de menor porte, há atividades de mineração que contribuem para geração de material particulado atmosférico. De acordo com a prefeitura de Congonhas, são depositadas cerca de 120 toneladas de poeira de minério de ferro mensalmente sobre as vias públicas da cidade. Essa poluição não altera apenas a fachada das edificações da cidade, deixando-as em um tom marrom-avermelhado, como também coloca em risco a saúde das pessoas e a integridade do patrimônio histórico da humanidade.

Adicionalmente, estudos recentes do grupo proponente deste trabalho (Grupo Baccan de Química Analítica), têm demonstrado que as regiões de Juiz de Fora e Congonhas têm sido impactadas por diferentes formas de poluição ambiental. No trabalho de Mimura (2013) por exemplo, foram identificados altas concentrações de Cr, Cu, Pb e Zn em amostras de sedimentos coletadas no córrego Igrejinha (tributário do Rio Paraibuna, bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Em outro estudo sobre os efeitos de uma estiagem severa na composição química da água de chuva, foi observada a presença de uma série de contaminantes, tanto aniônicos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) quanto catiônicos (As, Cd, Cu, H, Mn e Pb) (MIMURA *et al.*, 2016). Comportamento semelhante foi observado para amostras de PM coletadas

no bairro Igrejinha (Juiz de Fora), as quais apresentaram teores preocupantes de As, Cd, Cu, Pb e Zn (MIMURA *et al.*, 2020). Recentemente, Lourdes *et al.* (2019) fizeram um estudo sobre a avaliação de risco a saúde de diferentes metais em amostras de PR coletadas nas cidades de Juiz de Fora e Congonhas, e por fim, Cerqueira (2020) realizou um estudo sobre a presença de arsênio em amostras de PM coletadas também em Juiz de Fora.

Esses estudos associados à importância dessas regiões, seja pela alta densidade populacional (Juiz de Fora), seja pela importância histórica (Congonhas) ou pelos impactos ambientais provocados pela queima de combustíveis fósseis e de atividades minero-metalúrgicas (Juiz de Fora e Congonhas), somado às necessidades de mais estudos envolvendo os protocolos *in vitro* para estimar as frações bioacessíveis de contaminantes presentes no PM, reforçam a necessidade de estudos associando elementos-traço presentes na atmosfera, bem como a compreensão da forma em que cada uma dessas espécies podem estar bioacessíveis para absorção no organismo quando se considera o contato dérmico, trato respiratório e trato gastrointestinal.

## 2. REVISÃO BIOGRÁFICA

### 2.1. ATMOSFERA E SUA COMPOSIÇÃO

O crescimento da população mundial, e todos os aspectos que esse aumento trouxe, tais como expansão industrial, veicular, dentre outras, ocasionou uma degradação ambiental, através da inserção de substâncias nocivas ao meio ambiente. Isso ocorre principalmente através das emissões antropogênicas, causando mudança no ciclo da natureza e contaminação do ar, dos recursos hídricos e do solo. A queima de combustíveis fósseis, como o diesel e a gasolina, resulta na emissão de muitos compostos para a atmosfera, tanto na forma de gases quanto de partículas, e tem se tornado a principal fonte de poluentes em áreas urbanas (QUEIROZ *et al.*, 2007).

Dessa forma, pode-se considerar a poluição atmosférica como sendo uma introdução não natural, direta ou indireta, de substâncias ou energia para a atmosfera, resultando em efeitos adversos à saúde, aos bens materiais (edificações, monumentos, obras de arte, etc.), à agricultura e às florestas. A alteração da composição natural da atmosfera tem-se tornado um problema ambiental global, pois interfere nos ecossistemas, no clima, na visibilidade e bem-estar dos seres vivos independentemente das fronteiras geográficas (NOWAK *et al.*, 2014, FERROUS, 2012; MALDANER, 2012).

A atmosfera não poluída é formada por uma camada composta por uma mistura de gases que envolve a crosta terrestre (MANAHAN, 2013). Desconsiderando o vapor d'água, o ar que se respira é composto principalmente de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>). Esses dois gases compõem cerca de 98% do ar atmosférico, sendo o restante constituído por outros gases conforme está apresentado na Tabela 1 (SILVA, 2009). Entre os constituintes minoritários da atmosfera estão o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o metano (CH<sub>4</sub>), o ozônio (O<sub>3</sub>) e o material particulado atmosférico (do inglês: *atmospheric particulate matter* - PM). Esse grupo de constituintes, apesar de estarem em pequenas quantidades, são precursores de várias reações importantes que ocorrem na atmosfera, de forma que alterações em seus níveis podem provocar efeitos indesejáveis no meio ambiente (PIRES, 2005, BRITO *et al.*, 2018; MANAHAN, 2013).

A atmosfera é dividida em diferentes camadas de acordo com a temperatura (troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera). Entre essas camadas, as mais importantes são a troposfera, que parte do nível do mar, com temperaturas médias em torno de 11oC e pressão de 1 atm, até cerca de 15 km de altitude, com temperaturas próximas de - 56oC e pressão de 0,1 atm, e a estratosfera (início: 11 km de altitude, fim: 50 km de altitude, valores aproximados), sendo que a troposfera contém cerca de 85% da massa da atmosfera (BAIRD & CANN, 2011, MANAHAN, 2013; LENZI & FAVERO, 2019). Segundo Mozeto (2001), a atmosfera é uma camada, que embora seja muito fina, é fundamental para a proteção do planeta, pois absorve uma quantidade significativa da radiação cósmica e eletromagnética do Sol, sendo que apenas as radiações nas regiões do ultravioleta (UV), visível, infravermelho (IV) e ondas de rádio são transmitidas pela atmosfera e atingem a superfície do planeta. Essas questões foram abordadas, por exemplo, no filme de ficção científica “O Núcleo” de 2003 (NUCLEO, 2003) e são essenciais para a criação e manutenção da vida como se conhece hoje (TOLENTINO & ROCHA-FILHO, 1998; MARTINS *et al.*, 2003).

Tabela 1. Composição aproximada da atmosfera (m/m).

Gases	Fórmula química	% em volume
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	78,084
Oxigênio	O <sub>2</sub>	20,948
Argônio	Ar	0,934
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	0,033
Neônio	Ne	0,0182
Hidrogênio	H	0,0010
Hélio	He	0,00052
Metano	CH <sub>4</sub>	0,0002
Monóxido de Carbono	CO	0,00001
Ozônio	O <sub>3</sub>	0,000002
Amônia	NH <sub>3</sub>	0,000001
Dióxido de nitrogênio	NO <sub>2</sub>	0,0000001
Dióxido de enxofre	SO <sub>2</sub>	0,00000002

Fonte: Silva, 2009.

## 2.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

A poluição atmosférica pode agir diretamente sobre os seres humanos, seja através do trato respiratório superior, seja pelo trato gastrointestinal, ou por via



indireta, através da poluição dos recursos hídricos, uso e ocupação do solo e cadeia alimentar (SILVA, 2020; BRITO *et al.*, 2018). Os ecossistemas também são impactados, uma vez que o depósito de poluentes traz mudanças no ciclo de vida das plantas, mudando processos como a fotossíntese. A poluição atmosférica também pode estar ligada ao processo de aumento da acidez de recursos hídricos (JACONIS *et al.*, 2016). Logo, investigar as substâncias tóxicas presentes na atmosfera, sejam elas inorgânicas e/ou orgânicas, é de fundamental importância para se dimensionar os riscos ambientais atrelados a esse tipo de poluição (SILVA, 2020; BRITO *et al.*, 2018).

Entre os constituintes presentes em menor concentração na atmosfera, destaca-se o material particulado atmosférico por sua atuação na formação do aerossol. O PM é uma mistura complexa de partículas líquidas e sólidas, conhecida como aerossóis, de tamanho na faixa entre poucos nanômetros até aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , em suspensão na atmosfera. É formado tanto por fontes naturais, quanto por fontes antrópicas (BRITO *et al.*, 2018, QUEIROZ *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

### **2.2.1. Tamanho das partículas**

Entre as características do PM, o tamanho é uma das mais importantes, pois sua dimensão fornece informações sobre sua origem, bem como sobre os efeitos adversos à saúde, sobre a visibilidade e clima (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1999; MARQUES & SANTOS, 2012).

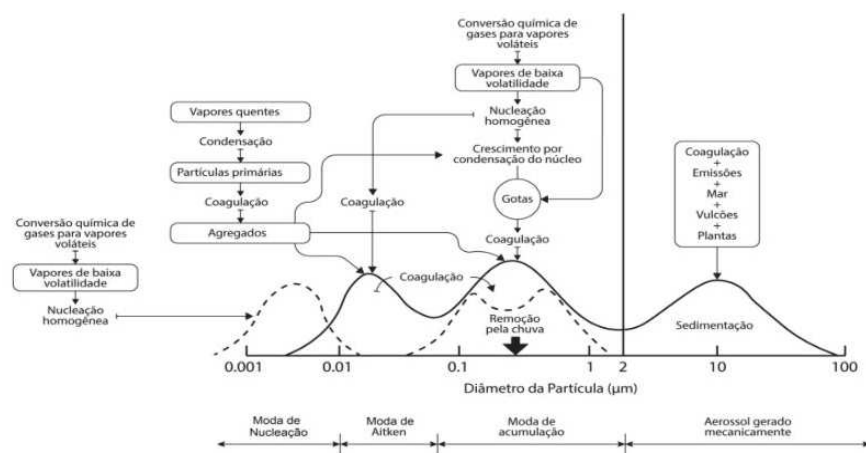
As partículas menores que 0,1  $\mu\text{m}$  assim como as partículas maiores que 50  $\mu\text{m}$  são pouco abundantes já que são majoritariamente removidas por coagulação e deposição seca, respectivamente. De maneira prática, as partículas totais em suspensão (PTS) são consideradas aquelas operacionalmente definidas pela soma de todo o PM com diâmetro de até 100  $\mu\text{m}$ . Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) é recomendado que o PM, principalmente o de menor tamanho, seja continuamente monitorado devido sua relação com problemas de saúde (WHO, 2006).

O aerossol atmosférico pode ser definido em dois grandes grupos, quando se considera o seu tamanho: as partículas finas (partículas respiráveis), cujo diâmetro é menor que 2,5  $\mu\text{m}$  (PM<sub>2,5</sub>), e as partículas consideradas grossas (partículas

inaláveis), que possuem diâmetro aerodinâmico menor que 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) (SEINFELD & PANDIS, 1998). A EPA (Agência de Proteção Ambiental norte-americana) ressalta a importância do controle das partículas em suspensão no ar, principalmente aquelas consideradas inaláveis. Essas partículas são importantes devido ao transporte de gases até regiões mais densas, onde ocorrem trocas de gases no pulmão (BRAGA *et al.*, 2002).

O tamanho e a composição do PM estão ligados a processos físico-químicos e às fontes de emissões, como pode ser visto na Figura 1. É possível perceber que há uma relação entre a distribuição do tamanho com os mecanismos de emissões, transformações e emissões de partículas. As partículas formadas por condensação de vapor em altas temperaturas, que ocorrem durante a combustão e a nucleação para formar novas partículas, são chamadas de moda de nucleação e são formadas por partículas ultrafinas. Já as modas de acumulação são formadas pela coagulação das partículas menores (nucleação) (SEINFELD e PANDIS, 2006). As partículas da moda de acumulação são formadas a partir da coagulação das partículas menores de modas inferiores (nucleação), assim como pelo crescimento de vapores em partículas existentes. Por outro lado, tem-se a formação das partículas de moda grossa que são provenientes de processos mecânicos, como emissões de origem biogênicas naturais, tais como de vulcões, plantas, solo e mar (SEINFELD & PANDIS, 2006; BOUCHER *et al.*, 2015).

Figura 1. Esquema da distribuição de tamanhos dos aerossóis atmosféricos e os processos que influenciam cada fração de tamanho de partículas.



Fonte: Readaptada e extraída de Seinfeld e Pandis, 2006; adaptado de Whitby *et al.* (1976).

### 2.2.2. Processo de formação do aerossol atmosférico

O PM pode ser lançado diretamente no ambiente a partir de uma fonte qualquer (poluente primário) ou pode ser formado na atmosfera através da interação de compostos pré-existentes (poluente secundário), como por exemplo na formação de sais a partir de reações ácido-base na atmosfera (BAIRD & CANN, 2011). As partículas secundárias podem ser formadas tanto na parte superior das nuvens ou na troposfera, e às vezes bem próximo a superfície terrestre. O PM pode ser transportado a grandes distâncias pela ação dos ventos, tanto horizontalmente, como verticalmente, com velocidades de poucos metros por segundo. As partículas transportadas verticalmente podem atingir maiores altitudes, tem um tempo de permanência na atmosfera elevado (partículas de menor tamanho) e normalmente percorrem distâncias maiores (FREITAS & SOLCI, 2009).

Em baixa atmosfera, dependendo do tamanho, as partículas podem permanecer suspensas por longos períodos. Uma partícula de 0,02  $\mu\text{m}$ , por exemplo, tem um tempo de deposição de 228 anos. Por outro lado, uma partícula com diâmetro de 5000  $\mu\text{m}$  terá um tempo de deposição de 1,8 minutos. Portanto, quanto menor a dimensão da partícula, maior o seu tempo de permanência na atmosfera e maiores os impactos causados por ela (BRITO *et. al*, 2018; MOZETO, 2001).

Durante o período em suspensão na atmosfera, essas partículas podem ser modificadas por diversos processos, tais como: diluição, dispersão, coagulação e reações químicas (BRITO *et. al*, 2018). Durante a formação das partículas secundárias, as correntes de ar podem transportá-las, fazendo com que elas sofram processos turbulentos de difusão e colisão (movimento browniano). Adicionalmente, podem ocorrer diluições das partículas que se misturam com outras e também com substâncias gasosas. No processo de colisões constantes e aleatórias as partículas originais podem coagular e se agrupar, dando origem a massas maiores. Esse processo de coagulação é importante para o deslocamento do espectro de distribuição de tamanho do aerossol mais fino para as modas de partículas maiores (MANAHAN, 2001).

Em alguns casos, quando esse tipo de processo não ocorre, as partículas podem ser transportadas por longas distâncias, interagindo com vapores de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ). Esses vapores podem

condensar sobre partículas pré-existentes, reagindo com outros vapores. Um exemplo é a reação ácido-base entre o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e a  $\text{NH}_3$  formando  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ . Em outros casos, ocorre a formação de novos compostos, como na reação do  $\text{HNO}_3$  com  $\text{NH}_3$ , que forma o nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Dessa forma, tem-se o aumento das partículas, que terão características de sua origem ou dos lugares para onde foram transportadas (SCHIRMER & LISBOA, 2008). Adicionalmente, em elevadas taxas de umidade, podem ocorrer reações de dissolução e oxidação do  $\text{SO}_2$  à  $\text{SO}_4^{2-}$ , criando um ambiente propício para formação de chuva ácida (JOHN *et al.*, 1990).

O PM, dependendo do seu tamanho e forma, pode interferir na visibilidade, no clima (através do espalhamento e absorção da radiação solar), além de agir indiretamente na formação de nuvens, já que possui a capacidade de influenciar na gênese de núcleos de condensação, e, conseqüentemente na formação de chuva (FALTA *et al.*, 2008; FREITAS & SOLCI, 2009; MARQUES & SANTOS, 2012). No ciclo hidrológico, a deposição úmida, como no caso da chuva, é uma forma eficiente de remoção de poluentes da atmosfera. Durante os processos de formação de núcleos de condensação (*rainout*) e precipitação (*washout*), os gases e materiais particulados presentes na atmosfera são dissolvidos em gotas de chuva, à medida que precipitam. Dessa forma, muitos poluentes presentes na atmosfera são carregados para as águas pluviais, solo, oceanos, lagos, rios, águas subterrâneas, florestas e construção civil (MIMURA *et al.*, 2016; BRITO *et al.*, 2018; FORNARO, 2006).

O PM pode ser produzido a partir de fontes naturais, como spray marinho (partículas grossas [ex.:  $\text{NaCl}$ ] formadas a partir da evaporação da água salgada e que representaram a maior quantidade das partículas provenientes da ação dos ventos em regiões litorâneas), e incêndios (queima de biomassa proveniente de florestas, pastagens e lavouras, onde ocorre a formação de compostos orgânicos voláteis e outros constituintes como metais, cátions e ânions, tais como,  $\text{NH}_4^+$ , Na, Ca, Mg, K,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , Cl<sup>-</sup> e Fe). O PM formado a partir de fontes naturais normalmente possui composição química semelhante ao material de origem (GRYTHE *et al.*, 2014; JACOBSON, 2012).

O PM pode ser produzido também a partir de fontes antrópicas, tais como, processos industriais (produção de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e silício ( $\text{SiO}_2$ ), além de vários compostos de carbono com diferentes graus de oxidação), uso e ocupação do solo (pecuária e agricultura), queima de combustíveis

fósseis e fluxo de veículos automotores. No caso da queima de combustíveis fósseis (queima de carvão, petróleo, gás natural, gasolina, querosene, diesel e biomassa), pode ocorrer a geração de materiais orgânicos diversos, sulfatos, metais e cinzas volantes e *black carbon* (FREITAS & SOLCI, 2009). O *black carbon* é um componente do PM<sub>2,5</sub>, formado principalmente pela queima de diesel e que age como uma forçante climática, além de influenciar na formação de nuvens e ser associado à mortalidade cardiovascular e a hospitalizações por problemas cardiopulmonares (SEGALIN *et al.*, 2016).

Com relação ao tamanho de partícula, a presença de fuligem indica a formação de PM com granulometria menor que 1,0 µm. Já a presença de cinzas volantes (queima do carvão mineral em usinas termelétricas) indica a formação de PM com granulometria superior a 1,0 µm. Por outro lado, o fluxo de veículos automotores pode liberar para a atmosfera partículas (desgaste de pneus provocado pelo atrito na interface pneu-estrada), com diâmetros maiores do que 2,5 µm (JACOBSON, 2012; HARRISON *et al.*, 2012; MUKHTAR & LIMBECK, 2013).

### 2.3. POEIRA RESSUSPENDIDA

A poeira ressuspendida do solo (PR) pode ser considerada como uma mistura de vários componentes, entre eles substâncias orgânicas, partículas do solo, pelos, pólen e materiais provenientes do desgaste mecânico de peças de automóveis (tais como: partículas de escape, desgaste de pneus e freios, e óleo lubrificante), e também emissões provenientes de processos industriais, como indústria metalúrgica e de produtos químicos (WEI & YANG, 2010; LIU *et al.*, 2014, SURYAWANSHI *et al.*, 2016; DYTŁOW & GORKA-KOSTRUBIEC, 2021).

Por ter forte influência das atividades antrópicas, a poeira pode ser considerada um bom indicador da presença de elementos nocivos em ambientes urbanos (GOPE *et al.*, 2018). A ressuspensão de poeira do solo ocorre devido à ação dos ventos ou à movimentação dos automóveis. Adicionalmente, a PR pode fornecer indícios importantes sobre as fontes de contaminação do ar, do solo e de cursos d'água (TAMRAKAR & SHAKYA, 2008).

Com relação à sua constituição, assim como no caso do PM, a PR também é composta por material de origem geológica, materiais transportados pelo ar e solo, além daqueles citados anteriormente. Esses materiais quando contaminados com

compostos ou elementos tóxicos (ex.: As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn) podem ser um risco à saúde, pois são fáceis de serem ressuspensos pela ação do vento e, uma vez presentes na atmosfera, podem ser absorvidos pelo homem, seja pelas vias aéreas, seja pelo contato dérmico. Esse comportamento é especialmente crítico para crianças devido a estatura (distância em relação ao solo) (YETIMOLU & ERCAN; 2008; LOURDES *et al.*, 2020). A exposição direta se dá por meio da ingestão, inalação das partículas e pelo contato dérmico (SURYAWANSHI *et al.*, 2016).

#### **2.4. BIOACESSIBILIDADE**

Investigações epidemiológicas têm demonstrado que a exposição à elementos-traço em concentrações comumente encontradas em áreas urbanas pode causar efeitos adversos à saúde (FALTA *et al.*, 2008; MUKHTAR & LIMBECK, 2013; XIÃO, *et al.*, 2013). Esse comportamento tem levado a muitos estudos objetivando conhecer a composição química desse tipo de amostra, embora, a maioria deles esteja focada na determinação da concentração elementar total. No entanto, os elementos-traços presentes, tanto no PM quanto nas amostras de PR, só serão tóxicos se estiverem biologicamente disponíveis (bioacessíveis). Assim, a questão da bioacessibilidade é de suma importância na avaliação toxicológica e epidemiológica da exposição humana aos elementos-traço (TWINING *et al.*, 2005; FALTA *et al.*, 2008; MUKHTAR & LIMBECK, 2013).

Para estimar os danos causados por elementos nocivos à saúde é necessário, quando não é possível realizar estudos em organismos vivos, realizar testes *in vitro* que possam trazer previsões do comportamento dos analitos de interesse no organismo. Nesse contexto, pesquisas envolvendo bioacessibilidade podem ser utilizadas.

Como já foi dito, a maioria dos estudos envolvendo a determinação de espécies metálicas tóxicas no PM estão focados na quantificação das concentrações totais. Essa estratégia, embora importante, induz uma superestimação dos efeitos deletérios provocados por essas espécies. A fim de contornar essa limitação, vários estudos têm sido focados na estimação das frações bioacessíveis desses contaminantes presentes no PM (KASTURY *et al.*, 2017). A fração bioacessível corresponde à fração solúvel nos fluidos corporais que está disponível para

absorção pelo organismo (transporte através das membranas celulares), e, portanto, tem alta correlação com a forma química que um determinado contaminante se encontra no PM (PELFRÊNE *et al.*, 2017; MUKHTAR & LIMBECK, 2013).

Há uma recomendação de que os experimentos para estimar a fração bioacessível sejam realizados em organismos vivos (testes *in vivo*), tais como ratos, gatos, macacos, coelhos, dentre outros. Porém, esses testes, além de serem dispendiosos e demorados, necessitam ser realizados por uma equipe técnica qualificada em ambiente adequado. Somado a isso ainda há questões éticas envolvidas (CHORILLI *et al.*, 2007). Como alternativa aos testes *in vivo* surgem os testes *in vitro*, que possuem a finalidade de simular diferentes condições fisiológicas, como do trato gastrointestinal e do trato respiratório. Esses testes são realizados em fluidos corporais ou suco gástrico sintético, considerando que a biodisponibilidade é a quantidade real da espécie de interesse que permeia a membrana celular e, portanto, possui potencial de ser transportada pelo corpo humano, gerando efeitos adversos (HAMEL, 1998, MUKHTAR & LIMBECK, 2013; PEIXOTO *et al.*, 2013).

Testes *in vitro* são utilizados para classificação de materiais de acordo com a sua solubilidade, sendo os resultados utilizados para formular modelos de hipótese de dados onde a dissolução *in vivo* não está disponível (LIMA, 2012). Mesmo não representando fidedignamente as condições fisiológicas humanas, os estudos *in vitro* possuem a importante função de predizer resultados dos testes *in vivo*. Dessa forma, a utilização desse tipo de estudo permite verificar as melhores e piores condições para uma determinada variável investigada, elaborar experimentos mais completos e complexos (MARQUES *et al.*, 2011). Quando se trata de substâncias tóxicas, as principais rotas de contaminação no corpo humano são contato dérmico, ingestão e inalação. Ressalta-se que as duas últimas rotas podem provocar efeitos maiores e mais rápidos na saúde em relação à primeira.

#### **2.4.1. Bioacessibilidade gastrointestinal**

O ensaio do processo digestivo é um procedimento relativamente simples, de baixo custo em relação aos testes *in vivo* e que possibilita a determinação da quantidade solúvel ou dialisável dos nutrientes (PHARMACOPEIA, 2000, MORAIS *et al.*, 2019, CAMPOS *et al.*, 2018). Para esse ensaio, utilizam-se fluidos gástricos (pepsina em ácido clorídrico) e intestinais (pancreatina, sais biliares e bicarbonato de

sódio). A utilização de fluidos gástricos para simular o processo digestivo possibilita investigar a influência do trato gastrointestinal sobre a bioacessibilidade das espécies de interesse, sendo o extrato obtido após a etapa de simulação do fluido gastrintestinal denominado quimo (BORTOLETO & CADORE, 2005; SILVA *et al.*, 2013; CAMPOS *et al.*, 2017).

Para simular os fluidos gastrointestinais pode-se utilizar diferentes condições conforme mostrado na Tabela 2. Alguns testes são baseados em uma extração simples, como no caso da extração com glicina, enquanto outros testes são baseados na extração fisiológica, como os que utilizam enzimas. Alguns métodos fornecem resultados significativamente diferentes em relação à concentração dos analitos, refletindo respostas inconclusivas a respeito da biodisponibilidade de um determinado elemento.

Entretanto, o método que utiliza aspectos fisiológicos simula de forma mais efetiva o processo de digestão no trato gastrointestinal (SIQUEIRA *et al.*, 2012). Isso ocorre pois o método de extração simples simula apenas a parte gástrica do sistema digestivo (LUO *et al.*, 2012), enquanto os testes que consideram a fisiologia são considerados mais consistentes e simulam a fração gástrica e intestinal (WUO, *et al.*, 2017; YU, *et al.*, 2019).



Tabela 2. Principais fluidos utilizados para análise gastrointestinal.

Análise	pH	Temperatura (°C)	Extrator	Tempo de incubação	Procedimento/Agitação
Estômago	1,5	37	Glicina (0,4M)	1	End-over-end
Estômago	2,5	38	1,25 g pepsina, 0,5 g malato de sódio, 0,5 g citrato de sódio, 420 µl ácido láctico, 500 µl ácido acético	1	Misturador de suspensão (40 rpm)
Intestino delgado	7,0		1,75 g bile, 0,5g pancreatina	4	
Estômago	1,8	39	10 g pepsina, 8,77 g NaCl	1	Banho, condição anaeróbica, agitação (100 rpm)
Intestino delgado	5,5		3,5 g bile, 0,35g pancreatina	1	
Estômago	1,5	40	30,03 g glicina	1	Misturador de suspensão (40rpm)
Intestino delgado	7,0		1,75 g bile, 0,5g pancreatina	1	
Estômago	2,0	37	400,0 µL de pepsina	2	Banho, condição anaeróbica
Intestino delgado	7		1,75 g bile, 0,5g pancreatina	2	

Fonte: Adaptado de Campos, *et. al.*, 2017; Juhasz *et al.*, 2009; Ng *et al.*, 2015; Oomen *et al.*, 2002; Rodriguez *et al.*, 1999

Estudos de bioacessibilidade de espécies metálicas em fluidos gastrointestinais artificiais foram desenvolvidos inicialmente para solo (HAMEL, 1998; OOMEN *et al.*, 2003; BROADWAY *et al.*, 2010) e poeira de rua (HU *et al.*, 2011; OKORIE *et al.*, 2012), devido ao risco potencial de ingestão dessas matrizes. No entanto, o ensaio do processo digestivo também foi utilizado para outras matrizes como resíduos de mineração (GRAY & KOCJAN, 2010), materiais de cobalto (STOPFORD *et al.*, 2003), fuligem de usinas de energia elétrica (termelétricas) (TWINING *et al.*, 2005), em poeira depositada em ambiente residencial (TURNER & RADFORD, 2010), bem como em material particulado atmosférico (FALTA *et al.*, 2008; HU *et al.*, 2012; PULS *et al.*, 2012).

#### 2.4.1.1. Digestão do quimo

Como citado anteriormente (2.4.1), após a etapa de simulação do fluido gastrintestinal obtém-se o quimo. Esse extrato pode causar inúmeras interferências no caso de uma análise direta, tais como, a interferência química. Dessa forma, a literatura recomenda que seja feita uma digestão desse material para diminuir esses efeitos desta interferência (SILVA *et al.*, 2015). A recomendação é que seja feita uma digestão por via úmida das amostras de quimo, utilizando soluções oxidantes, empregando aquecimento assistido por radiação micro-ondas (SILVA *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2012; RASMUSSEM & VINCENT, 2010).

A utilização dessa técnica para a digestão traz vantagens, como redução de perdas de analitos por evaporação ou projeção e redução de contaminações (seja pelo uso de menores quantidades de reagentes, seja por evitar o contato da amostra ao ambiente externo). Com a utilização de altas pressões, tem-se também altas temperaturas e, dessa forma, a decomposição exige menor quantidade de reagentes (KRUG, 2010). No entanto, essa técnica possui algumas desvantagens, tais como: alto custo do equipamento e baixa frequência analítica quando comparada com outras técnicas alternativas como o uso de ultrassom (KRUG, 2010).

A utilização de ondas ultrassônicas oferece uma série de vantagens em termos de rendimento, produtividade e seletividade, além de redução do uso de solventes químicos e tem sido considerada uma estratégia ambientalmente amigável (*eco friendly process*) (CHEMART & KHAN, 2011). Essa técnica tem sido utilizada

para extrair vários compostos a partir de diferentes matrizes, tais como: proteínas, resíduos de uva, sedimentos, fertilizantes, dentre outros tipos de amostras (CHUNG *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2010; LONDOÑO- LONDOÑO *et al.*, 2010; CHEUNG *et al.*, 2012; CASAZZA *et al.*, 2010; MIMURA *et al.*, 2016; LOURDES *et al.*, 2016).

Métodos convencionais de preparo de amostra que utilizam placas de aquecimento também podem ser utilizados para o preparo de amostras do quimo para posterior introdução no equipamento para leitura e quantificação dos analitos de interesse (LOURDES *et al.*, 2020). A placa de aquecimento pode ser usada para um amplo espectro de amostras, tais como: sedimentos, solo, fertilizantes, amostras orgânicas e proteínas (CHEUNG *et al.*, 2012; CASAZZA *et al.*, 2010; MIMURA *et al.*, 2016; LOURDES *et al.*, 2016; LOURDES *et al.*, 2020). Os métodos convencionais apresentam como vantagens o baixo custo e um sistema operacional simples. Porém, não devem ser utilizados com amostras que contêm compostos refratários, pois os mesmos podem ser perdidos durante as análises (KRUG, 2010).

#### **2.4.2. BIOACESSIBILIDADE PULMONAR**

As substâncias tóxicas presentes no ar têm forte impacto sobre processo de inalação, pois através de trocas gasosas nos alvéolos, essas substâncias podem rapidamente ser transportadas pelo sistema circulatório atingindo outros órgãos e regiões do corpo humano. A inalação é um caminho crítico em relação à avaliação de riscos de elementos metálicos, sendo que a taxa de absorção de essas espécies nos pulmões é de 3 a 5 vezes maior que no duodeno (COLLIER *et al.*, 1992). Para proteger os pulmões, a maioria das partículas são consumidas por macrófagos alveolares, produzindo um vacúolo em um processo conhecido como fagocitose. Dessa forma, lisossomas se fundem com o vacúolo e liberam enzimas proteolíticas, radicais de oxigênio, quelantes e precipitadores que reagem com essas partículas. Em seguida, o material dissolvido é submetido à translocação da célula para o sangue através da barreira ar-sangue (KREYLING, 1992; COLLIER *et al.*, 1992).

Outro fator importante é o tamanho da partícula de aerossol, que pode influenciar a solubilidade do PM no fluido pulmonar. Guney *et al.* (2017) comenta que as partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 µm podem ser inaladas pelo nariz e depositadas na região extratorácica respiratória, sendo removidas por mecanismos de limpeza (espirros, tosse ou deglutição). Dessa forma, somente as

partículas finas (PM<sub>2,5</sub>) conseguem chegar a regiões mais profundas dos pulmões, como os brônquios e as regiões alveolares.

Um fator a ser considerado é que, normalmente, em até 24 horas 85 % das partículas são removidas da região dos brônquios através do aparelho mucociliar (sistema que permite a remoção de substâncias nocivas do sistema respiratório através da ação dos cílios, tosse, espirro, etc., em situações de produção muco em excesso, tais como, rinite alérgica, bronquite crônica entre outros processos inflamatórios) (HOFMANN & ASGHARIAN, 2003; TRINDADE *et al.*, 2007) e por transporte sanguíneo (GUNEY *et al.*, 2017). Na região alveolar, os processos de limpeza mais significantes são por fagocitose, realizados pelos macrófagos alveolares (gerando condições mais ácidas devido aos processos de inflamação), e a absorção no sangue por dissolução (condições neutras do ambiente pulmonar). Portanto, a variação das condições do ambiente pulmonar (composição do fluido pulmonar) devido ao processo de limpeza que esteja ocorrendo majoritariamente é outro fator crítico que influencia na solubilidade do aerossol.

Um dos modelos *in vitro* utilizados para estimar a bioacessibilidade de elementos potencialmente tóxicos nos pulmões é o fluido lisossomal artificial-(ALF – *Artificial Lysosomal Fluid*) que é usado para a fagocitose, e a solução de Gamble (FG - *Gamble's Solution*) para dissolução (MIDANDER *et al.*, 2007; COLOMBO *et al.*; 2008; MARQUES *et al.*, 2011). As composições químicas das soluções ALF e FG estão apresentadas na TABELA 3. O ALF simula as condições celulares mais ácidas (pH 4,5) enquanto o FG representa as condições de neutralidade do fluido intersticial presente nos pulmões (pH 7,4) (HU *et al.*, 2012).

Tabela 3. Composição (g L<sup>-1</sup>) dos fluidos artificiais ALF E FG.

Composição química	ALF	FG
Cloreto de Magnésio (MgCl <sub>2</sub> )	0,050	0,095
Cloreto de Sódio (NaCl)	3,21	6,019
Cloreto de Potássio (KCl)	-	0,298
Fosfato de sódio dihidratado (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	0,071	0,126
Sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,039	0,063
Cloreto de cálcio dihidratado (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	0,128	0,368
Acetato de sódio (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na)	-	2,604
Citrato de sódio dihidratado (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O)	0,077	0,097
Hidróxido de sódio (NaOH)	6,00	-
Ácido cítrico (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	20,8	-
Glicina (H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH)	0,059	-
Tartarato de sódio dihidratado (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O)	0,090	-
Lactato de sódio (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NaO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O)	0,085	-
Piruvato de sódio	0,086	-
pH	4,5	7,4

Fonte: COLOMBO *et al.* 2008.

Devido às condições mais ácidas observa-se que a solubilidade dos metais na solução ALF é mais elevada, chegando em alguns casos a ser 1000 vezes maior,

quando comparada com a solução de Gamble (MIDANDER *et al.*, 2007; COLOMBO *et al.* 2008; POTGIETER-VERMAAK *et al.*, 2012; WISEMAN & ZEREINI, 2014).

A solução de Gamble foi utilizada, por exemplo, por Hedberg *et al.* (2010) para avaliar a bioacessibilidade de Fe e Cr em amostras de partículas que continham como base esses elementos. Foi possível neste trabalho avaliar a solubilidade desses dois analitos nos fluidos pulmonares e observou-se a baixa solubilidade de ambos.

Em outro trabalho, Julien *et al.* (2011) também utilizou a solução de Gamble para extrair diversos elementos, tais como, Cd, Mn, Pb e Zn, entre outros, em materiais de referência de poeira (100 µm), fuligem proveniente da combustão de carvão (10 µm), partículas de exaustão de veículos (30 µm). Foram testadas nesse trabalho várias soluções extratoras, e dentre elas a que se apresentou mais adequada para avaliar a bioacessibilidade dos metais foi a solução de Gamble.

Há diversos trabalhos na literatura (NIU *et al.*, 2010; MUKHTAR *et al.*, 2015; GOIX *et al.*, 2016; WISEMAN & ZEREINI, 2014; LI *et al.*, 2016; LUO *et al.* 2019; LOURDES *et al.*, 2020) envolvendo a utilização da solução de Gamble para a avaliação da bioacessibilidade de elementos-traço em amostras de PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10</sub> e PR, de origem urbana ou não, demonstrando a aplicabilidade desta estratégia.

Apesar das vantagens da utilização de testes de bioacessibilidade de metais e metaloides *in vitro*, há limitações importantes nessa estratégia, como por exemplo a variedade de protocolos disponíveis para esse fim, a falta de comparação com testes de biodisponibilidade *in vivo*, e por fim, os tamanhos de partículas empregadas nesses estudos não necessariamente representam as dimensões dos materiais que realmente são depositados nos pulmões. Adicionalmente, a padronização na execução dos ensaios, onde parâmetros, tais como, tempo de extração, proporção de sólido-líquido, temperatura e tempo de agitação, podem ser biologicamente relevantes, reforçando a necessidade de pesquisas adicionais para elucidação dessas questões (KASTURY *et al.*, 2017).

## 2.5. ELEMENTOS-TRAÇO

Alguns elementos como Fe e Mn podem ser encontrados em grandes quantidades na crosta terrestre. Por outro lado, elementos como Cd, Cr e Zn apresentam pequenos teores no ambiente (MANAHAN, 2005). Esses elementos fazem parte do bloco “*d*” da tabela periódica. São metais com propriedades intermediárias entre os elementos do bloco “*s*” e “*p*” e, por conta disso, são conhecidos como “elementos de transição”. Suas propriedades químicas são semelhantes em virtude dos seus elétrons “*d*” estarem presentes em camadas internas (ATKINS & JONES, 2006).

Elementos como Cr, Mn e Zn são considerados essenciais, apresentando funções importantes nos seres vivos (microrganismos, plantas, animais, humanos, etc.), mas em excesso podem apresentar toxicidade. No caso dos seres humanos, doses elevadas desses elementos podem causar uma série de doenças, tais como, câncer, hipertensão, problemas cardíacos e pulmonares (SHALTOUT *et al.*, 2014). Já elementos como As, Cd e Pb não apresentam funções biológicas conhecidas no corpo humano, sendo tóxicos mesmo em pequenas quantidades (BAIRD, 2002; AZEVEDO & CHASIN, 2003). Adicionalmente, muitos desses elementos, também conhecidos como “metais pesados” ou “metais potencialmente prejudiciais (*potentially harmful elements* – PHE), são classificados pela Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC do inglês *International Agency for Research on Cancer*) da Organização Mundial da Saúde (WHO – *World Health Organization*), como possivelmente carcinogênicos para humanos. Esses elementos podem ser normalmente encontrados, tanto no PM quanto na PR (OBIORA *et al.*, 2019, GRUSZECKA-KOSOWSKA *et al.*, 2020).

Entre os elementos citados, o Cd é um elemento pouco abundante na crosta terrestre, sendo normalmente associado ao Zn em formações minerais (subprodutos dessa produção). O Cd pode ser usado na eletrodeposição, em ligas metálicas e na composição de pilhas e baterias. Em termos de emissão para o meio ambiente, as principais fontes são as emissões industriais, queima de combustíveis fósseis e erosões do solo. Em processos industriais que envolvem altas temperaturas (como atividades de mineração, metalurgia, siderurgia, fundição e fabricação de produtos siderúrgicos) (SILVEIRA, 2019), o Cd pode ser emitido como vapor, enquanto nos processos de combustão, é normalmente emitido associado ao PM. O Cd apresenta

semelhança com o Zn em termos de propriedades físicas, porém, possui uma toxicidade maior. Uma vez presente no organismo o Cd pode alterar o metabolismo pela substituição de metais, como Zn e Ca, o que torna os ossos mais frágeis, além de causar problemas renais, pulmonares e até mesmo câncer (AZEVEDO & CHASIN, 2003; MIMURA, 2017).

O Cr por sua vez, é um metal que pode ser obtido a partir do mineral cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) e pode ser encontrado em rochas, animais, plantas, solo, poeira e névoa vulcânica. O Cr é normalmente utilizado em várias atividades, como produção de ligas metálicas, de aço inoxidável, de tintas, na construção civil, dentre outras. Sua presença na atmosfera pode estar associada a processos naturais ou não. No corpo humano, o Cr (III) é um nutriente relacionado à ação da insulina e ao metabolismo da glicose, de gorduras e proteínas. Por outro lado, o Cr (VI) é tóxico e a exposição ocupacional a esse cátion pode estar associada a diversos tipos de câncer e disfunções renais (QUINÁIA & NÓBREGA, 2000; AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O Fe, ao contrário dos elementos-traço citados anteriormente, é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre (cerca de 5% em massa) e está presente nas rochas e nos solos, combinados com elementos como O, Si ou S (DUARTE, 2019). Segundo Silveira (2019), o Brasil é o maior exportador de minério de ferro e nióbio, além de ser o segundo maior de bauxita e manganês, e o terceiro em grafite, o que torna o setor mineral essencial para a economia brasileira. A arrecadação da mineração ficou em torno de R\$ 118 bilhões, enquanto a metalurgia arrecadou aproximadamente R\$ 165 bilhões, sendo que ambas as atividades contribuíram com cerca de 11% do PIB industrial em 2021. No Brasil, as maiores reservas de Fe se encontram no Estado de Minas Gerais, em especial na região do Quadrilátero Ferrífero. O Fe é utilizado na fabricação de ferramentas e equipamentos, tais como, utensílios domésticos, meios de transporte (carros, navios e aviões), utensílios para a construção civil, dentre outros (DUARTE, 2019). O Fe pode ser encontrado no corpo humano principalmente na hemoglobina e sua função é o transporte de oxigênio aos tecidos. A deficiência de Fe no organismo causa a anemia, problemas no metabolismo muscular e no sistema imunológico. Em termos de efeitos toxicológicos, a exposição a elevadas quantidades deste elemento pode causar problemas pulmonares e formação de radicais livres, gerando vários processos oxidativos no corpo (AZEVEDO & CHASIN, 2003, TAVARES *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2007; MIMURA, 2017).



O Mn pode ser obtido a partir dos minerais pirolusita, psilomelano e manganita, na forma química  $MnO_2$ . Os óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos de Mn podem ser encontrados na natureza em uma grande variedade de minerais (MICHALKE & FERNSEBNER, 2014; DIAS & CAXITO, 2018; SAMPAIO *et al.*, 2008). É um metal importante na composição de ligas metálicas (combinado com Al, Cu, Pb, Sn e Zn), principalmente quando combinado com o Fe na produção do aço. As reservas minerais de manganês no Brasil estão presentes principalmente nos estados do Mato Grosso e Pará, com cerca de 33% e 15% das reservas, respectivamente (SAMPAIO *et al.*, 2008). No estado de Minas Gerais a principal reserva de Mn é Morro da Mina, situada no Quadrilátero Ferrífero, próxima da cidade de Conselheiro Lafaiete (5 km), distante 176 km da cidade de Juiz de Fora e cerca de 23 km de Congonhas (DIAS & CAXITO, 2018). O Mn é considerado um elemento essencial para o ser humano e está presente em metaloproteínas e enzimas. A deficiência de Mn pode gerar anormalidades reprodutivas e nos ossos, enquanto a exposição a altas concentrações, principalmente por inalação, pode causar problemas neurológicos, cefaleia, distúrbios do sono, dor muscular, perda de coordenação motora, alucinações e irritabilidade mental, já que o manganês é um conhecido agente neurotóxico (MICHALKE & FERNSEBNER, 2014; AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O Zn é um elemento do grupo 12 da tabela periódica, de grande uso e que normalmente forma compostos com o oxigênio. É muito encontrado na natureza (vigésimo quarto em abundância), principalmente na forma de sulfeto de zinco ( $ZnS$ ), no mineral esfalerita (também conhecido como blenda), mas também pode ser encontrado nos minerais willemita ( $Zn_2SiO_4$ ), zincita ( $ZnO$ ), franklinita ( $ZnFe_2O_4$ ) e associado a minerais de chumbo (ATKINS & JONES, 2012; VALERIANO *et al.*, 2018). O Zn é utilizado na indústria em vários processos, como em revestimento eletrostático (galvanização) de Fe e outros metais para proteção contra corrosão, na produção de ligas metálicas, tais como o latão (combinação de Zn e Cu), baterias, moedas, na produção de suplementos alimentares, tintas e desodorantes (VALERIANO *et al.*, 2018; RODRIGUES FILHO & VIANA, 2011). O Zn pode ser obtido através de processos hidrometalúrgicos associados a processos eletroquímicos. Os concentrados de Zn produzidos nas minas de Morro Agudo (cidade de Paracatu) e Vazante (Vazante), ambas localizadas no estado de Minas Gerais, passam pelo processo final de produção nas unidades da Nexa Resource,

antiga Votorantim Metais, situadas nas cidades de Três Marias e Juiz de Fora, no bairro Igrejinha, uma região com cerca de 7 mil habitantes, sendo a grande maioria de baixa renda (VERBETE, 2012). O Zn está associado a diversas funções no organismo, sendo cofator em cerca de 200 enzimas. A deficiência de Zn pode provocar problemas de crescimento e retardo na maturidade sexual. Em quantidades elevadas pode trazer prejuízos ao pâncreas, anemia, baixa fertilidade, problemas gastrintestinais, neurológicos e imunológicos (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

## 2.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As técnicas de caracterização são de grande importância para identificar os componentes das amostras de PM e PR, bem como, suas características morfológicas e suas fases mineralógicas. Em estudos de bioacessibilidade, a caracterização físico-química das amostras é fundamental, pois permite uma melhor compreensão dos processos envolvidos na solubilização dos contaminantes nos extratores (líquido pulmonar e solução gástrica). Técnicas como a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) e por forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICPOES), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS) e o analisador de liberação mineral (MLA) auxiliam nessa identificação, bem como na quantificação das espécies de interesse nessas amostras (LOURDES *et al.*, 2020, MIMURA *et al.*, 2020; MORAIS *et al.*, 2019, CIMINELLI *et al.*, 2018).

O estudo de bioacessibilidade requer técnicas sensíveis, pois os teores dos elementos-traço em amostras de PM e PR são normalmente baixos e, assim, espera-se que as concentrações bioacessíveis sejam ainda menores. A determinação de macroelementos, microelementos e elementos-traço, pode ser feita por diferentes técnicas analíticas, tais como FAAS e GFAAS (ALVES *et al.*, 2001; MOREIRA *et al.*, 2002; LIMA *et al.*, 2011). A FAAS é uma técnica que determina elementos em níveis de  $\text{mg L}^{-1}$  e pode ser empregada principalmente para a determinação de espécies metálicas. Essa técnica apresenta detectabilidade e reprodutibilidades adequadas, com pouco efeito de matriz, quando comparada a outras técnicas, como ICPOES, além de possuir um equipamento de fácil operação

e apresentar adequada frequência analítica (FROES *et al.*, 2007; SILVEIRA *et al.*, 2007; PANTUZZO *et al.*, 2009; JUNIOR *et al.*, 2014).

Já a GFAAS é uma técnica que apresenta sensibilidade na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e necessita de pequena quantidade de amostra (na ordem de microlitros) para a análise. Seu programa de aquecimento, associado à utilização de um gás de purga que protege o tubo aquecido do ambiente gasoso circundante, possibilita a redução de efeitos de matriz provocados pela formação de compostos moleculares (CORREIA *et al.*, 2003). O programa de aquecimento consiste em quatro etapas: secagem, pirólise, atomização e limpeza. Durante a secagem ocorre a evaporação do solvente da amostra, seguida da separação da matriz na etapa de pirólise, com consequente eliminação dos concomitantes da amostra. A atomização é a etapa na qual ocorre a formação da nuvem atômica do analito e a leitura do sinal de absorvância. Por último, há a etapa de limpeza, que tem a função de eliminar resíduos evitando assim efeitos de memória (FROES *et al.*, 2006; NOMURA *et al.*, 2008).

A DRX é uma das principais técnicas para a caracterização microestrutural de materiais cristalinos e possui aplicações em diversas áreas do conhecimento. Tem sido muito utilizada para mapear os minerais em diferentes tipos de amostras, devido à sua capacidade de identificar as fases cristalinas presentes em diferentes materiais, sejam eles inorgânicos ou orgânicos (BASTOS *et al.*, 2007; MOURA, 2010). As principais vantagens dessa técnica são a simplicidade e rapidez da medida, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina) e a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases (ALBERS *et al.*, 2002).

Outra técnica que pode ser utilizada para a caracterização microestrutural é a EDS, que se trata de um modo de análise por fluorescência de raios-x, que se baseia na investigação de uma amostra através da interação entre partículas, ou radiação eletromagnética, e a matéria, permitindo assim, a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras através dos obtidos nos espectros (a intensidade dos picos está associada à concentração de cada analito) (ASFORA, 2010).

Outra técnica utilizada na caracterização por imagem é o MEV. Nessa técnica é usado um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para varrer a superfície da amostra, ponto a ponto, em linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector para

uma tela catódica totalmente sincronizada. Assim, com essa técnica são obtidas informações sobre a morfologia de uma amostra sólida (DEDAVID *et al.*, 2007).

O MLA é um sistema de análise mineralógica automatizado, que combina análise de imagem com dados químicos usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) associado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) (GU, 2003). Esta tecnologia permite ao usuário fazer uma variedade de exames minerais. Esses exames incluem uma pesquisa mineralógica geral para determinar e quantificar como, por exemplo, silicatos contendo diferentes minerais ou diferentes fases mineralógicas (IGLESIAS, 2008). Embora o sistema tenha sido originalmente desenvolvido para o processamento de minerais, as aplicações ambientais estão crescendo devido à sua capacidade de caracterizar uma variedade de amostras, incluindo materiais de grão fino, como rejeitos, solo e sedimentos contaminados (GU, 2003; CIMINELLI *et al.*, 2018; MORAIS *et al.*, 2019, LOURDES *et al.*, 2020).

## 2.7. CONGONHAS, JUIZ DE FORA E A POLUIÇÃO AMBIENTAL

A cidade de Congonhas localiza-se no estado de Minas Gerais, distante da cidade de Belo Horizonte, capital do estado, cerca de 80 km. Com relação às cidades São Paulo, Rio de Janeiro e Brasília, Congonhas se encontra a 596, 356 e 794 km de distância, respectivamente. Estima-se que a população da cidade em 2020 era de 55.309 habitantes, em uma área territorial de 304,067 km<sup>2</sup> (IBGE, 2021).

A criação do município de Congonhas é datada de 17 de dezembro de 1938, época em que era conhecida como Congonhas do Campo. Somente em 1948 passou a ser chamada de Congonhas. As origens da cidade estão ligadas à expansão das atividades dos mineradores portugueses em busca de novas jazidas de ouro, encontradas, inicialmente, na região vizinha que viria a ser conhecida por Ouro Preto, no final do século 17. Após se fixarem, em 1700, na Vila Real de Queluz (atual Conselheiro Lafaiete), os exploradores fundaram o arraial de Congonhas do Campo, em 1734. A descoberta de ouro no rio Maranhão levou a população a se fixar nas proximidades. O desenvolvimento da cidade se deu através das instalações de indústrias siderúrgicas, que exploravam as jazidas de ferro da região (MG.ORG, 2021a)

Na cidade localiza-se o Santuário do Bom Jesus de Matosinhos, onde se encontram as estátuas dos 12 profetas, obra do escultor Antônio Francisco Lisboa, o Aleijadinho, que foi produzida entre os anos de 1794 e 1804. Dados históricos apontam para a representação dos profetas Amós, Abdias, Jonas, Baruque, Isaías, Daniel, Jeremias, Oseias, Ezequiel, Joel, Habacuque e Naum. As estátuas dos profetas foram feitas de pedra-sabão, abundante na região do ouro. Em 1985, o santuário recebeu o título de Patrimônio da Humanidade da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (Unesco) (MG.ORG, 2021b)

Os eventos mais importantes da cidade são as festas religiosas, como o Jubileu do Senhor Bom Jesus de Matosinhos, em setembro, e a Semana Santa, quando há a encenação do Auto da Paixão. Há também os eventos culturais como a Semana do Aleijadinho, que acontece em agosto, e o Festival de Cultura Popular, em julho (MG.ORG, 2021a).

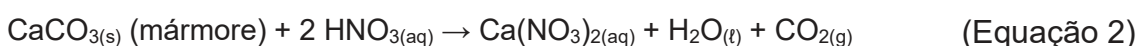
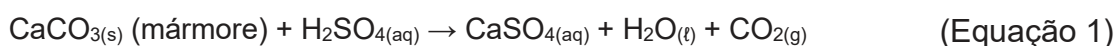
Essa região é muito impactada pela poeira proveniente da mineração, que além de afetar a questão estética, causando sujeira, pode impactar a saúde das pessoas e colocar em risco os monumentos que se encontram na cidade. É recorrente manifestações populares que trazem essa problemática de poluição (G1, 2021; ESTADO DE MINAS, 2020; O TEMPO, 2017). Com relação à legislação, os níveis de poeira estão no limite do que estabelece o Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama) e acima do que recomenda a Organização Mundial de Saúde (OMS). Um estudo revelou que no município o volume de PTS pode chegar a 80 microgramas por metro cúbico de ar como média anual – o limite permitido pelo CONAMA (FERROUS, 2012).

Segundo outro estudo, 95% das emissões de poeira que poluem a zona urbana de Congonhas estão ligadas a três tipos de ocorrências, todas elas atreladas à atividade mineradora: levantamento de poeira pelos caminhões que transportam minério de ferro em estradas sem pavimentação, a poeira trazida das minas à zona urbana pela ação do vento e a poeira das estradas pavimentadas sujas de pó, em parte, pelo tráfego de caminhões que saem das minas (FERROUS, 2012).

Um dado importante é que em alguns casos 874 quilos de poeira por hora, sendo 539 quilos de PM<sub>10</sub> são lançados para a atmosfera. Em outros casos, o valor é de cerca de 702,5 quilos de poeira por hora, sendo 457,5 quilos da poeira fina (FERROUS, 2012). Para se ter uma ideia do impacto da poeira gerada na cidade de Congonhas, a média anual de emissão de material particulado (81 microgramas por

metro cúbico) é a mesma de Xangai, na China, que tem quase 15 milhões de habitantes e é considerada uma das cidades mais poluídas do mundo (ESTADO DE MINAS, 2014).

Os impactos da poluição atmosférica também podem ser vistos na deterioração dos monumentos históricos devido à chuva ácida (MINAS GERAIS, 2007). Esse processo ocorre quando os ácidos presentes na chuva reagem com o mármore (carbonato de cálcio em sua forma cristalina), e com a pedra-sabão, que em sua composição apresenta o carbonato de sódio. Tanto o carbonato de cálcio quanto o carbonato de sódio reagem com os principais ácidos encontrados na chuva ácida, que são o ácido sulfúrico e o ácido nítrico. Como os sais formados (sulfatos e nitratos) são solúveis em água é observado um efeito de dissolução lenta dos monumentos históricos, conforme as reações químicas abaixo:



Já a cidade de Juiz de Fora está localizada na Zona da Mata Mineira, a sudeste da capital do estado, a uma distância de cerca de 283 km desta. A população de Juiz de Fora está estimada em 577.532 habitantes (IBGE, 2021), ocupando uma área de 1.429,875 km<sup>2</sup>, sendo 317,740 km<sup>2</sup> de perímetro urbano (EMBRAPA, 2021). A cidade tem papel importante como eixo industrial das cidades próximas à BR 040 e das próximas à BR 116 (UFMG, 1999).

Com relação aos setores da economia, as estimativas são de 73.707 empregos relacionados a prestações de serviços, 32.579 gerados pelo comércio e 19.139 empregos sendo realocados na indústria (TRIBUNA DE MINAS, 2018). A indústria é um dos setores mais importantes da economia, sendo que em 2018. 619.725 reais do PIB municipal foram relacionados a este setor. A cidade conta com um Distrito Industrial em operação sob administração da Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (CODEMIG). As principais atividades industriais do município são a fabricação de alimentos e bebidas, produtos têxteis, artigos de vestuário, metalurgia, mobiliário, montagem de veículos e outros (ASSEMBLEIA LEGISLATIVA, 2010).

Juiz de Fora se apresenta como o principal polo regional da Zona da Mata, sendo o 5º município do estado no setor de serviços e o 10º no setor industrial. Nos últimos anos tem-se observado melhorias significativas no setor industrial (diversas especializações), na saúde (serviços privados com modernos equipamentos) e nas atividades educacionais. Tais serviços atendem tanto a demanda da microrregião quanto de muitos municípios da Zona da Mata (FERREIRA & ARAÚJO, 2013).

O papel central de Juiz de Fora é evidenciado em escala regional quando analisa-se sua participação no PIB e a quantidade de empregos ofertados, além da significativa presença da população que se desloca de cidades do entorno. Em escala nacional e global o papel de intermediação fica por conta da presença de algumas empresas multinacionais, como, por exemplo, a Mercedes Benz e mais recentemente a FIAT, as quais se articulam com outras empresas em diversos países buscando aproveitamento das vantagens que cada local pode oferecer para sua produção (FERREIRA & ARAÚJO, 2013; UFMG, 1999).

Outro ponto importante a ser considerado é o sistema de transporte público de Juiz de Fora, o qual apresenta-se insuficiente para atender à demanda crescente e tem passado por crises devido à incompatibilidade entre os custos, as tarifas, as receitas, as deficiências na gestão e na operação, as dificuldades de se obter prioridade efetiva na circulação, e a perda de confiabilidade junto ao público, tornando-se um problema para a sociedade. A falta de qualidade de transporte público estimula o uso de transportes alternativos (vans) e de transporte individual (SILVA, 2008), o que aumenta o fluxo de automóveis na cidade. Todos esses fatores contribuem para a maior incidência do aumento crescente da poluição atmosférica.

## 2.8. ANÁLISE DE RISCO

A Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS, 2018), sugere que a avaliação de risco à saúde humana é um processo de levantamento e análise de informações ambientais e de saúde, mediante técnicas específicas, para subsidiar a tomada de decisão e a implantação, de maneira sistemática, de ações e de articulação intra e intersetorial, visando a promoção e proteção da saúde para melhorar as condições sociais e de vida das populações.

Quando se tem uma área onde há indícios de impactos ambientais existe um protocolo para avaliar esse risco e orientar a tomada de decisão com relação ao

local. A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) publicou a norma E1739-95, a qual aborda a metodologia “ação corretiva baseada no risco” (*risk-based corrective action* — RBCA) (ASTM, 1995), inicialmente aplicada a hidrocarbonetos e, posteriormente, ampliada para outras substâncias químicas (TAKEUCHI; ROISENBERG, 2009).

No Brasil, a metodologia para avaliação de riscos em áreas contaminadas foi elaborada baseada em normas americanas (metodologia RBCA) e adaptada para o contexto brasileiro pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), sendo descrita no Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001). Tal metodologia é considerada um procedimento de tomada de decisão para avaliação de risco e resposta a lançamentos de produtos químicos com base na proteção à saúde e ao meio ambiente. Além disso, essa metodologia se propõe a estimar os riscos de contaminação de um determinado local, levando em conta tanto a saúde humana como o meio ambiente (PORFÍRIO, 2014).

Conforme definido nas diretrizes do Ministério da Saúde (MS, 2010), na Resolução CONAMA 420 (CONAMA, 2009), na Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH (COMPAM, 2017), na Decisão de Diretoria nº 38 (CETESB, 2017), no RAGS (USEPA, 1989a), no *Public Health Assessment Guidance Manual* (ATSDR, 2005), em estudos de avaliação de risco à saúde humana (ARSH) o risco corresponde à probabilidade da ocorrência adicional de efeitos adversos à saúde em um ser humano exposto a uma ou mais substâncias químicas presentes em uma área contaminada por meio de um, ou mais, cenário(s) de exposição.

As pessoas podem ter contato com substâncias e compostos químicos que causam danos à sua saúde através de diferentes meios de exposição (ENDLICH & HASUS, 2015). As vias de exposição para a contaminação são consideradas as seguintes: ingestão, inalação e contato dérmico (ABNT, 2013).

No contexto da avaliação de risco à saúde humana, quando a substância química possui efeitos carcinogênicos o risco é quantificado pela probabilidade de ocorrência de risco adicional.

O Ministério da Saúde (MS, 2010) descreve que:

Deve-se considerar que populações estão expostas a um ou mais contaminantes, por várias vias, durante anos ou décadas. Os efeitos tóxicos, portanto, podem aparecer com maior frequência nessas populações do que no resto dos indivíduos, configurando um risco adicional de adoecimento (...) (MS, 2010, p. 21)



Ainda segundo o Ministério da Saúde (MS, 2010):

(...) em muitos casos a população exposta tem baixa escolaridade, baixa renda, subemprego, condições precárias de saneamento, é acometida por múltiplas doenças infecciosas, subnutrição, doenças crônicas, entre outras. Nessas populações, a exposição a alguma substância química, ou múltiplas substâncias, se configura como um fator de risco adicional, agravando sua vulnerabilidade. Além disso, a resposta biológica nem sempre corresponde às descrições existentes na literatura (MS, 2010, p 9)

A ingestão é uma das principais rotas de intoxicação para humanos, sendo esta subestimada quando não quantificada nas avaliações de risco. Na avaliação de risco à saúde humana, a via de ingresso do contaminante por contato dérmico também é avaliada. Entretanto ressalta-se que, a análise da bioacessibilidade dérmica, diferentemente da gastrointestinal e da pulmonar, é ainda incipiente (OOMEN, *et al.* 2002). Chaparro Leal *et al.* (2018) analisaram a bioacessibilidade dérmica, caracterizaram potenciais riscos à saúde humana e concluíram que o risco da exposição de crianças é maior do que o de adultos, em diferentes cenários, ou seja, brincando ou trabalhando. Recentemente Lourdes *et al.* (2020) fez um estudo sobre a avaliação de risco à saúde relacionados a diferentes metais em amostras de PR, coletadas nas cidades de Juiz de Fora e Congonhas, e verificou a ocorrência de risco de caráter dérmico e gastrointestinal. Dessa forma, é possível verificar que analisar os riscos de exposição ao ar em uma região impactada por diversas fontes de contaminação é de suma importância.

### 3. OBJETIVOS

Investigar diferentes estratégias para estudar a bioacessibilidade de Cd, Cr, Fe, Mn e Zn presentes em amostras de material particulado atmosférico e poeira ressuspensa das cidades de Juiz de Fora e Congonhas.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECIFICO

- Caracterizar morfológica e quimicamente as amostras utilizando as técnicas de difração de raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raio-X por dispersão de Energia (EDS) e análise por liberação de minerais (MLA);

- Otimizar os parâmetros instrumentais relacionados à determinação de teores totais dos analitos nas amostras de PM e PR utilizando as técnicas de FAAS e GFAAS;

- Estudar e otimizar diferentes estratégias de preparo de amostra para extração e determinação dos teores bioacessíveis dos analitos nas frações gastrointestinal e pulmonar nas amostras de PM e PR por FAAS e GFAAS;

- Validar os métodos analíticos relacionados à determinação dos teores totais e bioacessíveis dos analitos nas amostras de PM e PR utilizando as técnicas de FAAS e GFAAS;

- Quantificar os teores totais e bioacessíveis dos analitos nas amostras de PM e PR utilizando as técnicas de FAAS e GFAAS;

- Avaliar o risco potencial à saúde humana atrelado ao contato dérmico, gastrointestinal e inalação das amostras de PM e PR coletadas nas cidades de Congonhas e Juiz de Fora.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. ÁREA DE ESTUDO

A cidade de Congonhas se localiza na Macrorregião de Planejamento I de Minas Gerais, também conhecida como Central, a  $20^{\circ}29'59''$  de latitude ao sul e  $43^{\circ}51'59''$  de longitude oeste. A cidade apresenta relevo com altitudes médias variando entre 800 e 1000 m. A temperatura média da cidade é de  $20,9^{\circ}\text{C}$  e o clima caracteriza-se por ser subtropical úmido (MAGALHÃES, 2005; MILANEZ, 2011).

A cidade de Juiz de Fora está localizada na Zona da Mata de Minas Gerais, a  $43^{\circ}20'40''$  de longitude oeste e  $21^{\circ}41'20''$  de latitude sul. É uma região montanhosa, com altitudes que variam de 467 m a 1104 m acima do nível do mar. A cidade é cortada pelo Rio Paraibuna, afluente do Paraíba do Sul. O clima da região é o tropical de altitude, dividido em dois períodos, um mais quente e chuvoso e outro menos quente e mais seco (PREFEITURA DE JUIZ DE FORA, 2019). A Figura 2, mostra a localização das duas cidades.

Figura 2. Localização da cidade de Juiz de Fora e Congonhas no estado de Minas Gerais, Brasil.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

### 4.2. COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras de PM e de PR foram coletadas em quatro diferentes pontos.

Para a cidade de Congonhas:

- Ponto 1: Vila São Vicente (latitude:  $-20^{\circ}51'07''$  sul, longitude:  $-43^{\circ}84'72,77''$  oeste). Região central da cidade de Congonhas, paralela à principal avenida da cidade.

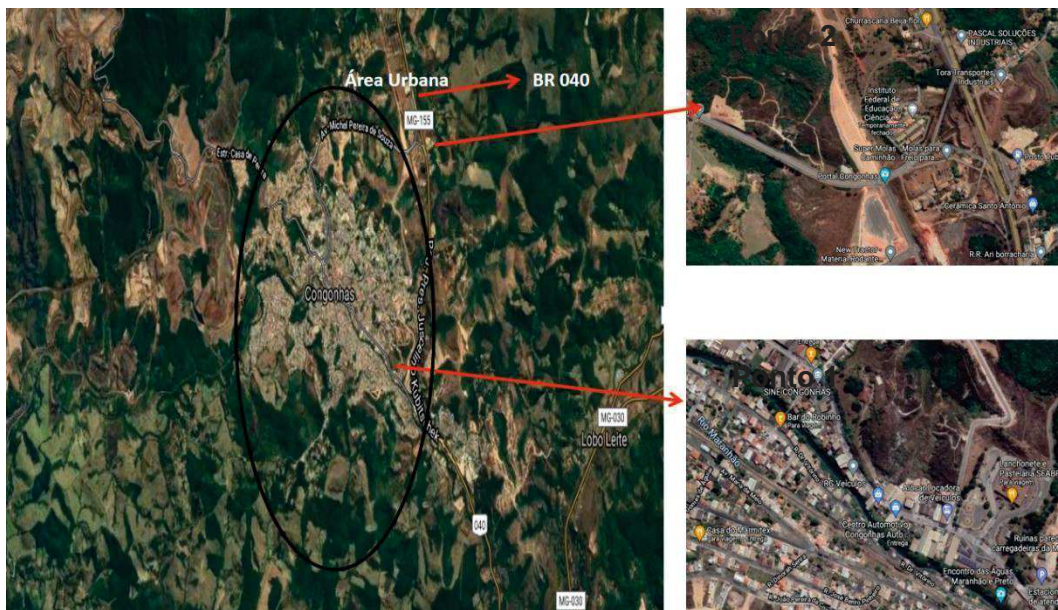
- Ponto 2: Instituto Federal de Minas Gerais (latitude:  $20^{\circ}48'52,56''$  sul, longitude:  $43.843066''$  O) ao lado da rodovia federal BR-040, região com grande fluxo de veículos e próximo a uma área industrial.

E a para a cidade de Juiz de Fora:

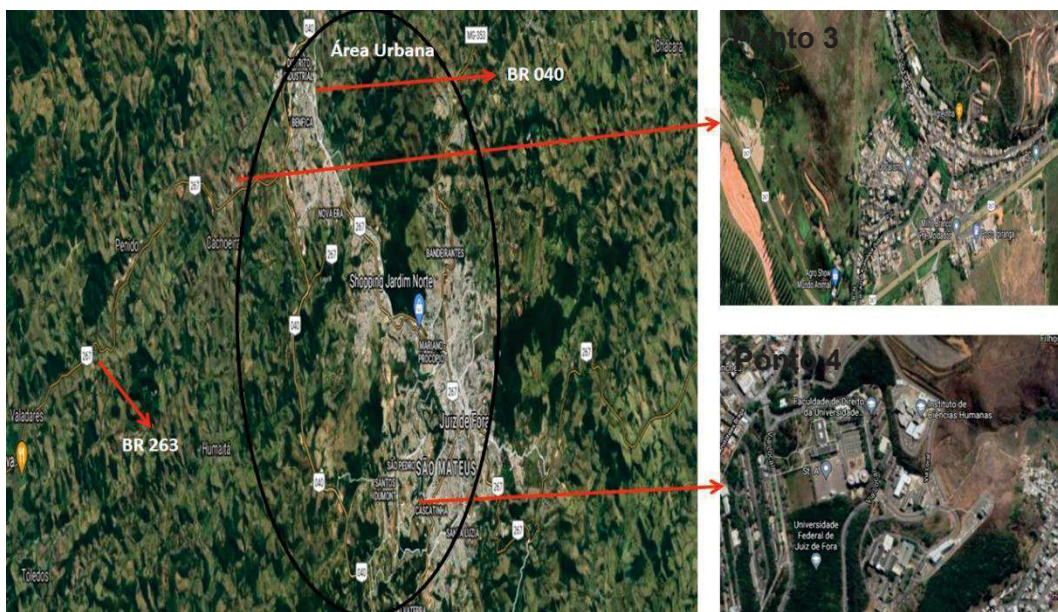
- Ponto 3: Bairro de Igrejinha (latitude:  $21^{\circ}42'30,67''$  sul, longitude:  $43^{\circ}29'8,90''$  oeste). Apesar de ser uma região afastada do perímetro urbano, é um ponto próximo a uma área industrial.

- Ponto 4: Universidade Federal de Juiz de Fora (latitude:  $21^{\circ}46'10,34''$  sul, longitude:  $43^{\circ}21'50,82''$  oeste) na estação meteorológica, em funcionamento desde 1972. Esta região apresenta altitude elevada e pequeno fluxo de veículos.

Figura 3. Localização dos pontos amostragem de poeira ressuspendida (PR) no Estado de Minas Gerais, Brasil: (a) Congonhas. e (b) Juiz de Fora



(a)



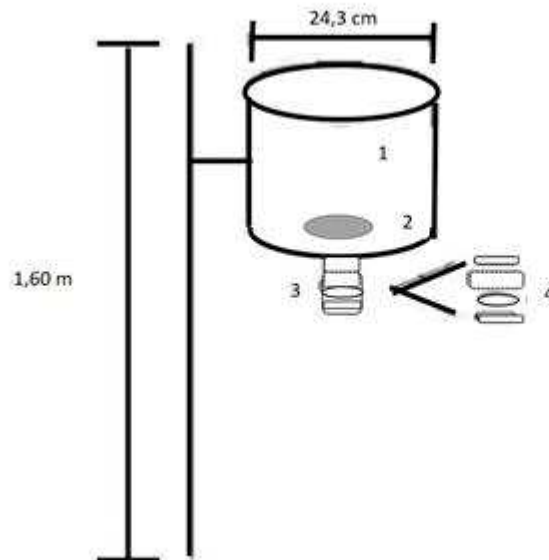
(b)

Fonte: Adaptado do Google Maps.

A coleta das amostras de PM foi feita em um coletor do tipo bulk, que está apresentado na Figura 4. Este coletor foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa proponente deste trabalho (MIMURA et al., 2017). Para sua construção utilizou-se um garrafão de água mineral, cujo diâmetro era de 24,3 cm, adaptado a diversas conexões de policloreto de vinila. Foi utilizado um filtro de acetato de celulose para

recolher a amostra de PM. Com relação à altura do coletor com relação ao solo, esta foi de 1,60 m, sendo esse o recomendado pelo INPE, em 2012. O coletor apresenta uma área de captação de 0,046 m<sup>2</sup>. As amostras de PM foram coletadas mensalmente, de abril de 2017 a março de 2018.

Figura 4. Coletor passivo para amostras de PM. (1) funil de polipropileno, (2) peneira de plástico de 500 µm, (3) tubos de policloreto de vinila (PVC) e (4) filtro de acetato de celulose (com diâmetro de 47 mm e poros de 0,80 µm, entre as conexões dos tubos).



Fonte: Mimura *et al.* (2017).

Com relação ao tratamento do filtro de celulose utilizado para recolher a deposição das amostras, este foi colocado em um dessecador por 24 horas (Termo-Higrômetro Digital ITHT 2200), com temperatura controlada em torno de  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  e umidade do ar  $< 50\%$ . Os filtros passavam pelo processo de pesagem antes de serem colocados no coletor e após a coleta, o que normalmente era de um período de um mês, sendo possível, dessa forma, descontar da massa depositada o valor da massa do filtro.

As amostras de PR foram coletadas varrendo uma superfície pavimentada de 1m<sup>2</sup> utilizando vassouras e pás de plástico (TAMRAKAR & SHAKYA, 2011). Esse

procedimento foi executado nos 4 pontos de coleta, a partir de maio de 2017, no mesmo dia da coleta de PM e no local mais próximo possível aos coletores. O conteúdo foi armazenado em sacos plásticos e transferido para o laboratório. Materiais sólidos de origem mineral (pedras), detritos, galhos e folhas foram retirados e as amostras foram peneiradas até uma granulometria menor que 63  $\mu\text{m}$  utilizando uma peneira de aço inox marca Bertel.

Os filtros contendo as amostras de PM foram cortados (usando uma tesoura revestida de Teflon) e submetidos aos procedimentos de preparo de amostras investigados, assim como as amostras de PR. Foram também preparados brancos dos filtros e dos reagentes a fim de verificar possíveis contaminações.

#### 4.3. INSTRUMENTAÇÃO

As análises iniciais para determinação dos elementos de interesse foram feitas por ICP OES, Perkin Elmer modelo Optima 7300 DV (Shelton, CT, USA). Os parâmetros utilizados estão mostrados na Tabela 4. As análises foram executadas no Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, UFMG. Para as demais análises foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com dupla atomização (chama e forno de grafite), modelo Thermo Scientific, SOLAAR Série M5. Todas as medidas foram realizadas em triplicata utilizando-se lâmpadas de cátodo oco monoelementares, operando com a corrente indicada, conforme sugerido no manual do aparelho e corretor de fundo de Deutério (D2), exceto Cr. Para as leituras no modo chama, FAAS, foi utilizado ar comprimido, acetileno 99,5% de pureza (White Martins) e óxido nítrico 99,5% de pureza (White Martins). O tempo de nebulização (*delay*) foi de 4 s, assim como o tempo de cada medida. Os sinais de absorbância no modo forno de grafite, GFAAS, foram registrados em área de pico. O gás de purga utilizado foi argônio comercial com 99,99% de pureza (White Martins).

Tabela 4. Condições operacionais do ICP OES.

Parâmetros	Configurações/Tipo
Nebulizador/Câmara de nebulização	Conespray/Scott duplo passo
Taxa de aspiração da amostra (L min <sup>-1</sup> )	3,5
Potência de radiofrequência (KW)	1,3
Tempo de integração do sinal (s)	30
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,6
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,2
Taxa de aspiração da amostra (L min <sup>-1</sup> )	1,3

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os reagentes químicos utilizados foram reagentes de grau analítico. Os padrões utilizados para a construção das curvas analíticas foram preparados a partir de soluções estoque de Fe e Mn (Merck), Cd, Cr e Zn (Qhemis) com concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Os padrões foram preparados em meio ácido (1,0% v/v de HNO<sub>3</sub>). As concentrações dos padrões utilizados na construção das curvas analíticas variaram de 0,5 a 3,0 mg L<sup>-1</sup> e 1,0 a 8,0 µg L<sup>-1</sup> (Cr); 0,5 a 16,0 mg L<sup>-1</sup> (Fe); 0,1 a 4,0 mg L<sup>-1</sup> (Mn); 0,25 a 2,0 mg L<sup>-1</sup> (Zn) e 0,5 a 4,0 µg L<sup>-1</sup> (Cd). Os reagentes utilizados no preparo das amostras foram HCl (37% v/v - Vetec), HNO<sub>3</sub> (65% m/v - Vetec), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v - Isofar), Pepsina (Sigma-Aldrich), Pancreatina (Sigma Aldrich), Bile (Sigma-Aldrich), MgCl<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na (Dinâmica), KCl, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Isofar). As vidrarias e materiais utilizados foram descontaminados em banho ácido (HNO<sub>3</sub> 10%v/v), durante no mínimo 24 horas e enxaguados pelo menos três vezes com água deionizada antes de serem utilizados. Todas as soluções foram preparadas com água purificada a 18 MΩ em sistema Elga LabWater (PURELAB Ultra).



Tabela 5. Parâmetros relacionados ao MEV e ao software MLA.

Parâmetros			
MEV		MLA	
Tensão (kv)	25	Velocidade de digitalização	8
Distância de trabalho (mm)	11	Resolução	500 x 500
Tamanho do ponto	5	Pixel size ( $\mu\text{m}/\text{px}$ )	0.60
Brilho	79.6	Acq. Tempo (ms)	10
Contraste	22.9	GXMAP BSE trigger	18-255
Calibração da BSE	Cu 245	Tamanho mínimo de grão (px)	4
Tensão (kv)	25	Passo de raio X GXMAP (px)	6

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

#### 4.4. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes químicos utilizados foram reagentes de grau analítico. Os padrões utilizados para a construção das curvas analíticas foram preparados a partir de soluções estoque de Fe e Mn (Merck), Cd, Cr e Zn (Qhemis) com concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Os padrões foram preparados em meio ácido (1,0% v/v de  $\text{HNO}_3$ ). As concentrações dos padrões utilizados na construção das curvas analíticas variaram de 0,5 a  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  e 1,0 a  $8,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (Cr); 0,5 a  $16,0 \text{ mg L}^{-1}$  (Fe); 0,1 a  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  (Mn); 0,25 a  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  (Zn) e 0,5 a  $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (Cd). Os reagentes utilizados no preparo das amostras foram HCl (37% v/v - Vetec),  $\text{HNO}_3$  (65% m/v - Vetec),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% v/v - Isofar), Pepsina (Sigma-Aldrich), Pancreatina (Sigma Aldrich), Bile (Sigma-Aldrich),  $\text{MgCl}_2$ , NaCl,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$  (Dinâmica), KCl,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Isofar). As vidrarias e materiais utilizados foram descontaminados em banho ácido ( $\text{HNO}_3$  10%v/v), durante no mínimo 24 horas e enxaguados pelo menos três vezes com água deionizada antes de serem utilizados. Todas as soluções foram preparadas com água purificada a  $18 \text{ M}\Omega$  em sistema Elga LabWater (PURELAB Ultra).

#### 4.5. INFORMAÇÕES METEOROLÓGICAS

Para auxiliar na interpretação dos resultados, foram coletados dados das estações meteorológicas automáticas instaladas em Ouro Branco (latitude:

20°45'64,39" sul, longitude: 43° 68' 03,71" oeste, distante 23,9 km de Congonhas) e na Universidade Federal de Juiz de Fora, com auxílio do Laboratório de Climatologia e Análise Ambiental (Departamento de Geociências, UFJF), no período de abril de 2017 a março de 2018. Foram obtidas informações sobre a direção e velocidade dos ventos, volume de chuvas, umidade relativa, temperatura do ar, pressão atmosférica e radiação solar.

#### 4.6. PROCEDIMENTOS

##### 4.6.1. Otimização dos parâmetros do FAAS e GFAAS

Para a otimização das condições instrumentais do FAAS (estequiometria da chama, altura e posição do queimador), utilizou-se padrões monoelementares de 3,0 mg L<sup>-1</sup> (Cr e Mn); 16,0 mg L<sup>-1</sup> (Fe) e 2,0 mgL<sup>-1</sup> (Zn). Conforme recomendação utilizou-se as chamas ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, para cada analito.

A determinação de Cd em todas as amostras e frações foi realizada por GFAAS. Já para o Cr, apenas, as frações pulmonares e gástricas foram feitas por GFAAS. Para encontrar as condições ótimas de pirólise e atomização para o Cd, utilizou-se uma otimização multivariada, utilizando um planejamento misto, 3 x 3 x 5. Baseado em dados da literatura, escolheu-se os menores valores de temperatura de pirólise e atomização, o ponto central foi o ponto médio entre esses valores.

Para a escolha do melhor modificador químico para a determinação de Cd por GFAAS foram empregadas cinco condições: sem modificador (SM), com paládio (5 µg Pd), paládio e magnésio (5 µg Pd + 3 µg Mg) que foi utilizada como ponto central, magnésio (3 µg Mg) e magnésio e paládio (3 µg Mg + 5 µg Pd). Dessa forma, realizou-se 45 experimentos, com triplicata no ponto central. Para o Cr, as combinações sem modificador e com a mistura 3 µg Mg + 5 µg Pd não foram investigadas, devido a formação de compostos muito estáveis. Dessa forma, foi realizado um planejamento fatorial, do tipo 3<sup>3</sup>. Na Tabela 6 são mostradas as condições utilizadas para cada experimento. Para efetuar os cálculos referentes ao planejamento fatorial foi utilizado o programa Microsoft Office® Excel 2019.

Tabela 6. Níveis das variáveis estudados no planejamento.

Níveis	Elementos						
		Cd				Cr	
	TP (°C)	TA (°C)	M		TP (°C)	TA (°C)	M
-1	300	900	SM		600	2200	Pd
-0,5	-	-	Pd				
0	1000	1750	Pd + Mg		1100	2450	Pd + Mg
0,5	-	-	Mg				
1	1700	2600	Mg + Pd		1600	2700	Mg

TP: temperatura de pirólise; TA: temperatura de atomização e M: modificador.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

#### 4.7. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

O preparo das amostras de PM e PR foi realizado utilizando diferentes métodos, tais como, digestão em placa de aquecimento e extração assistida por ultrassom, com diversas combinações de reagentes. As concentrações dos elementos-traço presentes nas amostras foram calculadas subtraindo a concentração do branco de extração da concentração da amostra, multiplicando o resultado pelo volume e dividindo pela massa que foi pesada. Os resultados foram expressos em  $\text{mg kg}^{-1}$ . O branco de extração foi utilizado para avaliar possíveis contaminações. O branco das amostras PM foi obtido pela digestão dos filtros novos. O branco das amostras de PR foi obtido pelo aquecimento dos reagentes na ausência de matriz. Todos os procedimentos de preparo de amostras foram feitos em triplicatas.

Devido à impossibilidade de obter um grande número de amostras de PM com características semelhantes em tempo adequado para estudar os métodos de digestão, as otimizações foram feitas com amostras de PR coletadas nas cidades de Juiz de Fora e Congonhas.

##### 4.7.1. Digestão em placa de aquecimento (DPA)

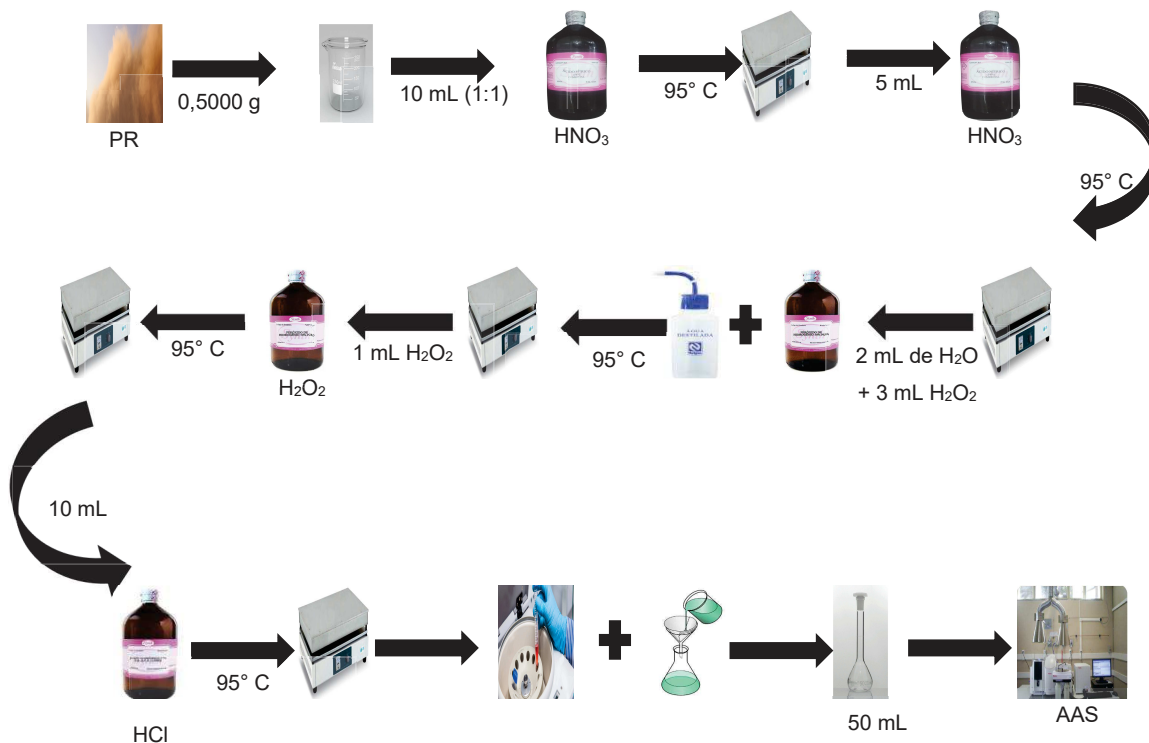
Para estudos iniciais e como método de referência foi utilizado o método 3050B, tendo o mesmo a sequência experimental:

4.7.1.1. Adicionou-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  (1:1) a 0,5000 g de amostra de PR pesada em béquer de politetrafluoretileno (PTFE), a qual foi colocada em aquecimento a  $95^\circ\text{C}$ , em placa de aquecimento. Em cada etapa, o volume foi reduzido até quase securo, e esperou-se o béquer atingir temperatura ambiente (fora da placa) antes da adição do próximo reagente.

4.7.1.2. Adicionou-se 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, sendo que esta etapa foi repetida até não ser observado o desprendimento de  $\text{NO}_2$  (gás de coloração marrom). Foram adicionados então 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Na sequência, adicionaram-se alíquotas de 1 mL de peróxido enquanto houvesse efervescência (não excedendo o volume de 10 mL).

4.7.1.3. Em seguida, acrescentou-se 10 mL de  $\text{HCl}$  e, após redução do volume, o conteúdo foi filtrado, centrifugado e transferido quantitativamente para frascos volumétricos e o volume completado com água deionizada até 50 mL. Na Figura 5, tem-se um esquema do procedimento utilizado nesse método.

Figura 5. Diagrama do procedimento utilizado no método DPA.



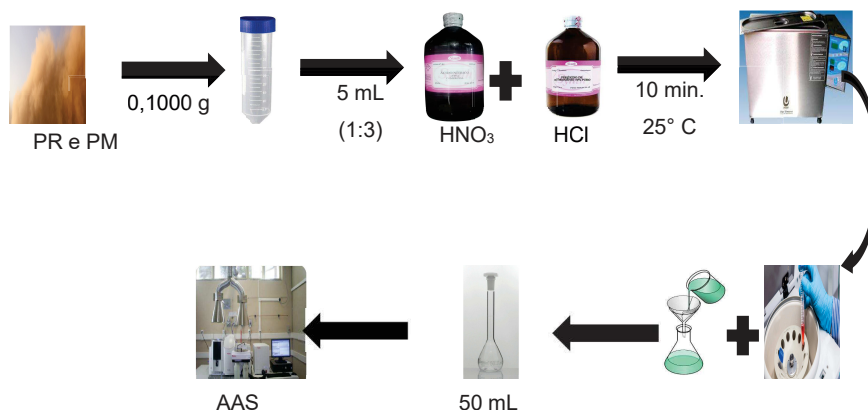
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.7.2. Extração de PR utilizando banho ultrassônico (EBU)

A fim de obter uma maior frequência analítica e menor geração de resíduos o método desenvolvido por MIMURA *et al.* (2017) foi testado como método de extração dos analitos das amostras de acordo com a sequência abaixo:

4.7.2.1. Foi adicionado de 5 mL de água régia (AR) concentrada em 0,1000 g de amostra de PR e PM em frascos de 50 mL, que foram fechados e colocados no banho de ultrassom durante 10 min. O experimento foi realizado a temperatura ambiente ( $\pm 25^{\circ}\text{C}$ ). O conteúdo foi filtrado, centrifugado e transferido quantitativamente para frascos volumétricos e o volume foi completado com água deionizada até 50mL. Na Figura 6, tem-se as etapas do procedimento descrito.

Figura 6. Diagrama do procedimento utilizado no método EBU.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.7.3. Extração dos teores bioacessíveis da fração gastrointestinal (BG)

O método utilizado para a extração das frações bioacessíveis foi adaptado de CAMPOS *et al.* (2017), conforme descrito abaixo.

4.7.3.1. Adicionou-se 3,5 mL de  $\text{HCl}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  a 1,000 g de amostra (para as amostras de PM foi utilizada uma massa de aproximadamente 0,1000 g). Ajustou-se o pH para 2,0 com uma solução de  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionou-se aproximadamente 400,0  $\mu\text{L}$  de pepsina (6% m/v). A mistura foi incubada em banho

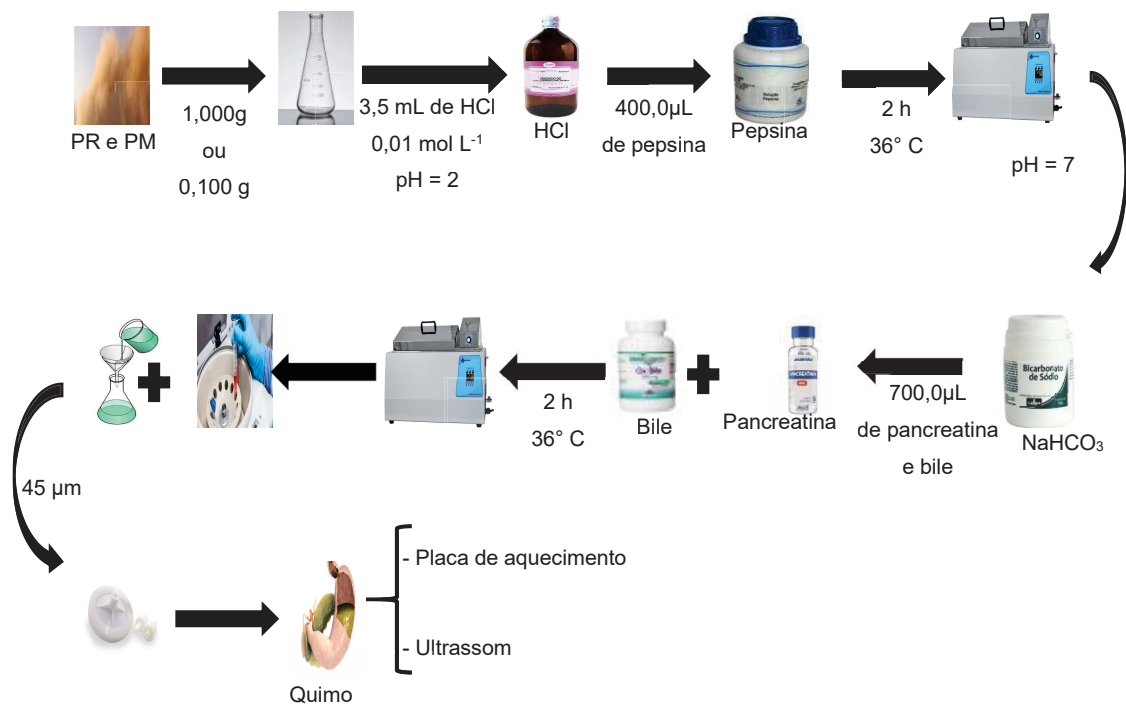
metabólico (banho termostatizado) com agitação (ajustada no nível 5 do equipamento) durante 2 h a 37 °C.

4.7.3.2. Ajustou-se o pH para 7 com adição de solução de  $\text{NaHCO}_3$  e adicionou-se aproximadamente 700,0  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo uma mistura de bile (2,5 % m/v) e pancreatina (0,4 % m/v). A mistura foi incubada novamente por mais 2 h nas mesmas condições de agitação e temperatura da etapa anterior. Após esse procedimento, os extratos obtidos foram resfriados à temperatura ambiente para inibir a ação enzimática e filtrados em papel de filtro comum. Após resfriamento, os extratos foram centrifugados a 2000 rpm por 15 minutos e filtrados em filtros de PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Devido às limitações instrumentais, não foi possível fazer a análise direta do quimo. Dessa forma, foi avaliada a digestão do mesmo utilizando três métodos em meio ácido de acordo com os procedimentos descritos nos itens 4.7.4 (placa), 4.7.5 (ultrassom) e 4.7.6 (microondas), a seguir.

Na Figura 7 é apresentado um esquema para análise dos elementos bioacessíveis extraídos na fração gastrointestinal (quimo).

Figura 7. Diagrama do procedimento utilizado no método BG.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

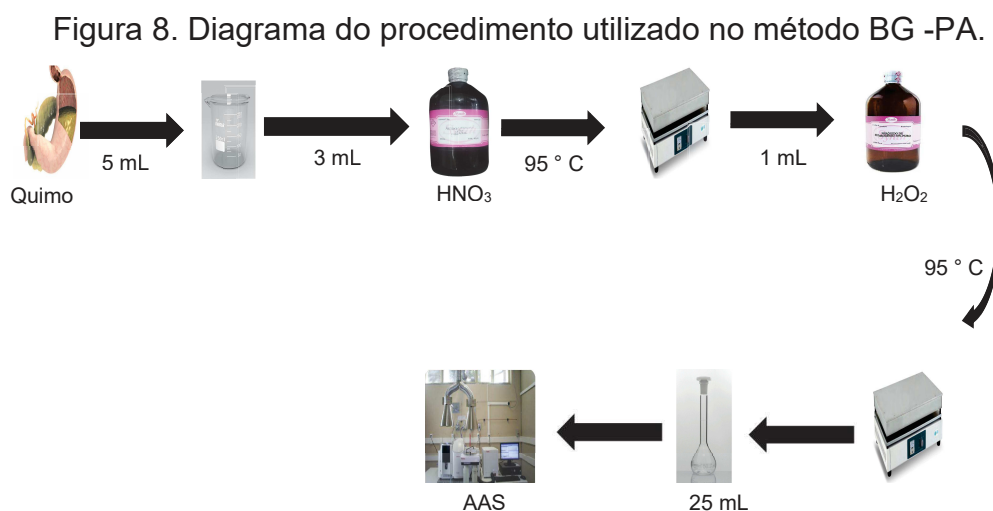
#### 4.7.4. Digestão do quimo usando placa de aquecimento (BG – PA)

4.7.4.1. Para a digestão da amostra de quimo uma alíquota de 5 mL do extrato obtido (item 4.7.3) foi colocada em placa de aquecimento a 95° C até o volume ser reduzido para aproximadamente 1 mL.

4.7.4.2. Adicionou-se 3 mL de HNO<sub>3</sub>. O volume foi então reduzido até quase a secura e então quatro adições sucessivas de ácido foram feitas até que não houvesse desprendimento de gases nitrosos (NO<sub>2</sub>).

4.7.4.3. Após o resfriamento, adicionou-se 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com isso a digestão foi interrompida. A solução obtida foi transferida quantitativamente para frascos volumétricos e o volume foi completado com água deionizada até 20 mL.

Na Figura 8, tem-se o diagrama do procedimento descrito.

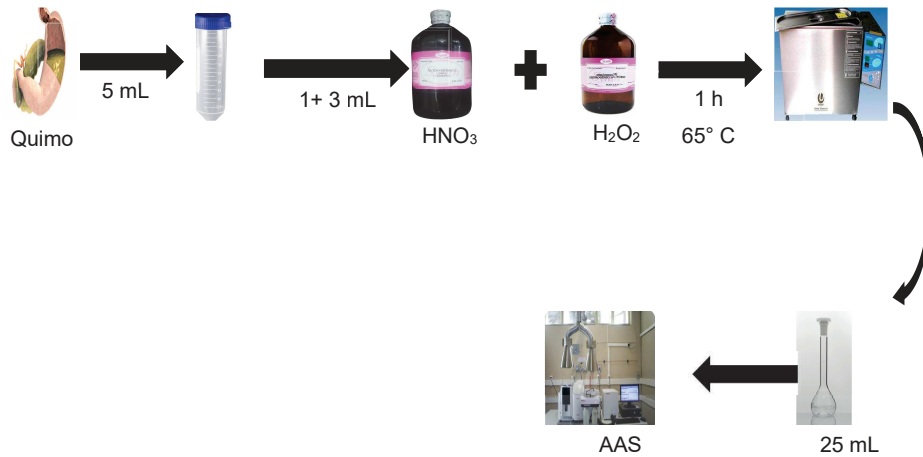


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.7.5. Extração do quimo usando banho de ultrassom (BG – US)

4.7.5.1. Nesse procedimento (Figura 9), foram adicionados 3 mL de HNO<sub>3</sub> e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao extrato obtido (5 mL) no item 4.7.3. Em seguida, a mistura foi levada ao banho de ultrassom por 1 h a 65°C. A solução obtida foi transferida quantitativamente para frascos volumétricos e o volume foi completado com H<sub>2</sub>O deionizada até 20 mL antes da análise por AAS.

Figura 9. Diagrama do procedimento utilizado no método BG - US.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.7.6. Extração do quimo utilizando forno de microondas (BG – M)

Este método utilizado para a extração das frações bioacessíveis foi adaptado de SILVA *et al.* (2015).

4.7.6.1. Transferiu-se 5 mL de quimo (obtido no item 4.7.3) para um frasco de digestão do micro-ondas e 2,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado foi adicionado juntamente com 1,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30 % v/v. Após a mineralização, o volume foi completado para 25 mL com água deionizada. Todas as mineralizações foram realizadas em triplicata em forno de micro-ondas de acordo com programa de aquecimento mostrado na Tabela 7 e na Figura 10.

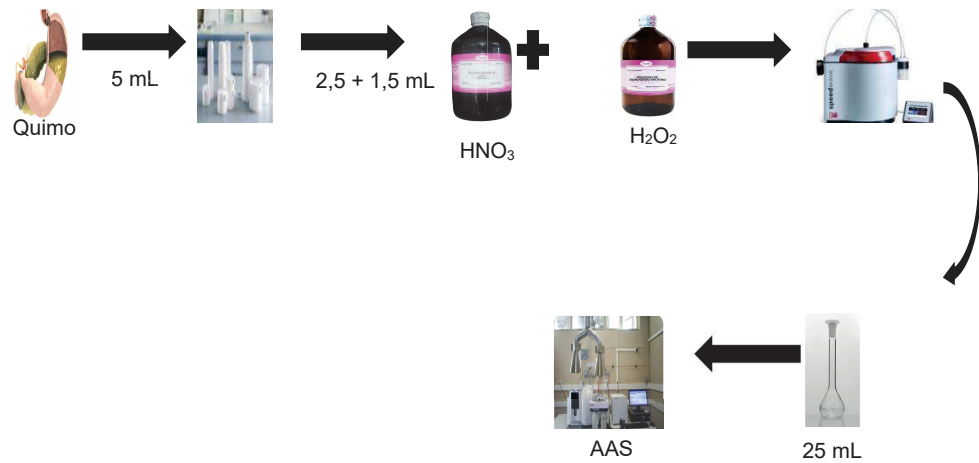
Tabela 7. Programa de aquecimento para o forno de micro-ondas usado para a mineralização das amostras de quimo.

Passo	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Pressão	Tempo (min)	Potência (%)
1	80	6	30	4	70
2	120	8	30	5	80
3	180	10	35	20	80

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Figura 10. Diagrama do procedimento utilizado no método BG - M.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.7.7. Extração dos teores bioacessíveis na fração pulmonar (BP)

Foi utilizada a solução de Gamble para a extração dos analitos bioacessíveis na fração pulmonar. A Tabela 8 apresenta a composição química da solução de Gamble (fluido pulmonar sintético) utilizada.

Tabela 8. Solução de Gamble (SG), pH = 7,4

Sais	Concentração (g/L)
MgCl <sub>2</sub>	0,095
NaCl	6,019
KCl	0,298
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,126
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,063
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,368
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Na	2,604
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,097

Fonte: COLOMBO, *et al.*, 2008

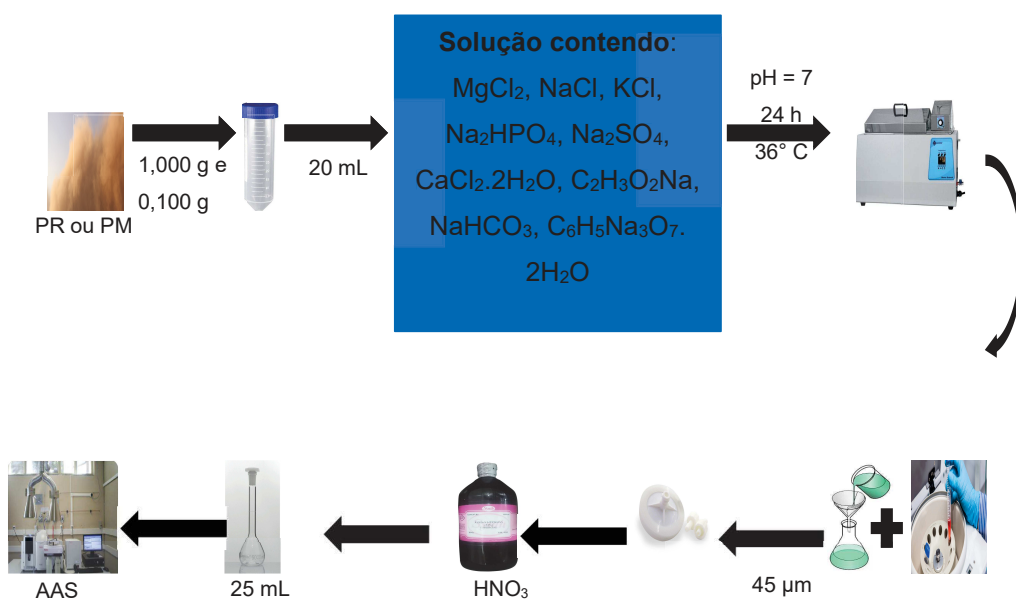
4.7.7.1. Uma alíquota de 20 mL da solução de Gamble, em pH 7,4, foi adicionada a 1,000 g de amostra de PR (para as amostras de PM foi utilizada uma massa de aproximadamente 0,1000 g).

4.7.7.2. As amostras foram incubadas em banho metabólico com agitação durante 24 h a 37°C. Após as 24 h de agitação, as amostras foram centrifugadas durante 15 minutos a 2500 rpm. A solução lixiviada foi então filtrada através de um filtro de PTFE de 0,45 µm.

4.7.7.3. A solução filtrada foi transferida para recipientes de plástico de 20mL. As soluções dos recipientes foram acidificadas de forma que contivessem cerca de 2% v/v de ácido nítrico.

Na Figura 11 podem ser observadas as etapas envolvidas na extração pulmonar.

Figura 11. Diagrama do procedimento utilizado no método BP.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.8. VALIDAÇÃO

Todas as amostras obtidas nos procedimentos descritos na seção anterior foram analisadas por FAAS e por GFAAS para a determinação dos analitos (Cd, Cr, Fe, Mn e Zn).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados após a leitura dos brancos ( $n=10$ ). Os valores de LD e LQ instrumentais foram obtidos multiplicando o desvio padrão do sinal de absorbância do branco por 3 e 10, respectivamente, e dividindo o resultado pelo coeficiente angular da curva analítica. Para obter os valores de LD e LQ de cada método, foi usado um fator de correção envolvendo a massa de amostra utilizada e o volume final da amostra digerida (LOURDES *et al.*, 2016).

Para avaliar a sensibilidade das análises por FAAS e GFAAS, nessa ordem, a concentração característica ( $c_0$ ) e a massa característica ( $m_0$ ) foram calculadas, dividindo o valor 0,0044 pelo coeficiente angular da curva analítica. Para obter a massa característica, este resultado foi também multiplicado pelo volume de amostra introduzido no tubo (20  $\mu\text{L}$ ) (MIMURA *et al.*, 2016).

Utilizando os métodos EBU, BG-PA, BG-US e BP, realizou-se estudos de adição e recuperação em 3 níveis de concentração (alto, médio e baixo) para avaliar a exatidão dos métodos propostos. Para Cr e Mn foram feitas adições de 0,5; 1,5 e 3,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; para Fe: 1,0; 4,0 e 16,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; para Zn: 0,25; 1 e 1,5  $\text{mg L}^{-1}$  e para Cd: 0,5; 1,0 e 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O valor da recuperação, em porcentagem, foi calculado subtraindo a concentração do analito na amostra dopada com padrão pela concentração do analito na amostra. O resultado foi dividido pela concentração esperada do padrão adicionado à amostra e multiplicado por 100. No estudo de cada método, as amostras foram feitas em triplicata. A precisão foi avaliada através do desvio padrão ( $s$ ) e do desvio padrão relativo (RSD) para 3 ou 10 medidas.

#### 4.9. QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os métodos EBU, BG-PA, BG-US e BP foram aplicados para as amostras PM e PR coletadas no período de maio de 2017 a abril de 2018. No entanto, na aplicação do método para as amostras de PM não foi possível realizar a extração em triplicata, pois as três amostras geradas em cada ponto foram utilizadas para o estudo de diferentes frações. Dessa forma, utilizou-se a triplicata de três leituras para verificar a precisão para essa amostra.

#### 4.10. DEPOSIÇÃO SECA

A taxa de deposição seca (Equação 5) foi calculada utilizando as amostras coletadas pelo coletor passivo (Figura 4). Nesse cálculo, a massa coletada de PM (kg) foi dividida pela área do coletor ( $4,6 \times 10^{-8} \text{ km}^2$ ) e pelo tempo de coleta (dias) (MIMURA *et al.*, 2017).

$$\text{Deposição seca} = \frac{\text{massa da amostra}}{\text{área de captação} \times \text{tempo}} \quad \text{Equação 5}$$

#### 4.11. AVALIAÇÃO DE RISCO

A avaliação de riscos à saúde é uma ferramenta concebida de forma a modelar o risco potencial à saúde que uma pessoa pode desenvolver se exposta à poluição, neste caso em particular, à concentração elementar. Os riscos avaliados são o risco carcinogênico (Carcinogenic risk - CR) e quociente de risco não carcinogênico (Hazard Quotient - HQ), que podem ocorrer por ingestão, inalação e contato dérmico (RAIS, 2013).

Segundo a USEPA (1989; 2013) as informações necessárias para o cálculo dos riscos à saúde podem ser obtidas através das equações abaixo:

$$\text{CDI}_{\text{ingestão}} = (\text{CxIngR}/\text{BW}) \times (\text{EF} \times \text{ED}/\text{AT}) \times \text{CF} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$\text{EC}_{\text{inalação}} = \text{C} \times (\text{ET} \times \text{EF} \times \text{ED}/\text{ATn}) \quad \text{(Equação 7)}$$

$$\text{DAD}_{\text{dérmico}} = (\text{CxSAxAFxABS}/\text{BW}) \times (\text{EF} \times \text{ED}/\text{AT}) \times \text{CF} \quad \text{(Equação 8)}$$

$$\text{HQ} = \text{CDI}_{\text{ingestão}}/\text{RfDo} = \text{EC}/(\text{RfCi} \times 1000 \mu\text{gmg}^{-1}) = \text{DAD}/(\text{RfDo} \times \text{GIABS}) \quad \text{(Equação 9)}$$

$$\text{CR} = \text{CDI}_{\text{ingestão}} \times \text{SFo} = \text{IUR} \times \text{EC} = \text{DAD} \times (\text{SFo}/\text{GIABS}) \quad \text{(Equação 10)}$$

Nestas equações, C é a concentração do elemento de interesse nas amostras investigadas (PR e PM). Para os dados de ingestão foram utilizadas as concentrações obtidas após a extração da fração gástrica e para a obtenção dos dados de inalação foram utilizados os valores obtidos após a extração da fração pulmonar ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).  $\text{CDI}_{\text{ingestão}}$  é o parâmetro de ingestão;  $\text{EC}_{\text{inalação}}$  é o parâmetro de inalação o DAD é o parâmetro de contato dérmico. IngR é a taxa de ingestão ( $200 \text{ mg dia}^{-1}$  para uma criança e  $100 \text{ mg dia}^{-1}$  para um adulto). EF é a frequência de

exposição (para esse estudo foi de 365 dias, considerando o período de coleta). ED é a duração da exposição (6 anos para uma criança e 24 anos para um adulto), BW é o peso médio corporal (15 kg para uma criança e 70 kg para um adulto). AT é o tempo médio (não-cancerígeno:  $AT = ED \times 375$  dias; cancerígeno:  $AT = 70 \times 365 = 25550$  dias). CF é o fator de conversão  $10^{-6} \text{ kg mg}^{-1}$ . ET é o parâmetro tempo de exposição (horas/dias). ATn é o tempo médio (não cancerígeno:  $AT = ED \times 365$  dias /ano  $\times 24$  horas/dia; cancerígeno:  $AT = 70$  anos  $\times 365$  dias /ano  $\times 24$  horas/dia) (HU *et al.*, 2012).

Para os cálculos de CR e HQ, tem-se os termos RfDo, que é a dose de referência oral ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ); RfCi, que é a concentração de referência por inalação ( $\text{mg m}^{-3}$ ); SFo que é o fator de inclinação oral ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ); GIABS é o fator de absorção gastrointestinal e IUR que é o risco unitário de inalação ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Os valores de referência de RfDo, RfCi, SFo e IUR foram obtidos da literatura (USEPA, 2013). Os dados utilizados neste trabalho são descritos na Tabela 9:

Tabela 9. Parâmetro para cálculo de risco.

Parâmetro	Elementos				
	Cd	Cr	Fe	Mn	Zn
IngR ( $\text{mg dia}^{-1}$ )	200 para uma criança e 100 para um adulto				
EF (dias)	365				
ED (anos)	6 para uma criança e 24 para um adulto				
BW (kg)	15 para uma criança e 70 para um adulto				
RfDo ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ )	$10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	$7,00 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-3}$
RfCi ( $\text{mg m}^{-3}$ )	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-1}$	$10^{-4}$	$10^{-4}$
SFo ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ )	6,3	0,5	-	-	-
GIABS	0,025	0,013	1	1	1
IUR ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	1	$8,40 \times 10^{-2}$	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para o estudo da avaliação do risco à saúde provocada por elementos tóxicos foram usadas amostras coletadas em doze meses de coleta. Todos os cálculos foram feitos a partir dos valores das médias para as amostras de PR e PM.

#### 4.12. TESTES ESTATÍSTICOS

Para verificar a linearidade das curvas analíticas, a homocedasticidade e a normalidade dos dados foi utilizada a análise de variância ANOVA, o teste de Cochran e o teste de Shapiro-Wilk, respectivamente, em um nível de confiança de 95 %.

A concordância entre os métodos utilizados para determinação dos teores totais, assim como para os métodos de extração do quimo, foi verificada através do teste-t de Student (não pareado com variância agrupada) e nível de confiança de 95% (MILLER & MILLER, CAMPOS *et al.*, 2018, LOURDES *et al.*, 2020).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados a seguir os resultados obtidos neste trabalho.

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE POEIRA RESSUSPENDIDA E MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

A caracterização química e mineralógica das amostras fornece uma visão da composição geral delas. Dessa forma, essa caracterização está descrita a seguir.

#### 5.1.1 Difração de raio - X

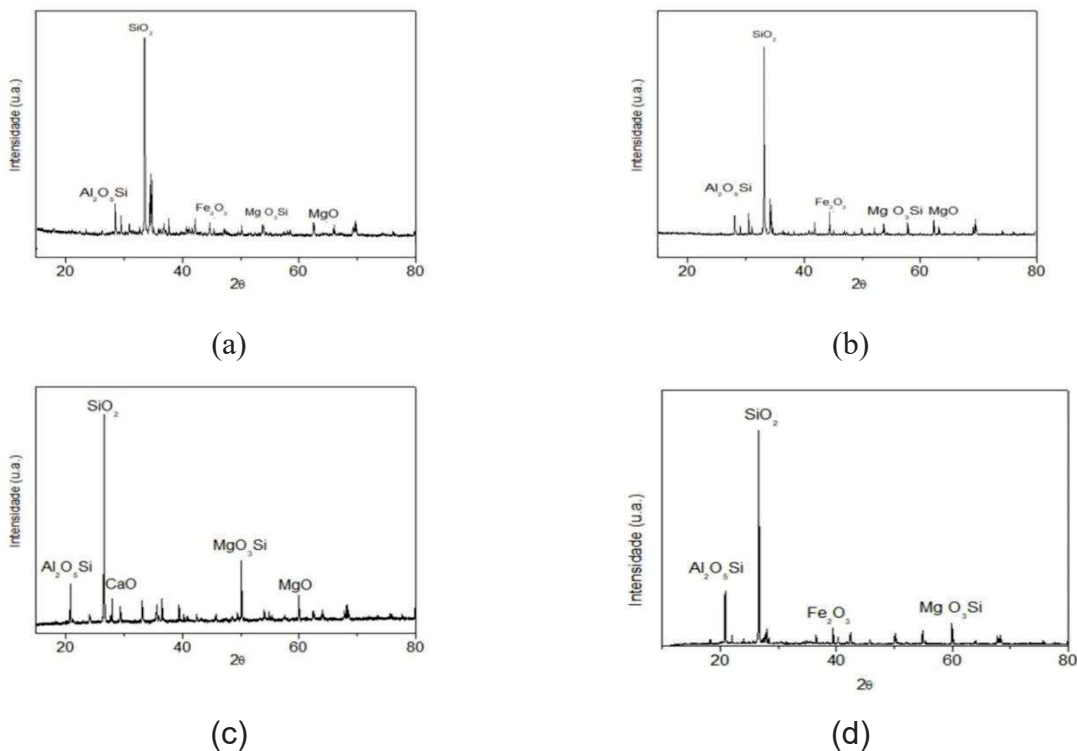
Para esse estudo de caracterização foram utilizadas amostras de PR que ainda não tinham passado pelo peneiramento e as análises no PM foram feitas diretamente no filtro. A técnica de DRX foi utilizada para mapear os principais minerais presentes nas amostras investigadas. Os resultados obtidos para as amostras de PR e PM (coletadas no mês de junho de 2017 e em janeiro de 2018) estão apresentados na Figura 12.

Para as amostras coletadas na cidade de Congonhas foi possível identificar a presença dos seguintes minerais: quartzo, hematita e silicatos de magnésio e alumínio; e as formas químicas observadas foram:  $\text{SiO}_2$  (COD:710314),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (COD:9009782)  $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$  (COD:1010987) e  $\text{MgO}_3\text{Si}$  (COD:9003426). Dessa forma, os principais elementos encontrados nas amostras foram Al, Fe, Mg, O e Si. Esses dados mineralógicos foram semelhantes aos encontrados por Queiroz *et al.* (2007) para amostras de material particulado coletado na cidade de Sete Lagoas, MG, e por Tavares, *et al.* (2014) na cidade de Belo Horizonte, MG.

Para as amostras da cidade de Juiz de Fora foi possível identificar as seguintes fases: quartzo ( $\text{SiO}_2$  - COD: 9009666), hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (COD:9003434), andaluzita ( $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$  COD:1011204), silicato de magnésio ( $\text{MgO}_3\text{Si}$  COD:9003426), periclase ( $\text{MgO}$  COD: 9006807) e lima ( $\text{CaO}$  COD: 16000044), concordando com dados prévios obtidos por MIMURA (2017), também para a cidade de Juiz de Fora.

De acordo com os dados foi possível perceber que tanto as amostras de poeira ressuspensoa como as amostras de material particulado apresentaram os mesmos constituintes majoritários.

Figura 12. Difratoograma de raio-X (a) amostra de PR de Congonhas (b) amostra de PM de Congonhas. (c) amostra de PR de Juiz de Fora. (d) amostra de PM em Juiz de Fora.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

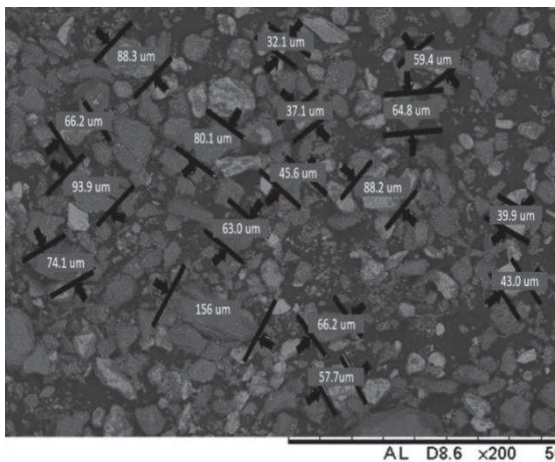
### 5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

Os resultados obtidos para as amostras de PR e PM estão mostrados nas Figuras 13 e 14. Pode-se observar que as amostras de PM coletadas em Congonhas (Figura 13 a e Figura 13 b) apresentaram partículas com granulometria entre 32 e 135  $\mu\text{m}$ , enquanto a granulometria das amostras de PR (Figura 13 c e Figura 13 d) apresentaram partículas com granulometria entre 44 e 110  $\mu\text{m}$ . Já as amostras de PM da cidade de Juiz de Fora (Figura 14 a e Figura 14 b) apresentaram granulometria entre 40 e 135  $\mu\text{m}$ , enquanto as dimensões das amostras de PR (Figura 14 c e Figura 14 d) variaram de 45 a 122  $\mu\text{m}$ . De maneira geral, os tamanhos

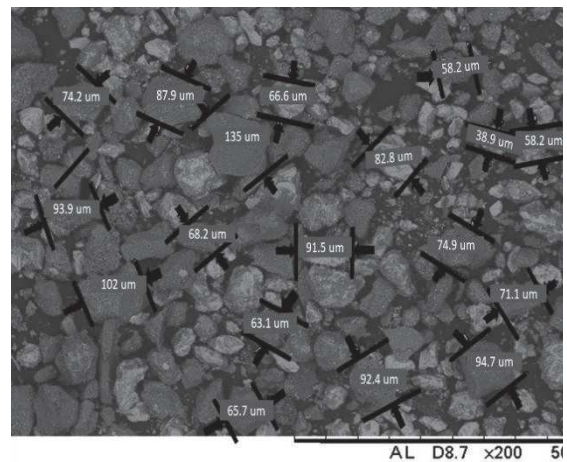


das partículas das amostras provenientes de Congonhas e Juiz de Fora não apresentaram diferenças significativas, provavelmente, devido às origens das partículas, isso porque as fontes emissoras são semelhantes para os pontos de estudo, tais como, construção civil, indústrias e veículos movidos a combustão.

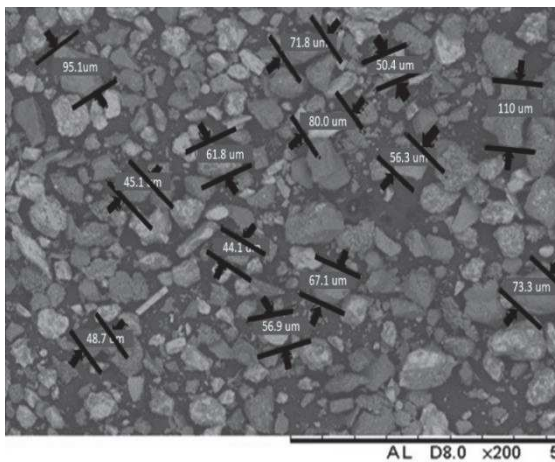
Figura 13. Imagem obtida por MEV para amostras coletadas em Congonhas. Ampliada: x 200 (a) PM do ponto 1 (b) PM do ponto 1 (c) PR do ponto 2. (d) PR do ponto 2.



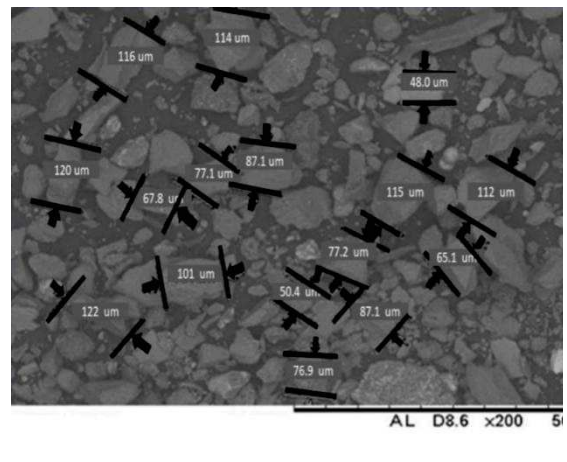
(a)



(b)



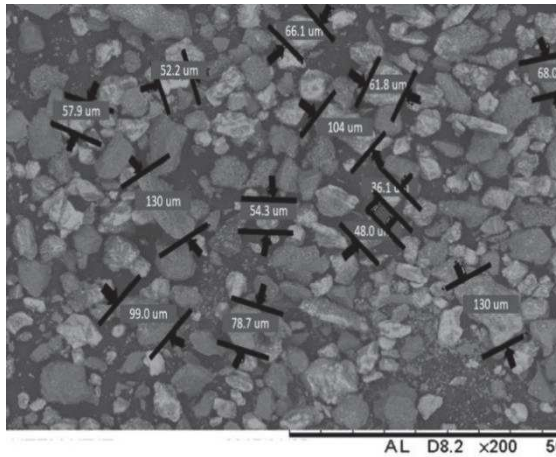
(c)



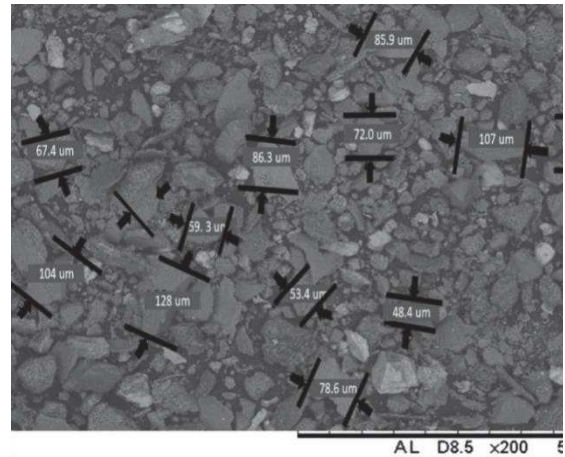
(d)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

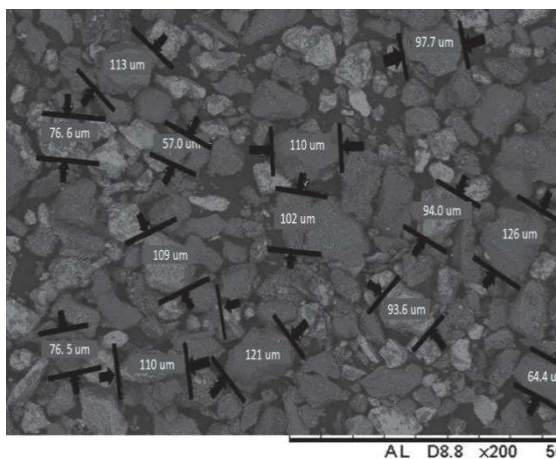
Figura 14. Imagem obtida por MEV para amostras coletadas em Juiz de Fora. Ampliada: x 200 (a) PM do ponto 3 (b) PM do ponto 3 (c) PR do ponto 4. (d) PR do ponto 4.



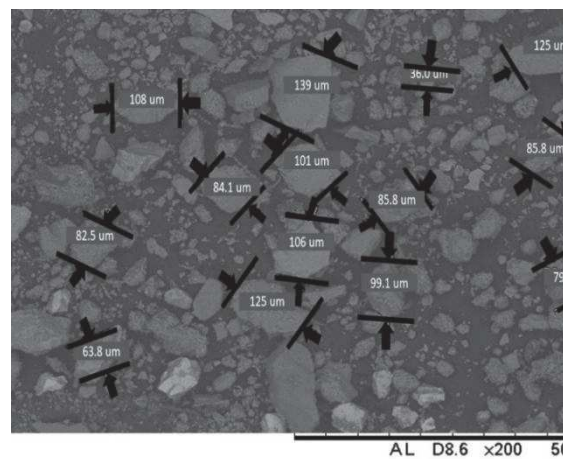
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os espectros de EDS são apresentados nas Figuras 15 e 16, enquanto as porcentagens de cada analito estão apresentadas nas Tabelas 10 e 11. As amostras de PR (Congonhas e Juiz de Fora) foram constituídas majoritariamente por Al, Fe, O e Si. Dessa forma, foi observada uma concordância com os dados obtidos por DRX, cujos difratogramas mostraram a presença de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ) e alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Os resultados obtidos também estão de acordo com dados obtidos para amostras coletadas no Estado de Minas Gerais (ARAUJO *et al.*, 2014; MIMURA, 2017). Elementos como Ca, K, Mg, Na e Ti também foram encontrados nas amostras, porém, seus teores foram menores que 3%.

Tabela 10. Composição das amostras de PR obtidas por microanálise (EDS)

Pontos	Elementos (% m/m)			
	Al	Fe	O	Si
P1	2,3	2,20	64,4	18,4
P2	7,3	0,30	60,9	14,3
P3	8,2	13,4	64,7	8,50
P4	5,9	21,3	66,4	5,00

P1 e P2: Congonhas; P3 e P4: Juiz de Fora

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

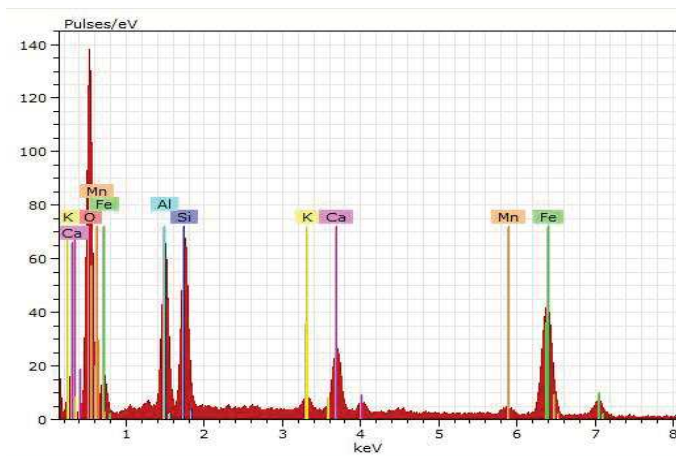
Tabela 11. Composição das amostras de PM obtidas por microanálise (EDS).

Pontos	Elementos (% m/m)			
	Al	Fe	O	Si
P1	12,5	7,1	59,0	15,3
P2	9,7	5,1	61,6	15,1
P3	10,9	1,9	65,2	15,4
P4	8,9	1,4	66,1	32,0

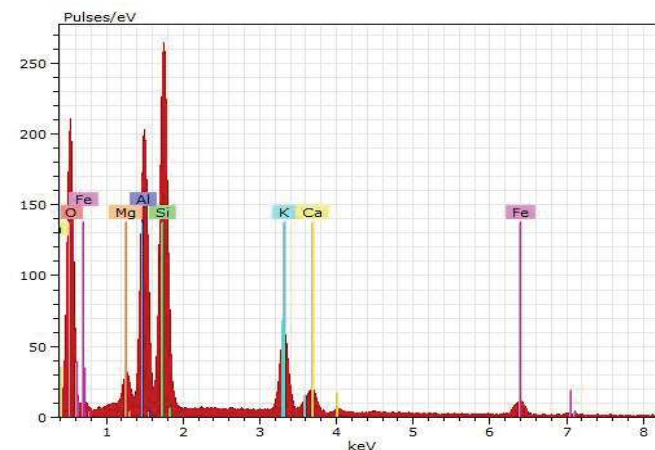
P1 e P2: Congonhas; P3 e P4: Juiz de Fora

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

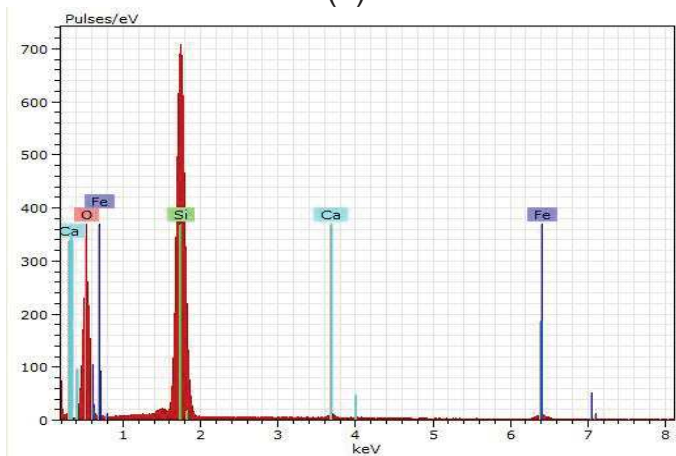
Figura 15. Espectros obtidos por EDS para amostras coletadas na cidade de Congonhas: (a) PR do ponto 1, (b) PM do ponto 1, (c) PR do ponto 2 e (d) PM do ponto 2.



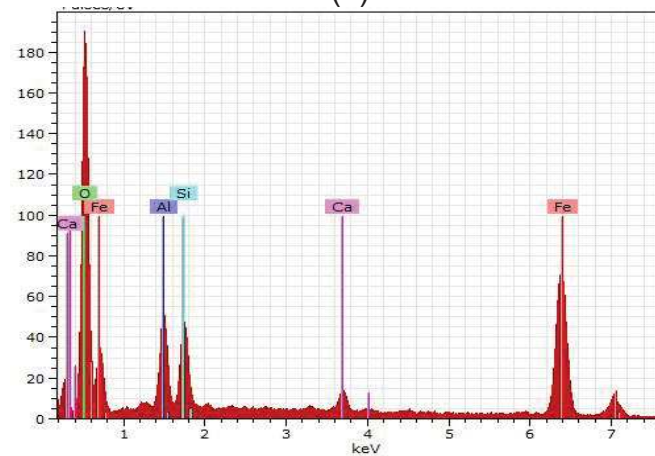
(a)



(b)



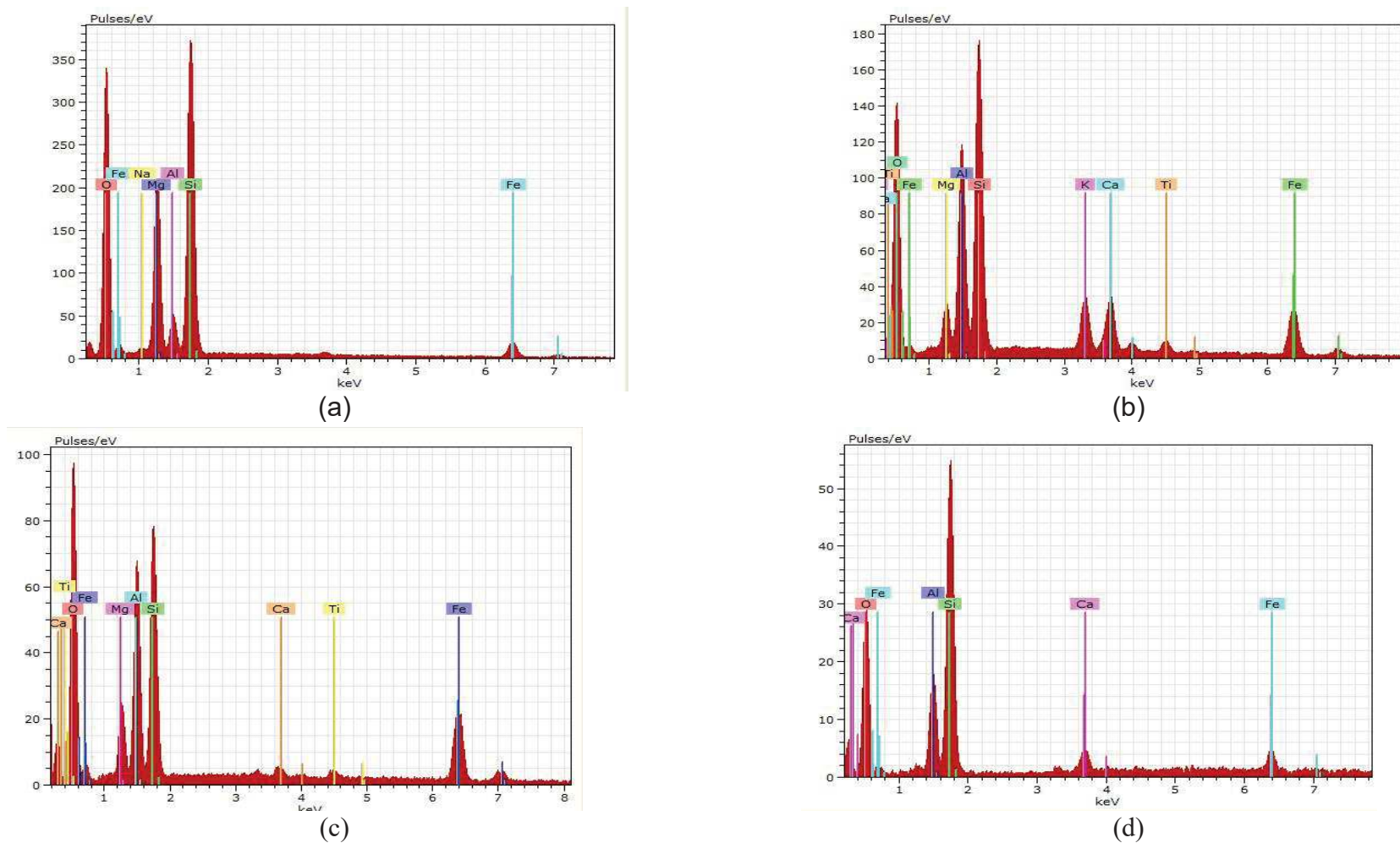
(c)



(d)

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 16. Espectros obtidos por EDS para amostras coletadas na cidade de Juiz de Fora (a) PR do ponto 3 (b) PM do ponto 3 (c) PR do ponto 4 (d) PM do ponto 4.



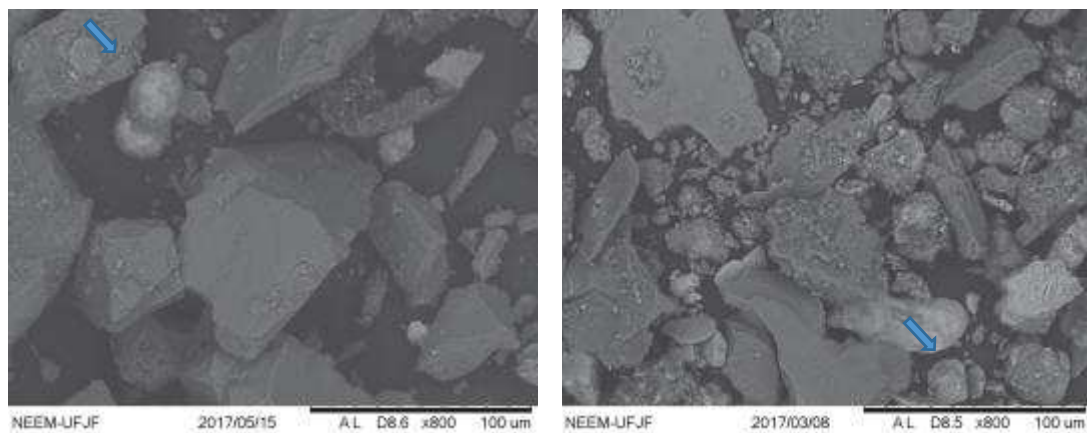
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com base nas características morfológicas observadas, nos elementos químicos predominantes e na literatura consultada, as partículas foram classificadas em quatro grupos: partículas regulares de formas arredondadas e cilíndricas, e aglomerados de pequenas esferas com um predomínio de carbono e oxigênio; partículas rugosas e xistosas com predomínio de ferro, silício e alumínio; e partículas cristalinas com predomínio de cloreto e potássio. A seguir estão descritos mais detalhadamente cada um desses tipos de estruturas:

Partículas regulares de formas redondas e cilíndricas: apresentam bordas regulares e formas redondas e cilíndricas, estando em alguns casos com aspecto murcho. O espectro obtido pela análise por EDS revelou predomínio de O. Estas características são peculiares de partículas orgânicas ou de origem biogênica (ROCHA *et al.*, 2005). Na figura 17, após ampliação de 800 vezes, há exemplos dessas formas.

Figura 17. Partículas biogênicas.

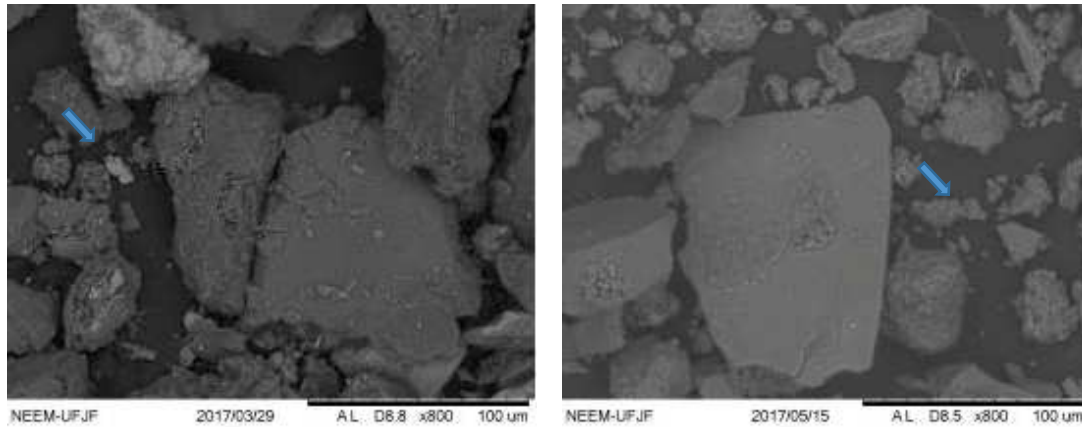
Ampliada x 800.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Aglomerados de pequenas esferas: partículas que apresentam um aspecto esponjoso, com pequenas esferas bem definidas, da ordem de nanômetros, unidas em cadeias. São partículas homogêneas e, frequentemente, formam uma massa de partículas amorfas aglomeradas abrangendo partículas maiores. Essas partículas estão associadas a C e O. De acordo com a literatura, estas partículas (Figura 18) originam-se a partir da queima de combustível veicular (SACHDEVA & ATTRI, 2008).

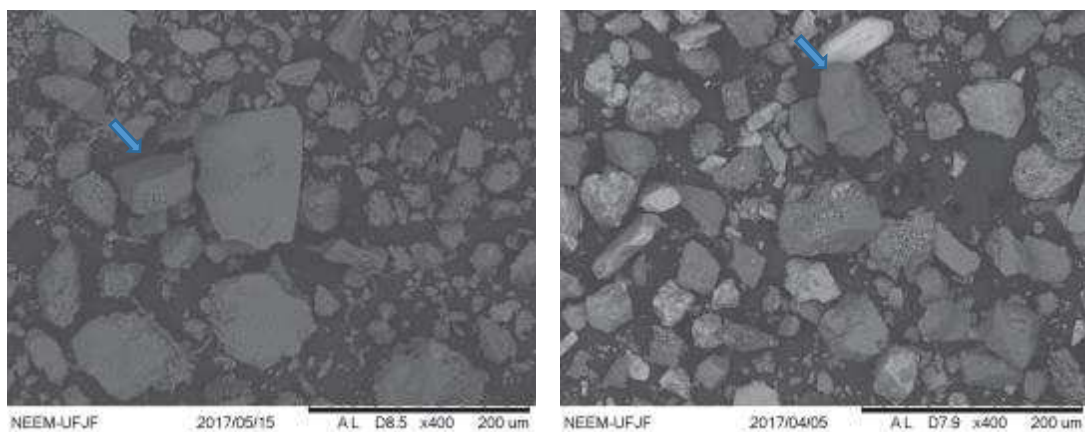
Figura 18. Partículas de fuligem.  
Ampliadas 800 vezes.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Partículas cristalinas: foram encontradas em menor quantidade nas amostras analisadas. A morfologia dessas partículas foi semelhante a cristais cúbicos com faces bem definidas e os elementos químicos majoritários foram Cl e K. Estas partículas (Figura 19) podem ser de fonte natural e associadas a partículas de sal marinho (MORENO *et al.*, 2004; BERNABÉ *et al.*, 2005).

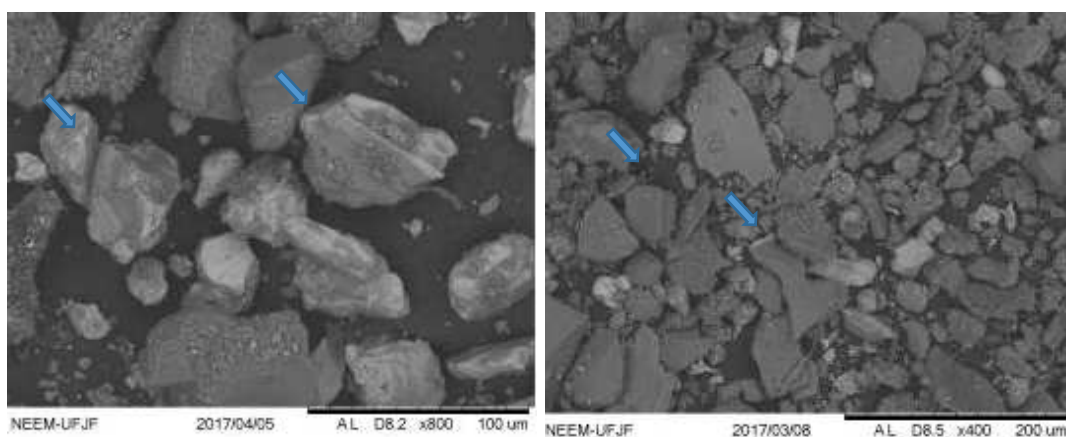
Figura 19. Partículas cristalinas.  
Ampliadas 400 vezes.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Partículas rugosas e xistosas: este grupo de partículas apresentou forma irregular, porém com aspectos diferentes. Algumas foram mais rugosas e outras com aspecto mais uniforme em forma de lâminas e lisas (FERREIRA *et al.*, 2011). Foram observadas partículas individuais e também pequenas partículas nucleadas sobre partículas maiores formando aglomerados (Figura 20). O espectro de EDS mostrou uma composição química bastante variada com O, Si, Mg, Ca, Fe, Ti, Al e K. De modo geral, os elementos predominantes tanto para partículas rugosas quanto para xistosas foram O, Al, Si e Fe. Estes elementos refletem os minerais encontrados no solo, podendo ser associadas à origem de fonte natural.

Figura 20. Partículas rugosas e xistosas.  
Ampliada x 800 e x 400, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

### 5.1.3. Análise de liberação mineral (MLA)

As análises de MLA foram feitas apenas para as amostras de PR, mas elas fornecerão uma boa previsão que permitiu confirmar os resultados obtidos. As principais fases minerais observadas (aqui definidas como maior que 1% em peso) foram de óxidos e hidróxidos de Fe ( $\text{FeOOH}$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), compostos de argila e muitas fases contendo o elemento Al (Tabela 12). Os dados obtidos por MLA foram concordantes com os dados obtidos por DRX (seção 4.1.1) e EDS (Seção 4.1.2) demonstrando a confiabilidade dos resultados obtidos. Também foi possível observar as fases que os analitos estão ligados, sendo que o Fe está ligado



principalmente a fases com óxidos, enquanto as fases que contém Mn foram associadas a misturas contendo outros elementos e ao grupo dos piroxenos, que são um grupo de importantes minerais inossilicatos formadores de rocha, encontrados em muitas rochas ígneas e metamórficas. O Cr por sua vez, foi identificado principalmente associado aos óxidos/hidróxidos de ferro (0,12% (ponto P4) e 0,59% (ponto P3) nas amostras provenientes de Juiz de Fora e 0,54% (ponto P1) e 0,43% (ponto P2) nas amostras de Congonhas) e nas formas de cromita (em torno de 0,1% para todas as amostras). Já as principais fases contendo Zn apareceram ligadas a misturas com outros compostos. As fases contendo Cd não foram observadas no MLA devido suas baixas concentrações. Uma das vantagens da utilização da técnica MLA é a possibilidade de analisar um grande número de partículas, o que proporciona uma confiança estatística adequada (CARIOCA & BRANDÃO, 2018; DELBEM *et al.*, 2015). No presente trabalho o número total de partículas variou de 6.457 a 16.132. A diferença no número de partículas analisadas deve-se ao fato de que ao selecionar um tempo de varredura fixo, um número maior de partículas será analisado nas amostras contendo partículas menores.

Tabela 12. Principais fases minerais (% em peso) em amostras de PR.

Fases	Amostras			
	P1	P2	P3	P4
Fe Óxidos/Hidróxidos	78,05	72,25	4,71	10,99
Quartzo	13,55	17,27	22,10	46,20
Andesina	<1%	1,26	15,18	10,78
Andratita	<1%	<1%	<1%	1,25
Calcita com Fe	1,30	1,10	<1%	<1%
Albita	<1%	<1%	<1%	1,68
Ortoclase	<1%	0,85	2,75	6,10
Siderita	<1%	<1%	<1%	1,18
Hornblende	<1%	<1%	2,35	2,92
Ilmenita	<1%	<1%	3,07	2,15
Piroxenos	<1%	<1%	2,27	1,32
Vesuvianita	<1%	<1%	<1%	1,22
Biotita	<1%	<1%	1,63	<1%
Minerais de argila	<1%	<1%	33,45	5,77
Mistura (Al, Ca, Cl, Fe, Mn, O, P, Si, S, Ti e Zn)	<1%	<1%	<1%	<1%
Total	100	100	100	100
Total de partículas	6.457	7.157	8.140	16.132

P1 e P2: Congonhas; P3 e P4: Juiz de Fora

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

## 5.2. DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados meteorológicos são fatores importantes nos estudos de poluição atmosférica, pois eles fornecem informação sobre parâmetros que podem influenciar a dispersão de poluentes. Neste trabalho, foram coletados dados meteorológicos referentes às cidades de Congonhas e Juiz de Fora, no período de maio de 2017 a

abril de 2018. Os dados obtidos estão mostrados nas Tabelas 10 e 11, e no apêndice A.

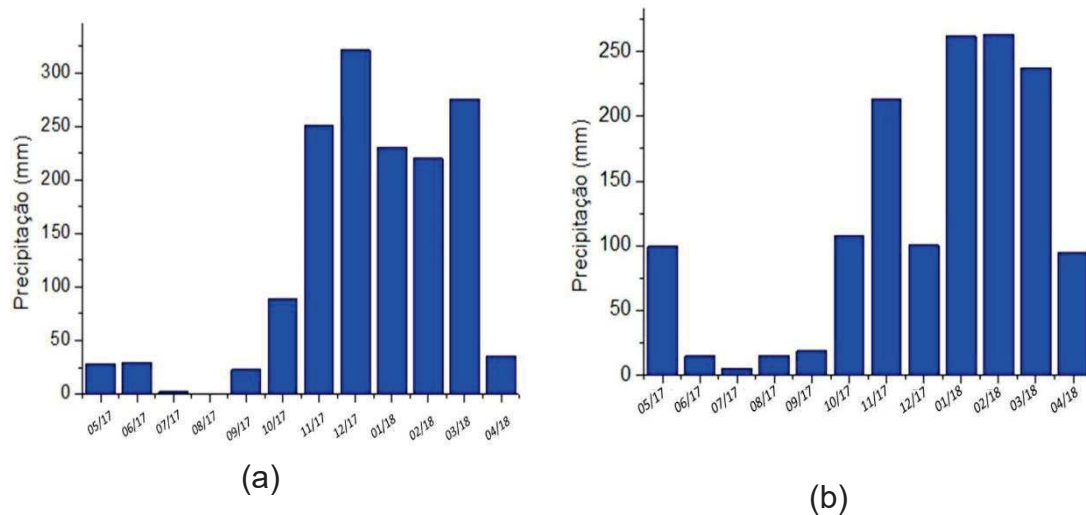
Os valores de umidade do ar para a cidade de Congonhas e Juiz de Fora ficaram em torno de 80% para ambas as cidades. Os valores encontrados ficaram acima do recomendado pela OMS (2018), que é um valor variando entre 50% e 60%. Com relação à radiação solar, os dados para a cidade de Congonhas apresentaram valores entre 876 kJ.m<sup>-2</sup> e 604 kJ.m<sup>-2</sup>. Já em Juiz de Fora, os valores variam entre 921 e 598 kJ.m<sup>-2</sup>. As temperaturas médias mensais para a cidade de Congonhas variaram de 14,6 a 22,8°C, sendo a máxima diária do período de 30,2°C e mínima de 7,6°C. Em contrapartida, para a cidade de Juiz de Fora as temperaturas médias variaram de 14,5°C a 22,3°C, sendo a máxima diária do período de 29,3°C e a mínima de 10,3°C. A pressão atmosférica para a cidade de Congonhas apresentou um valor médio de 913 hPa e para a cidade de Juiz de Fora foi de 912 hPa.

A velocidade do ar é um importante parâmetro meteorológico, pois está relacionado ao transporte de partículas da superfície exposta e à dispersão de poluentes. Dessa forma, para a cidade de Congonhas a velocidade média do vento foi cerca de 3 m s<sup>-1</sup>, com velocidade média máxima de 6,6 m s<sup>-1</sup>. Nesse caso, a velocidade do vento, classificada como moderada pela escala de Beaufort, pode provocar o transporte e dispersão de grandes quantidades de PM, dependendo do diâmetro aerodinâmico médio das partículas (MIMURA *et al.*, 2016). Com relação a Juiz de Fora nota-se que a velocidade média dos ventos no período estudado foi de 2,2 m s<sup>-1</sup>, o que demonstra uma baixa resistência do vento. Por outro lado, as rajadas de ventos apresentaram um valor médio de 5,1 m s<sup>-1</sup> e valores máximos de 6,9 m s<sup>-1</sup>, sendo esses valores suficientes para suspensão e dispersão de PM.

Os valores de precipitação estão mostrados na Figura 21. Os valores mensais para a cidade de Congonhas (Figura 21 a) demonstraram um período mais chuvoso, de novembro a março, sendo que no mês de dezembro foi observado o valor máximo de precipitação (321 mm). O período mais seco compreendeu os meses de julho e agosto, tendo sido observado no mês de agosto um volume de chuva de apenas 0,4 mm. Por outro lado, para a cidade de Juiz de Fora (Figura 21 b), observou-se que os meses mais chuvosos foram de novembro a março, com um declínio no volume de chuvas no mês de dezembro e um pico de chuvas sendo alcançado nos meses de janeiro e fevereiro de 2018. Nesses dois últimos meses, o volume de chuvas foi de 261 e 263 mm, respectivamente. O período mais seco

compreendeu os meses de junho a setembro, atingindo seu mínimo no mês de julho, no qual o volume de precipitação foi de 5,4 mm.

Figura 21. Dados de precipitações mensais (a) Congonhas (b) Juiz de Fora. No período de março de 2017 a abril de 2018.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com relação às características orográficas (referentes ao relevo) dos locais de estudo, a cidade de Congonhas está localizada em uma região que apresenta um relevo complexo, de altitude que varia entre 800 e 1.800 m, tendo a leste da cidade a Serra do Ouro Branco. Do quadrante noroeste ao norte noroeste encontra-se a Serra da Moeda e a Serra do Itabirito. Este complexo de serras bem como as áreas de 30 municípios, do qual Congonhas faz parte, estão inseridos no quadrilátero de ferro de uma das províncias minerais mais importantes do Brasil, devido às suas reservas de ferro, ouro, manganês, topázio e bauxita (FERROUS, 2012).

A cidade de Juiz de Fora, por outro lado, está localizada na Zona da Mata do estado de Minas Gerais, entre a Serra do Mar (RJ) e a Serra da Mantiqueira (MG). O clima característico da cidade é tropical de alta altitude, que se caracteriza por chuvas no verão e uma temperatura média anual de cerca de 19° C. A localização geográfica é combinada com as características dinâmicas da atmosfera, englobando sistemas climáticos de micro, meso e de grande escala (FERREIRA, 2012; MIMURA *et al.*, 2016).

Tabela 13. Parâmetros meteorológicos da Cidade de Congonhas no período de maio de 2017 a abril de 2018.

Período	Precipitação <sup>a</sup> (mm)	Temperatura (°C)			Umidade (%)			Velocidade dos ventos <sup>b</sup> (m s <sup>-1</sup> )	Rajada de vento <sup>b</sup> (m s <sup>-1</sup> )	Radiação solar <sup>b</sup> (KJ m <sup>-2</sup> )	Pressão atmosférica (hPa)
		Média	Máxima	Mínima	Média	Máxima	Mínima				
Maio/ 2017	28,4	17,8	18,4	17,2	76,7	79	74	1,9	4,6	605	901
Junho/ 2017	29,6	17,3	17,9	16,6	73,9	77	71	2,2	3,8	677	903
Julho/2017	2,00	15,2	15,9	14,6	70,7	73	68	2,3	5,5	643	906
Agosto/ 2017	0,40	17,2	18,0	16,5	65,1	68	62	2,4	5,5	759	902
Setembro/ 2017	23,0	19,3	20,1	18,5	55,3	58	53	2,8	6,6	799	903
Outubro/2017	88,4	20,2	21,0	19,4	57,2	60	54	2,6	6,4	876	899
Novembro/2017	251	20,1	20,7	19,4	73,6	76	71	2,4	6,1	661	897
Dezembro/2017	321	21,2	21,8	20,5	76,4	79	74	2	5,2	705	897
Janeiro/2018	230	22,1	22,8	21,3	70,5	74	67	2,1	5,3	805	898
Fevereiro/2018	220	20,9	21,6	20,3	77,9	81	75	2,1	5,2	724	897
Março/2018	275	21,8	22,4	21,0	77,2	80	74	1,9	4,8	804	897
Abril/2018	35,8	19,4	20,1	18,9	77,2	80	74	2,1	5	714	900
Média	125	19,4	20,1	18,7	71	73	68	2,3	5,2	730	900
Mínimo	0,4	15,2	15,9	14,6	55	58	53	1,9	2,2	604	897
Máximo	321	22,1	22,8	21,3	78	74	74	2,8	6,6	876	906
SD	123	2,11	2,10	2,07	7,8	7,8	7,8	0,3	1,1	79,7	3,00

<sup>a</sup>Valor total, <sup>b</sup>Valor máximo

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 14. Parâmetros meteorológicos da Cidade de Juiz de Fora no período de maio de 2017 a abril de 2018.

Período	Precipitação <sup>a</sup> (mm)	Temperatura (°C)			Umidade (%)			Velocidade dos ventos <sup>b</sup> (m s <sup>-1</sup> )	Rajada de vento (m s <sup>-1</sup> )	Radiação solar <sup>b</sup> (KJ m <sup>-2</sup> )	Pressão atmosférica (hPa)
		Médio	Máximo	Mínimo	Médio	Máximo	Mínimo				
Maio/ 2017	99,2	17,1	17,5	16,8	84,8	86,6	83,0	2,4	5,2	598	913
Junho/ 2017	14,8	17,1	17,5	16,7	81,8	83,9	79,6	2,2	2,5	613	915
Julho/2017	5,40	14,9	15,6	14,5	80,5	82,7	78,1	2,2	5,3	627	919
Agosto/ 2017	15,0	16,1	16,5	15,6	77,3	79,3	75,2	2,1	5,7	704	914
Setembro/ 2017	18,8	18,6	19,3	18,1	66,4	69,0	63,7	1,9	6,4	921	916
Outubro/2017	108	20,8	21,4	20,3	71,0	73,3	68,5	2,6	6,8	863	911
Novembro/2017	213	19,1	19,6	18,7	81,2	83,2	79,1	2,9	6,7	719	909
Dezembro/2017	101	21,1	21,7	20,7	80,9	83,1	78,3	2,2	5,7	805	909
Janeiro/2018	262	21,7	22,3	21,2	79,4	82,1	76,5	2,0	5,8	887	910
Fevereiro/2018	263	20,9	21,4	20,4	83,1	85,4	80,7	2,4	2,4	797	909
Março/2018	237	21,8	22,3	21,3	83,5	85,9	80,9	2,0	5,0	783	909
Abril/2018	95,2	19,3	19,8	18,8	82,8	85,0	80,4	1,3	4,2	692	913
Média	121	19,0	19,5	18,5	79,4	81,6	77,0	2,2	5,1	751	912
Mínimo	5,4	14,9	15,6	14,5	66,4	65,0	63,7	1,3	2,4	598	919
Máximo	121	21,8	22,3	21,3	84,8	86,6	83,0	2,9	6,8	921	909
SD	109	1,9	1,9	1,9	3,9	3,9	4,0	0,4	1,5	109	3,2

<sup>a</sup>Valor total, <sup>b</sup>Valor máximo

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

## 5.3. OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL

### 5.3.1. Testes iniciais

Inicialmente, foram realizados testes para definir as melhores condições para a determinação dos analitos de interesse, utilizando-se a amostras de PR. A Figura 22, mostra os principais constituintes da amostra determinados por ICP OES, após digestão ácida em placa de aquecimento (com o método USEPA 3050B). Os resultados demonstraram como constituintes majoritários Al, Ca, Fe, Mg e Mn na amostra. Em menor quantidade, foram observados elementos como Ba, Cr, Cu, Pb, Sb, V e Zn, enquanto os elementos As, Ag, Cd, Co e Ni ficaram abaixo do limite de detecção da técnica. De acordo com os dados obtidos foram definidos como analitos de interesse para os estudos seguintes os elementos Cd, Cr, Fe, Mn e Zn. O Fe foi escolhido por ser um elemento normalmente usado como elemento de referência na determinação dos fatores de enriquecimento (FE) de contaminantes em amostras ambientais. Os demais têm relevância ambiental (Cd, Cr, Mn e Zn) ou possuem relação com as atividades de mineração das regiões de interesse (Mn e Zn). O Pb, apesar da sua importância, não foi investigado devido às limitações instrumentais.

Figura 22. Concentração de macro e microconstituintes inorgânicos em amostras de poeira ressuspensa (PR) determinados por ICPOES após digestão pelo método 3050 B.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.3.2. Estudos dos parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção atômica com chama

Devido aos teores de Cr, Fe, Mn e Zn se apresentarem nas amostras na ordem de mg L, eles foram determinados por FAAS. Com auxílio de soluções padrões de cada analito foram otimizados os seguintes parâmetros instrumentais: a largura da fenda espectral (variações 0,1; 0,2; 0,5 e 1 mm), corrente da lâmpada (operando a 50, 75 e 100 %), altura do queimador (4 a 13 mm) e vazão de gás (1 a 1,8 L min.). As melhores condições obtidas são apresentadas na Tabela 15.



Tabela 15. Parâmetros para a determinação dos metais estudados por FAAS.

Analitos	Parâmetros instrumentais					
	$\lambda$ (nm)	Fenda espectral (nm)	I (mA)	H (mm)	Gases	Fluxo de gás <sup>a</sup> (L min <sup>-1</sup> )
Cr	357,8	0,5	6	8,0	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,2
Fe	248,3	0,2	10	4,6	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,1
Mn	279,5	0,2	5	5,4	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,3
Zn	213,9	0,2	5	5,4	Ar/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,1

$\lambda$  = comprimento de onda, H = altura, <sup>a</sup>Vazão de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.3.3. Estudos dos parâmetros instrumentais do espectrômetro de absorção com forno de grafite

Os analitos Cd (todas as frações) e Cr (frações gástrica e pulmonar) foram determinados por GFAAS, devido aos baixos teores que foram encontrados na amostra, sendo necessária uma técnica mais sensível. As condições experimentais para os analitos foram determinadas através de planejamento de experimentos, onde foram determinadas as melhores condições de temperatura de pirólise, atomização e condições de uso de modificador químico.

Para os resultados obtidos foram avaliadas a regressão e a falta de ajuste dos modelos, conforme apresentado na Tabela 16. Observa-se que os valores de  $F_{\text{calculado}}$  devido à regressão foram maiores que o valor  $F_{\text{tabelado}}$  (2,43) para todos os analitos estudados ( $n = 5$ ). Dessa forma, os modelos propostos puderam ser empregados como modelos de previsão para a determinação da temperatura ótima de pirólise e atomização, assim como a condição ótima de uso do modificador químico, pré-requisitos primordiais considerando as condições STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*) preconizados por Sir Alan Walsh (WELZ, 1985).

Tabela 16. Análise de variância para o planejamento misto 3 x 3 x 5 para determinação de Cd e planejamento 33 para determinação do Cr, em amostras de PR, para os três meios estudados, analisadas por GFAAS.

Analito	Parâmetros do planejamento					
		SQ	GL	MQ	F <sub>tabelado</sub>	F <sub>calculado</sub>
Cd <sub>total</sub>	M	0,13	10	0,013	2,43	18,0
	R	0,027	36	0,00078		
	FA	0,026	34	0,000067	19,5	11,6
	EP	0,00013	2	0,16		
	T	0,16				
Cd <sub>gástrico</sub>	M	0,30	10	0,030	2,43	13,6
	R	0,080	36	0,0022		
	FA	0,075	34	0,0022	19,46	0,99
	EP	0,0044	2	0,0022		
	T	0,38				
Cd <sub>pulmonar</sub>	M	2,3	10	0,23	2,43	27,1
	R	0,31	36	0,0085		
	FA	0,30	34	0,00047	19,46	19,01
	EP	0,00094	2	2,6		
	T	2,61				
Cr <sub>gástrico</sub>	M	0,23	10	0,023	2,41	26,1
	R	0,016	28	0,00088		
	FA	0,014	26	0,00089	19,43	1,18
	EP	0,0015	2	0,00075		
	T	0,25				
Cr <sub>pulmonar</sub>	M	0,29	10	0,029	2,41	12,39
	R	0,042	28	0,0023		
	FA	0,041	26	0,0026	19,43	6,28
	EP	0,00082	2	0,00041		
	T	0,332				

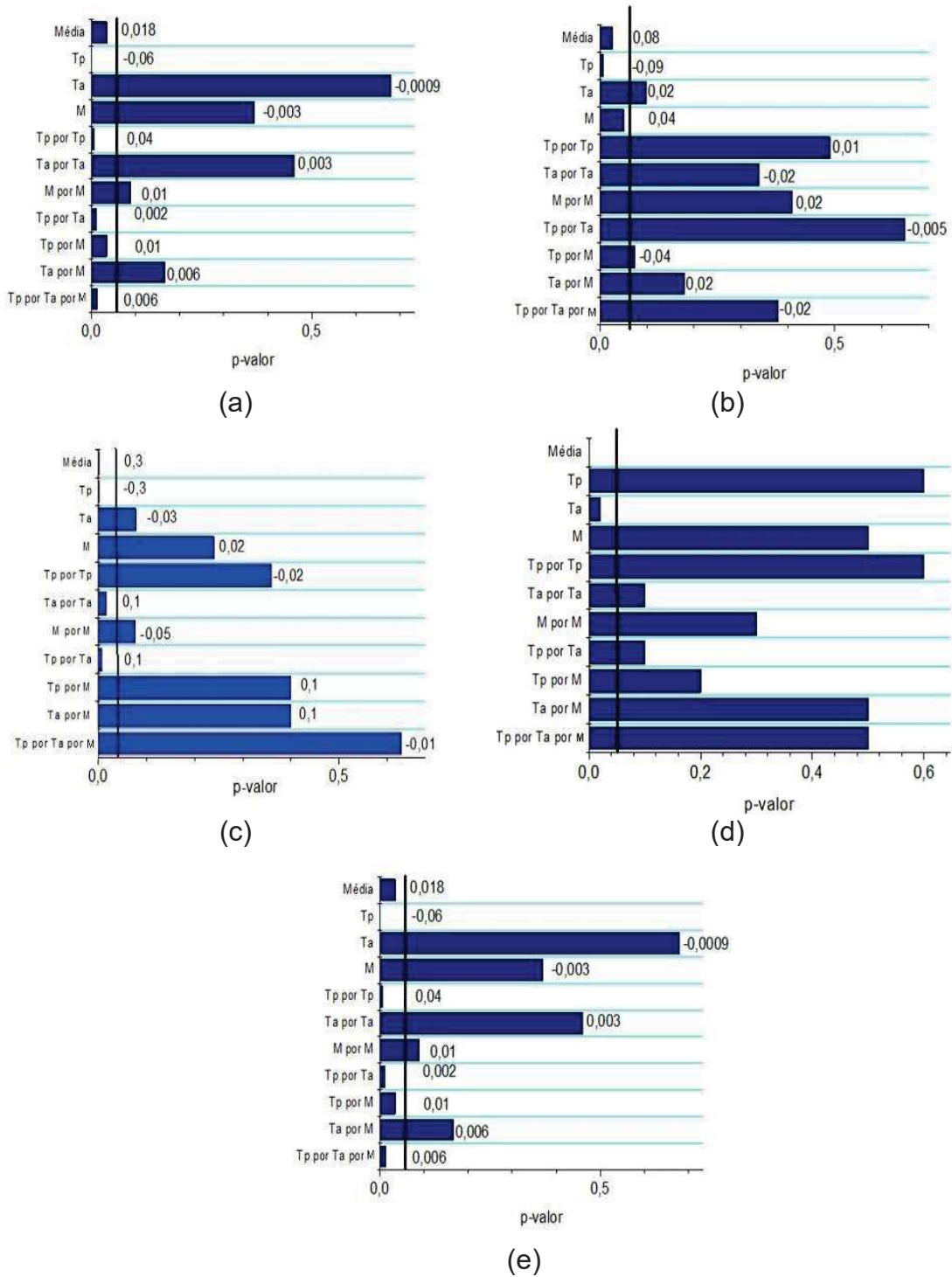
SQ: Soma Quadrática; GL: Grau de Liberdade; MQ: Média Quadrática; M: Modelo; R: Residual; FA: Falta de Ajuste; EP: Erro Puro; T: total.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A falta de ajuste foi avaliada comparando-se os valores de  $F_{calculado}$  com o  $F_{tabelado}$  (Tabela 16). De acordo com os resultados obtidos foi possível observar para todos os analitos investigados que  $F_{calculado} < F_{tabelado}$  (19,46). Dessa forma, a média quadrática expressa apenas os erros aleatórios (NETO *et al.*, 2007), ou seja, não há falta de ajuste para os modelos.

Os resultados obtidos experimentalmente produziram os gráficos de Pareto mostrados na Figura 23 a, b e c para o Cd, e 23 d e e para o Cr. Para uma variável não ser significativa para o modelo, seu valor de  $\alpha$  teria que ser menor que 0,05. As variáveis significativas foram: média, temperatura de pirólise ( $T_p$ ), e a interação temperatura de pirólise, atomização e condição do modificador ( $T_p T_a M$ ) para os teores totais (Figura 23 a); média e  $T_p$  para os teores gástricos (Figura 23 b) e média,  $T_p$ ,  $T_a^2$  e  $T_p T_a$ , para os teores pulmonares (Figura 23 c). Esses efeitos, apresentaram em sua maioria efeitos negativos (níveis baixos). No caso do Cr, foram significativos para a fase gástrica: a média e a temperatura de atomização ( $T_a$ ) (Figura 23 d) e para a pulmonar: a média,  $T_a$ ,  $M$ ,  $T_p^2$ ,  $T_a^2$ ,  $T_p M$ ,  $T_a M$  e  $T_p T_a M$  (Figura 23 e). Sendo assim, observou-se as variáveis que mais influenciam no sinal, bem como suas interações, que apresentaram efeitos em níveis centrais (nível médio).

Figura 23. Gráfico de Paretos para as diferentes condições instrumentais do GFAAS estudadas. Para o Cd: (a) Teores obtidos na extração, (b) Teores gástricos e (c) Teores pulmonares. Para o Cr: (d) Teores gastrointestinais, (e) Teores pulmonares.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As relações matemáticas entre as variáveis avaliadas para os teores totais obtidos após a extração (Cd - equação 11), a fração gástrica (Cd - equação 12 e Cr - equação 13) e pulmonares (Cd - equação 14 e Cr- equação 15) são descritas abaixo.

$$y = (0,019 \pm 0,003) + (-0,058 \pm 0,001)T_p + (-0,0009 \pm 0,001)T_a + (-0,003 \pm 0,002) M + (0,043 \pm 0,002) T_p^2 + (0,0030 \pm 0,002)T_a^2 + (0,012 \pm 0,003)M^2 + (0,021 \pm 0,002) T_pT_a + (0,015 \pm 0,002) T_pM + (0,0061 \pm 0,002)T_aM + (0,0062 \pm 0,003)T_pT_aM$$

(Equação 9)

$$y = (0,081 \pm 0,013) + (-0,086 \pm 0,007) T_p + (0,021 \pm 0,007)T_a + (0,037 \pm 0,009) M + (0,010 \pm 0,013) T_p^2 + (-0,015 \pm 0,013)T_a^2 + (0,015 \pm 0,014)M^2 + (-0,0049 \pm 0,0092) T_pT_a + (-0,037 \pm 0,01) T_pM + (0,021 \pm 0,013)T_aM + (-0,014 \pm 0,013)T_pT_aM$$

(Equação 10)

$$y = (0,28 \pm 0,01) + (-0,25 \pm 0,01) T_p + (-0,026 \pm 0,008) T_a + (0,015 \pm 0,009) M + (0,015 \pm 0,013) T_a^2 + (0,099 \pm 0,013) T_a^2 + (0,050 \pm 0,015) M^2 + (0,111 \pm 0,009) T_pT_a + (0,012 \pm 0,011) T_pM + (0,012 \pm 0,011) T_aM + (-0,01 \pm 0,01) T_pT_aM$$

(Equação 11)

$$y = (0,67 \pm 0,02) + (-0,007 \pm 0,012) T_p + (0,08 \pm 0,01)T_a + (0,01 \pm 0,01)M + (0,01 \pm 0,02)T_p^2 + (0,06 \pm 0,02)T_a^2 + (-0,04 \pm 0,02)M^2 + (0,04 \pm 0,01) T_pT_a + (-0,03 \pm 0,02) T_pM + (-0,01 \pm 0,02)T_aM + (-0,01 \pm 0,02)T_pT_aM$$

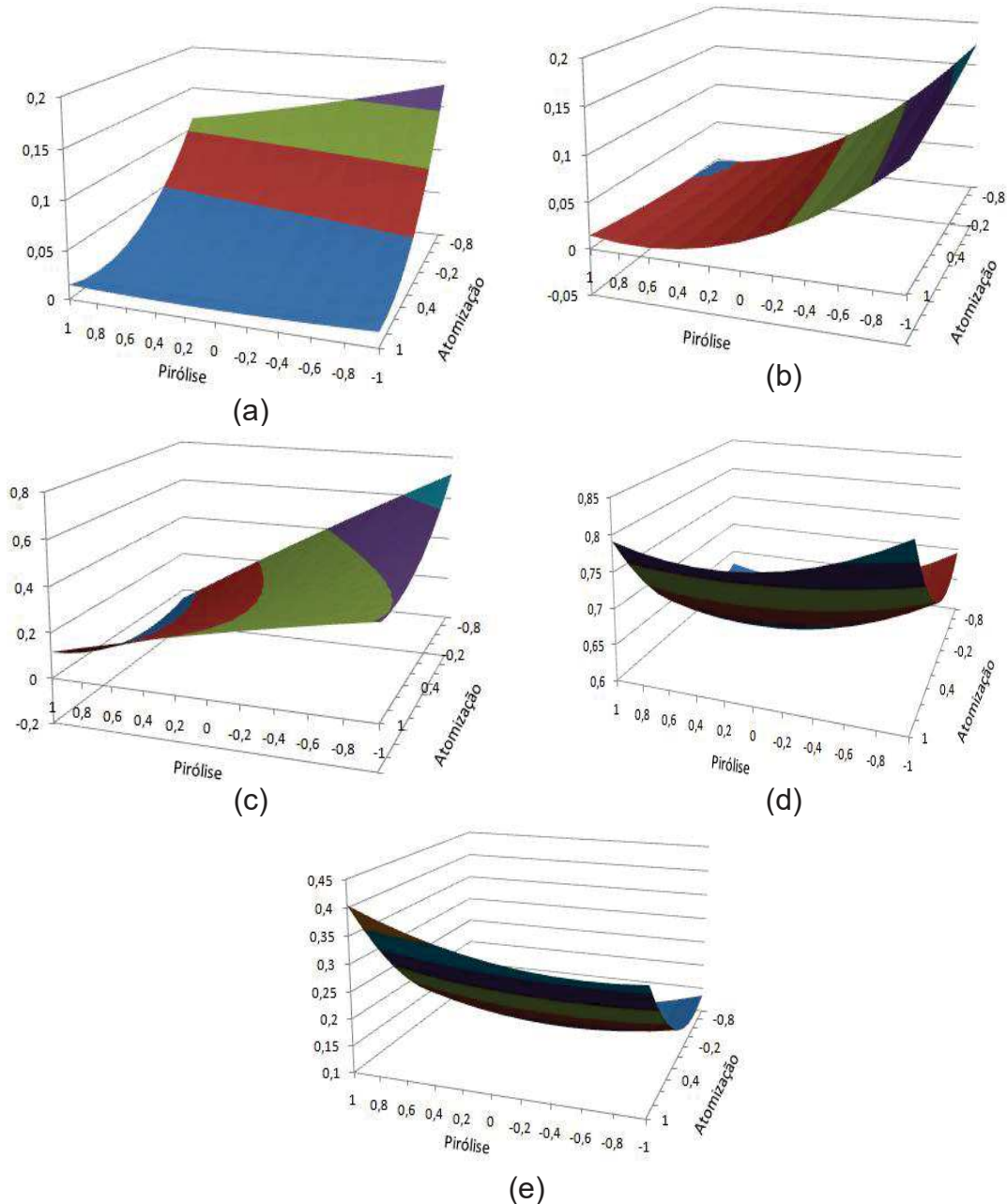
(Equação 12)

$$y = (0,16 \pm 0,08) + (-0,19 \pm 0,005) T_p + (0,090 \pm 0,005)T_a + (0,046 \pm 0,008)M + (0,033 \pm 0,008)T_a^2 + (0,075 \pm 0,078)T_a^2 + (0,012 \pm 0,006)M^2 + (-0,016 \pm 0,006) T_pT_a + (0,031 \pm 0,006) T_pM + (0,033 \pm 0,006)T_aM + (-0,045 \pm 0,07)T_pT_aM$$

(Equação 13)

Os cálculos da regressão indicaram que os resultados obtidos podem ser usados como modelo de previsão, para as temperaturas de pirólise e atomização e para a condição do modificador, pois os valores de  $F_{\text{calculado}}$  foram 5 vezes maiores que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  (2,41). Logo, os modelos puderam ser descritos por superfícies de respostas (SR), que são mostradas na Figura 24.

Figura 24. Superfície de resposta obtidas para Cd e Cr: (a) teor total (Cd); (b) fração gástrica (Cd); (c) fração pulmonar (Cd), nesse caso, para os três gráficos não foi utilizado modificador, fixou-se na condição sem o modificador (-1); (d) fração gástrica (Cr) (e) fração pulmonar (Cr), neste caso, para os três gráficos a condição de modificador foi fixada na condição (-1), 15  $\mu\text{g}$  de Pd.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir das equações obtidas e das superfícies de resposta, para cada meio, foram obtidas as condições ótimas das temperaturas de pirólise e atomização e do modificador químico para a determinação de Cd e Cr. Para o Cd, os resultados indicaram que os níveis baixos (-1) foram melhores independentemente da condição

estudada. Dessa forma, para os estudos seguintes a temperatura de pirólise foi fixada em 300°C e a temperatura de atomização em 900°C. Nessa região, os compostos halogenados como  $\text{CdI}_2$  388 e 744°C,  $\text{CdCl}_2$  568 e 964°C,  $\text{CdBr}_2$  568 e 863°C (LIDE, 2009), que têm seus pontos de fusão (sólido/gás (sublimação), sólido/líquido: ou seja, espécies que estão na etapa de secagem e pirólise) e ebulição (líquido/gás: etapa de pirólise), respectivamente (PINTO & REY, 2005; DUARTE, 2014). Para o Cr, os valores máximos foram encontrados para a temperatura de pirólise e atomização quando ambas estavam em níveis altos (1600 e 2600°C, respectivamente). Nessas regiões, tem-se a decomposição dos seguintes compostos  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  a 2100°C e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a 2320°C (LIDE, 2009), sendo essas formas as mais prováveis do cromo nas amostras. A melhor condição do modificador foi obtida em nível baixo, ou seja, quando o Pd foi utilizado.

Sobre o modificador utilizado para o Cr, a literatura descreve o seguinte mecanismo de ação (Equação 16):



Sendo que  $\text{M}_x\text{O}_y$  é o óxido do metal refratário,  $\text{A}_x\text{O}_z$  é o óxido do analito,  $\text{C}_{(x+z)}$  é o sítio de carbono ativo,  $\text{M}_x\text{C}$  é o composto de intercalação do carbono com o metal refratário e A é o analito livre.

Segundo Mimura (2013) esses compostos “não formam carbetos, e sim compostos de intercalação com átomos de carbono das paredes do forno na etapa de secagem, com posterior ativação dos átomos intercalados.” Dessa forma, tem-se a formação de ligações do tipo covalente entre o metal e o analito, o que irá provocar uma maior estabilização do composto (GIACOMELLI *et al.*, 2002). Ao terminar a pirólise, ocorre a quebra dessa estabilidade e o analito é liberado para a atomização (MORENO *et al.*, 2001). Nesse processo, o modificador age diminuindo ou eliminando perdas dos analitos e interferências na fase vapor, as quais estão associadas à recombinação do analito com os interferentes da matriz (GIACOMELLI *et al.*, 2002).

Com o intuito de validar os dados obtidos, foram calculados a partir das Equações 11 a 15 os valores de absorvância esperados pelo modelo e comparou-se com os dados experimentais obtidos para os analitos Cd e Cr. Na Tabela 17, pode-

se observar as comparações para o Cd, que apresentaram os coeficientes de variação entre os valores esperados (teóricos) e os observados experimentalmente. Os valores de RSD variaram entre 0,68 e 8,84%, 0,91 a 8,84% e 0,66 a 9,95% para os teores totais, gástricos e pulmonares, respectivamente. Para o Cr (Tabela 18) os valores de RSD foram menores que 10 %. Dessa forma, o conjunto de dados para ambos os analitos demonstraram que podem ser utilizados com eficiência para a previsão das condições ideais para as análises instrumentais.



Tabela 17. Sinais analíticos esperados (calculados a partir das equações 11,12 e 13) e valores obtidos experimentalmente nas análises por GFAAS para extrações feitas dos teores totais, gástricos e pulmonares de Cd. Para as temperaturas de 300 a 700°C, a atomização foi fixada em 900°C. Para as temperaturas de 800 a 1100°C, a temperatura de pirólise foi fixada em 300°C. Nessas análises não foi utilizado mortificador químico.

Temperatura (C°)	Sinais esperados			Sinais obtidos			RSD (%)		
	Total	Gatrointestinal	Pulmonar	Total	Gatrointestinal	Pulmonar	Total	Gatrointestinal	Pulmonar
300	0,174	0,110	0,172	0,184	0,109	0,167	5,43	0,91	2,91
400	0,171	0,107	0,162	0,176	0,104	0,166	3,10	2,88	2,47
500	0,167	0,100	0,166	0,166	0,101	0,160	0,68	1,00	3,61
600	0,130	0,092	0,152	0,124	0,090	0,153	4,61	2,17	0,66
700	0,112	0,083	0,158	0,110	0,082	0,154	1,79	1,20	2,53
800	0,131	0,112	0,172	0,128	0,110	0,176	2,29	1,78	2,32
900	0,131	0,113	0,170	0,128	0,111	0,167	5,77	1,77	1,76
1000	0,175	0,114	0,153	0,174	0,112	0,169	0,57	1,75	9,95
1100	0,176	0,147	0,163	0,173	0,160	0,156	1,70	8,84	4,29

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 18. Sinais analíticos esperados (calculados a partir das equações 14 e 15) e valores obtidos experimentalmente nas análises por GFAAS para extrações gástricas e pulmonares de Cr. Para as temperaturas de 1400 a 1800° C, a temperatura de atomização foi fixada em 2700 °C. Para as temperaturas de 2300 a 2700 °C, a temperatura de pirólise foi fixada em 1600°C.

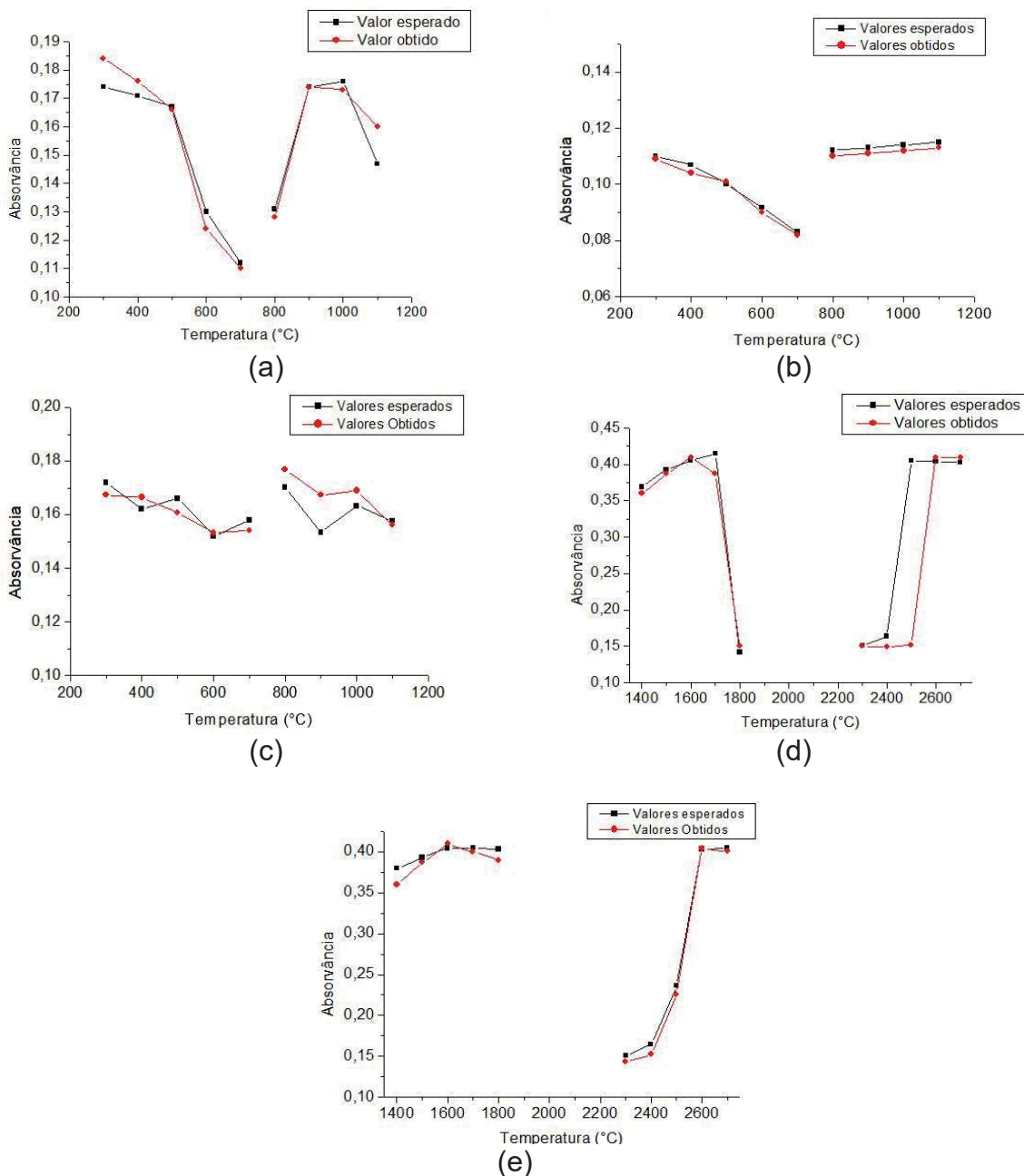
Nessas análises foi utilizado Pd (15 µg) como modificador químico.

Temperatura (°C)	Sinais esperados		Sinais obtidos		RSD (%)	
	Gastrointestinal	Pulmonar	Gastrointestinal	Pulmonar	Gastrointestinal	Pulmonar
1400	0,369	0,380	0,360	0,360	2,44	5,26
1500	0,393	0,393	0,387	0,387	1,53	3,88
1600	0,405	0,405	0,410	0,410	1,23	1,23
1700	0,415	0,405	0,387	0,400	6,75	1,23
1800	0,142	0,403	0,150	0,390	5,63	3,22
2300	0,151	0,151	0,149	0,140	1,34	7,32
2400	0,164	0,165	0,152	0,155	7,32	6,06
2500	0,405	0,236	0,360	0,226	2,44	4,24
2600	0,404	0,403	0,387	0,404	1,53	0,25

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As temperaturas de pirólise foram escolhidas avaliando a máxima temperatura possível, sem perdas de sinal analítico. Assim, as temperaturas mais apropriadas foram 300 e 1700 °C, para Cd e Cr, respectivamente, em todos os meios estudados (Figura 25). Acima dessas temperaturas pode ocorrer a volatilização dos analitos, conforme observado pela diminuição dos sinais. A temperatura de atomização foi escolhida observando a temperatura com maior sinal de absorvância, mas levando também em consideração a vida útil do tubo de grafite, escolhendo temperaturas mais baixas sempre que possível. Dessa forma, as temperaturas de atomização escolhidas foram 900°C para Cd e 2600°C para Cr.

Figura 25. Comparação entre os valores esperados e obtidos para as temperaturas de pirólise ( $T_p$ ) e atomização ( $T_a$ ) para GFAAS: Cd: (a) Teores totais; (b) Teores gástricos; (c) Teores pulmonares; Cr (d) Teores gástricos e (e) Teores pulmonares.  $T_p$  (Cd):  $T_a = 900$  °C;  $T_a$  (Cd):  $T_p = 300$  °C;  $T_p$  (Cr):  $T_a = 2700$  °C;  $T_a$  (Cr):  $T_p = 1600$  °C; modificador química Cr: Pd 15  $\mu\text{g}$ .

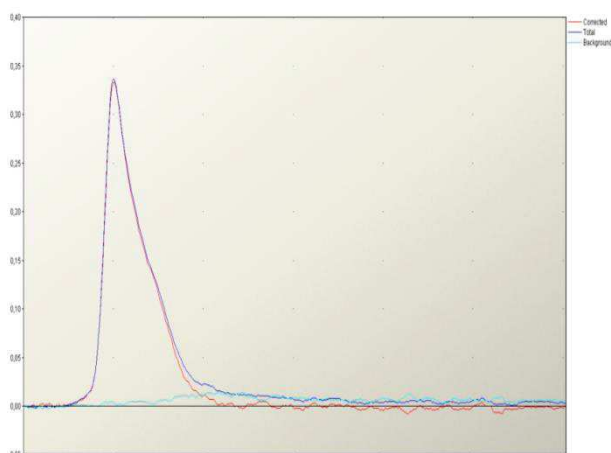


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Outro fator importante é o perfil do sinal transiente de absorção atômica, sendo que para o Cd, nos três meios estudados, os sinais analíticos apresentaram

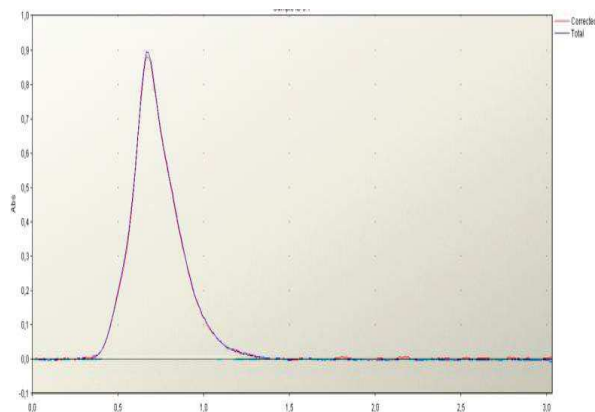
perfis semelhantes ao mostrado na Figura 26. Comportamento semelhante ao descrito acima foi observado para o Cr (Figura 27).

Figura 26. Perfil do sinal de absorção atômica para  $4,00 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd em amostras de PR submetida a extração por ultrassom, empregando uma mistura de HCl e  $\text{HNO}_3$  como solução extratores. Foi utilizado modo de leitura manual, tubos pirolíticos, temperatura de pirólise:  $300^\circ\text{C}$ , temperatura de atomização:  $900^\circ\text{C}$ , sem a utilização de modificador químico.



Fonte: Adaptado do software Thermo Scientific.

Figura 27. Perfil do sinal de absorção atômica para  $4,00 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr em amostras de PR submetida a extração por ultrassom, empregando uma mistura de HCl e  $\text{HNO}_3$  como solução extratores. Modo de leitura manual, tubo pirolíticos, temperatura de pirólise:  $1600^\circ\text{C}$ , temperatura de atomização:  $2600^\circ\text{C}$ , sem a utilização de modificador químico.



Fonte: Adaptado do software Thermo Scientific.

Dessa forma, foi possível propor um método rápido para a otimização das condições instrumentais, uma vez que apenas 45 e 27 experimentos foram utilizados para otimização de Cd e Cr, respectivamente, mesmo testando uma gama considerável de diferentes modificadores químicos. A condição otimizada é apresentada na Tabela 19.

Tabela 19. Programa para determinação de Cd e Cr pelo GFAAS.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Permanência	Vazão do gás (L min <sup>-1</sup> )	Medida
Secagem	100	10	30	0,2	Não
Pirólise	300 <sup>a</sup> 1600 <sup>b</sup>	150	20	0,2	Não
Atomização	900 <sup>a</sup> 2600 <sup>b</sup>	0	3	-	Sim
Limpeza	2500	0	3	0,2	Não

a: Cd e b: Cr.

Fonte: Adaptado do software Thermo Scientific.

No estudo realizado, a vida útil do tubo de grafite, nas condições estudadas, ultrapassou 1500 ciclos de aquecimento, o que significa um bom desempenho para um tubo pirolítico. As condições do tubo foram avaliadas antes de iniciar as análises, o número de queimas foi monitorado e um novo tubo foi utilizado sempre que o anterior apresentava irregularidades em sua superfície e/ou quando o valor do RSD alcançasse valores maiores ou iguais a 20%. Algumas condições STPF foram utilizadas, tais como, utilização de tubos pirolíticos, elevada taxa de aquecimento do tubo de grafite, interrupção da vazão do gás durante a atomização, sinais de absorbância registradas em área de pico e eletrônica adequada para permitir a integração do sinal transiente, garantindo um ambiente térmico adequado para a atomização dos analitos com o mínimo de efeito de matriz.

#### 5.4. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Foram investigadas diferentes estratégias para o preparo das amostras em estudo. A seguir, estão as discussões dos resultados obtidos.

#### 5.4.1 Método de preparo de amostras para a determinação dos teores totais

Inicialmente foi utilizado o método 3050B (DPA) para se obter os teores de referência dos analitos em estudo (Tabela 17). Os valores obtidos variaram de 0,47 mg kg para o Cd a 41969 mg kg para Fe, utilizando-se uma curva de calibração por adição de padrão. Como alternativa ao método convencional DPA foi avaliado um método de extração com água régia utilizando banho ultrassônico, EBU. Os teores obtidos estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Teores dos analitos obtidos por FAAS e GFAAS para uma amostra de PR, após digestão em placa de aquecimento (DPA) e a extração por ultrassom (EBU); (mg kg<sup>-1</sup>); (média ± desvio padrão, n = 3).

Analito	Métodos de digestão		Estatística			
	DPA	EBU	<sup>a</sup> F <sub>calc</sub>	<sup>b</sup> F <sub>tab</sub>	<sup>a</sup> t <sub>calc</sub>	<sup>b</sup> t <sub>tab</sub>
Cd	0,47 ± 0,05	0,50 ± 0,03	2,80	19,0	0,497	4,3
Cr	68 ± 5,0	65 ± 3,0	1,60		0,482	
Fe	41969 ± 137	41633 ± 479	12,2		1,054	
Mn	605 ± 9,7	590 ± 5,6	3,00		1,287	
Zn	302 ± 7,05	291 ± 9,2	1,70		1,131	

<sup>a</sup>Valor calculado, <sup>b</sup>Valor tabela

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Empregando EBU, foram obtidas concentrações de 0,50, 65, 41633, 590 e 291 mg kg<sup>-1</sup> para o Cd, Cr, Fe, Mn e Zn, respectivamente. Através do teste F foi possível comparar os valores de variância das concentrações obtidas através do método de extração com os valores de variância obtidos com método de referência. Foi possível observar que os valores de F obtidos variaram de 1,6 a 12,2, sendo estes menores que o valor tabelado para um teste unilateral F<sub>2,2</sub> (19,0). Logo, os desvios podem ser considerados semelhantes. Utilizou-se então o teste-t não pareado com variância agrupada para comparação das médias de concentração obtidas, tendo sido obtidos valores de t menores do que 1,30 para todos os analitos, indicando que a hipótese nula (H<sub>0</sub>) de que não há diferença significativa entre os métodos foi feita considerando um nível de confiança de 95%.

Considerando os resultados obtidos, o método de extração ácida em banho de ultrassom (método EBU) foi escolhido para os estudos posteriores, pois utiliza menor quantidade de reagente, é feito em etapa única e em frascos fechados, evitando assim contaminação das amostras e perdas por volatilização. Além disso,

esse tipo de extração apresentou maior frequência analítica, pois apresenta um tempo de preparo menor (20 minutos) e pode-se fazer até vinte extrações, considerando a utilização de tubos tipo Falcon de 15 mL concomitantemente.

#### 5.4.2. Estudo da digestão do quimo

Esse estudo foi feito levando em consideração que a solução obtida após o processo gastrointestinal, devido à sua complexidade, pode provocar diferentes tipos de interferência no espectrômetro de absorção atômica. Desta forma, é recomendada uma etapa de digestão prévia do quimo para que esses impactos negativos sejam minimizados durante a análise. Objetivando obter um método de preparo de amostra eficiente, de baixo custo e amigável, foram investigadas estratégias alternativas de digestão da amostra de quimo, usando energia ultrassônica e micro-ondas. Os resultados obtidos a partir desses métodos foram comparados com o método convencional de digestão de amostra usando placa de aquecimento.

Os resultados obtidos para a digestão e extração do quimo estão apresentados na Tabela 18. Todas as soluções obtidas, independentemente do método, foram analisadas empregando curvas de calibração externa e adição de padrão. Cd e Cr foram analisados por GFAAS enquanto Fe, Mn e Zn foram analisados por FAAS. Os teores obtidos após digestão em forno de micro-ondas com frasco fechado (Método BG - M) foram utilizados como referência.

De acordo com os dados obtidos, foi possível observar que as concentrações obtidas para os analitos empregando o método de referência variaram entre  $7 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $700 \text{mg kg}^{-1}$ . Resultados semelhantes foram obtidos utilizando a placa de aquecimento (Método BG - PA), com porcentagens de extração variando de 94 a 100%. O mesmo comportamento foi observado na extração utilizando banho ultrassônico (Método BG - US), pois os teores extraídos variaram de 85 a 103%.

A fim de avaliar o grau de semelhança entre os resultados obtidos, comparou-se estatisticamente os resultados obtidos em um nível de 95%. Através do teste-*F* foi possível observar que os valores de  $F_{\text{calculado}}$  variaram de 0,05 a 4,3, enquanto os valores de obtidos através do teste-*t* não pareado com variância agrupada ( $t_{\text{tabelado}}$ ) foram menores que 4,30, mostrando que as concentrações encontradas não apresentaram diferenças estatisticamente significativas. Esses resultados



demonstram a ausência de efeitos de matriz, tanto entre as técnicas empregadas (FAAS e G AAS), bem como entre os métodos de preparo de amostra, indicando que tanto a placa de aquecimento (Método BG - PA) como o ultrassom (Método BG - US) podem ser utilizados para o tratamento do quimo.

Tabela 21. Teores de analitos obtidos por FAAS e GFAAS para o quimo das amostras de poeira ressuspendida, após digestão por microondas (Método BG – M), placa de aquecimento (Método BG – PA) e a extração por ondas ultrassônica (Método BG – US). a =  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ .  $F_{\text{tabelado}} = 19,0$  e  $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ .

Analitos	Método BG - M				Método BG-PA				Método BG-US			
	AP	CE	F <sub>calc</sub>	t <sub>calc</sub>	AP	CE	F <sub>calc</sub>	t <sub>calc</sub>	AP	CE	F <sub>calc</sub>	t <sub>calc</sub>
Cd <sup>a</sup>	40,8 ± 0,1	40,5 ± 0,2	0,2	1,26	40,1 ± 0,2	39,9 ± 0,3	2,2	2,35	40,3 ± 0,3	40,5 ± 0,6	0,2	1,26
Cr <sup>a</sup>	699 ± 6	654 ± 5	0,05	0,72	665 ± 10	596 ± 9,1	0,01	3,2	659 ± 4,5	667 ± 10	0,05	0,72
Fe <sup>b</sup>	76,9 ± 1,9	75,9 ± 1,7	2,3	0,62	76,3 ± 1,9	75,3 ± 2,3	1,5	1,42	79,3 ± 2,3	78,9 ± 1,5	2,3	0,62
Mn <sup>b</sup>	50,2 ± 1,7	49,8 ± 1,6	4,3	2,11	49,1 ± 1,0	50,0 ± 3,0	9,0	1,34	51,9 ± 2,9	50,3 ± 1,4	4,3	2,11
Zn <sup>b</sup>	7,01 ± 0,50	6,5 ± 0,3	0,2	1,57	5,5 ± 0,7	6,1 ± 0,12	2,2	2,35	6,3 ± 0,4	6,7 ± 1,0	0,2	1,57

AP: adição de padrão; CE: curva externa, BG – M: Método de Bioacessibilidade utilizando o forno microondas; BG – PA: Método de Bioacessibilidade utilizando placa de aquecimento e BG – US: Método de Bioacessibilidade utilizando o banho ultrassônico.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.4.3. Estudo dos teores da fração pulmonar

Na Tabela 22 estão os resultados para a determinação dos analitos bioacessíveis na fração pulmonar após extração usando a solução de Gamble (Método BP). Todas as soluções obtidas foram analisadas por GFAAS empregando curvas de calibração externa, adição de padrão e simulação de matriz, na qual foi utilizada uma solução que havia sido submetida ao mesmo procedimento que as amostras, mas na ausência dos analitos (branco).

Na comparação estatística dos dados, foram observados os valores de  $F_{\text{calculado}}$  entre 1,07 e 2,49 para as curvas de calibração externa e adição de padrão, e de 1,23 a 9,63 quando se comparou a curva de simulação de matriz com a curva de adição de padrão. Como os valores  $F$  obtidos experimentalmente foram menores que os valores  $F$  tabelados, utilizou-se o teste-t não pareado com variância agrupada. Os valores obtidos de  $t_{\text{calculado}}$  variaram de 0,29 a 4,29 para os todos os meios. De acordo com os resultados obtidos, não foram observados efeitos de matriz significativos. Dessa forma, as médias obtidas pelas diferentes calibrações foram tomadas como semelhantes e a curva de calibração externa foi utilizada como método padrão para determinação dos analitos.

Tabela 22. Teores dos analitos obtidos após extração com a solução de Gamble e determinação por GFAAS e FAAS após diferentes estratégias de calibração. a =  $\mu\text{g kg}^{-1}$  b =  $\text{mg kg}^{-1}$ .  $F_{\text{tabelado}} = 19,0$  (n = 3) e  $t_{\text{tabelado}} = 4,30$  (n = 3).

Analitos	Concentração ( $\text{mgkg}^{-1}$ )			Estatística			
	AP	CE	SM	$F_{\text{calc}}$ (AP-CE)	$t_{\text{calc}}$ (AP-CE)	$F_{\text{calc}}$ (SM-CE)	$t_{\text{calc}}$ (SM-CE)
Cd <sup>a</sup>	91,0 ± 2,0	89,0 ± 3,0	89,0 ± 2,0	2,2	1,98	1,8	0,29
Cr <sup>a</sup>	411 ± 30	392 ± 45	371 ± 33	1,8	1,41	1,2	1,34
Fe <sup>b</sup>	88,4 ± 1,5	87,2 ± 1,0	85,0 ± 2,0	2,2	2,94	4,0	4,07
Mn <sup>b</sup>	2,09 ± 0,03	2,08 ± 0,03	1,99 ± 0,09	1,1	1,11	9,6	3,90
Zn <sup>b</sup>	107 ± 2	104 ± 3	105 ± 1	2,4	4,29	1,0	1,60

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

## 5.5. FIGURAS DE MÉRITO

Após a otimização dos parâmetros instrumentais foram construídas curvas analíticas para cada um dos analitos. As linearidades das curvas analíticas foram verificadas através da análise de variância ANOVA e não foi observada falta de ajuste do modelo linear na faixa estudada ( $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ ). A homocedasticidade (variância) dos dados e a normalidade foram avaliadas através dos testes de Cochran (valores C) e de Shapiro–Wilk (valores W), respectivamente. Os dados de  $C_{\text{calculado}} < C_{\text{tabelado}}$  e de  $W_{\text{calculado}} > W_{\text{tabelado}}$  mostram que os dados ficaram distribuídos de forma homogênea e de acordo com uma função normal. Na Tabela 23 estão apresentadas as curvas analíticas e os parâmetros avaliados em um nível de confiança de 95%. Os detalhes sobre a análise de variância (ANOVA), sobre as curvas analíticas e os gráficos de resíduos podem ser encontrados no APÊNDICE B.

Tabela 23. Análise de variância (ANOVA), testes de Cochran e de Shapiro-Wilk para as curvas analíticas. Cr, Fe, Mn e Zn em mg L<sup>-1</sup>, Cd e Cr em µg L<sup>-1</sup>.  $W_{\text{tabelado}}$ : 0,908;

$C_{\text{tabelado}}$ : 0,561;  $F_{\text{tabelado}}$ : 4,83 ( $n_1 = 3$ ,  $n_2 = 10$ ).

Analitos	Curva de Calibração			Estatística		
	Inclinação	Intercepto	R	$W_{\text{calc}}$	$C_{\text{calc}}$	$F_{\text{calc}}$
Cd	0,208	0,220	0,998	0,9197	0,447	2,69
Cr <sup>a</sup>	0,194	0,024	0,997	0,928	0,240	1,70
Cr <sup>b</sup>	0,131	0,020	0,998	0,974	0,516	2,64
Fe	0,046	0,001	0,996	0,936	0,287	2,93
Mn	0,156	0,012	0,997	0,977	0,287	2,31
Zn	0,213	0,001	0,999	0,933	0,254	2,65

<sup>a</sup>FAAS e <sup>b</sup>GFAAS.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os valores de LD e LQ instrumentais e do método, assim como os valores de  $c_0$  e  $m_0$ , foram avaliados para os métodos de extração total, bioacessível (gastrointestinal e pulmonar) (Tabela 21).

Para os teores totais (método EBU), os valores de LD e LQ instrumentais estão apresentados na Tabela 21, mas por uma questão de aproximação da realidade das amostras serão discutidos aqui apenas os valores de LD e LQ do

método ( $LD_{met}$  e  $LQ_{met}$ ). Os valores de  $LD_{met}$  variaram de 0,02 mg kg<sup>-1</sup> a 43,9 mg kg<sup>-1</sup> enquanto os valores de  $LQ_{met}$  variaram de 0,0500 mg kg<sup>-1</sup> a 146 mg kg<sup>-1</sup>. Já para o método BG - PA, os  $LD_{met}$  variaram de 0,00500 mg kg<sup>-1</sup> a 60,0 mg kg<sup>-1</sup> e de 0,02 mg kg<sup>-1</sup> a 200 mg kg<sup>-1</sup> para o  $LQ_{met}$ .

Para os teores bioacessíveis gastrointestinais usando ultrassom (método BG-US) os valores de  $LD_{met}$  variam de 0,003 a 13,2 mg kg<sup>-1</sup> e de 0,01 a 41,1 mg kg<sup>-1</sup>. Para o método BG-M, cujos resultados estão apresentados na Tabela 22, os valores de  $LD_{met}$  variaram 0,00100 a 12,0 mg kg<sup>-1</sup> e os valores de  $LQ_{met}$  ficaram na faixa de 0,053 a 40,1 mg kg<sup>-1</sup>. Por fim, para o método BP (Tabela 22) os valores variaram entre 0,007 e 1,80 mg kg<sup>-1</sup> e entre 0,0200 e 5,76 mg kg<sup>-1</sup> para os  $LD_{met}$  e  $LQ_{met}$ , respectivamente. Os LD e LQ encontrados no presente trabalho são adequados para estudos envolvendo a análise de elementos-traço em amostras de poluição atmosférica.

A sensibilidade foi avaliada comparando os valores de  $c_0$  e  $m_0$  obtidos experimentalmente com os valores indicados no manual do equipamento (Tabela 23). Os valores de  $c_0$  encontrados foram 0,06; 0,07; 0,05 e 0,01 mg L<sup>-1</sup> para Cr, Fe, Mn e Zn, respectivamente, enquanto os valores de  $m_0$  foram de 0,8 e 0,7 pg para Cd e Cr, nessa ordem. Os resultados apresentaram sensibilidade adequada para a determinação dos analitos tanto por FAAS quanto por GFAAS nas amostras de interesse.

A precisão foi calculada de duas formas: através do cálculo do desvio padrão relativo (RSD) de padrões (em dois níveis) lidos em datas diferentes; e pelo RSD entre as amostras. De acordo com a Tabela 24, os valores obtidos foram menores que 10% para todos os analitos, indicando uma precisão adequada (BRITO *et al.*, 2003; LOURDES *et al.*, 2016).

Além dos testes de adição de padrão, que não mostraram diferenças significativas a um nível de confiança de 95% (itens 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.3), a exatidão dos métodos também foi avaliada através de ensaios de adição e recuperação em três níveis. Os valores encontrados estão apresentados nas Tabelas 25 e 26. Os valores de recuperação variaram de 95,1 a 105%. Esses valores estão dentro do recomendado pela literatura para os níveis de concentração estudados (BRITO *et al.*, 2003; LOURDES *et al.*, 2020).

Tabela 24. Limites de detecção e quantificação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para analitos determinados por FAAS e GFAAS em PR preparadas empregando diferentes métodos EBU, BG-PA e BG- US.  $n=10$ .

Analitos	EBU				BG- PA				BG-US			
	$\text{LD}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LD}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{LD}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LD}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{LD}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LD}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Cd <sup>a</sup>	0,0810	0,300	0,0200	0,0500	0,400	1,00	0,00500	0,0200	0,300	1,00	0,00600	0,0200
Cr <sup>a</sup>	0,0490	0,0149	3,88	9,95	0,00100	0,00500	0,00600	0,0200	0,0009	0,00300	0,00300	0,0100
Cr <sup>b</sup>	0,00600	0,0200	1,20	3,90	0,0171	0,0371	1,71	5,71	0,00138	0,00459	0,106	0,352
Fe <sup>b</sup>	0,0200	0,0700	43,9	146	3,00	10,0	60,0	200	0,020	0,0800	0,480	1,60
Mn <sup>b</sup>	0,0240	0,0820	4,96	16,5	0,700	2,35	18,8	62,7	0,0440	0,150	1,18	3,96
Zn <sup>b</sup>	0,00490	0,0160	2,49	8,31	0,180	0,600	12,0	40,1	0,202	0,660	13,2	44,1

$\text{LD}_{\text{inst}}$ : Limite de detecção instrumental,  $\text{LQ}_{\text{inst}}$ : Limite de Quantificação instrumental,  $\text{LD}_{\text{met}}$ : Limite de detecção do método,  $\text{LQ}_{\text{met}}$ ;

Limite de quantificação do método, EBU: teor total; BG – PA: Método de Bioacessibilidade utilizando placa de aquecimento e BG –

US: Método de Bioacessibilidade utilizando o banho ultrassônico. **Fonte:** Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 25. Limites de detecção e quantificação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para analitos determinados por FAAS e GFAAS em PR preparadas empregando diferentes os métodos BG-M e BP. n=10.

Analitos	BG-M				BP			
	$\text{LD}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LD}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{LD}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{inst}}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\text{LD}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\text{LQ}_{\text{met}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Cd <sup>a</sup>	0,000400	0,00100	0,0300	0,053	0,700	0,238	1,00	4,70
Cr <sup>a</sup>	0,049	0,0149	3,88	9,95	0,000300	0,00100	0,007	0,0200
Cr <sup>b</sup>	0,86	0,288	3,45	11,5	0,0171	0,0371	1,80	5,71
Fe <sup>b</sup>	0,0240	0,0800	0,480	1,60	0,0200	0,0600	1,76	5,70
Mn <sup>b</sup>	0,0446	0,149	1,18	3,96	0,0860	0,290	1,72	5,76
Zn <sup>b</sup>	0,180	0,601	12,0	40,1	0,00510	0,0160	0,470	1,58

$\text{LD}_{\text{inst}}$ : Limite de detecção instrumental,  $\text{LQ}_{\text{inst}}$ : Limite de Quantificação instrumental,  $\text{LD}_{\text{met}}$ : Limite de detecção do método,  $\text{LQ}_{\text{met}}$ : Limite de quantificação do método,  $\text{LD}_{\text{inst}}$ : Limite de detecção instrumental,  $\text{LQ}_{\text{inst}}$ : Limite de Quantificação instrumental,  $\text{LD}_{\text{met}}$ : Limite de detecção do método,  $\text{LQ}_{\text{met}}$ : Limite de quantificação do método; BG – M: Método de Bioacessibilidade utilizando o forno microondas e BP: extração da fração pulmonar.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 26. Valores de concentrações características ( $c_0$ ) para FAAS e massa característica ( $m_0$ ) para GFAAS.

Valores	$c_0$ (mg L <sup>-1</sup> )				$m_0$ (pg)	
	Cr	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr
Este trabalho	0,06	0,07	0,05	0,01	0,8	0,7
Manual do fabricante	0,05	0,05	0,02	0,01	0,6	0,5

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Tabela 27. Valores de RSD (%) obtidos em diferentes datas (01/07/2015 e 01/01/2016), n= 3, por FAAS e GFAAS.

Analitos	Métodos de extração/digestão																			
	EBU				BG-PA				BG-US				BG-M				BP			
	N1 <sup>a</sup>	N2 <sup>a</sup>	N1 <sup>b</sup>	N2 <sup>b</sup>	N1 <sup>a</sup>	N2 <sup>a</sup>	N1 <sup>b</sup>	N2 <sup>b</sup>	N1 <sup>a</sup>	N2 <sup>a</sup>	N1 <sup>b</sup>	N2 <sup>b</sup>	N1 <sup>a</sup>	N2 <sup>a</sup>	N1 <sup>b</sup>	N2 <sup>b</sup>	N1 <sup>a</sup>	N2 <sup>a</sup>	N1 <sup>b</sup>	N2 <sup>b</sup>
Cd	5	7	2	3	4	3	8	7	4	5	5	6	3	7	4	3	6	3	2	3
Cr	6	6	7	5	3	5	3	5	7	6	7	6	7	6	8	5	4	4	4	5
Cr	3	6	5	5	5	6	8	4	3	6	6	5	5	7	4	6	5	5	6	6
Fe	2	3	3	3	7	6	6	3	4	5	5	4	6	5	5	7	3	4	4	7
Mn	7	6	5	4	6	7	5	6	6	4	4	7	5	7	6	6	6	7	6	8
Zn	6	7	8	5	5	5	4	2	4	3	3	5	7	6	8	5	5	6	2	5

N 1: nível 1; N 2: nível 2. a: obtidos a datas diferentes (01/07/2015 e 01/01/2016), b: valores obtidos entre as amostras EBU: teor total; BG – PA: Método de Bioacessibilidade utilizando placa de aquecimento e BG – US: Método de Bioacessibilidade utilizando o banho ultrassônico; BG – M: Método de Bioacessibilidade utilizando o forno microondas e BP: extração da fração pulmonar. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 28. Recuperações (%) encontradas após os testes de adição e recuperação; n=3; a: GFAAS; b = FAAS.

Analitos	Recuperação (%)								
	Método EBU			Método BG-PA			Método BG-US		
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Cd <sup>a</sup>	95,1	101	96,3	95,4	99,3	101	104	99,1	101
Cr <sup>a</sup>	98,6	102	97,7	98,2	96,4	100	101	102	102
Cr <sup>b</sup>	101	105	102	100	101	98,6	99,3	103	98,6
Fe <sup>b</sup>	100	101	105	99,9	101	99,1	97,2	101	97,2
Mn <sup>b</sup>	99,2	100	99,1	97,2	100	99,7	98,1	104	96,3
Zn <sup>b</sup>	102	98,4	98,3	101	102	100	100	97,8	95,4

Nível 1: 0,5 µg L<sup>-1</sup> (Cd e Cr), 0,1 mg L<sup>-1</sup> (Cr, Mn e Zn), 0,5 mg L<sup>-1</sup> (Fe);/ Nível 2: 1,0 µg L<sup>-1</sup> (Cd), 2,0 µg L<sup>-1</sup> (Cr), 1,0 mg L<sup>-1</sup> (Cr, Zn), 1,5 mg L<sup>-1</sup> (Mn), 4,0 mg L<sup>-1</sup> (Fe);/ Nível 3: 2,0 µg L<sup>-1</sup> (Cd), 3,0 µg L<sup>-1</sup> (Cr), 2,0 mg L<sup>-1</sup> (Cr, Zn), 2,0 mg L<sup>-1</sup> (Mn), 8,0 mg L<sup>-1</sup> (Fe).

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 29. Recuperações (%) encontradas após os testes de adição e recuperação; n=3; a: GFAAS; b = FAAS

Analitos	BG-M			BP		
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Cd <sup>a</sup>	96,6	99,3	99,1	101	102	103
Cr <sup>a</sup>	95,3	100	98,7	97,8	96,3	102
Cr <sup>b</sup>	101	104	96,5	96,7	99,3	104
Fe <sup>b</sup>	102	105	96,2	103	103	99,8
Mn <sup>b</sup>	100	103	100	105	105	99,1
Zn <sup>b</sup>	99,0	101	103	102	103	95,6

Nível 1: 0,5 µg L<sup>-1</sup> (Cd e Cr), 0,1 mg L<sup>-1</sup> (Cr, Mn e Zn), 0,5 mg L<sup>-1</sup> (Fe);/ Nível 2: 1,0 µg L<sup>-1</sup> (Cd), 2,0 µg L<sup>-1</sup> (Cr), 1,0 mg L<sup>-1</sup> (Cr, Zn), 1,5 mg L<sup>-1</sup> (Mn), 4,0 mg L<sup>-1</sup> (Fe);/ Nível 3: 2,0 µg L<sup>-1</sup> (Cd), 3,0 µg L<sup>-1</sup> (Cr), 2,0 mg L<sup>-1</sup> (Cr, Zn), 2,0 mg L<sup>-1</sup> (Mn), 8,0 mg L<sup>-1</sup> (Fe). Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

## 5.6 QUANTIFICAÇÃO DOS ANALITOS NAS AMOSTRAS

### 5.6.1 Massa de pm e deposição seca

Inicialmente foram avaliadas gravimetricamente as amostras de PM coletadas nos meses de maio de 2017 a abril de 2018, cujos dados estão apresentados na Tabela 30. Utilizando dados do coletor, foi possível obter a taxa de deposição seca, expressa em massa de PM por área e tempo ( $\text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$ ), de acordo com a equação 1, conforme mencionado anteriormente (MIMURA *et al.*, 2017).

Os valores de deposição seca variaram de 61,2 a 266  $\text{kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$ . Como não existe legislação no Brasil referente à deposição seca, os dados obtidos foram comparados com os valores recomendados para os países do leste europeu (VANZ *et al.*, 2003; MIMURA, 2017). O total de amostras foi de 144 e dentre essas, apenas 7 estavam acima de limite permitido ( $200 \text{ kg km}^{-2} \text{dia}^{-1}$ ). Em termos de Brasil, mais especificamente de Juiz de Fora, os valores encontrados para os pontos P3 e P4 apresentaram a mesma tendência de estudos anteriores para a cidade (MIMURA, 2017).

De uma forma geral, observou-se para os valores de deposição seca a seguinte tendência  $P1 > P3 > P2 > P4$ . Essa tendência se justifica quando se verifica a localização de cada ponto e a contribuição da massa depositada. Em relação à cidade de Congonhas, o ponto P1 está localizado no IFMG, próximo à rodovia BR 040, apresentando contribuições do tráfego de veículos e da poeira ressuspensa da região. O ponto P2 se localiza em uma região central da cidade de Congonhas, próximo a avenidas nas quais os veículos circulam com baixa velocidade, embora a velocidade máxima permitida seja de 60 km/h. Isso faz com que não se tenha uma grande ressuspensão, o que reflete no valor de deposição seca nesse ponto, o qual não foi elevado. Os pontos P3 e P4 estão localizados em Juiz de Fora. O P3 está localizado na região industrial da cidade, sendo essa a principal contribuição para PM no local, embora partículas provenientes de indústrias sejam normalmente partículas pequenas. O P4 foi o ponto que apresentou os menores valores de deposição seca, isso porque este se localiza na UFJF, região de alta altitude e pequeno fluxo de veículos. De modo geral, observou-se as maiores deposições secas nos meses de seca (julho e agosto de 2017), sendo que os baixos valores de

precipitação nesse período provavelmente contribuíram para o comportamento observado.

Tabela 30. Massa de PM coletada e deposição seca no período estudado. Limite máxima permitido: 200 kg km<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> n= 144).

Coleta (mês/ano)	Massa de PM (g)				Deposição seca (kg km <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
05/17	0,1632	0,1022	0,1503	0,1003	118	74,0	109	72,7
	0,2167	0,1025	0,1553	0,1064	157	74,3	112	77,1
	0,1747	0,1256	0,1631	0,1085	127	91,0	118	78,6
06/17	0,1452	0,1436	0,1036	0,1078	105	104	75,1	78,1
	0,1671	0,1686	0,1003	0,1028	122	122	72,7	74,5
	0,1658	0,2054	0,1029	0,0845	120	149	74,6	61,2
07/17	0,1568	0,1329	0,3803	0,1562	110	93,2	<u>266</u>	109
	0,1671	0,1384	0,2805	0,1579	117	97,0	197	111
	0,1658	0,1407	0,2885	0,1595	116	98,7	<u>202</u>	112
08/17	0,2881	0,2956	0,1701	0,1234	<u>202</u>	<u>207</u>	119	86,5
	0,295	0,2896	0,1699	0,1294	<u>206</u>	<u>206</u>	119	90,7
	0,286	0,2799	0,171	0,1256	<u>200</u>	196	120	88,1
09/17	0,1617	0,1580	0,1688	0,1201	117	114	122	87,0
	0,1593	0,1593	0,1671	0,1205	115	115	121	87,3
	0,1601	0,1565	0,1672	0,121	116	113	121	87,7
10/17	0,1279	0,1203	0,1396	0,1206	89,7	84,4	97,9	84,6
	0,1201	0,1236	0,1296	0,1212	84,2	86,7	90,9	85,0
	0,1292	0,1196	0,1287	0,1236	90,6	83,9	90,3	86,7
11/17	0,0991	0,1236	0,1034	0,0986	64,5	86,7	72,5	69,1
	0,1010	0,1036	0,1012	0,0979	70,8	72,6	71,0	68,6
	0,1107	0,1121	0,0987	0,0983	77,6	78,6	69,2	68,9
12/17	0,1134	0,1130	0,1021	0,1091	79,5	79,2	71,6	76,5
	0,1201	0,1143	0,1063	0,1090	84,2	80,1	74,5	76,4
	0,1144	0,1136	0,1099	0,1095	80,2	79,7	77,1	76,8
01/18	0,1165	0,1203	0,1090	0,1099	81,7	84,4	76,4	77,1
	0,1136	0,1299	0,1054	0,1056	79,7	91,9	73,9	74,0
	0,1023	0,1121	0,1096	0,1036	71,7	78,6	73,9	72,6

02/18	0,1136	0,1095	0,1098	0,1099	90,5	93,4	85,2	85,3
	0,1070	0,1185	0,1094	0,1089	88,2	101	84,9	85,5
	0,1120	0,1098	0,1045	0,1056	79,4	87,0	81,1	82,0
03/18	0,1099	0,1093	0,1031	0,1090	77,1	72,3	72,3	76,4
	0,1089	0,1091	0,1061	0,1096	63,1	76,5	74,4	76,8
	0,1073	0,1087	0,1063	0,1069	75,2	76,2	74,5	75,0
04/18	0,1299	0,1297	0,1263	0,1163	94,1	94,0	91,5	84,5
	0,1297	0,1287	0,1221	0,1199	94,0	93,3	88,5	86,9
	0,1276	0,1212	0,1286	0,1163	92,5	87,8	93,5	84,3
Média	0,1463	0,1409	0,1416	0,1148	105	100	101	82,2
Mínima	0,1089	0,1036	0,0987	0,0845	63,1	72,6	69,2	61,2
Máxima	0,2950	0,2756	0,3803	0,1595	206	207	266	112
SD	0,0377	0,032	0,0406	0,0116	26,6	23,1	28,5	7,94

SD: desvio padrão.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.6.2. Teores totais extraídos nas amostras de poeira ressuspensa e material particulado

Nas Tabela 31 e 32 estão apresentados os teores médios dos analitos obtidos empregando o método EBU (descrito na seção 4.7.2) após a extração das amostras de PR e PM, respectivamente. As quantificações foram feitas utilizando as técnicas de FAAS e GFAAS como método de detecção. Os resultados obtidos em cada amostra, para cada ponto de coleta (P1, P2, P3 e P4) e em cada mês estão apresentados nas Tabelas 33 a 36.

Tabela 31. Concentração média (a =  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ ) dos analitos nas amostras de PR após a extração com o método EBU (n = 48).

Ponto	Elementos				
	Cd <sup>a</sup>	Cr <sup>b</sup>	Fe <sup>b</sup>	Mn <sup>b</sup>	Zn <sup>b</sup>
P1	773	86,4	28600	5623	1370
P2	311	41,3	40149	4999	2247
P3	1498	42,9	49514	890	10106
P4	59,7	27,3	21539	824	827

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 32. Concentração média (a =  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ ) dos analitos nas amostras de PM após a extração com o método EBU (n = 48)

Ponto	Elementos				
	Cd <sup>a</sup>	Cr <sup>b</sup>	Fe <sup>b</sup>	Mn <sup>b</sup>	Zn <sup>b</sup>
P1	1100	98,0	46215	6287	2441
P2	43	61,2	50509	2139	391
P3	1645	57,6	54754	955	11388
P4	91,5	33,4	26915	954	934

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O principal analito encontrado nas amostras de PR e PM foi o Fe, conhecido como um elemento traçador do solo. Resultados semelhantes são relatados na literatura para amostras coletadas em Juiz de Fora (MIMURA *et al.*, 2016) e em Sete Lagoas (QUEIROZ *et al.*, 2010). Observando todos os pontos individualmente percebe-se o seguinte comportamento com relação aos teores dos elementos: Fe > Mn > Zn > Cr > Cd. Vale destacar que nos pontos P2 e P3 foram obtidos valores elevados de Zn. De maneira geral verificou-se que as amostras de PM apresentaram teores dos analitos mais elevados do que as amostras de PR. Esse comportamento era esperado, já que o PM é um dos componentes da PR, portanto, não sofre os efeitos de diluição provocados por materiais inertes e de grande diâmetro presentes no solo. Adicionalmente, é sabido que partículas de pequeno diâmetro apresentam grande capacidade de adsorção de poluentes presentes devido suas áreas superficiais específicas serem muito altas. Portanto, era de se esperar que o PM

apresentasse maiores concentrações das espécies investigadas que as amostras de PR (MELO *et al.*, 2012; LIMA *et al.*, 2006).

Para amostras de solo, a resolução CONAMA (nº. 420, de 28 de dezembro de 2009) indica valores de prevenção e de investigação (em áreas agrícolas, residenciais e industriais) dos elementos-traço estudados. Não são estipulados valores para Fe e Mn, devido à sua abundância em amostras de solo. Para o Cd, o valor de prevenção é de  $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$  na resolução CONAMA, enquanto os valores encontrados variaram de 856 a 1210, de 30,5 a 220, de 867 a 2610 e 19,3 a  $152 \mu\text{g kg}^{-1}$  nos pontos P1, P2, P3 e P4, respectivamente. Observou-se que as amostras do ponto P3 apresentaram valores acima do recomendado ( $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) nos meses de maio a outubro, e dezembro. O Cd normalmente está associado ao Zn devido às fontes industriais. Nos demais pontos os valores encontrados ficaram abaixo do recomendado.

No caso do Cr, os valores de concentração variaram de 36,7 a 203, de 7,39 a 100, de 12,3 a 98,2 e de 13,2 a  $45,7 \text{ mg kg}^{-1}$  para os pontos P1, P2, P3 e P4, respectivamente. Com exceção do ponto P4, todos os demais apresentaram valores acima do recomendado para a prevenção ( $75 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Já para o Zn, as amostras apresentaram teores variando de 631 a 2637, de 43 a 613, de 6314 a 13091 e de 305 a  $2457 \text{ mg kg}^{-1}$  para os pontos P1, P2, P3 e P4, respectivamente. Com exceção do ponto P2, todos os demais pontos apresentaram valores maiores que o recomendado para prevenção em regiões urbanas ( $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Adicionalmente, no ponto P3 todos os valores de concentração encontrados foram maiores que o estabelecido pelo CONAMA para áreas industriais ( $2000 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Uma possível justificativa para os altos níveis de Zn nas amostras é que esse elemento está ligado aos processos industriais de muitas metalúrgicas, sendo utilizado na produção de aço e Fe, entre outras aplicações. Esses resultados reforçam a relevância do presente estudo e a necessidade de investigações sobre os efeitos desses poluentes na região. Para os analitos Fe e Mn, apesar de não haver indicação na legislação do CONAMA, os teores encontrados necessitam ser examinados.

Tabela 33. Teores totais dos analitos presentes nas amostras do ponto P1 (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3). a =  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Amostras	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe <sup>b</sup>		Mn <sup>b</sup>		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
1	856 $\pm$ 10	966 $\pm$ 13	36,7 $\pm$ 4,1	52,6 $\pm$ 6,3	14456 $\pm$ 102	52094 $\pm$ 104	4680 $\pm$ 12	5097 $\pm$ 93	873 $\pm$ 7 27	1744 $\pm$ 11
2	907 $\pm$ 30	986 $\pm$ 13	101 $\pm$ 5,4	110 $\pm$ 7,1	20597 $\pm$ 307	55360 $\pm$ 306	4789 $\pm$ 13	5054 $\pm$ 86	1506 $\pm$ 145	2503 $\pm$ 14
3	994 $\pm$ 30	1691 $\pm$ 50	141 $\pm$ 11	157 $\pm$ 13	29509 $\pm$ 503	58940 $\pm$ 451	9922 $\pm$ 9,9	10129 $\pm$ 84	2450 $\pm$ 239	3445 $\pm$ 19
4	1210 $\pm$ 60	3012 $\pm$ 49	203 $\pm$ 9,7	210 $\pm$ 17	30507 $\pm$ 936	63120 $\pm$ 369	9029 $\pm$ 114	9501 $\pm$ 96	2637 $\pm$ 199	4012 $\pm$ 12
5	901 $\pm$ 40	982 $\pm$ 56	99,2 $\pm$ 6,3	107 $\pm$ 9,9	29863 $\pm$ 756	59863 $\pm$ 459	4063 $\pm$ 410	5509 $\pm$ 102	1502 $\pm$ 105	3126 $\pm$ 15
6	899 $\pm$ 30	957 $\pm$ 49	80,1 $\pm$ 4,5	96,1 $\pm$ 12	31256 $\pm$ 456	57891 $\pm$ 378	4002 $\pm$ 160	5151 $\pm$ 132	1461 $\pm$ 136	2461 $\pm$ 17
7	501 $\pm$ 10	784 $\pm$ 26	51,2 $\pm$ 6,3	61,0 $\pm$ 3,1	34121 $\pm$ 126	50231 $\pm$ 364	4963 $\pm$ 111	5207 $\pm$ 114	896 $\pm$ 87	2674 $\pm$ 15
8	260 $\pm$ 10	637 $\pm$ 14	67,1 $\pm$ 7,6	70,2 $\pm$ 6,9	36472 $\pm$ 563	49682 $\pm$ 456	4603 $\pm$ 179	5301 $\pm$ 91,3	699 $\pm$ 62	1765 $\pm$ 16
9	699 $\pm$ 70	800 $\pm$ 27	59,9 $\pm$ 7,1	74,1 $\pm$ 2,6	31256 $\pm$ 539	51143 $\pm$ 365	4706 $\pm$ 129	5457 $\pm$ 101	756 $\pm$ 46	2106 $\pm$ 12
10	601 $\pm$ 2,0	621 $\pm$ 16	57,1 $\pm$ 4,1	69,1 $\pm$ 8,3	26075 $\pm$ 602	51869 $\pm$ 312	4560 $\pm$ 117	4988 $\pm$ 96	799 $\pm$ 65	1987 $\pm$ 11
11	595 $\pm$ 90	785 $\pm$ 27	58,1 $\pm$ 7,3	66,9 $\pm$ 7,6	28967 $\pm$ 456	51214 $\pm$ 401	8036 $\pm$ 793	9001 $\pm$ 63	631 $\pm$ 56	1967 $\pm$ 13
12	861 $\pm$ 30	981 $\pm$ 36	82,1 $\pm$ 6,1	102 $\pm$ 12	30123 $\pm$ 601	52360 $\pm$ 329	4123 $\pm$ 917	5057 $\pm$ 74	1369 $\pm$ 130	1504 $\pm$ 14
Média	766 $\pm$ 45	1100 $\pm$ 51	86,4 $\pm$ 7,9	98,0 $\pm$ 6,3	28600 $\pm$ 667	46215 $\pm$ 657	5623 $\pm$ 54	6287 $\pm$ 467	1370 $\pm$ 101	2441 $\pm$ 16
Mínimo	260 $\pm$ 10	621 $\pm$ 16	36,7 $\pm$ 4,1	52,6 $\pm$ 6,3	14456 $\pm$ 102	49682 $\pm$ 456	4002 $\pm$ 16	5054 $\pm$ 86	756 $\pm$ 46	1504 $\pm$ 14
Máximo	1210 $\pm$ 60	3012 $\pm$ 49	203 $\pm$ 9,7	210 $\pm$ 17	36472 $\pm$ 563	63120 $\pm$ 369	9922 $\pm$ 9,9	10129 $\pm$ 84	2637 $\pm$ 99	4012 $\pm$ 12
SD	252	661	46,1	46,0	5920	11647	2094	1984	730	760

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Tabela 34. Teores totais dos analitos presentes nas amostras do ponto P2 (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3). a=  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ 

Amostras	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
1	376 $\pm$ 31	457 $\pm$ 19	26,1 $\pm$ 1,7	35,8 $\pm$ 2,9	35424 $\pm$ 351	38716 $\pm$ 51	5750 $\pm$ 21	5997 $\pm$ 25	153 $\pm$ 8,1	336 $\pm$ 21
2	390 $\pm$ 27	498 $\pm$ 20	49,7 $\pm$ 3,7	56,4 $\pm$ 5,1	50698 $\pm$ 412	58712 $\pm$ 61	6016 $\pm$ 23	6130 $\pm$ 27	369 $\pm$ 12	536 $\pm$ 39
3	766 $\pm$ 69	866 $\pm$ 23	50,4 $\pm$ 3,1	51,1 $\pm$ 4,7	63580 $\pm$ 301	68955 $\pm$ 35	6128 $\pm$ 26	6218 $\pm$ 21	449 $\pm$ 15	750 $\pm$ 47
4	899 $\pm$ 59	997 $\pm$ 53	100 $\pm$ 9,1	121 $\pm$ 8,9	80369 $\pm$ 361	82237 $\pm$ 39	6987 $\pm$ 31	7219 $\pm$ 24	613 $\pm$ 14	949 $\pm$ 53
5	850 $\pm$ 77	863 $\pm$ 74	89,9 $\pm$ 7,1	103 $\pm$ 7,4	71203 $\pm$ 417	89838 $\pm$ 46	6561 $\pm$ 41	6767 $\pm$ 19	595 $\pm$ 19	856 $\pm$ 50
6	160 $\pm$ 15	786 $\pm$ 49	88,7 $\pm$ 6,3	74,6 $\pm$ 6,3	40236 $\pm$ 312	49789 $\pm$ 39	5103 $\pm$ 32	5751 $\pm$ 18	103 $\pm$ 9,1	353 $\pm$ 19
7	60,9 $\pm$ 4,1	85,6 $\pm$ 7,9	10,3 $\pm$ 0,9	19,1 $\pm$ 1,3	21031 $\pm$ 112	38213 $\pm$ 56	4098 $\pm$ 29	4807 $\pm$ 20	86 $\pm$ 7,1	136 $\pm$ 3,6
8	51,7 $\pm$ 3,7	96,7 $\pm$ 6,1	9,36 $\pm$ 0,85	17,3 $\pm$ 1,1	15639 $\pm$ 151	21743 $\pm$ 65	3987 $\pm$ 13	4413 $\pm$ 21	51 $\pm$ 4,9	104 $\pm$ 3,1
9	49,8 $\pm$ 3,5	86,7 $\pm$ 7,6	9,45 $\pm$ 0,87	19,5 $\pm$ 1,7	23601 $\pm$ 130	28791 $\pm$ 58	4131 $\pm$ 12	4558 $\pm$ 25	43 $\pm$ 3,1	101 $\pm$ 2,6
10	52,7 $\pm$ 4,2	91,2 $\pm$ 8,3	8,46 $\pm$ 0,79	18,3 $\pm$ 1,1	21691 $\pm$ 201	38793 $\pm$ 69	4091 $\pm$ 45	4569 $\pm$ 26	56 $\pm$ 3,6	127 $\pm$ 1,9
11	30,5 $\pm$ 2,7	89,6 $\pm$ 7,3	7,39 $\pm$ 0,59	18,6 $\pm$ 1,6	23619 $\pm$ 231	29364 $\pm$ 74	4037 $\pm$ 56	5001 $\pm$ 27	50 $\pm$ 3,1	111 $\pm$ 1,3
12	46,1 $\pm$ 3,1	302 $\pm$ 27	46,1 $\pm$ 4,1	56,1 $\pm$ 1,3	34697 $\pm$ 314	45530 $\pm$ 69	5506 $\pm$ 37	5673 $\pm$ 29	125 $\pm$ 9,1	339 $\pm$ 3,6
Média	310 $\pm$ 28	434 $\pm$ 39	41,2 $\pm$ 3,8	61,2 $\pm$ 6,5	40149 $\pm$ 389	50509 $\pm$ 57	4949 $\pm$ 33	2139 $\pm$ 295	224 $\pm$ 3,4	391 $\pm$ 5,7
Mínimo	30,5 $\pm$ 2,7	85,6 $\pm$ 7,9	7,39 $\pm$ 0,59	17,3 $\pm$ 1,1	21691 $\pm$ 201	21743 $\pm$ 65	3987 $\pm$ 13	4413 $\pm$ 21	43 $\pm$ 3,1	101 $\pm$ 2,6
Máximo	899 $\pm$ 59	997 $\pm$ 53	100 $\pm$ 9,1	121 $\pm$ 8,9	71203 $\pm$ 417	89838 $\pm$ 46	6987 $\pm$ 31	7219 $\pm$ 24	613 $\pm$ 14	949 $\pm$ 53
SD	342	359	35,5	35,3	21634	21392	1424	394	219	311

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 35. Teores dos analitos presentes nas amostras do ponto P3 (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3). a=  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ 

Amostras	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
1	1310 $\pm$ 99	1650 $\pm$ 101	31,3 $\pm$ 2,9	35,6 $\pm$ 2,1	54149 $\pm$ 509	61232 $\pm$ 536	817 $\pm$ 71	938 $\pm$ 63	10638 $\pm$ 999	11236 $\pm$ 1023
2	2101 $\pm$ 134	2102 $\pm$ 154	74,1 $\pm$ 5,2	85,6 $\pm$ 1,9	60281 $\pm$ 603	65321 $\pm$ 456	1047 $\pm$ 85	1482 $\pm$ 102	11987 $\pm$ 873	15151 $\pm$ 996
3	2610 $\pm$ 102	2770 $\pm$ 234	98,2 $\pm$ 7,1	121 $\pm$ 2,3	78632 $\pm$ 745	86123 503	1490 $\pm$ 121	1631 $\pm$ 107	13091 $\pm$ 1001	14361 $\pm$ 843
4	1975 $\pm$ 131	2114 $\pm$ 203	80,1 $\pm$ 6,4	103 $\pm$ 9,1	71234 $\pm$ 615	75631 $\pm$ 542	1039 $\pm$ 103	1213 $\pm$ 116	12013 $\pm$ 730	13126 $\pm$ 1001
5	1907 $\pm$ 109	2098 $\pm$ 153	84,6 $\pm$ 7,1	99,1 $\pm$ 8,3	62165 $\pm$ 631	65412 $\pm$ 529	1001 $\pm$ 99	1236 $\pm$ 113	12450 $\pm$ 963	13697 $\pm$ 987
6	1721 $\pm$ 97	1896 $\pm$ 108	29,1 $\pm$ 1,7	32,5 $\pm$ 3,1	55146 $\pm$ 514	58973 $\pm$ 543	1109 $\pm$ 102	1197 $\pm$ 102	10985 $\pm$ 1067	11236 $\pm$ 1036
7	987 $\pm$ 89	1096 $\pm$ 102	15,3 $\pm$ 1,4	31,2 $\pm$ 2,9	42156 $\pm$ 536	45361 $\pm$ 413	698 $\pm$ 63	743 $\pm$ 76	8456 $\pm$ 836	10012 $\pm$ 902
8	1542 $\pm$ 101	1654 $\pm$ 121	27,3 $\pm$ 1,4	36,1 $\pm$ 1,7	49786 $\pm$ 651	56169 $\pm$ 502	674 $\pm$ 58	847 $\pm$ 83	9863 $\pm$ 963	10178 $\pm$ 1031
9	963 $\pm$ 74	999 $\pm$ 78	14,3 $\pm$ 1,3	27,2 $\pm$ 2,2	23712 $\pm$ 201	25291 $\pm$ 199	456 $\pm$ 39	631 $\pm$ 61	8063 $\pm$ 745	9631 $\pm$ 963
10	974 $\pm$ 89	1013 $\pm$ 100	13,6 $\pm$ 0,9	24,3 $\pm$ 1,6	22147 $\pm$ 210	33081 $\pm$ 409	496 $\pm$ 31	541 $\pm$ 46	7047 $\pm$ 605	8746 $\pm$ 741
11	867 $\pm$ 57	916 $\pm$ 82	12,3 $\pm$ 1,1	26,3 $\pm$ 2,1	23147 $\pm$ 198	25691 $\pm$ 201	436 $\pm$ 36	553 $\pm$ 517	6314 $\pm$ 630	7896 $\pm$ 732
12	1023 $\pm$ 101	1435 $\pm$ 71	34,5 $\pm$ 2,1	69,1 $\pm$ 5,6	51624 $\pm$ 603	58763 $\pm$ 501	863 $\pm$ 81	1003 $\pm$ 101	10369 $\pm$ 891	11389 $\pm$ 1002
Média	1498 $\pm$ 133	1645 $\pm$ 25	42,8 $\pm$ 9,6	57,5 $\pm$ 4,8	49514 $\pm$ 166	54754 $\pm$ 406	890 $\pm$ 83	955 $\pm$ 102	10106 $\pm$ 103	11388 $\pm$ 1025
Mínimo	867 $\pm$ 57	916 $\pm$ 82	12,3 $\pm$ 1,1	26,3 $\pm$ 2,1	22147 $\pm$ 210	25291 $\pm$ 199	436 $\pm$ 36	541 $\pm$ 46	6314 $\pm$ 630	7896 $\pm$ 732
Máximo	2610 $\pm$ 102	2770 $\pm$ 234	98,2 $\pm$ 7,1	121 $\pm$ 2,3	78632 $\pm$ 745	86123 503	1490 $\pm$ 121	1631 $\pm$ 107	13091 $\pm$ 1001	14361 $\pm$ 843
SD	566	576	31,8	35,7	18628	19054	269	406	2203	2276

**Fonte:** Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 36. Teores dos analitos presentes nas amostras do ponto P4 (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3). a=  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Amostras	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
1	38,7 $\pm$ 2,1	41,3 $\pm$ 3,9	27,2 $\pm$ 2,3	32,7 $\pm$ 2,3	27164 $\pm$ 1999	32313 $\pm$ 963	817 $\pm$ 74	986 $\pm$ 75	605 $\pm$ 49	703 $\pm$ 63
2	102 $\pm$ 9,1	201 $\pm$ 19	32,5 $\pm$ 2,9	41,3 $\pm$ 2,7	30367 $\pm$ 2987	37879 $\pm$ 879	1120 $\pm$ 109	1236 $\pm$ 103	1200 $\pm$ 102	1301 $\pm$ 107
3	152 $\pm$ 14,5	232 $\pm$ 18	45,7 $\pm$ 4,2	49,6 $\pm$ 3,1	38709 $\pm$ 3156	42955 $\pm$ 746	1490 $\pm$ 130	1574 $\pm$ 123	2457 $\pm$ 241	2615 $\pm$ 130
4	121 $\pm$ 10,2	199 $\pm$ 16	39,1 $\pm$ 3,6	45,6 $\pm$ 4,2	31369 $\pm$ 2987	38476 $\pm$ 831	1145 $\pm$ 111	1230 $\pm$ 103	1191 $\pm$ 180	1291 $\pm$ 103
5	99,6 $\pm$ 8,6	123 $\pm$ 10	38,7 $\pm$ 3,5	46,1 $\pm$ 3,9	32369 $\pm$ 2019	37896 $\pm$ 563	1163 $\pm$ 106	1293 $\pm$ 103	1326 $\pm$ 103	1456 $\pm$ 102
6	41,2 $\pm$ 4,0	79,1 $\pm$ 6,3	36,1 $\pm$ 2,1	41,3 $\pm$ 3,1	28963 $\pm$ 2716	36971 $\pm$ 514	821 $\pm$ 81	965 $\pm$ 85	597 $\pm$ 51	691 $\pm$ 51
7	27,6 $\pm$ 1,8	41,2 $\pm$ 3,1	15,3 $\pm$ 1,2	21,9 $\pm$ 1,7	16132 $\pm$ 1531	24561 $\pm$ 302	459 $\pm$ 39	607 $\pm$ 54	305 $\pm$ 29	406 $\pm$ 21
8	36,1 $\pm$ 3,2	51,2 $\pm$ 4,9	21,3 $\pm$ 1,8	27,2 $\pm$ 2,2	10123 $\pm$ 1003	19631 $\pm$ 299	799 $\pm$ 64	880 $\pm$ 87	663 $\pm$ 54	743 $\pm$ 62
9	22,1 $\pm$ 1,9	32,1 $\pm$ 3,1	14,3 $\pm$ 1,2	19,7 $\pm$ 1,6	5412 $\pm$ 456	7123 $\pm$ 347	421 $\pm$ 41	581 $\pm$ 54	363 $\pm$ 31	469 $\pm$ 36
10	21,3 $\pm$ 1,7	30,1 $\pm$ 2,9	14,6 $\pm$ 1,3	18,6 $\pm$ 1,7	5367 $\pm$ 496	6789 $\pm$ 198	431 $\pm$ 41	578 $\pm$ 46	305 $\pm$ 21	412 $\pm$ 39
11	19,3 $\pm$ 1,8	27,1 $\pm$ 2,5	13,2 $\pm$ 1,1	17,6 $\pm$ 1,4	5136 $\pm$ 503	7123 $\pm$ 183	426 $\pm$ 37	561 $\pm$ 41	345 $\pm$ 21	463 $\pm$ 41
12	35,6 $\pm$ 2,3	41,2 $\pm$ 3,9	30,1 $\pm$ 2,4	39,1 $\pm$ 3,8	27367 $\pm$ 1963	31269 $\pm$ 326	803 $\pm$ 79	964 $\pm$ 93	567 $\pm$ 49	654 $\pm$ 54
Média	59,7 $\pm$ 4,1	91,5 $\pm$ 2,5	27,3 $\pm$ 1,6	33,4 $\pm$ 2,9	21539 $\pm$ 433	26915 $\pm$ 565	824 $\pm$ 58	954 $\pm$ 58	827 $\pm$ 69	933 $\pm$ 74
Mínimo	19,3 $\pm$ 1,8	27,1 $\pm$ 2,5	13,2 $\pm$ 1,1	17,6 $\pm$ 1,4	5136 $\pm$ 503	6789 $\pm$ 198	421 $\pm$ 41	561 $\pm$ 41	305 $\pm$ 21	412 $\pm$ 39
Máximo	152 $\pm$ 14,5	232 $\pm$ 18	45,7 $\pm$ 4,2	49,6 $\pm$ 3,1	38709 $\pm$ 3156	42955 $\pm$ 746	1490 $\pm$ 130	1574 $\pm$ 123	2457 $\pm$ 241	2615 $\pm$ 130
SD	45,8	76,9	11,4	11,8	12275	13578	351	332	630	645

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.6.3. Fator de enriquecimento

O cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) é um parâmetro importante, pois permite avaliar contribuições de fontes naturais e antrópicas nas amostras. Esse cálculo leva em consideração os valores dos elementos que ocorrem naturalmente na crosta terrestre. Os elementos que são tomados como referência são aqueles considerados fixos e relativamente abundantes no solo, como Ca, Mg, Fe e Al (LOYOLA *et al.*, 2012). Neste trabalho, o elemento Fe foi utilizado como elemento normalizante (LOYOLA *et al.*, 2012) no cálculo do FE, já que a distribuição de Fe não está, a princípio, relacionada a outros elementos traços. O Fe geralmente tem uma concentração natural relativamente alta, e, portanto, não é esperado que seja substancialmente enriquecido a partir de fontes antropogênicas em solos. Para o cálculo do FE foi utilizada a Equação 17 (MIMURA, 2017) e os valores de referência utilizados foram os valores de CHEN (1991).

$$FE = \frac{\frac{\text{Concentração do analito na amostra}}{\text{Concentração de Fe na amostra}}}{\frac{\text{Concentração do analito na crosta}}{\text{Concentração de Fe na crosta}}} \quad (\text{Equação 15})$$

No geral, valores de FE menores que 10 indicam origem natural (solo) e, FE > 10 indicam a contribuição provenientes de origem antropogênica nas amostras (LOYOLA *et al.*, 2012).

Os valores médios de FE encontrados estão mostrados na Tabela 37, enquanto os valores para cada analito em cada ponto de coleta e em cada mês estão mostrados nas Tabelas 38 a 41.

Conforme os dados da Tabela 37, os resultados dos pontos P1 e P2 apresentaram perfis semelhantes para os elementos Cd, Mn e Zn para ambas as amostras. Esses elementos apresentaram valores de FE próximos a 10, ou até mesmo maiores, indicando que a origem desses elementos pode estar relacionada a atividades antropogênicas. Isso se deve possivelmente à atividade de mineração localizada na região, com fontes de minérios contendo o Mn. Tais atividades têm provocado revolvimento e exposição do substrato litológico às condições intempéricas, favorecendo a disponibilização desses elementos para os corpos hídricos da bacia (NASCIMENTO *et al.*, 2018). A presença de Zn nas amostras pode

estar relacionada a intemperismo de rochas sulfetadas, como calcopirita e esfarelita, presentes na área investigada, como também à atividade industrial na região (NASCIMENTO *et al.*, 2018). No caso do Cd, que é pouco abundante na crosta terrestre, vale considerar que este elemento normalmente está associado ao Zn formando minerais, sendo, portanto, um subproduto da extração e processamento do minério de Zn (AZEVEDO & CHASIN, 2003; MIMURA, 2017).

Por outro lado, o ponto P3 apresentou valores de FE maiores que 10 para o Cd e maiores que 100 para o Zn. No primeiro caso há indícios de forte contribuição antropogênica, já no segundo caso, os resultados indicam extrema contribuição antropogênica, que pode estar relacionada às atividades industriais da região. No ponto P4, os valores de FE foram maiores que 10 apenas para a Zn, o que aponta para uma contribuição não natural para este elemento.

De modo geral, nota-se que todos os pontos apresentaram valores de FE elevados para Zn. A presença desse elemento tem sido observada em quantidades acima do normal na crosta terrestre, mesmo em regiões onde não se tem registros significativos de atividades industriais. Uma das causas prováveis para esse comportamento é o transporte de PM (HONÓRIO *et al.*, 2010., MIMURA, 2017). Para o Zn, os maiores valores de FE foram encontrados no ponto P3, que se localiza em uma região industrial da cidade de Juiz de Fora.

Tabela 37. Valores médios do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR e PM em relação à crosta terrestre (n = 48).

Ponto	Analitos							
	Cd		Cr		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
P1	11	12	2	1	12	8	38	43
P2	9	8	2	8	7	8	38	43
P3	11	11	0,4	0,5	1	2	<u>177</u>	<u>180</u>
P4	1	1	0,9	0,9	3	3	34	31

FE~1: baixo enriquecimento; 1<FE<10: enriquecimento moderado; 10<FE<100: enriquecimento significativamente alto; FE>100 enriquecimento extremamente alto.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 38. Valores do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR e PM do P1 em relação à crosta terrestre (n = 48).

Coleta (mês/ano)	Analitos							
	Cd		Cr		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
05/17	19	7	1	0,6	19	6	48	27
06/17	14	6	3	1	14	5	35	37
07/17	11	9	3	1	20	10	66	46
08/17	13	15	4	2	17	8	77	49
09/17	10	6	2	1	8	6	56	47
10/17	9	6	1	1	7	6	27	38
11/17	5	7	0,8	0,9	8	8	25	55
12/17	2	7	1	1	7	10	24	45
01/18	7	8	1	1	9	9	39	49
02/18	7	6	1	1	10	9	23	49
03/18	7	8	1	1	16	16	22	47
05/17	9	6	2	1	8	6	23	25
Média	9	8	2	1	12	8	38	43
Mínimo	2	5	0,8	0,9	7	5	77	27
Máximo	19	15	4	2	20	10	23	55
SD	4	2	0,8	0,3	4	3	18	9

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 39. Valores do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR E PM do P2 em relação à crosta terrestre (n = 48).

Coleta (mês/ano)	Analitos							
	Cd		Cr		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
05/17	3	2	0,4	0,3	10	6	3	13
06/17	2	2	0,5	1	7	6	6	12
07/17	4	4	0,4	2	6	5	6	28
08/17	4	4	0,7	0,8	5	5	6	29
09/17	4	3	0,7	0,6	5	4	6	19
10/17	1	5	1,2	0,3	7	7	2	17
11/17	0,9	0,7	0,3	0,2	11	7	3	23
12/17	1	1	0,3	0,7	15	12	3	41
01/18	0,7	1	0,2	0,3	8	9	1	42
02/18	0,8	0,8	0,2	0,2	8	7	2	15
03/18	0,4	1	0,2	0,3	7	10	2	22
05/17	0,4	2	0,7	0,4	9	7	3	15
Média	2	2	0,5	0,6	8	7	4	22
Mínimo	0,7	0,7	0,8	0,2	3	5	1	12
Máximo	4	4	4	2	5	12	6	42
SD	1	1	0,3	0,4	3	2	2	10

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 40. Valores do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR e PM do coletadas no ponto P3 em relação à crosta terrestre (n= 48).

Coleta (mês/ano)	Analitos							
	Cd		Cr		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
05/17	8	9	0,3	0,3	0,9	0,9	157	146
06/17	11	10	0,7	0,7	1	1	159	185
07/17	11	10	0,7	0,8	1	1	133	133
08/17	9	9	0,6	0,8	0,8	0,9	134	139
09/17	10	11	0,7	0,8	0,9	1	160	167
10/17	10	11	0,2	0,3	1	1	159	152
11/17	8	8	0,2	0,4	1	1	160	176
12/17	10	10	0,3	0,3	0,8	0,9	158	144
01/18	13	13	0,3	0,6	1	1	272	304
02/18	14	10	0,3	0,4	1	1	254	211
03/18	12	12	0,3	0,6	1	1	218	245
04/18	7	8	0,4	0,7	1	1	160	155
Média	10	10	0,4	0,5	1	2	177	180
Mínimo	8	8	0,2	0,2	0,9	0,9	133	133
Máximo	1	13	0,7	0,8	2	1	272	304
SD	2	1	0,2	0,2	0,2	1	45	48

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Tabela 41. Valores do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de PR E PM do P4 em relação à crosta terrestre (n= 48).

Coleta (mês/ano)	Analitos							
	Cd		Cr		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
05/17	0,5	0,4	0,6	0,6	2	2	18	17
06/17	1	2	0,6	0,6	2	2	32	27
07/17	1	2	0,7	0,6	2	2	51	49
08/17	1	2	0,7	0,7	2	2	30	27
09/17	1	1	0,7	0,7	2	2	33	31
10/17	0,5	0,7	0,7	0,6	2	1	16	15
11/17	0,6	0,5	0,5	0,5	2	1	15	13
12/17	1	0,8	1	0,8	5	3	52	30
01/18	1	1	1	2	5	5	53	53
02/18	1	1	2	2	5	5	45	49
03/18	1	1	1	1	5	5	53	52
04/18	0,4	0,4	0,6	0,7	2	2	16	17
Média	1	1	0,9	0,9	3	3	34	31
Mínimo	0,4	0,4	0,5	0,6	2	1	15	15
Máximo	1	2	2	2	5	5	53	53
SD	0,4	0,4	0,4	0,4	1	1	15	14

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 5.6.4 Deposição diária dos analitos

Uma forma diferente de avaliar os resultados obtidos é através do cálculo da deposição diária dos analitos, levando em consideração apenas a massa do analito depositada e não a massa da amostra como um todo. A taxa de deposição diária indica a massa do analito por área e tempo ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ ), calculada utilizando a equação 14 (MIMURA, 2017). Para isso, a concentração do analito ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) foi multiplicada pelo volume total da amostra após o preparo (50 mL = 0,05 L), tendo, dessa forma, a massa do analito depositada em microgramas. O valor obtido na etapa anterior foi dividido pela área de captação do coletor (0,046 m<sup>2</sup>) e pelo total de dias de coleta.

$$\text{Deposição diária} = \frac{\text{massa do analito}}{(\text{área de captação} \times \text{tempo})} \quad (\text{Equação 16})$$

Tabela 42. Média da deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , n = 72).

Pontos	Analitos				
	Cd	Cr	Fe	Mn	Zn
P1	0,446	22,1	5515	112	436
P2	0,784	21,8	4527	100	244
P3	1,17	20,6	4897	17,1	2040
P4	0,0652	11,9	2404	17,1	166

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A partir dos dados da Tabela 42 pode-se observar que para todas as amostras a média de deposição diária de Fe foi maior, principalmente no ponto P1, sendo este o principal analito nas amostras de PM. Para os demais analitos foi possível observar a seguinte sequência de deposição para todos os pontos: Zn > Mn > Cr > Cd. Para os elementos Cd e Zn, os valores de deposição diária de PM foram de 1,17 e 2040  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , respectivamente, demonstrando as contribuições industriais para esse ponto. Os menores valores de deposição diária, para todos os analitos, foram encontrados no P4.

Pereira *et al.* (2007) realizaram estudos semelhantes na cidade de Salvador e obtiveram valores de Mn e Zn entre 98,6 e 666, e entre 2,74 e 277  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , respectivamente. No entanto, é importante destacar que os valores de Zn para o ponto P3 foram expressivamente maiores. Na Austrália, em uma região próxima a uma indústria de fundição de Zn e Pb, foram encontrados valores bem mais acentuados para Cd (98  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ), Cr (364000  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) e Zn (34100  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) (ALPHEN, 1999). Por outro lado, em Goiânia foram encontrados valores de Cd, Cr, Fe, Mn e Zn de 0,2; 23,4; 257,5; 0,8; e 17,8  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores foram próximos aos valores obtidos neste trabalho para Cd, Cr e Zn nos pontos de coleta localizados na cidade de Congonhas (P1 e P2).

MIMURA *et al.* (2017) verificou que os valores de deposição seca para a cidade de Juiz de Fora ficaram na faixa de 0,0190 a 4,51; de 2,37 a 14,6; de 1277 a 4845; de 11,2 a 87,6 e de 20,7 a 209  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para Cd, Cr, Fe, Mn e Zn,

respectivamente. Os valores de massa encontrados para a cidade de Congonhas e Juiz de Fora foram compatíveis com esses dados, exceto os valores de Zn encontrados no P3. Os dados apresentados mostram a necessidade de mais estudos nessas áreas a fim de quantificar melhor os impactos gerados por essas emissões. Dessa forma, os resultados obtidos em diferentes localidades foram semelhantes apenas quando se levou em consideração os pontos menos impactados.

Tabela 43. Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) para as amostras de PM do P1 (n = 12).

Coleta (mês/ano)	Analitos				
	Cd	Cr	Fe	Mn	Zn
05/17	0,700	19,0	6291	315	315
06/17	0,714	39,8	6585	453,	453,
07/17	1,18	55,0	6932	603	603
08/17	2,11	73,6	7612	703	703
09/17	0,711	38,7	6425	566	566
10/17	0,671	33,7	6012	431	431
11/17	0,568	22,1	4726	484	484
12/17	0,446	24,6	3681	309	309
01/18	0,561	25,9	4021	369	369
02/18	0,482	26,8	4154	385	385
03/18	0,550	23,4	3868	344	344
04/18	0,710	36,9	5871	272	272
Média	0,446	22,1	5515	436	436
Mínimo	0,447	19,1	4726	272	272
Máximo	2,11	73,0	7612	703	703
SD	0,458	15,8	1353	132	132

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 44. Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) para as amostras de PM do P2 (n = 12).

Coleta (mês/ano)	Analitos				
	Cd	Cr	Fe	Mn	Zn
05/17	0,700	11,3	4904	108	158
06/17	0,714	41,3	5318	111	164
07/17	1,18	73,6	6044	109	429
08/17	2,11	42,4	7208	126	515
09/17	0,711	37,3	8137	122	380
10/17	0,671	10,2	4364	100	184
11/17	0,568	5,54	3461	87,1	197
12/17	0,447	10,1	1905	77,4	193
01/18	0,561	5,01	2523	79,9	265
02/18	0,482	6,32	3764	88,7	145
03/18	0,550	6,17	2573	87,7	140
04/18	0,711	12,5	4124	102	156
Média	0,784	21,8	4527	100	244
Mínimo	0,447	5,01	1905	77,4	193
Máximo	2,11	42,4	7208	126	380
SD	0,249	21,8	1904	16,1	127

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 45. Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) para as amostras de PM do P3 (n= 12).

Coleta (mês/ano)	Analitos				
	Cd	Cr	Fe	Mn	Zn
05/17	1,19	12,8	5546	17,0	2035
06/17	1,52	31,0	5916	26,8	2744
07/17	1,94	42,4	7549	28,6	2517
08/17	1,48	36,1	6629	21,3	2301
09/17	1,52	35,9	5925	22,4	2481
10/17	1,32	11,3	5169	21,0	1969
11/17	0,794	11,3	4108	13,5	1813
12/17	1,15	12,6	4923	14,8	1784
01/18	0,700	9,51	2216	11,1	1688
02/18	0,786	9,43	3210	10,6	1697
03/18	0,642	9,22	2252	9,69	1384
04/18	1,03	25,0	5322	18,2	2063
Média	1,17	20,5	4897	17,1	2040
Mínimo	0,642	9,22	2252	9,69	1384
Máximo	1,94	42,4	7549	28,6	2481
SD	0,394	12,6	1663	7,16	113

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 46. Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) para as amostras de PM do P4 (n = 12).

Coleta (mês/ano)	Analitos				
	Cd	Cr	Fe	Mn	Zn
05/17	0,0299	11,8	2926	17,9	127
06/17	0,145	14,9	3431	22,3	236
07/17	0,162	17,3	3765	27,6	458
08/17	0,139	15,9	3372	21,6	226
09/17	0,0895	16,7	3432	23,4	263
10/17	0,0555	14,4	3240	16,9	121
11/17	0,0298	7,93	2224	11,1	73,5
12/17	0,0359	9,54	1720	15,4	130
01/18	0,0225	6,91	624	10,2	82,2
02/18	0,0234	7,22	658	11,2	80,0
03/18	0,0190	6,17	624	9,83	81,2
04/18	0,0298	14,2	2832	17,6	118
Média	0,0652	11,9	2404	17,1	166
Mínimo	0,0190	6,17	624	9,83	80,0
Máximo	0,162	17,3	3765	27,6	458
SD	0,394	4,17	1203	5,83	113

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.6.2 Deposição sazonal dos analitos

A fim de verificar a influência de fatores climatológicos na deposição dos analitos, o intervalo investigado foi dividido em período seco e chuvoso. Devido às variações que podem ocorrer no período chuvoso, foi considerado o critério de Sansigolo (1989) para a definição dos meses de avaliação, critério também aplicado por Minuzzi *et al.* (2006). O início das estações chuvosas ocorre no primeiro dia no qual se atinge um total de 20 mm de chuva em um ou dois dias consecutivos. Após este início, deve haver pelo menos um dia de chuva em cada intervalo de 10 dias, durante um período de pelo menos 30 dias (FERREIRA, 2012). De acordo com este critério, para ambas as cidades estudadas o período chuvoso foi de novembro de 2017 a março de 2018 e o período de seca foi de maio a outubro de 2017.

Nas Tabelas 47 e 48 estão apresentados os dados da somatória e média da deposição diária dos analitos em  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , respectivamente, em cada estação para as amostras de PM. Considerando os dados apresentados pode-se observar para todos os pontos que os valores de deposição diária média do período chuvoso foram menores que na estação de seca. Observou-se isso com bastante intensidade para ambas as cidades. Assim, em meses mais chuvosos os processos de limpeza da atmosfera são mais efetivos devido aos efeitos “*rainout*” e “*washout*”. Por outro lado, as maiores deposições foram encontradas em amostras coletadas na estação seca após vários dias sem chuva, o que mostra o acúmulo de poluentes no ar durante o período. Isto é intensificado no final da estação seca quando se tem grandes quantidades de poluentes atmosféricos sendo carregados pelas chuvas (ALI-KHASHMAN, 2009, MIMURA *et al.*, 2017).

Tabela 47. Deposição diária dos analitos ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) em cada estação (n = 48).

Ponto	Estação	Analitos				
		Cd	Cr	Fe	Mn	Zn
P1	Seca	6,81	297	39860	807	3349
	Chuvosa	2,61	122	26324	537	1893
P2	Seca	3,03	228	40102	781	1989
	Chuvosa	0,324	33,2	14229	420	941
P3	Seca	10,0	194	42059	155	16113
	Chuvosa	4,08	52,1	16711	49,7	8363
P4	Seca	6,81	106	23001	147	1551
	Chuvosa	2,61	37,7	5853	57,7	447

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 48. Deposição média diária dos elementos-traço ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ) por estação.

Ponto	Estação	Analitos				
		Cd	Cr	Fe	Mn	Zn
P1	Seca	0,972	42,4	6643	115	478
	Chuvosa	0,521	24,6	4387	107	379
P2	Seca	0,434	32,7	5728	111	284
	Chuvosa	0,0648	6,64	2845	84,1	188
P3	Seca	1,43	27,8	6008	22,3	2301
	Chuvosa	0,817	10,4	3342	9,94	1673
P4	Seca	0,912	15,1	1170	21,0	221
	Chuvosa	0,522	7,55	3285	11,5	89,4

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.6.3 Correlação entre os dados de concentração

O teste de correlações de Pearson (r) foi utilizado para avaliar as relações entre as concentrações dos elementos (Tabelas 46 a 49). Segundo COHEN (1988), os valores encontrados do coeficiente de Pearson, podem ser interpretados da seguinte maneira: valores entre 0,10 e 0,29 indicam pequena correlação entre os



parâmetros investigados; escores entre 0,30 e 0,49 podem ser considerados como correlações médias; e valores entre 0,50 e 1,00 podem ser interpretados como correlações fortes entre os parâmetros. Por outro lado, DANCEY & REIDY (2005) apresentaram uma classificação um pouco diferente: de 0,10 até 0,30 (correlação fraca); de 0,40 até 0,6 (moderada); de 0,70 até 1 (forte). Seja como for, quanto mais próximo de 1 (independentemente do sinal) maior é o grau de dependência estatística linear entre as variáveis. No outro oposto, quanto mais próximo de zero, menor é a força dessa relação (FIGUEIREDO FILHO, & SILVA JÚNIOR, 2009). Dessa forma, pode-se analisar os dados obtidos para cada ponto individualmente e a correlação entre os analitos.

Para o P1 (Tabela 49) foi observada forte correlação entre Cd e Cr (0,72 (PR) e 0,93 (PM)); Cd e Zn (0,61 (PR) e 0,79 (PM)); Cr e Mn (0,66 (PR) e 0,65 (PM)); Cr e Fe (0,65 (PR) e 0,66 (PM)); Cr e Zn ((0,86 (PR) e 0,82 (PM)); Mn e Zn (0,75 (PR) e 0,68 (PM)). Logo, pode-se verificar semelhanças entre as correlações obtidas com os valores de FE calculados anteriormente.

Analisando as correlações individuais para Fe e Mn (elementos majoritários da crosta terrestre) é possível sugerir que a ressuspensão do solo seja uma possível fonte desses analitos no PM. Além disso, estes elementos podem ser associados a outras possíveis fontes, como o tráfego de veículos pesados e a queima de carvão vegetal (PEREIRA *et al.*, 2007; QUEIROZ *et al.*, 2007, MIMURA, 2017). Os demais analitos Cd, Cr e Zn apresentaram correlação entre si. Para estes, a exaustão dos motores a diesel e biodiesel pode ser uma fonte importante de emissão desses elementos. O Fe é um elemento que também pode ser encontrado em alta concentração no diesel e biodiesel. Com relação ao Zn, este é usado como aditivo em combustíveis e óleos lubrificantes para reduzir o desgaste e a oxidação. Portanto, a combustão de veículos é também uma fonte importante destes elementos no PM atmosférico oriundo do tráfego veicular (LOYOLA *et al.*, 2009). O Zn apresentou forte correlação com Cd e Cr (> 0,79) para o PM. Possivelmente, a presença destes analitos na atmosfera está associada à poeira fina (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, etc.).

No caso do Mn foi observada uma baixa correlação com Fe nas amostras de PR (0,12), porém, no PM a correlação foi moderada/alta (0,68) indicando que o Mn foi gerado, em parte, junto com o Zn em processos industriais. Já em relação ao Fe encontrado na PR, sua origem é principalmente natural (solo), mas com possíveis contribuições antropogênicas.

Com relação ao P2 (Tabela 50), foram observadas fortes correlações entre todos os analitos estudados e para ambas as amostras, mostrando origens semelhantes para todos os analitos. Esse ponto está localizado no centro da cidade de Congonhas, o que faz com que este seja amplamente impactado pelas emissões veiculares direta ou indiretamente.

Como o P3 está localizado em Juiz de Fora, numa região próxima a uma indústria metalúrgica, acredita-se que essa indústria pode ter influenciado nas correlações observadas (Tabela 51). Foi verificado um comportamento semelhante ao observado no ponto P2, ou seja, todos os analitos apresentaram fortes correlações entre si, o que mostra que possivelmente possuem a mesma origem. É importante ressaltar que o FE desse ponto para o Zn foi acima de 100, mostrando uma grande contribuição antropogênica no local. Há relatos das influências industriais nessa região (MIMURA, 2017), sendo que altas concentrações desses analitos foram observadas em amostras ambientais coletadas no local. Estudos em regiões próximas a locais com atividades de mineração ou processamento de minério relataram a presença de altos níveis de Cd, Cr, Mn e Zn (GOMES *et al.* 2010). Como o Cr não apresentou um FE que indique enriquecimento significativo, é provável que este analito esteja associado a fontes naturais.

Os valores de correlação para o P4 estão apresentados na Tabela 52. Foi observado que todas as correlações foram fortes ( $r > 0,70$ ). Esse ponto localiza-se na UFJF, próxima à BR 040. Dessa forma, as contribuições associadas ao tráfego de veículos, foram vinculadas à presença de Cd nas amostras (MIMURA, 2017).

Tabela 49. Matriz de correlação de Pearson para a deposição de analitos no P1 para as amostras de PR e PM (n =12).

	Cd		Cr		Fe		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
Cd	1,00	1,00								
Cr	0,72	0,93	1,00	1,00						
Fe	-0,36	0,02	-0,36	0,75	1,00	1,00				
Mn	0,38	0,68	0,65	0,66	0,083	0,37	1,00	1,00		
Zn	0,61	0,79	0,86	0,82	0,75	0,68	0,12	0,62	1,00	1,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 50. Matriz de correlação de Pearson para a deposição de analitos no P2 para as amostras de PR e PM (n =12).

	Cd		Cr		Fe		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
Cd	1,00	1,00								
Cr	0,74	0,75	1,00	1,00						
Fe	0,95	0,90	0,87	0,73	1,00	1,00				
Mn	0,87	0,95	0,82	0,70	0,88	0,94	1,00	1,00		
Zn	0,97	0,92	0,77	0,83	0,97	0,96	0,86	0,94	1,00	1,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 51. Matriz de correlação de Pearson para a deposição de analitos no P3 para as amostras de PR e PM (n =12).

	Cd		Cr		Fe		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
Cd	1,00									
Cr	0,91	1,00	1,00	1,00						
Fe	0,88	0,85	0,87	0,83	1,00	1,00				
Mn	0,92	0,94	0,84	0,85	0,92	0,91	1,00	1,00		
Zn	0,89	0,90	0,89	0,88	0,96	0,87	0,90	0,94	1,00	1,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 52. Matriz de correlação de Pearson para a deposição de analitos no P4 para as amostras de PR e PM (n =12).

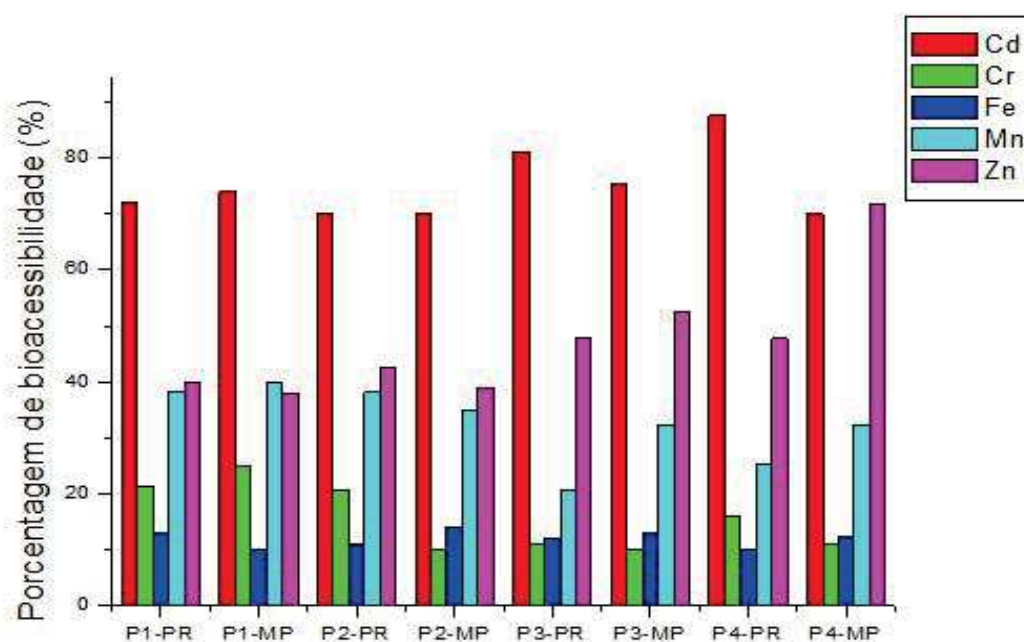
	Cd		Cr		Fe		Mn		Zn	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
Cd	1,00									
Cr	0,86	1,00	1,00	1,00						
Fe	0,80	0,81	0,95	0,94	1,00	1,00				
Mn	0,93	0,74	0,95	0,95	0,89	0,89	1,00	1,00		
Zn	0,95	0,89	0,83	0,79	0,75	0,70	0,93	0,91	1,00	1,00

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.6.7. Fração gastrointestinal

Foram estudados os teores bioacessíveis e comparados os mesmos com as extrações totais obtidas. Os valores obtidos para os diferentes pontos estão apresentados nas Tabelas 53 a 56 e as comparações com os teores totais através das médias de extração estão apresentadas na Figura 28.

Figura 28. Porcentagem média dos analitos solúveis na fração gástrica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os teores dos metais extraídos nas frações gástricas foram menores que os teores totais, indicando que os elementos investigados foram parcialmente solúveis no suco gástrico. As flutuações observadas nas amostras foram provenientes da composição das amostras que mudam diariamente. Alguns analitos apresentaram alta bioacessibilidade gastrointestinal, como Cd (70 a 87%) e o Zn (39 a 72 %), enquanto o Mn apresentou solubilidade moderada (20 a 40 %). Os analitos Cr e Fe apresentaram valores de baixa solubilidade que variaram de 9 a 25 e de 10 a 13%, nessa ordem. Hu *et al.* (2012), ao estudar a cidade de Nanjing na China, observou valores semelhantes de bioacessibilidade para Cd, Cr, Mn e Zn, nessa ordem. Altos teores bioacessíveis de Cd foram observados por Falta *et al.* (2008) em amostras de

PM coletadas em áreas urbanas. O contrário foi observado para Cr e Fe em amostras de PM<sub>10</sub> coletadas na cidade do Rio de Janeiro (SILVA *et al.*, 2020). Os teores de bioacessibilidade encontrados por esses autores são compatíveis com os estudados neste trabalho.

A alta bioacessibilidade gastrointestinal apresentada para Cd deve ser avaliada com atenção devido à ação tóxica desse elemento. No organismo, o Cd é transportado dos eritrócitos até ao fígado, onde se liga às proteínas que possuem baixo peso molecular dando origem ao complexo Cd-metalotionina. Esse complexo é transportado do fígado para os rins onde são reabsorvidos nos túbulos proximais e depositados nos lisossomas das células desses tubos. O complexo, após atingir os lisossomas é lentamente metabolizado apresentando alta toxicidade renal (KILAASSEN, 2001; DAVIS *et al.*, 2006). A eliminação do complexo Cd-metalotionina do organismo é lenta e ocorre principalmente pela via urinária e intestinal. A saliva e a sudorese também são vias de eliminação desse elemento, no entanto, de menor importância (CALABUIG *et al.*, 2004).

A ação tóxica do Cd deve-se à sua afinidade por radicais dos grupos SH, OH, carboxila, fosfato, dentre outros, e à sua ação competitiva com elementos essenciais como Ca, Cu, Fe e Zn. Suas interações principais são: (i) a união forte do Cd aos grupos SH das proteínas intracelulares que inibem as enzimas que possuam esses grupos e (ii) a quebra das ligações sulfídricas e liberação do zinco com consequente alteração enzimática e de processos bioquímicos (CALABUIG *et al.*, 2004; ÁVILA – CAMPOS, 2007).

O Cd tem sido encontrado em vários órgãos como pâncreas, testículos, tireoide, glândulas salivares, coração, sendo o rim o primeiro órgão que ele atinge (KLAASSEN, 2001; CALABUIG *et al.*, 2004; ÁVILA – CAMPOS, 2007; BURBURE *et al.*, 2006). Esse elemento tem efeito também no sistema nervoso, causando repercussões no sistema visual, no olfato, ou provocando polineuropatias e alterações neurológicas diversas. Efeitos neuropsicológicos também são atribuídos à exposição ao Cd, como alterações na memória, alterações cognitivas e da velocidade psicomotora, dentre outros. O Cd pode trazer danos à próstata e aos pulmões, sendo associado ao aparecimento de câncer nessas regiões (KLAASSEN, 2001; AVILA-CAMPOS, 2008; CALABUIG, 2004; CESPON-ROMERO, 2008; NORDBERG, 2000; BABU, 2006; KUMMROW, 2008)

Dessa forma, pode-se verificar que as fases cristalinas contendo Cd e Zn foram solúveis no extrato da fração gastrointestinal. Os estudos por MLA apontaram que o Zn está ligado a misturas com outros compostos. Com relação aos demais analitos, o Mn, que foi associado a misturas contendo outros elementos e ao grupo dos piroxenos, apresentou solubilidade intermediária na solução gastrointestinal. Com relação, às fases de óxidos/hidróxidos de Fe (onde estão as fases ligadas a Fe e Cr) e cromita (onde estão as fases ligadas ao Cr) se mostraram praticamente insolúveis neste extrato.

Como o Zn apresentou grande bioacessibilidade, e, sabendo que esse elemento foi encontrado em grandes quantidades na maioria das amostras, é necessário ressaltar que, mesmo sendo um micronutriente, em excesso pode se tornar prejudicial à saúde, levando a interações competitivas com outros elementos essenciais (CRUZ & SOARES, 2011; GOMES & MAFRA, 2005). O Zn está associado à supressão da resposta imune, diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL) e à redução das concentrações de cobre no plasma (JEN & YAN, 2010). Assim, o excesso de Zn no organismo pode diminuir os níveis séricos de cobre, sendo esse feito uma possível causa da diminuição da imunidade.

Dessa forma, pode-se verificar que o estudo de bioacessibilidade gastrointestinal tem grande importância para avaliar potenciais riscos desses elementos-traço à saúde humana (KIM *et al.*, 2011; ONO *et al.*, 2012), tendo em vista que esses elementos são considerados potenciais cancerígenos e estão sendo associados a doenças cardiovasculares, doenças na bexiga, fígado, rim, sistema nervoso, sangue e nos ossos (CAI *et al.*, 2015).

Tabela 53. Teores bioacessíveis dos analitos nas amostras do ponto P1 (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3). a =  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Coleta (mês/ano)	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe <sup>b</sup>		Mn <sup>b</sup>		Zn <sup>b</sup>	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
05/17	616 $\pm$ 34	695 $\pm$ 46	6,61 $\pm$ 0,5	9,47 $\pm$ 0,88	2746 $\pm$ 201	2897 $\pm$ 201	1825 $\pm$ 121	1987 $\pm$ 175	419 $\pm$ 31	837 $\pm$ 34
06/17	726 $\pm$ 41	788 $\pm$ 58	19,2 $\pm$ 1,1	20,9 $\pm$ 1,4	3089 $\pm$ 199	8179 $\pm$ 501	1963 $\pm$ 154	2072 $\pm$ 197	409 $\pm$ 31	1126 $\pm$ 110
07/17	686 $\pm$ 35	1166 $\pm$ 99	28,2 $\pm$ 1,3	31,4 $\pm$ 2,4	4426 $\pm$ 301	8897 $\pm$ 456	3770 $\pm$ 301	3849 $\pm$ 310	1102 $\pm$ 99	1550 $\pm$ 143
08/17	847 $\pm$ 51	2108 $\pm$ 123	38,6 $\pm$ 2,6	39,9 $\pm$ 2,1	4576 $\pm$ 299	9770 $\pm$ 678	3521 $\pm$ 312	3705 $\pm$ 301	1265 $\pm$ 101	1725 $\pm$ 154
09/17	622 $\pm$ 60	677 $\pm$ 37	22,8 $\pm$ 1,9	24,6 $\pm$ 1,4	3882 $\pm$ 256	6916 $\pm$ 541	1503 $\pm$ 123	2038 $\pm$ 201	903 $\pm$ 87	1344 $\pm$ 107
10/17	584 $\pm$ 31	622 $\pm$ 45	16,0 $\pm$ 1,1	19,2 $\pm$ 1,2	4063 $\pm$ 297	6687 $\pm$ 401	1600 $\pm$ 143	2060 $\pm$ 201	452 $\pm$ 34	1058 $\pm$ 101
11/17	346 $\pm$ 24	540 $\pm$ 51	10,2 $\pm$ 1,0	12,2 $\pm$ 1,1	4094 $\pm$ 345	4696 $\pm$ 312	1786 $\pm$ 174	1874 $\pm$ 132	456 $\pm$ 41	1123 $\pm$ 101
12/17	182 $\pm$ 12	446 $\pm$ 34	14,1 $\pm$ 1,3	14,7 $\pm$ 0,98	4011 $\pm$ 321	3465 $\pm$ 230	1795 $\pm$ 167	2067 $\pm$ 201	463 $\pm$ 42	741 $\pm$ 63
01/18	489 $\pm$ 31	560 $\pm$ 43	12,6 $\pm$ 0,9	15,6 $\pm$ 1,2	3438 $\pm$ 123	3787 $\pm$ 273	1788 $\pm$ 123	2073 $\pm$ 199	619 $\pm$ 54	863 $\pm$ 73
02/18	427 $\pm$ 37	441 $\pm$ 34	13,1 $\pm$ 1,1	15,9 $\pm$ 1,3	2868 $\pm$ 201	3531 $\pm$ 210	1687 $\pm$ 145	1845 $\pm$ 172	306 $\pm$ 29	814 $\pm$ 61
03/18	500 $\pm$ 27	659 $\pm$ 54	14,5 $\pm$ 1,3	16,7 $\pm$ 1,5	2896 $\pm$ 201	3310 $\pm$ 231	2812 $\pm$ 201	3150 $\pm$ 311	321 $\pm$ 31	786 $\pm$ 68
04/18	689 $\pm$ 20	785 $\pm$ 65	21,3 $\pm$ 1,9	26,5 $\pm$ 2,1	3012 $\pm$ 219	4862 $\pm$ 302	1607 $\pm$ 134	1972 $\pm$ 129	335 $\pm$ 28	586 $\pm$ 48
Média	559 $\pm$ 23	790 $\pm$ 43	18,1 $\pm$ 1,4	20,6 $\pm$ 1,8	3592 $\pm$ 291	6167 $\pm$ 230	2138 $\pm$ 203	2391 $\pm$ 201	587 $\pm$ 45	1046 $\pm$ 351
Mínimo	182 $\pm$ 12	441 $\pm$ 34	6,61 $\pm$ 0,5	9,47 $\pm$ 0,88	2746 $\pm$ 201	2897 $\pm$ 201	1503 $\pm$ 123	1845 $\pm$ 172	306 $\pm$ 29	741 $\pm$ 63
Máximo	847 $\pm$ 51	2108 $\pm$ 123	38,6 $\pm$ 2,6	39,9 $\pm$ 2,1	4576 $\pm$ 299	9770 $\pm$ 678	3770 $\pm$ 301	3849 $\pm$ 310	1265 $\pm$ 101	1725 $\pm$ 154
SD	182	457	8,72	8,70	490	307	780	730	323	346

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Tabela 54. Teores bioacessíveis dos analitos nas amostras do ponto P2 (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3). a =  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Coleta (mês/ano)	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe <sup>b</sup>		Mn <sup>b</sup>		Zn <sup>b</sup>	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
05/17	270 $\pm$ 29	215 $\pm$ 20	5,20 $\pm$ 0,4	2,69 $\pm$ 0,21	3542 $\pm$ 301	5415 $\pm$ 456	2242 $\pm$ 216	2339 $\pm$ 154	61,2 $\pm$ 4,1	419 $\pm$ 21
06/17	312 $\pm$ 34	238 $\pm$ 19	10,4 $\pm$ 1,1	9,92 $\pm$ 0,81	5069 $\pm$ 421	5871 $\pm$ 499	2466 $\pm$ 201	2513 $\pm$ 202	151 $\pm$ 12	409 $\pm$ 37
07/17	689 $\pm$ 9,1	612 $\pm$ 53	12,6 $\pm$ 1,2	18,9 $\pm$ 1,3	6993 $\pm$ 435	7585 $\pm$ 534	2328 $\pm$ 199	2362 $\pm$ 154	202 $\pm$ 19	1102 $\pm$ 99
08/17	764 $\pm$ 56	719 $\pm$ 43	26,0 $\pm$ 1,7	10,9 $\pm$ 1,0	12055 $\pm$ 721	9046 $\pm$ 671	2724 $\pm$ 240	2815 $\pm$ 207	263 $\pm$ 21	1265 $\pm$ 87
09/17	586 $\pm$ 43	612 $\pm$ 57	17,1 $\pm$ 1,3	9,27 $\pm$ 0,91	7832 $\pm$ 622	9882 $\pm$ 812	2427 $\pm$ 176	2504 $\pm$ 199	249 $\pm$ 21	904 $\pm$ 71
10/17	104 $\pm$ 91	550 $\pm$ 43	16,0 $\pm$ 1,1	2,65 $\pm$ 0,21	7644 $\pm$ 421	5974 $\pm$ 405	2041 $\pm$ 191	2300 $\pm$ 217	44,3 $\pm$ 3,9	452 $\pm$ 21
11/17	41,4 $\pm$ 3,6	59,9 $\pm$ 4,1	2,30 $\pm$ 0,21	1,53 $\pm$ 0,13	2734 $\pm$ 478	4967 $\pm$ 312	1475 $\pm$ 123	1731 $\pm$ 108	38,7 $\pm$ 3,1	456 $\pm$ 32
12/17	35,7 $\pm$ 2,7	67,7 $\pm$ 3,4	1,78 $\pm$ 0,31	2,89 $\pm$ 0,12	2346 $\pm$ 199	2827 $\pm$ 214	1555 $\pm$ 131	1721 $\pm$ 154	24,5 $\pm$ 1,2	464 $\pm$ 39
01/18	34,3 $\pm$ 2,3	59,8 $\pm$ 4,2	1,70 $\pm$ 0,13	1,57 $\pm$ 0,12	2596 $\pm$ 234	4318 $\pm$ 405	1189 $\pm$ 109	1732 $\pm$ 109	18,5 $\pm$ 1,1	620 $\pm$ 57
02/18	36,9 $\pm$ 2,7	62,9 $\pm$ 6,1	1,78 $\pm$ 0,12	1,79 $\pm$ 0,11	2603 $\pm$ 213	5818 $\pm$ 471	1144 $\pm$ 104	1690 $\pm$ 103	21,8 $\pm$ 2,0	306 $\pm$ 21
03/18	25,6 $\pm$ 1,4	61,8 $\pm$ 7,2	1,46 $\pm$ 0,14	2,11 $\pm$ 0,13	3070 $\pm$ 297	4404 $\pm$ 298	1062 $\pm$ 98	1750 $\pm$ 123	20,5 $\pm$ 1,9	321 $\pm$ 18
04/18	36,9 $\pm$ 3,3	196 $\pm$ 13	8,30 $\pm$ 0,71	4,14 $\pm$ 0,11	5204 $\pm$ 412	8650 $\pm$ 721	2147 $\pm$ 191	2212 $\pm$ 212	52,5 $\pm$ 1,7	335 $\pm$ 24
Média	245 $\pm$ 23	288 $\pm$ 21	7,92 $\pm$ 0,54	5,70 $\pm$ 0,13	5141 $\pm$ 299	6230 $\pm$ 531	1900 $\pm$ 154	2139 $\pm$ 197	95,7 $\pm$ 8,1	588 $\pm$ 41
Mínimo	25,6 $\pm$ 1,4	59,8 $\pm$ 4,2	1,46 $\pm$ 0,14	9,47	2346 $\pm$ 199	2827 $\pm$ 214	1062 $\pm$ 98	1690 $\pm$ 103	18,5 $\pm$ 1,1	306 $\pm$ 21
Máximo	764 $\pm$ 56	719 $\pm$ 43	26,0 $\pm$ 1,7	39,9	12055 $\pm$ 721	9882 $\pm$ 812	2724 $\pm$ 240	2815 $\pm$ 207	263 $\pm$ 21	1265 $\pm$ 87
SD	281	258	8,72	5,41	2986	2135	582	394	94,1	323

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 55. Teores bioacessíveis dos analitos nas amostras do ponto P3 (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3). a =  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Coleta (mês/ano)	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe <sup>b</sup>		Mn <sup>b</sup>		Zn <sup>b</sup>	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
05/17	851 $\pm$ 81	1237 $\pm$ 112	3,44 $\pm$ 0,12	2,69 $\pm$ 0,21	5414 $\pm$ 421	6123 $\pm$ 535	171 $\pm$ 12	2339 $\pm$ 235	4999 $\pm$ 451	6179 $\pm$ 341
06/17	1450 $\pm$ 141	1660 $\pm$ 104	7,41 $\pm$ 0,64	9,92 $\pm$ 0,91	6028 $\pm$ 503	6532 $\pm$ 514	230 $\pm$ 19	2513 $\pm$ 212	5873 $\pm$ 147	7575 $\pm$ 423
07/17	1801 $\pm$ 161	2188 $\pm$ 211	11,8 $\pm$ 1,1	18,9 $\pm$ 1,5	8649 $\pm$ 601	9473 $\pm$ 625	283 $\pm$ 17	2362 $\pm$ 213	5890 $\pm$ 123	7324 $\pm$ 463
08/17	1382 $\pm$ 103	1585 $\pm$ 131	7,21 $\pm$ 0,63	10,9 $\pm$ 0,51	10685 $\pm$ 889	8319 $\pm$ 641	187 $\pm$ 18	2815 $\pm$ 236	5766 $\pm$ 361	6825 $\pm$ 341
09/17	1334 $\pm$ 101	1468 $\pm$ 113	8,46 $\pm$ 0,52	9,27 $\pm$ 0,91	6838 $\pm$ 723	7195 $\pm$ 701	230 $\pm$ 21	2504 $\pm$ 201	6225 $\pm$ 214	7259 $\pm$ 634
10/17	1221 $\pm$ 121	1327 $\pm$ 127	3,20 $\pm$ 0,32	2,65 $\pm$ 0,15	10477 $\pm$ 903	7076 $\pm$ 621	266 $\pm$ 13	2300 $\pm$ 197	5162 $\pm$ 405	6067 $\pm$ 601
11/17	710 $\pm$ 69	767 $\pm$ 63	1,84 $\pm$ 0,12	1,53 $\pm$ 0,13	5480 $\pm$ 439	5896 $\pm$ 5,3	156 $\pm$ 11	1731 $\pm$ 145	3805 $\pm$ 213	5106 $\pm$ 431
12/17	1234 $\pm$ 121	1174 $\pm$ 131	3,55 $\pm$ 0,21	2,89 $\pm$ 0,13	7467 $\pm$ 621	7301 $\pm$ 536	160 $\pm$ 81	1721 $\pm$ 124	4734 $\pm$ 178	5292 $\pm$ 356
01/18	770 $\pm$ 57	719 $\pm$ 55	1,29 $\pm$ 0,11	1,57 $\pm$ 0,12	2608 $\pm$ 199	3793 $\pm$ 312	113 $\pm$ 10	1732 $\pm$ 123	3789 $\pm$ 231	5104 $\pm$ 341
02/18	818 $\pm$ 79	810 $\pm$ 63	1,36 $\pm$ 0,10	1,79 $\pm$ 0,13	2657 $\pm$ 213	4962 $\pm$ 396	113 $\pm$ 9,1	1690 $\pm$ 134	3523 $\pm$ 312	4635 $\pm$ 319
03/18	737 $\pm$ 63	732 $\pm$ 58	1,48 $\pm$ 0,12	2,11 $\pm$ 0,15	3009 $\pm$ 154	3082 $\pm$ 276	110 $\pm$ 10	1750 $\pm$ 127	3093 $\pm$ 213	4026 $\pm$ 401
04/18	921 $\pm$ 81	1205 $\pm$ 96	4,48 $\pm$ 0,43	4,14 $\pm$ 0,41	7743 $\pm$ 563	7639 $\pm$ 721	181 $\pm$ 13	2212 $\pm$ 213	4977 $\pm$ 312	6036 $\pm$ 561
Média	1102 $\pm$ 99	1239 $\pm$ 118	4,62 $\pm$ 0,41	5,70 $\pm$ 0,11	6421 $\pm$ 503	6449 $\pm$ 631	183 $\pm$ 12	2139 $\pm$ 231	4820 $\pm$ 465	5952 $\pm$ 378
Mínimo	710 $\pm$ 69	719 $\pm$ 55	1,36 $\pm$ 0,10	1,53 $\pm$ 0,13	2608 $\pm$ 199	3793 $\pm$ 312	110 $\pm$ 10	1690 $\pm$ 134	3093 $\pm$ 213	4026 $\pm$ 401
Máximo	1801 $\pm$ 161	2188 $\pm$ 211	11,8 $\pm$ 1,1	18,9 $\pm$ 1,5	10685 $\pm$ 889	9473 $\pm$ 625	283 $\pm$ 17	2815 $\pm$ 236	6225 $\pm$ 214	7575 $\pm$ 423
SD	349	258	3,36	3,31	2780	1827	58	127	1047	1141

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 56. Teores bioacessíveis dos analitos nas amostras do ponto P3 (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3). a=  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ .

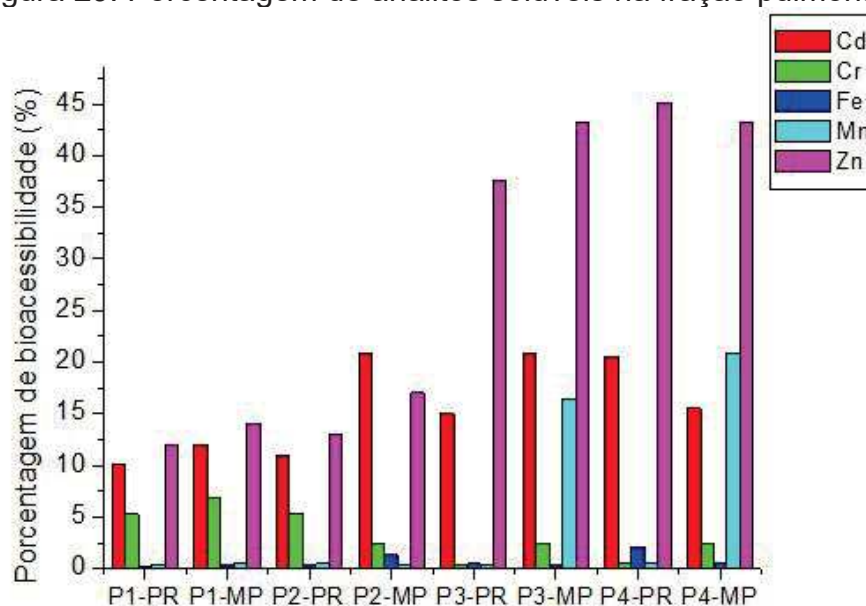
Coleta (mês/ano)	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe <sup>b</sup>		Mn <sup>b</sup>		Zn <sup>b</sup>	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
05/17	34,8 $\pm$ 2,1	30,9 $\pm$ 2,7	4,08 $\pm$ 0,21	2,94 $\pm$ 0,13	5161 $\pm$ 213	3231 $\pm$ 207	171 $\pm$ 14	345 $\pm$ 24	272 $\pm$ 21	506 $\pm$ 43
06/17	90,8 $\pm$ 7,1	158 $\pm$ 15	4,55 $\pm$ 0,31	3,30 $\pm$ 0,24	4555 $\pm$ 374	3787 $\pm$ 312	246 $\pm$ 21	436 $\pm$ 34	540 $\pm$ 52	988 $\pm$ 87
07/17	129 $\pm$ 10	183 $\pm$ 18	7,31 $\pm$ 0,52	4,46 $\pm$ 0,34	5806 $\pm$ 123	4725 $\pm$ 501	372 $\pm$ 19	535 $\pm$ 46	1154 $\pm$ 99	1856 $\pm$ 121
08/17	100 $\pm$ 4,3	149 $\pm$ 15	6,64 $\pm$ 0,57	5,01 $\pm$ 0,16	4705 $\pm$ 312	4232 $\pm$ 412	320 $\pm$ 14	406 $\pm$ 34	560 $\pm$ 45	955 $\pm$ 92
09/17	89,6 $\pm$ 7,4	86,1 $\pm$ 4,3	5,41 $\pm$ 0,48	4,14 $\pm$ 0,29	4207 $\pm$ 206	4168 $\pm$ 403	267 $\pm$ 21	426 $\pm$ 31	623 $\pm$ 53	1004 $\pm$ 99
10/17	36,6 $\pm$ 2,8	55,3 $\pm$ 4,7	5,41 $\pm$ 0,35	4,13 $\pm$ 0,35	3765 $\pm$ 321	4436 $\pm$ 207	197 $\pm$ 17	308 $\pm$ 28	287 $\pm$ 20	511 $\pm$ 42
11/17	23,1 $\pm$ 2,8	28,8 $\pm$ 1,1	2,44 $\pm$ 0,18	1,97 $\pm$ 0,31	1935 $\pm$ 104	2947 $\pm$ 129	96,4 $\pm$ 8,5	194 $\pm$ 16	146 $\pm$ 11	276 $\pm$ 21
12/17	32,4 $\pm$ 1,2	36,3 $\pm$ 2,5	3,62 $\pm$ 0,21	2,99 $\pm$ 0,23	1113 $\pm$ 123	2552 $\pm$ 207	231 $\pm$ 21	272 $\pm$ 21	318 $\pm$ 31	527 $\pm$ 34
01/18	19,6 $\pm$ 1,9	23,1 $\pm$ 1,2	2,14 $\pm$ 0,12	2,16 $\pm$ 0,17	595 $\pm$ 45	926 $\pm$ 91	114 $\pm$ 10	180 $\pm$ 9,1	178 $\pm$ 12	328 $\pm$ 28
02/18	18,7 $\pm$ 4,4	24,0 $\pm$ 1,8	2,48 $\pm$ 0,21	2,04 $\pm$ 0,16	590 $\pm$ 51	883 $\pm$ 74	108 $\pm$ 9,9	179 $\pm$ 16	149 $\pm$ 11	304 $\pm$ 21
03/18	16,4 $\pm$ 5,1	21,6 $\pm$ 2,8	2,37 $\pm$ 0,16	1,76 $\pm$ 0,12	513 $\pm$ 45	1068 $\pm$ 107	123 $\pm$ 11	168 $\pm$ 15	172 $\pm$ 14	333 $\pm$ 24
04/18	32,0 $\pm$ 3,4	34,6 $\pm$ 2,8	5,71 $\pm$ 0,49	3,91 $\pm$ 0,27	2736 $\pm$ 161	4690 $\pm$ 360	232 $\pm$ 17	289 $\pm$ 32	283 $\pm$ 21	464 $\pm$ 30
Média	52,0 $\pm$ 3,1	69,4 $\pm$ 5,3	4,35 $\pm$ 0,41	3,24 $\pm$ 0,13	2973 $\pm$ 216	3137 $\pm$ 210	206 $\pm$ 19	311 $\pm$ 21	390 $\pm$ 31	671 $\pm$ 51
Mínimo	16,4 $\pm$ 5,1	21,6 $\pm$ 2,8	2,14 $\pm$ 0,12	1,97 $\pm$ 0,31	513 $\pm$ 45	883 $\pm$ 74	96,4 $\pm$ 8,5	168 $\pm$ 15	149 $\pm$ 11	276 $\pm$ 21
Máximo	129 $\pm$ 10	183 $\pm$ 18	7,31 $\pm$ 0,52	5,01 $\pm$ 0,16	5806 $\pm$ 123	4725 $\pm$ 501	372 $\pm$ 19	535 $\pm$ 46	1154 $\pm$ 99	1856 $\pm$ 121
SD	39,1	60,1	1,77	1,09	1964	1475	88,6	120	292	460

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.6.8 Fração pulmonar

Os teores dos metais extraídos na fração pulmonar estão apresentados nas Tabelas 57 a 60. Na Figura 29 estão apresentadas as porcentagens médias da extração dos analitos estudados nos diferentes locais de estudos para as duas amostras.

Figura 29. Porcentagem de analitos solúveis na fração pulmonar.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Assim como na fração gastrointestinal, os teores de metais extraídos na fração pulmonar foram menores que os teores totais, sendo que todas as amostras apresentaram teores abaixo de 50% de extração, mostrando que os analitos foram pouco solúveis na solução de Gamble. Os maiores teores extraídos nessa fase foram de Cd e Zn, variando de 8 a 31 e 6 a 46%, respectivamente. Os demais analitos apresentaram baixas solubilidade no fluido pulmonar, sendo observados teores de 0,34 a 13, 0,38 a 3 e 0,21 a 9% para Mn, Cr e Fe, nessa ordem.

Pode-se observar que as fases cristalinas dos analitos estudados apresentaram baixa solubilidade na solução de Gamble. Julien *et al.* (2011) avaliou a solubilidade de vários elementos na solução pulmonar de Gamble, entre eles Cd, Mn e Zn. Segundo estes autores os valores bioacessíveis encontrados foram em torno

de 50, 14 e 92% para Cd, Mn e Zn, respectivamente. Huang e colaboradores (2018) determinaram os teores bioacessíveis de Cr (19 %) e Mn (27%) em amostras de PM coletadas na cidade de Xangai, China. Tang e colaboradores (2018) determinaram as porcentagens bioacessíveis de Cd, Cr, Mn e Zn, obtendo valores de 32, 5, 7 e 24%, nessa ordem. Luo e colaboradores (2019) verificaram que as solubilidades do Cd foram maiores que as solubilidades do Mn nas frações de líquido pulmonar estudadas. Já Rasmussem e colaboradores (2010) determinaram a bioacessibilidade de diversos elementos, entre eles Fe, Mn e Zn. Esses autores verificaram que a solubilidade desses três analitos foi de aproximadamente 3, 45 e 80%, nessa ordem. Com relação ao presente trabalho, deve-se considerar que as diferenças observadas podem estar relacionadas às formas químicas nas quais os analitos foram encontrados nas amostras investigadas. Apesar dos teores bioacessíveis terem sido menores que 50% no presente trabalho, os maiores valores de solubilidade foram obtidos para Cd e Zn. Como descrito previamente, esses analitos requerem atenção devido aos elevados teores totais encontrados nas amostras. Adicionalmente, deve ser considerado que as dimensões das partículas investigadas nesse trabalho foram consideravelmente maiores que as das partículas inaláveis ( $< 10 \mu\text{m}$ ) e respiráveis ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ), ou seja, os teores bioacessíveis apresentados neste trabalho estão provavelmente subestimados.

Tabela 57. Teores bioacessíveis na fase pulmonar para as amostras de PR e PM do P1 (a=  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ ); (n= 84)

Amostras	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe <sup>b</sup>		Mn <sup>b</sup>		Zn <sup>b</sup>	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
1	68,5 ± 5,3	77,3 ± 2,1	1,83 ± 0,01	2,63 ± 0,1	30,4 ± 2,3	109 ± 9,1	16,8 ± 0,9	18,3 ± 0,9	78,5 ± 5,1	16,8 ± 1,1
2	90,7 ± 7,1	98,6 ± 4,4	6,06 ± 0,1	6,60 ± 0,5	47,4 ± 3,9	125 ± 8,7	19,1 ± 1,1	20,2 ± 1,9	91,0 ± 4,3	19,1 ± 1,0
3	109 ± 9,1	186 ± 5,8	5,64 ± 0,3	6,28 ± 0,6	73,8 ± 6,3	148 ± 9,3	38,7 ± 2,4	39,5 ± 1,5	245 ± 9,1	38,6 ± 2,3
4	109 ± 7,3	271 ± 9,1	12,2 ± 1,1	12,6 ± 1,0	70,2 ± 6,9	150 ± 5,6	32,5 ± 1,7	34,2 ± 2,1	323 ± 19	32,5 ± 3,1
5	108 ± 7,4	118 ± 10	4,96 ± 0,07	5,35 ± 0,5	62,7 ± 6,0	112 ± 7,8	18,3 ± 2,0	24,8 ± 1,7	231 ± 21	18,3 ± 1,4
6	62,9 ± 5,1	67,0 ± 3,1	5,61 ± 0,2	6,73 ± 0,4	59,4 ± 4,3	97,7 ± 6,7	19,2 ± 1,7	24,7 ± 2,0	126 ± 11	19,2 ± 1,5
7	45,1 ± 3,1	70,6 ± 5,6	2,05 ± 0,09	2,44 ± 0,2	61,4 ± 5,6	70,4 ± 2,3	24,3 ± 2,2	25,5 ± 1,7	130 ± 12	24,3 ± 2,1
8	28,6 ± 1,7	70,1 ± 4,7	3,35 ± 0,2	3,51 ± 0,3	72,9 ± 6,9	63,0 ± 4,2	20,7 ± 1,8	23,9 ± 1,2	132 ± 12	20,7 ± 1,9
9	69,9 ± 6,8	80,0 ± 9,3	4,19 ± 0,3	5,19 ± 0,4	65,6 ± 2,3	72,2 ± 3,1	16,9 ± 1,2	19,6 ± 1,3	196 ± 13	16,9 ± 1,1
10	66,1 ± 5,2	68,3 ± 3,7	2,85 ± 0,1	3,46 ± 0,2	52,2 ± 4,5	64,2 ± 6,1	21,9 ± 1,8	23,9 ± 1,7	97,1 ± 3,2	21,9 ± 2,0
11	71,4 ± 5,3	94,2 ± 3,1	2,32 ± 0,09	2,68 ± 0,1	60,8 ± 5,9	69,5 ± 5,3	28,1 ± 2,1	31,5 ± 2,6	120 ± 1,0	28,1 ± 2,3
12	86,1 ± 6,1	98,1 ± 2,9	4,10 ± 0,3	5,10 ± 0,4	69,3 ± 5,7	111 ± 9,1	12,8 ± 1,0	15,6 ± 1,2	137 ± 1,2	12,8 ± 1,1
Média	76,3 ± 5,1	108 ± 9,3	4,60 ± 0,4	5,21 ± 0,3	30,4 ± 2,1	146 ± 11	22,5 ± 1,2	18,3 ± 1,2	160 ± 13	22,4 ± 1,8
Mínimo	28,6 ± 1,7	68,3 ± 3,7	1,83 ± 0,01	2,44 ± 0,2	30,4 ± 2,3	63,0 ± 4,2	12,8 ± 1,0	15,6 ± 1,2	78,5 ± 5,1	12,8 ± 1,1
Máximo	109 ± 9,1	271 ± 9,1	12,2 ± 1,1	12,6 ± 1,0	73,8 ± 6,3	150 ± 5,6	38,7 ± 2,4	39,5 ± 1,5	323 ± 19	38,6 ± 2,3
SD	25,4	61,0	2,79	2,80	12,8	31,7	7,37	5,89	74,2	73,0

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 58. Teores bioacessíveis na fase pulmonar para as amostras de PR e PM do P2 (a=  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ ); (n= 84)

Amostras	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe <sup>b</sup>		Mn <sup>b</sup>		Zn <sup>b</sup>	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
1	30,1 ± 2,9	51,4 ± 4,1	1,30 ± 0,1	0,982 ± 0,03	74,4 ± 6,5	1028 ± 99	20,7 ± 1,9	21,6 ± 1,8	15,3 ± 1,1	78,6 ± 5,1
2	39,0 ± 3,1	68,5 ± 3,6	2,98 ± 0,1	3,53 ± 0,01	116 ± 9,3	880 ± 83	24,0 ± 2,1	24,5 ± 2,1	40,6 ± 4,1	91,0 ± 7,3
3	84,3 ± 4,9	161 ± 11	2,02 ± 0,2	6,30 ± 0,02	159 ± 14	1034 ± 89	23,9 ± 2,2	24,2 ± 2,1	53,9 ± 5,1	245 ± 21
4	80,9 ± 7,1	189 ± 14	6,00 ± 0,5	3,51 ± 0,03	185 ± 16	1233 ± 123	25,2 ± 2,3	26,0 ± 1,9	79,7 ± 7,1	323 ± 29
5	102 ± 8,2	155 ± 13	4,49 ± 0,3	2,78 ± 0,02	150 ± 14	1167 ± 104	29,5 ± 2,7	30,4 ± 2,9	89,2 ± 8,1	231 ± 22
6	11,2 ± 0,9	172 ± 12	6,21 ± 0,5	0,622 ± 0,03	76,4 ± 3,4	647 ± 61	24,5 ± 2,3	27,6 ± 2,1	10,3 ± 1,0	126 ± 16
7	5,41 ± 0,5	17,9 ± 1,3	0,400 ± 0,01	0,326 ± 0,02	37,8 ± 3,7	458 ± 38	20,1 ± 2,0	23,5 ± 1,3	13,8 ± 1,2	130 ± 12
8	5,66 ± 0,4	23,2 ± 1,7	0,468 ± 0,02	0,617 ± 0,04	312 ± 3,1	239 ± 19	17,9 ± 1,3	19,9 ± 1,3	4,59 ± 0,43	132 ± 13
9	4,91 ± 0,4	17,3 ± 1,6	0,661 ± 0,03	0,286 ± 0,01	49,6 ± 3,3	316 ± 27	11,3 ± 1,1	16,4 ± 1,7	5,16 ± 0,5	196 ± 16
10	5,70 ± 0,2	17,3 ± 1,5	0,423 ± 0,04	0,324 ± 0,02	43,4 ± 3,2	426 ± 36	14,8 ± 1,3	21,9 ± 2,1	6,16 ± 5,1	97 ± 9,1
11	3,66 ± 0,2	18,8 ± 1,2	0,292 ± 0,06	0,348 ± 0,01	49,6 ± 3,1	293 ± 37	10,6 ± 0,9	17,5 ± 1,6	6,00 ± 4,6	120 ± 11
12	4,61 ± 0,9	69,5 ± 5,2	2,31 ± 0,2	0,655 ± 0,03	79,8 ± 6,3	455 ± 36	17,1 ± 1,4	17,5 ± 1,4	16,2 ± 1,2	137 ± 12
Média	31,4 ± 1,1	80,2 ± 7,4	2,29 ± 0,09	1,68 ± 1,2	111 ± 10	681 ± 54	20,1 ± 1,9	22,6 ± 2,1	28,4 ± 2,1	159 ± 15
Mínimo	3,66 ± 0,2	17,3 ± 1,5	0,292 ± 0,06	0,286 ± 0,01	37,8 ± 3,7	293 ± 37	10,6 ± 0,9	16,4 ± 1,7	4,59 ± 0,43	78,6 ± 5,1
Máximo	102 ± 8,2	189 ± 14	6,21 ± 0,5	6,30 ± 0,02	312 ± 3,1	1233 ± 123	29,5 ± 2,7	30,4 ± 2,9	89,2 ± 8,1	323 ± 29
SD	36,1	60,1	2,18	1,91	80,3	365	5,8	4,3	30,4	74,2

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 59. Teores bioacessíveis na fase pulmonar para as amostras de PR e PM do P3 (a=  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ ); (n = 84).

Amostras	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe <sup>b</sup>		Mn <sup>b</sup>		Zn <sup>b</sup>	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
1	105 ± 9,1	396 ± 7	0,153 ± 0,009	1,13 ± 0,09	97,4 ± 6,8	220 ± 24	4,00 ± 0,33	46,9 ± 3,3	3723 ± 301	5056 ± 412
2	210 ± 17	483 ± 46	0,356 ± 0,002	2,65 ± 0,03	114 ± 11	261 ± 25	5,02 ± 0,05	72,6 ± 5,1	3715 ± 297	6969 ± 467
3	287 ± 19	637 ± 41	0,471 ± 0,006	3,63 ± 0,01	157 ± 12	335 ± 3,4	7,15 ± 0,2	83,1 ± 8,1	5236 ± 401	5888 ± 501
4	177 ± 15	465 ± 38	0,360 ± 0,015	2,98 ± 0,07	149 ± 15	272 ± 27	4,67 ± 0,3	64,2 ± 5,3	4324 ± 412	5644 ± 518
5	228 ± 24	440 ± 28	0,380 ± 0,007	2,67 ± 0,05	130 ± 12	294 ± 25	4,50 ± 0,3	630 ± 45	4606 ± 312	5615 ± 517
6	120 ± 7,9	398 ± 26	0,116 ± 0,004	0,695 ± 0,005	115 ± 8,0	283 ± 20	4,43 ± 0,2	67,0 ± 5,1	4284 ± 412	4719 ± 412
7	88 ± 5,3	230 ± 36	0,0596 ± 0,0017	0,664 ± 0,006	88,5 ± 6,2	222 ± 16	2,89 ± 0,2	355 ± 24	3128 ± 301	4305 ± 316
8	169 ± 12	330 ± 28	0,0982 ± 0,0028	0,758 ± 0,001	114 ± 10	252 ± 17	3,04 ± 0,2	33,7 ± 2,8	3550 ± 315	4580 ± 410
9	96,3 ± 7,3	199 ± 17	0,0514 ± 0,0018	0,544 ± 0,003	54,5 ± 3,7	91,0 ± 7,4	2,27 ± 0,16	223 ± 14	3144 ± 297	4430 ± 426
10	107 ± 9,4	192 ± 17	0,0489 ± 0,006	0,483 ± 0,007	50,9 ± 3,8	158 ± 12	1,94 ± 0,76	23,8 ± 2,1	2889 ± 270	3585 ± 306
11	104 ± 9,4	174 ± 14	0,0430 ± 0,0015	0,520 ± 0,004	57,8 ± 4,6	89,9 ± 7,9	1,93 ± 0,15	20,4 ± 1,9	2462 ± 246	3316 ± 320
12	102 ± 7,3	258 ± 23	0,106 ± 0,095	1,31 ± 0,002	132 ± 12	182 ± 16	2,67 ± 0,45	50,1 ± 3,6	4251 ± 129	4897 ± 327
Média	149 ± 27	350 ± 29	0,1871 ± 0,009	1,50 ± 0,03	180 ± 13	222 ± 20	3,71 ± 0,04	139 ± 12	3776 ± 299	4917 ± 309
Mínimo	88 ± 5,3	174 ± 14	0,0430 ± 0,0015	0,483 ± 0,007	50,9 ± 3,8	91,0 ± 7,4	1,93 ± 0,15	20,4 ± 1,9	2462 ± 246	3316 ± 320
Máximo	228 ± 24	637 ± 41	0,471 ± 0,006	3,63 ± 0,01	157 ± 12	335 ± 3,4	7,15 ± 0,2	630 ± 45	4606 ± 312	6969 ± 467
SD	13,6	143	1,14	0,41	78,11	56,5	139	203	1013	395

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Tabela 60. Teores bioacessíveis na fase pulmonar para as amostras de PR e PM do P4 (a=  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; b =  $\text{mg kg}^{-1}$ ); (n= 84)

Amostras	Analitos									
	Cd <sup>a</sup>		Cr <sup>b</sup>		Fe <sup>b</sup>		Mn <sup>b</sup>		Zn <sup>b</sup>	
	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM	PR	PM
1	8,12 ± 0,71	6,19 ± 0,21	0,136 ± 0,002	1,04 ± 0,03	488 ± 21	116 ± 10	2,53 ± 0,14	236 ± 13	272 ± 20	288 ± 18
2	22,4 ± 2,1	34,1 ± 1,5	0,195 ± 0,003	1,28 ± 0,02	576 ± 34	151 ± 12	3,92 ± 0,21	284 ± 21	492 ± 34	533 ± 23
3	28,8 ± 2,1	37,1 ± 1,8	0,183 ± 0,005	1,48 ± 0,34	774 ± 53	167 ± 12	5,36 ± 0,19	362 ± 23	982 ± 53	1072 ± 102
4	21,8 ± 1,9	37,8 ± 1,5	0,235 ± 0,007	1,32 ± 0,11	658 ± 31	138 ± 12	4,12 ± 0,14	270 ± 11	547 ± 31	542 ± 43
5	22,9 ± 1,7	19,7 ± 1,4	0,193 ± 0,004	1,24 ± 0,19	679 ± 20	170 ± 16	4,18 ± 0,21	271 ± 19	623 ± 20	611 ± 61
6	9,88 ± 0,87	10,3 ± 1,2	0,253 ± 0,003	0,883 ± 0,005	608 ± 21	177 ± 16	3,20 ± 0,17	202 ± 10	292 ± 21	297 ± 19
7	5,79 ± 0,4	6,18 ± 0,21	0,0612 ± 0,008	0,466 ± 0,01	338 ± 31	120 ± 12	1,83 ± 0,05	127 ± 9,1	143 ± 11	174 ± 12
8	6,85 ± 0,5	7,17 ± 0,23	0,106 ± 0,002	0,571 ± 0,002	232 ± 12	88,3 ± 7,4	2,06 ± 0,01	176 ± 14,3	304 ± 12	319 ± 2,1
9	3,78 ± 0,2	4,17 ± 0,12	0,100 ± 0,002	0,370 ± 0,007	124 ± 10	25,6 ± 9,1	2,04 ± 0,20	116 ± 12	177 ± 10	211 ± 19
10	4,47 ± 0,31	4,51 ± 0,31	0,0730 ± 0,0001	0,348 ± 0,006	123 ± 11	32,6 ± 17	2,30 ± 0,11	109 ± 9,7	125 ± 11	185 ± 14
11	3,86 ± 0,2	4,33 ± 0,41	0,0528 ± 0,006	0,7429 ± 0,001	128 ± 9,1	24,9 ± 10	2,10 ± 0,01	106 ± 5,9	169 ± 9,1	212 ± 10
12	7,47 ± 0,6	7,00 ± 0,61	0,150 ± 0,009	0,742 ± 0,002	547 ± 41	96,9 ± 9,7	3,93 ± 0,07	173 ± 5,7	232 ± 41	300 ± 9,7
Média	12,2 ± 1,1	14,9 ± 1,3	0,145 ± 0,41	0,846 ± 0,003	440 ± 21	109 ± 10	3,22 ± 0,19	203 ± 11	363 ± 31	395 ± 10
Mínimo	3,78 ± 0,2	21,6 ± 2,8	0,0730 ± 0,0001	0,348 ± 0,006	123 ± 11	24,9 ± 10	1,83 ± 0,05	106 ± 5,9	125 ± 11	211 ± 19
Máximo	28,8 ± 2,1	183 ± 18	0,253 ± 0,003	1,48 ± 0,34	774 ± 53	177 ± 16	5,36 ± 0,19	362 ± 23	982 ± 53	1072 ± 102
SD	9,04	60,1	0,0675	0,419	238	56,5	1,14	82	254	259

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 5.6.9 Avaliação de risco

A avaliação de risco foi feita através dos cálculos do risco carcinogênico (*Carcinogenic risk* - CR) e quociente de risco não carcinogênico (*Hazard Quotient* - HQ). Os riscos foram avaliados pela média das concentrações para os doze meses de estudo, para cada tipo de amostra dos diferentes pontos de coleta. Os valores de CR são classificados como:  $CR < 10^{-6}$  aqueles que podem trazer riscos irreversíveis, CR entre  $10^{-6}$  e  $10^{-4}$  podem ocorrer efeitos graves;  $CR > 10^{-4}$  efeitos gravíssimos. Quanto aos valores de HQ, tem-se que quando  $HQ < 1$  não há risco não carcinogênico, e  $HQ > 1$  há risco não carcinogênico. Os valores de riscos cancerígenos e não cancerígenos quando se leva em consideração o contato dérmico estão mostrados nas Tabela 61 e 62. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer (IARC) classifica Cd e Cr como compostos carcinogênicos, enquanto os demais analitos estudados (Fe, Mn e Zn) não se encontram nessa classificação, não sendo, dessa forma, calculado esse fator de risco para esses analitos.

As análises para as amostras de P1, P2 e P3 apresentaram valores de  $CR > 10^{-4}$ , quando se consideram as crianças e adultos, para as duas amostras, ou seja, mostraram que os riscos de desenvolverem câncer ao longo da vida chegam a ser considerados graves ou gravíssimos. No caso do P4, foi observada a mesma tendência anterior ( $CR > 10^{-4}$ ), quando se considerou as crianças para as amostras de PR, para ambos os elementos (Cd e Cr). No entanto, para crianças, nas amostras de PM, o Cd apresentou risco grave ( $CR$  entre  $10^{-6}$  e  $10^{-4}$ ) e para adultos, risco irreversível ( $CR < 10^{-6}$ ). Assim, os valores obtidos ficaram acima dos aceitáveis em todos os pontos, demonstrando que oferecem risco cancerígeno para a saúde via contato dérmico.

Com relação aos valores de HQ (Tabela 62), esses apresentaram índices preocupantes para as crianças nos pontos 2, 3 e 4, em relação às amostras de PR e PM e para adultos, nos mesmos pontos, quando se considera o PM. Quando se considera o elemento CR, os valores foram maiores que 1, o que indica que a exposição à PR e ao PM durante grandes períodos pode trazer efeitos adversos à saúde da população.

Tabela 61. Valores de CR para o contato dérmico para as amostras de PR e PM. CR: Risco aceitável ou tolerável para fins regulatórios:  $CR < 10^{-6}$  (riscos irreversíveis),  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  (efeito grave);  $> 10^{-4}$  (efeitos - gravíssimos).

Analitos	Amostras							
	PR				PM			
	Criança							
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Cd	$8,73 \times 10^{-2}$	$6,62 \times 10^{-4}$	$3,19 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-1}$	$8,39 \times 10^{-4}$	$3,50 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-5}$
Cr	9,74	$6,98 \times 10^{-3}$	$7,25 \times 10^{-3}$	$4,62 \times 10^{-3}$	2,73	$1,04 \times 10^{-2}$	$9,74 \times 10^{-3}$	$5,65 \times 10^{-3}$
	Adulto							
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
	Cd	$2,99 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$5,80 \times 10^{-4}$	$1,83 \times 10^{-6}$	$2,26 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-4}$	$6,37 \times 10^{-4}$
Cr	1,77	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-3}$	$8,41 \times 10^{-4}$	$4,96 \times 10^{-1}$	$1,88 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 62. Valores de HQ para o contato dérmico para as amostras de PR e PM. HQ: < 1 não há risco cancerígenas (ou seja, risco de adquirir doenças diferentes de câncer); não cancerígeno > 1.

Analitos	Amostras								
	PR				PM				
	Criança								
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	
Cd	$1,64 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-2}$	$1,69 \times 10^{-1}$	$6,74 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-3}$	$4,44 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-1}$	$1,03 \times 10^{-2}$	
Cr	$1,46 \times 10^{-3}$	4,66	4,84	3,08	$4,18 \times 10^{-3}$	6,91	6,50	3,77	
Fe	$1,80 \times 10^{-1}$	$2,52 \times 10^{-1}$	$3,11 \times 10^{-1}$	$1,35 \times 10^{-1}$	$3,17 \times 10^{-1}$	$2,90 \times 10^{-1}$	$3,44 \times 10^{-1}$	$1,69 \times 10^{-1}$	
Mn	$1,77 \times 10^{-1}$	$1,56 \times 10^{-1}$	$2,80 \times 10^{-2}$	$2,59 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-1}$	$1,76 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-2}$	$3,00 \times 10^{-2}$	
Zn	$4,31 \times 10^{-2}$	$7,05 \times 10^{-3}$	$3,18 \times 10^{-1}$	$2,60 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-1}$	$4,31 \times 10^{-2}$	$3,58 \times 10^{-1}$	$2,93 \times 10^{-2}$	
	Adulto								
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	
	Cd	$1,59 \times 10^{-2}$	$6,38 \times 10^{-3}$	$3,19 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$4,26 \times 10^{-4}$	$8,07 \times 10^{-3}$	$3,37 \times 10^{-2}$	$1,88 \times 10^{-3}$
	Cr	$2,67 \times 10^{-3}$	$8,47 \times 10^{-1}$	$8,80 \times 10^{-1}$	$5,61 \times 10^{-1}$	$7,43 \times 10^{-4}$	1,26	1,18	$6,85 \times 10^{-1}$
	Fe	$3,29 \times 10^{-2}$	$4,61 \times 10^{-2}$	$5,69 \times 10^{-2}$	$2,48 \times 10^{-2}$	$5,80 \times 10^{-2}$	$5,31 \times 10^{-2}$	$6,29 \times 10^{-2}$	$3,09 \times 10^{-2}$
	Mn	$3,21 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-2}$	$5,09 \times 10^{-3}$	$4,71 \times 10^{-3}$	$3,20 \times 10^{-2}$	$3,20 \times 10^{-2}$	$5,46 \times 10^{-3}$	$5,45 \times 10^{-3}$
	Zn	$7,83 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$5,78 \times 10^{-3}$	$4,73 \times 10^{-3}$	$3,20 \times 10^{-2}$	$7,80 \times 10^{-3}$	$6,51 \times 10^{-2}$	$5,34 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Partículas transportadas pelo ar podem se depositar em alimentos, bebidas e superfícies externas e internas e resultam em riscos à saúde (HUANG *et al*, 2018). A exposição via ingestão de solo e poeira tem sido bem documentada na literatura (HUANG *et al*, 2018) e pode ocorrer devido a ingestão de poeira, nesse caso, as crianças são especialmente afetadas. Tabela 58 são apresentados os resultados do estudo relativo à exposição à ingestão de PR e PM.

O risco carcinogênico para Cd e Cr (Tabela 63) apresentaram valores entre  $10^{-6}$  e  $10^{-4}$  para os pontos P1, P2 e P4, esses valores indicam efeitos graves, quando se leva em consideração o risco carcinogênico. Quando se leva em consideração o ponto P3, é possível observar que esse ponto apresentou valores superiores a  $10^{-4}$  para Cd e Cr, tanto para crianças quanto para adultos, o que pode trazer efeitos doenças cancerígenas gravíssimas. Com relação ao Cr a sua toxicidade é diretamente dependente de seu estado de valência (III e VI). Nesse estudo foi considerado apenas Cr total, portanto, não foi levado em consideração sua valência.

Na Tabela 64, encontra-se os valores de HQ, nota-se que esses valores foram menores que 1 para Cd e Cr, demonstrando que não há risco não carcinogênicos, por outro lado para Fe, Mn e Zn em sua maioria os valores foram maiores que os níveis de segurança ( $> 1$ ), indicando que eles podem representar risco não cancerígenos para adultos e crianças. Portanto, o risco não cancerígeno apresentado por Fe, Mn e Zn para crianças e adultos via gastrointestinal não é desprezível nas cidades de Congonhas e Juiz de Fora. Autores como Guney *et al*. (2010); Lu *et al*. (2011); Hu *et al*. (2011) encontraram teores semelhantes aos expostos nesse trabalho.

Tabela 63. Valores de CR para a fração gastrointestinal para as amostras de PR e PM. CR: Risco aceitável ou tolerável para fins regulatórios:  $CR < 10^{-6}$  (riscos irreversíveis),  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  (efeito grave);  $> 10^{-4}$  (efeitos - gravíssimos).

Analitos	Amostras							
	PR				PM			
	Criança							
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Cd	$2,01 \times 10^{-5}$	$8,81 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^{-2}$	$1,87 \times 10^{-6}$	$1,51 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-5}$	$6,80 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-6}$
Cr	$5,17 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^{-5}$	$1,32 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$5,88 \times 10^{-5}$	$1,62 \times 10^{-5}$	$1,58 \times 10^{-5}$	$9,25 \times 10^{-6}$
	Adulto							
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
	Cd	$3,45 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$7,61 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-6}$	$2,84 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^{-5}$	$4,46 \times 10^{-5}$
Cr	$8,87 \times 10^{-5}$	$4,26 \times 10^{-5}$	$2,26 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-5}$	$2,79 \times 10^{-5}$	$2,71 \times 10^{-5}$	$1,58 \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 64. Valores de HQ para o contato dérmico para as amostras de PR e PM. HQ: < 1 não há risco cancerígenas (ou seja, risco de adquirir doenças diferentes de câncer); não cancerígeno > 1.

Analitos	Amostras								
	PR				PM				
	Criança								
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	
Cd	$3,20 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$6,30 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$6,80 \times 10^{-4}$	
Cr	$3,45 \times 10^{-2}$	$4,92 \times 10^{-2}$	$2,64 \times 10^{-2}$	$2,49 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-2}$	$3,26 \times 10^{-2}$	$3,16 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-5}$	
Fe	20,5	2,94	283	1,70	61,0	5,04	369	1,79	
Mn	$5,90 \times 10^{-1}$	$4,52 \times 10^{-1}$	1,05	1,18	$8,70 \times 10^{-1}$	$5,09 \times 10^{-1}$	1,75	1,78	
Zn	3,36	$5,47 \times 10^{-1}$	2,75	2,23	1,22	$7,83 \times 10^{-3}$	3,40	3,84	
	Adulto								
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	
	Cd	$2,01 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^{-3}$	$7,08 \times 10^{-3}$	$5,09 \times 10^{-4}$	$7,25 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$1,88 \times 10^{-3}$
	Cr	$5,91 \times 10^{-2}$	$8,54 \times 10^{-2}$	$4,53 \times 10^{-2}$	$4,26 \times 10^{-2}$	$6,72 \times 10^{-2}$	$5,58 \times 10^{-2}$	$3,42 \times 10^{-2}$	$3,17 \times 10^{-2}$
	Fe	35,6	5,04	485	2,91	3,56	6,04	632	3,07
	Mn	$8,70 \times 10^{-1}$	$7,76 \times 10^{-1}$	1,80	2,03	$5,1 \times 10^{-1}$	$8,73 \times 10^{-1}$	3,00	3,05
	Zn	5,76	$9,38 \times 10^{-1}$	4,72	3,82	2,10	$4,31 \times 10^{-2}$	5,83	6,58

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A exposição por inalação é normalmente a principal via de contato direto com metais transportados pela atmosfera. Esses teores foram calculados de acordo com a orientação para esse tipo de risco (EPA, 2010). Os valores encontrados são mostrados na Tabela 65. O risco carcinogênico, em ambas as amostras e para todos os pontos considerados, ficou entre  $10^{-6}$  e  $10^{-4}$ , para o Cd, demonstrando um possível efeito grave quando o indivíduo está exposto a esse tipo de amostra. Por outro lado, para o Cr, na maioria dos casos, os valores foram maiores que  $10^{-4}$ , para adultos e crianças, mostrando a necessidade de remediação nos locais, pois ele está atrelado a efeitos gravíssimos.

Os valores de HQ são mostrados na Tabela 66, em função dos altos valores atribuídos ao ATn (vide equação 9). Para todos os elementos em ambas as amostras (PR e PM), os valores de HQ para adultos e crianças foram maiores que o aceitável ( $HQ > 1$ ), demonstrando que estudos de remediação são necessários para as regiões estudadas, uma vez que Cd e Cr (VI) são espécies tóxicas ao corpo humano. Por outro lado, Cr (III), Fe, Mn e Zn podem ser prejudiciais em grandes quantidades.



Tabela 65. Valores de CR para a fração pulmonar para as amostras de PR e PM. CR: Risco aceitável ou tolerável para fins regulatórios:  $CR < 10^{-6}$  (riscos reversíveis);  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$  (efeito grave);  $> 10^{-4}$  (efeitos - gravíssimos).

Analitos	Amostras							
	PR				PM			
	Criança							
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Cd	$4,71 \times 10^{-5}$	$4,85 \times 10^{-6}$	$2,31 \times 10^{-6}$	$1,88 \times 10^{-6}$	$1,67 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-6}$
Cr	$2,84 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-5}$	$9,38 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$	$9,29 \times 10^{-3}$	$1,31 \times 10^{-3}$
	Adultos							
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
	Cd	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-5}$	$9,24 \times 10^{-5}$	$7,53 \times 10^{-5}$	$6,68 \times 10^{-5}$	$4,55 \times 10^{-5}$	$5,41 \times 10^{-5}$
Cr	$7,09 \times 10^{-4}$	$3,54 \times 10^{-4}$	$2,89 \times 10^{-5}$	$8,94 \times 10^{-5}$	$5,21 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-2}$	$2,32 \times 10^{-4}$	$5,22 \times 10^{-4}$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 66. Valores de HQ para as amostras de PR e PM. HQ: < 1); não cancerígeno > 1 (ou seja, risco de adquirir doenças diferentes de câncer).

Analitos	Amostras							
	PR				PM			
	Criança/Adultos							
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Cd	7,63	3,14	1,50	1,22	1,08	1,08	3,50	1,49
Cr	46	230	1,87	14,5	320	169	151	8,47
Fe	605	1110	1800	4400	1800	1470	2220	10900
Mn	2250	2000	37100	323	2260	2260	1390	2030
Zn	1590	2,84	37800	36400	226	5,76	42900	39600

\*Criança; \*\* Adulto.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

## 6. CONCLUSÃO

Foram realizadas caracterizações químicas e morfológicas (por DRX, EDS e MLA) que permitiram conhecer as principais fases minerais encontradas nas amostras de interesse, fornecendo informações quanto à granulometria e o formato das partículas das amostras de PM e PR, o que permitiu identificar as possíveis fontes dos analitos nas amostras. Adicionalmente, foi possível as possíveis fontes dos analitos nas amostras. Adicionalmente, foi possível perceber que tanto as amostras de PR como as amostras de PM apresentaram os mesmos constituintes majoritários: óxidos e hidróxidos de ferro ( $\text{FeOOH}$ ), óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), composto de argila e muitas fases contendo Al.

Foram desenvolvidos métodos analíticos confiáveis de preparo de amostra de PM e dos extratos obtidos após a realização do processo de extração gastrointestinal (quimo) utilizando radiação ultrassônica e placa de aquecimento, sendo possível avaliar com rapidez, precisão, e exatidão o nível dos analitos de interesse empregado as técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e forno de grafite (GFAAS). Com essas técnicas foi possível obter valores de LD e LQ compatíveis com os objetivos do trabalho. Estudos de precisão ( $\text{RSD} < 10\%$ ) e exatidão (recuperação entre 95 e 105 %) foram realizados. Os resultados obtidos demonstraram, além de adequadas exatidão e sensibilidade, ausência de efeito de matriz independente da complexidade das amostras investigadas.

Os métodos validados foram usados para a determinação dos teores totais, gastrointestinais e pulmonares dos analitos em 48 amostras de PM e 48 amostras de PR coletadas mensalmente de maio de 2017 a abril de 2018.

O cálculo do fator de enriquecimento e a correlação de Person permitiram entender as contribuições antropogênicas e a correlação entre os analitos, permitindo associar as possíveis fontes, naturais (Fe) ou antrópicas (Cd, Cr, Mn e Zn), para eles, sendo que as principais contribuições antrópicas foram as emissões industriais e veiculares. Esses resultados reforçam o impacto dessas fontes sobre a poluição atmosférica e saúde humana e necessidade de estudos adicionais.

Foi possível também avaliar, através de diferentes estratégias a bioacessibilidade de Cd, Cr, Fe, Mn e Zn em amostras de PR e PM da cidade de

Congonhas e Juiz de Fora. Nesse contexto, foi verificado que há níveis preocupantes de alguns desses analitos no PR e PM dessas duas cidades, como no caso do Cd, sendo necessária, dessa forma, um trabalho de remediação dos locais investigados.

Por fim, foi possível fazer a avaliação de risco à saúde humana das diferentes frações estudadas (totais, gastrointestinais e pulmonares). Verificou-se que para o contato dérmico os valores de HQ e CR ficaram acima do estabelecido necessitando remediação das regiões estudadas. Na fração gastrointestinal, os teores obtidos para Cd e Cr para o ponto 3 (Juiz de Fora), requerem atenção. Com relação aos extratos pulmonares e ao elemento Cr, os valores obtidos ficaram acima do aceitável e apresentaram altos índices para doenças cancerígenas. Dessa forma, pode-se observar que para as cidades estudadas é necessário investigações adicionais sobre remediação, sobre estratégias de controle dos poluentes e qualidade do ar atmosférico.

## 7. REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** *Revista Cerâmica*, v. 48, p. 34-37, 2002.
- ALI - KHASHMAN, O. A. **Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan Atmospheric.** *Research*, v. 91, pp. 53-61, 2009.
- ALPHEN, J. V. **Evolution of colour patterns in East African cichlid fish.** *Journal of evolutionary biology*, v. 12, n. 3, p. 514-534, 1999.
- ALVES, F. L.; CADORE, S.; JARDIM, W. F. ARRUDA, M. A. Z. **River sediment analysis by slurry sampling FAAS: Determination of Copper, Zinc and Lead.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 12, p. 799-803, 2001.
- ANDRADE, J. B. **Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil.** *Atmospheric Environment*, v. 41 p. 7837–7850, 2007.
- ASFORA, V. K. Dissertação de mestrado: **Fluorescência de raio X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco.** Recife, 2010.
- ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **ALMG.** Arquivado do original em 28 de setembro de 2010.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Tradução técnica: Ricardo Bicca de Alencastro. 5a Ed., Porto Alegre, Bookman, 2012.
- AVILA-CAMPOS, M. J. **Metais Pesados no Organismo.** [www.comidavida.blogspot.com](http://www.comidavida.blogspot.com); 2007;
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Atheneu, 2003.
- BABU, K. R.; RAJMOHAN, H. R. R.; RAJAN, B. K. M.; KUMAR, M. K. **Plasma Lipid Peroxidation and Erythrocyte Antioxidant Enzymes Status in Workers Exposed to Cadmium.** *Toxicology & Industrial Health*. v 22, n 8, p 329-335, 2006.
- BAIRD, C.; CANN, M. (2011) **Química Ambiental.** 4th Edition, Bookman, Porto Alegre.
- BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O.; FARIA JUNIOR, L.A.; ALCARDE C.A. **Métodos de extração para quantificação de manganês disponível em fertilizantes.** *Química Nova*, v.30, p.1616-1622, 2007.
- BERNABÉ, J.M.; CARRETERO, M.I. **Mineralogy and origin of atmospheric particles in the industrial area of Huelva (SW Spain).** *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 6777– 6789, 2005.

BORTOLETO, G.G.; CADORE, E, S. **Determination of total inorganic arsenic in water using on-line pre-concentration and hydride generation-atomic absorption spectrometry.** Talanta, 2005, v. 67, p. 169 – 174, 2005.

BOUCHER, O. **Interactions of radiation with matter and atmospheric radiative transfer.** In: **Atmospheric Aerosols.** Springer, Dordrecht, p. 83-127, 2015.

BRAGA, A.; PEREIRA, L. A.; SALDIVA, P. H. N. **Poluição atmosférica e seus efeitos na saúde humana. Trabalho apresentado no evento de sustentabilidade na geração e uso de energia.** UNICAMP, v.18, 2002.

BRITO, G. F. S.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V. **O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar.** Revista Virtual de Química, v. 10, 1335-1354 2018.

BROADWAY, A.; CAVE, M. R., WRAGG, J., FORDYCE, F. M., BEWLEY, R. J., GRAHAM, M. C; FARMER, J. G **Determination of the bioaccessibility of chromium in Glasgow soil and the implications for human health risk assessment.** Science of the Total Environment, v. 409, n. 2, p. 267-277, 2010.

BURBURE, C.; BUCHET, J. P.; LEROYER, A.; NISSE, C.; HAGUENOER, J. M.; Mutti, ANTONIO; S., Z.; MIROSLAV, C.; TRZCINKA-OCHOCKA, M.; RAZNIEWSKA, G.; JAKUBOWSKI, M.; BERNARD, , A. **Renal and neurologic effects of cadmium, lead, mercury, and arsenic in children: evidence of early effects and multiple interactions at environmental exposure levels.** Environmental health perspectives. v. 114, n.4, p. 584-590, 2006.

CAI, Y.; AGMON, N., CHOI, W. J.; UBIDE, A.; STRACQUADANIO, G.; CARAVELLI, K.; BADER, H. H. J. S.; BOEKE, J. D.N **Intrinsic biocontainment: multiplex genome safeguards combine transcriptional and recombinational control of essential yeast genes.** Proc Natl Acad Sci U S A, V. 112, p 1803-1808, 2015.

CALABUIG, G.; **Medicina Legal y Toxicología.** 6ª Edicion; E. Villanueva Cañadas, Masson; 939-967; Barcelona; Espanha; 2004.

CAMPOS, N.S; LOURDES, A. M. F. O.; ALVARENGA, F.B.M.; SAARENSE, C.M.; de Oliveira, M.A.L. SOUSA, R.A. **Multivariate approach to assess in vitro Fe bioaccessibility in chicken meat.** Food Sci. Technol (Campinas), v. 38, p. 157-163, 2017.

CARIOCA, A. C., BRANDÃO, P. R., **Caracterização Mineralógica de Minérios de Ferro Itabiríticos Principalmente por Mineral Liberation Analyzer (MLA).** Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 15, n. 4, p. 415-421, 2018.

CASAZZA, A. A.; ALIAKBARIAN, B.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G.; PEREGO, P. **Extraction of phenolics from Vitis vinifera wastes using non-conventional techniques..** Journal of Food Engineering. v.100, p.50-55, 2010.

CESPON-ROMERO, R.M.; Application of Factorial Designs for Optimisation of Online **Determination of Cadmium, Lead and Nickel in Welding Fumes by**

**Atomic Absorption Spectrometry.** International Journal of Environmental Analytical Chemistry; v 88, n 8, p 539-547, 2008.

CHAVES, Telma Souza. **Estudo de caso-a cidade de Juiz de Fora MG - sua centralidade e problemas socioeconômicos.** Revista de Geografia, Meio Ambiente e Ensino, v. 2, n. 1, p. 155-170, 2012.

CHEMART, F.; KHAN, M. K. **Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction.** Ultrasonics Sonochemistry. v. 18, p. 813-835, 2011.

CHEN, J. **Background concentrations of elements in soil of China.** Water, Air and Soil Pollution, v. 57, p. 699–712, 1991.

CHEUNG, Y. C.; SIU, K. C.; LIU, Y. S.; WU, J. Y. **Molecular properties and antioxidant activities of polysaccharide–protein complexes from selected mushrooms by ultrasound-assisted extraction.** Process Biochemistry. v.47, p.892-895, 2012.

CHORILLI, M.; RIMÉRIO, T. C., DE OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V. **Estudo da estabilidade de lipossomas compostos de fosfatidilcolina de soja e fosfatidilcolina de soja hidrogenada adicionados ou não de colesterol por método turbidimétrico.** Latin American Journal of Pharmacy, v. 26, n. 1, p. 31, 2007.

CHUNG, H.; JI, X.; CANNING, C.; SUN, S.; ZHOU, K. **Comparison of different strategies for soybean antioxidant extraction.** Journal of Agricultural and Food Chemistry. v.58, p.4508-4512, 2010.

CIMINELLI, G.; DUVAL, R.; FURCERI, D. **Employment protection deregulation and labor shares in advanced economies.** The Review of Economics and Statistics, p. 1-44, 2018.

COHEN, J. **Statistical power analysis for the behavioral sciences.** Hillsdale, NJ, Erlbaum, 1988.

COLOMBO, C.; MONHEMIUS, A. J.; PLANT, J. A. **Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 71, n. 3, p. 722-730, 2008.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB): **Decisão de Diretoria nº 038/2017/C.** São Paulo, 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB): **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.** 2ª ed. São Paulo: Cetesb/GTZ, p 595, 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA): **Resolução Nº 420". Brasil.** Disponível em: Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi= 620>. Acesso: 12/12/2021.

COPAM: **Deliberação normativa copam nº 217, de 06 de dezembro de 2017.**  
<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=45558>. Acesso: 12/12/2021.

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.

CRUZ, J. B. F.; SOARES, H. F. **Uma revisão sobre o zinco. Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde,** v. 15, n. 1, p. 207-222, 2011.

DANCEY, C. & REIDY, J. **Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows.** Porto Alegre, Artmed, 2006.

DAVIS, A. C.; PENG, W. X.; Zhang, X. H.; Jones, B. T.; **Determination of Cadmium in Biological Samples; Applied Spectroscopy Reviews.** v. 4, n. 1, p. 35-75, 2006.

DE MELO, M. S. C.; ROSA, L. E.; BRUNHARO, C. A. D. C. G.; NICOLAI, M.; CHRISTOFFOLETI, P. J. **Alternativas para o controle químico de capim-amargoso (*Digitaria insularis*) resistente ao glyphosate.** Revista Brasileira de Herbicidas, v. 11, n. 2, p. 195-203, 2012.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DELBEM, I.D; GALÉRY, R.; BRANDÃO, P.R.G., PERES, A. E. C. **Semi-automated iron ore characterisation based on optical microscope analysis: Quartz/resin classification.** Minerals Engineering, v. 82, p. 2-13, 2015.

DIAS, T. G.; CAXITO, F. **Recursos Minerais: Manganês. In: Recursos Minerais de Minas Gerais on line: síntese do conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, e meio ambiente e mineração de Minas Gerais.** REVISTA NERA, n. 59, p. 393-417, 2021.

DUARTE, A. T. **Estratégia de análise direta de amostra para a determinação de elementos traço em biomassa e seus produtos de pirólise por Espectrometria de Absorção Atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

DYTŁOW, Sylwia; GÓRKA-KOSTRUBIEC, Beata. **Concentration of heavy metals in street dust: an implication of using different geochemical background data in estimating the level of heavy metal pollution.** Environmental geochemistry and health, v. 43, n. 1, p. 521-535, 2021.

EMBRAPA, **Territorial.** 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/territorial>. Acesso: 19/12/2021.

ENDLICH, L. L.; HAUS, T. L. **Estudo de caso para a comparação entre métodos de análise de risco: Rbca Tier 2 e análise de risco para postos de combustíveis, segundo a Cetesb.** Memorial TCC Caderno da Graduação, v. 1, n. 1, p. 423-442, 2015.



ESTADO DE MINAS: **Congonhas quer força tarefa contra a poluição por pó de minério, 2020**. Disponível em:

[https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2020/06/29/interna\\_gerais,1161033/congonhas-quer-forca-tarefa-contra-a-poluicao-por-po-de-minerio.shtml](https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2020/06/29/interna_gerais,1161033/congonhas-quer-forca-tarefa-contra-a-poluicao-por-po-de-minerio.shtml). Acesso: 19/12/2021

ESTADO DE MINAS: **Poluição faz população de Congonhas adoecer**. 2014.

Disponível em: [https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2014/04/28/interna\\_gerais,523081/poluiacao-faz-populacao-de-congonhas-adoecer.shtml](https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2014/04/28/interna_gerais,523081/poluiacao-faz-populacao-de-congonhas-adoecer.shtml). Acesso: 19/12/2021.

FALTA, T.; LIMBECK, A.; KOELLENSPERGER, G.; Hann, S. **Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> samples: a model study**.

Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.390, p.1149-1157, 2008.

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.

FERREIRA, F. C. M. **Avaliação da extração por ponto nuvem para a especiação e pré-concentração de arsênio em material particulado atmosférico**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2020

FERREIRA, K. O.; ARAÚJO, V. P. **A atual dinâmica de juiz de fora, entendida a partir da noção de cidade média**. Disponível em:

<https://www.ufjf.br/nugea/files/2013/03/V%c3%advian-e-K%c3%a1tia.pdf>

FERREIRA, T. M.; FORTI, M. C.; ALVALÁ, P. C **Caracterização morfológica e química do particulado atmosférico em uma região urbana: São José dos Campos**. INPE, São José dos Campos, 2011.

FERROUS Resources do Brasil : **Projeto de rede otimizada de monitoramento da qualidade do ar e meteorologia da região de Congonhas**, 2012.

FIGUEIREDO FILHO, D. B.; SILVA JÚNIOR, J. A. **Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r)**. Revista Política Hoje, v. 18, n. 1, p. 115-146, 2009.

FINLAYSON-PITTS, Barbara J.; PITTS JR, James N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications**. Elsevier, 1999.

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

FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C. **Caracterização do MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina**. Química Nova, v. 32, p. 1750-1754, 2009

FROES, R. E. S.; WINDMOLLER, C.C.; SILVA, J.B.B., **Emprego da Modificação Química Permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite**. Revista Analytica, 23, 2006.

**G1: Moradores de Congonhas enfrentam nuvem de poeira emitida por mineradoras.** 2021. Disponível em: <https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2021/08/02/moradores-de-congonhas-enfrentam-nuvem-de-poeira-emitida-por-mineradoras.ghtml>. Acesso: 19/12/2021

GIACOMELLI, M. B.O.; LIMA, M. C.; Stupp, V.; CARVALHO JÚNIOR, R. M.; Silva, J. B. B.; Barrera, P. B. **Determination of As, Cd, Pb and Se in DORM-1 dogfish muscle reference material using alkaline solubilization and electrothermal atomic absorption spectrometry with Ir + Rh as permanent modifiers or Pd + Mg in solution.** *Spectrochimica Acta Part B*, v. 57, p. 2151-2157, 2002.

GOIX, S.; UZU, G., OLIVA, P.; BARRAZA, F.; CALAS, A.; CASTET, S.; GARDON, J. **Metal concentration and bioaccessibility in different particle sizes of dust and aerosols to refine metal exposure assessment.** *Journal of hazardous materials*. v. 317, p. 552-562, 2016.

GOMES, F. A.; MAFRA, D. **Zinco e câncer: uma revisão.** *Revista Saúde. Com.*, v.1, n.2, p. 144-156, 2005.

GOPE, Manash et al. **Tracing source, distribution and health risk of potentially harmful elements (PHEs) in street dust of Durgapur, India.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 154, p. 280-293, 2018.

GRAY, W; KOCJAN, G. **Diagnostic Cytopathology E-Book: Expert Consult: Online and Print.** Elsevier Health Sciences, 2010.

GRUSZECKA-KOSOWSKA, A.; BARAN, A.; WDOWIN, M.; MAZUR-KAJTA, K.; CZECH, T. **The contents of the potentially harmful elements in the arable soils of southern Poland, with the assessment of ecological and health risks: a case study.** *Environ Geochem Health*. v. 42, p. 419–442, 2020.

GRYTHER, H.; STROM, J.; KREJCI, R.; QUINN, P.; STOHL, A. **A review of sea-spray aerosol source functions using a large global set of sea salt aerosol concentration measurements.** *Atmospheric Chemistry and Physics*. v. 14, p. 1277, 2014.

GU, Y. **Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis.** *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, v. 2, p 33-41, 2003.

GUNEY, M. S.; TEPE, Y. **Classification and assessment of energy storage systems.** *Renewable and Sustainable*. *Energy Reviews*, v. 75, p. 1187-1197, 2017.

HAMEL, S. C. B., B.; LIOY, P. J. **Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid.** *Environmental Science and Technology*, v. 32, p. 358-362, 1998.

HARRISON, R. M.; JONES, A. M.; GIETL, J.; Yin, J.; GREEN, D. C. **Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements.** *Environmental Science & Technology* 2012, 46, 6523.

HEDBERG, Y.; GUSTAFSSON, J.; KARLSSON, H. L.; MÖLLER, L.; WALLINDER, I. **O. Bioaccessibility, bioavailability and toxicity of commercially relevant iron- and chromium-based particles: in vitro studies with an inhalation perspective.** *Particle and Fibre Toxicology*, v. 7, n. 1, p. 23, 2010.

HOFMANN, W.; ASGHARIAN, B. **The effect of lung structure on mucociliary clearance and particle retention in human and rat lungs.** *Toxicological Sciences*. v. 73, n. 2, p. 448-456, 2003.

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.

HU, X.; ZHANG, Y.; DING, Z.; WANG, T.; LIAN, H.; SUN, Y.; WU, J. **Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China.** *Atmospheric Environment*, v. 57, p. 146-152, Sep 2012.

HUANG, H.; JIANG, Y., XU, X.; CAO, X. **In vitro bioaccessibility and health risk assessment of heavy metals in atmospheric particulate matters from three different functional areas of Shanghai, China.** *Science of The Total Environment*, v. 610-611, p. 546-554, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE) (2021). **Panorama.** Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/congonhas/panorama>. Acessado em 18/09/2021

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE) **Estimativas da população residente no Brasil e Unidades da Federação com data de referência em 1º de julho de 2021.** Disponível em: [https://ftp.ibge.gov.br/Estimativas\\_de\\_Populacao/Estimativas\\_2021/estimativa\\_dou\\_2021.pdf](https://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2021/estimativa_dou_2021.pdf). Acessado em 19/12/2021

IGLESIAS, J. C. A. et al. **Caracterização de sinter por microscopia ótica digital e análise de imagens.** In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO. 10., 2009.

JACOBSON, Mark Z. **Air pollution and global warming: history, science, and solutions.** Cambridge University Press, 2012.

JACONIS, S. Y.; CULLEY, T. M.; MEIER, A. M. **Does particulate matter along roadsides interfere with plant reproduction? A comparison of effects of different road types on *Cichorium intybus* pollen deposition and germination.** *Environmental Pollution*, 222: 261-266, 2017.

JEN, M.; YAN, A.C. **Syndromes associated with nutritional deficiency and excess.** *Clin Dermatol.*, v.28, n.6, p.669-85, 2010.

JOHN, O. P. **The "Big Five" factor taxonomy: Dimensions of personality in the natural language and questionnaires.** In L. A. Pervin (Ed.) **Handbook of personality: Theory and research.** p 66- 100, New York: Guilford Press, 1990

JULIEN, C., ESPERANZA, P., BRUNO, M., ALLEMAN, L. Y. **Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles.** *Journal of Environmental Monitoring.* v. 13, n. 3, p. 621-630, 2011.

JUNIOR, R.M.; MIMURA, A.M. S.; DIVINO, A. C.; SILVA, R. F.; SILVA, J. C.J. CIMINELLI, V. **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.** *An International Journal.* v. 23, p. 257-269, 2014.

KASTURY, F.; SMITH, E.; JUHASZ, A. L. **A critical review of approaches and limitations of inhalation bioavailability and bioaccessibility of metal (loid) s from ambient particulate matter or dust.** *Science of the total environment,* v. 574, p. 1054-1074, 2017.

KIM, Y. K.; YEO, J.; KIM, B.; HA, M.; KIM, V. N. **Short structured RNAs with low GC content are selectively lost during extraction from a small number of cells.** *Molecular cell,* v. 46, n. 6, p. 893-895, 2012.

KLAASSEN, C. D. Casarett and Doull's **toxicology the basic science of poisons.** 2001.

KREYLING, W. G. **Intracellular particle dissolution in alveolar macrophages.** *Environmental health perspectives,* v. 97, p. 121-126, 1992.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras.** Piracicaba, SP, 2010.

KUMMROW, F., SILVA, F. F.; KUNO, R.; SOUZA, A. L.; OLIVEIRA, P. V. **Biomonitoring method for the simultaneous determination of cadmium and lead in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry for assessment of environmental exposure.** *Talanta,* v. 75, n. 1, p. 246-252, 2008.

LEAL, L. T. C.; GUNEY, M.; ZAGURY, G. J. **In vitro dermal bioaccessibility of selected metals in contaminated soil and mine tailings and human health risk characterization.** *Chemosphere,* v. 197, p. 42-49, 2018.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à Química da Atmosfera: vida e sobrevivência.** 2ª ed., LTC, 2019.

LIDE, D. R. CRC. **Handbook of Chemistry and Physics,** 89th Edition, 2009.

LIMA, A. F.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ; R. A. A. **Alternative Analytical Method for Metal Determination in Inorganic Fertilizers Based on Ultrasound-Assisted Extraction.** *Journal of the Brazilian Chemical Society,* v 00, p. 1-6, 2011.

LIMA, D. M. **Estudo de excipientes para cápsulas magistrais contendo hidrocloreto de clorotiazida 25 mg e furosemida 40 mg**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biociências, Universidade Federal da Bahia, 2012.

LIMA, R. F. S.; GUEDES, J. A.; BRANDÃO, P. R. G.; SOUZA, L. C. PELTA, R. A. **A Influência da área superficial das partículas na adsorção de elementos-traço por sedimentos de fundo: Um estudo de caso nas adjacências da cidade de macaíba, estado do Rio Grande do Norte, Brasil**. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Raquel-Souza-8/publication/267213111\\_THE\\_INFLUENCE\\_OF\\_THE\\_SPECIFIC\\_SURFACE\\_AREA\\_OF\\_PARTICLES\\_ON\\_TRACE\\_ELEMENTS\\_ADSORPTION\\_BY\\_BOTTOM\\_SEDIMENTS\\_A\\_CASE\\_STUDY\\_IN\\_THE\\_SURROUNDINGS\\_OF\\_MACAIBA\\_CITY\\_RIO\\_GRANDE\\_DO\\_NORTE\\_STATE\\_BRAZIL\\_A\\_INFLUENCIA\\_/links/54482e830cf2d62c3052a252/THE-INFLUENCE-OF-THE-SPECIFIC-SURFACE-AREA-OF-PARTICLES-ON-TRACE-ELEMENTS-ADSORPTION-BY-BOTTOM-SEDIMENTS-A-CASE-STUDY-IN-THE-SURROUNDINGS-OF-MACAIBA-CITY-RIO-GRANDE-DO-NORTE-STATE-BRAZIL-A-IN.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Raquel-Souza-8/publication/267213111_THE_INFLUENCE_OF_THE_SPECIFIC_SURFACE_AREA_OF_PARTICLES_ON_TRACE_ELEMENTS_ADSORPTION_BY_BOTTOM_SEDIMENTS_A_CASE_STUDY_IN_THE_SURROUNDINGS_OF_MACAIBA_CITY_RIO_GRANDE_DO_NORTE_STATE_BRAZIL_A_INFLUENCIA_/links/54482e830cf2d62c3052a252/THE-INFLUENCE-OF-THE-SPECIFIC-SURFACE-AREA-OF-PARTICLES-ON-TRACE-ELEMENTS-ADSORPTION-BY-BOTTOM-SEDIMENTS-A-CASE-STUDY-IN-THE-SURROUNDINGS-OF-MACAIBA-CITY-RIO-GRANDE-DO-NORTE-STATE-BRAZIL-A-IN.pdf)

LIU, E.; YAN, T.; BIRCH, G.; ZHU, Y. **Pollution and health risk of potentially toxic metals in urban road dust in Nanjing, a mega-city of China**. Science of the Total Environment. v. 476, p. 522-531, 2014.

LONDOÑO-LONDOÑO, J.; DE LIMA, V. R.; LARA, O.; GIL, A.; PASA, T. B. C.; ARANGO, G. J.; PINEDA, J. R. R. **Clean recovery of antioxidant flavonoids from citrus peel: Optimizing an aqueous ultrasound-assisted extraction method**. Food Chemistry. v.119, p.81-87, 2010.

LOURDES, A. M. F. O.; CUIN, A.; DELBEM, I. D.; CAMPOS, N. S.; SOUSA, R. A.; CIMINELLI, V. S. T.; SILVA, J. C. J. **Chemical Characterization and Human Health Risk Assessment Analysis of Cd, Cr, Fe, Mn and Zn Contents in Street Dust from Different Urban Sites in Minas Gerais State, Southeastern Brazil**. Brazilian Journal of Analytical Chemistry. v. 7, n. 26, p. 36–50, 2020.

LOURDES, A. M. F. O.; MIMURA, A. M. S.; SOUSA, R. A.; SILVA, J. C. J. **Ultrasound-assisted extraction of Cr, K, Na, Pb and Zn in NPK fertilizers and determination by FAAS and FAES**. Atomic Spectroscopy, v. 37, p. 120, 2016.

LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; BELLIDO, A. V. **Concentration of Airborne Trace Metals in a Bus Station with a High Heavy-Duty Diesel Fraction**. J. Braz. Chem. Soc., v. 20, n. 7, p. 1343-1350, 2009.

LUO, X.; XIE, J.; LUO, J.; CHEN, Y.; LI, H.; JIN, L. **Pulmonary bioaccessibility of trace metals in PM<sub>2.5</sub> from different megacities simulated by lung fluid extraction and DGT method**. Chemosphere, v.218, p. 915-921, 2019.

MALDANER, L. H. **Uso de ciclones para coleta de material particulado gerado no beneficiamento de madeira**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade de Passo Fundo. Passo Fundo, 2012.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. Tradução: NONNENMACHER, F., Revisão: JARDIM, W. F., 9a ed. Bookman, 2013.

MARQUES, M. R. C.; LOEBENBERG, R.; ALMUKAINZI, M. Simulated Biological Fluids with Possible Application in Dissolution Testing. *Dissolution Technologies*, p. 15-28, 2011.

MARQUES, R.; SANTOS, E. S. **Redes de monitoramento de material particulado inalável**. *Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde*, v.8, p.115-128, 2012.

MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A. L. ANDRADE, J. B. **Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância na Química da atmosfera**. *Cadernos temáticos de química nova na escola*, São Paulo, n. 5, p. 28-41, nov. 2003.

MG.ORG.a **A cidade de Congonhas**. Disponível em: <https://www.mg.gov.br/conteudo/conheca-minas/turismo/cidade-decongonhas>. Acesso: 20/12/2021.

MG. ORG.b **Os 12 profetas**. Disponível em: <https://www.mg.gov.br/conteudo/conheca-minas/turismo/os-12-profetas>. Acesso: 20/12/2021.

MICHALKE, B.; FERNSEBNER, K. **New insights into manganese toxicity and speciation**. *J. Trace Elem. Med. Biol.* v. 28, p 106-116, 2014.

MIDANDER, K.; PAN, J.; WALLINDER, I. O.; LEYGRAF, C. **Metal release from stainless steel particles in vitro-influence of particle size**. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 9, n. 1, p. 74-81, 2007.

MILLER, J. N. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 5th ed, London: Pearson, 2005.

MIMURA A. M. S.; ALMEIDA, J. M.; VAZ F. A. S.; DE 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 (Print)*, v. 169, p. 391-399, 2016.

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, 2017.

MIMURA, A. S. **Estudo crítico de métodos de preparo de amostras de material particulado atmosférico para a determinação de elemento-traços por espectrometria de absorção atômica**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2017.

MINAS GERAIS. Ministério Público Estadual. **Laudo Vistoria Procedimento ID SGDP 772741, Ref: Ofício GAB 1ª PJ/Congonhas, KAF/184/07**. Belo Horizonte, 2007.

MINUZZI, R. B.; SEDIYAMA, G. C.; BARBOSA, E. M.; MELO JÚNIOR, J. C. F.; CATALUNHA, M. J. **Estudo climático do comportamento do período chuvoso no estado de Minas Gerais**. *Revista Ceres, Viçosa*, 53, 266-275, 2006.

MORAIS, M. A.; GASPARON, M.; DELBEM, I. D.; CALDEIRA, C. L.; FREITAS, E. T. F.; NG, J. C.; CIMINELLI, V. S. T. **Gastric/lung bioaccessibility and identification of arsenic-bearing phases and sources of fine surface dust in a gold mining district.** *Science of the Total Environment*. v 689, p 1244–1254, 2019.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.; PIVETTA, F. **Influência da geometria da plataforma na determinação de chumbo em zidovudina (AZT) por ET AAS.** *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 379-383, 2002.

MORENO, T.; JONES, T. P.; RICHARDS R. J. **Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK.** *Science of the Total Environment*, p. 337–346, 2004.

MOURA, T. A. **Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e disponibilidade às plantas de arroz.** Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, São Paulo, 2010.

MOZETO, A. A. **Química Atmosférica: a química sobre nossas cabeças.** *Química Nova na Escola*. 1, 41, 2001.

MS. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Diretrizes para elaboração de estudo de avaliação de risco à saúde humana por exposição a contaminantes químicos.** Brasília, 2010.

MUKHTAR, A.; LIMBECK, A. **Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: a review.** *Analytica Chimica Acta*. v. 774, p. 11-25, 2013.

NASCIMENTO, L. P.; REIS, D. A.; ROESER, H. M. P.; SANTIAGO, A. F. **Avaliação geoquímica de metais em sistemas fluviais afetados por atividades antrópicas no Quadrilátero Ferrífero.** *Eng Sanit Ambient* v.23, p 767-778, 2018.

NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos.** (3rd ed.). São Paulo: Editora Unicamp, 2007.

NG, K.; ABDRAKHMANOVA, S.; ADAYEVA, A. **Physical activity and screen time among children and adolescents in Kazakhstan.** 2019.

NIU, J.; RASMUSSEN, P. E.; HASSAN, N. M.; VINCENT, R. **Concentration Distribution and Bioaccessibility of Trace Elements in Nano and Fine Urban Airborne Particulate Matter: Influence of Particle Size.** *Water Air and Soil Pollution*, v. 213, n. 1-4, p. 211-225, 2010.

NOMURA, C. S.; SILVA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. **Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: uma revisão.** *Quim. Nova*, 31, 104, 2008.

NORDBERG, M.; WINBLAD, B.; BASUN, H. **Cadmium Concentration in Blood in an Elderly Urban Population.** *BioMetals*. v 13, n 4, 2000.

NOWAK, D. J.; HIRABAYASHI, S.; BODINE, A.; GREENFIELD, E. **Tree and forest effects on air quality and human health in the United States.** v. 193, p. 119-129, 2014.

NUCLEO, O: **Missão ao Centro da Terra.** Direção: AMIEL, J. Elenco: Eckhart, A.; Swank, H.; Karyo, T.; Roteiro: ROGERS, J. Produção: LAYNE, C. Estados Unidos: Paramount Pictures. 2003. Site: Adoro Cinema <https://www.adorocinema.com/filmes/filme-40884/creditos/>. Acessado em 20 de setembro de 2021.

OBIORA, S.C.; CHUKWU, A.; CHIBUIKE, G.; NWEGBU, A. N. **Potentially harmful elements and their health implications in cultivable soils and food crops around lead-zinc mines in Ishiagu, Southeastern Nigeria.** Journal of Geochemical Exploration v. 204, p. 289–296, 2019.

OKORIE, A.; ENTWISTLE, J.; DEAN, J. R. **Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing.** Chemosphere, v. 86, n. 5, p. 460-467, 2012.

OLIVEIRA, P. L.; FIGUEIREDO, B. R.; CARDOSO, A. A.; ANGÉLICA, R. S. **Elementos traço em material particulado atmosférico na região agroindustrial do sudeste do Brasil.** Química Nova, v. 36, p. 533-539, 2013.

OLLIER, W.; THOMSON, W. **Population genetics of rheumatoid arthritis.** Rheumatic Disease Clinics of North America, v. 18, n. 4, p. 741-759, 1992.

ONO, F. B.; GUILHERME, L. R. G.; MENDES, L. A.; CARVALHO, G. S. **Replication of an IVG protocol to estimate bioaccessible arsenic in materials from a gold mining area in Brazil.** Rev. Bras. Ci. Solo, 36:1355-1360, 2012.

OOMEN, A. G.; ROMPELBERG, C. J. M.; BRUIL, M. A.; DOBBE, C. J. G.; PEREBOOM, D. P. K. H.; SIPS, A. J. A. M. **Development of an In Vitro Digestion Model for Estimating the Bioaccessibility of Soil Contaminants.** Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 44, n. 3, p. 0281-0287, 2003.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE (OPAS). **Avaliação de Risco.** p 246-252, 2008.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE (OPAS). **Avaliação de Risco à Saúde Humana.** OPAS. Disponível em: [https://www.paho.org/bra/index.php?option=com\\_content&view=article&id=375:avaliacao-de-risco-asaude-humana&Itemid=768](https://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=375:avaliacao-de-risco-asaude-humana&Itemid=768). Acesso em: 06/12/ 2021

O TEMPO: **Nuvem de poluição invade a cidade de Congonhas,** 2017. Disponível em: <https://www.otempo.com.br/cidades/nuvem-de-poluicao-invade-a-cidade-de-congonhas-1.1473988>. Acesso: 19/12/2021.

PANTUZZO, F. L.; SILVA, J. C. J.; CIMINELLI, V. S. T. **A fast and accurate microwave-assisted digestion method for arsenic determination in complex mining residues by flame atomic absorption spectrometry.** Journal of Hazardous Materials, v.168, p.1636-1638, 2009.



PEIXOTO, R. R. A. **Elementos metálicos em achocolatados: teores totais e frações bioacessíveis e biodisponíveis**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas como, 2015.

PELFRÊNE, A.; Cave, M. R.; Wragg, J.; Douay, F. **In vitro investigations of human bioaccessibility from reference materials using simulated lung fluids**. International journal of environmental research and public health, v. 14, n. 2, p. 112, 2017.

PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S.; ROCHA, G. O.; BAHIA, N. C.; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; ARBILLA, G. **Compostos voláteis associados ao risco carcinogênico e não carcinogênico**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 26, p. 133-142, 2021.

PINTO, F. G.; REY, U. V., Ansaloni, L. M. S.; Andrada, D.; Silva, J. B. B. **Determinação de cádmio em amostras de urina e soro humano por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite usando irídio como modificador permanente**. Ecl. Quím., São Paulo, v. 30, p. 59-65, 2005.

PIRES, D. O. **Inventário de emissões atmosféricas de fontes estacionárias e sua contribuição para a poluição do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

PORFÍRIO, B. **Avaliação de risco do aterro controlado de Morretes – PR usando a metodologia RBCA**. Dissertação (Mestrado Profissional em Gestão Ambiental) – Universidade Positivo, Curitiba, 2014.

POTGIETER-VERMAAK, S., ROTONDO, G., NOVAKOVIC, V., ROLLINS, S., VAN GRIEKEN, R. **Component-specific toxic concerns of the inhalable fraction of urban road dust**. Environmental Geochemistry and Health, v. 34, n. 6, p. 689-696, 2012.

PULS, C.; LIMBECK, A.; HANN, S. **Bioaccessibility of palladium and platinum in urban aerosol particulates**. Atmospheric Environment, v. 55, p. 213-219, Aug 2012.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. C. **Composição elementar de material particulado no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais**. Química Nova, v. 30, p. 1233-1239, 2007.

QUINÁIA, S. P.; NÓBREGA, J. A. **Determinação direta de crômio em açúcar e leite por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite**. Química Nova, v. 23, p. 185-190, 2000.

RAIS (A). **Risk Exposure Models for Chemicals User's Guide**. 2013. Disponível em: [http://rais.ornl.gov/tools/rais\\_chemical\\_risk\\_guide.html](http://rais.ornl.gov/tools/rais_chemical_risk_guide.html). Acesso em: 20/08/2017.

RASMUSSEN, C. E.; NICKISCH, H. **Gaussian processes for machine learning (GPML) toolbox**. The Journal of Machine Learning Research, v. 11, p. 3011-3015, 2010.

ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. **Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil.** Environ. Sci. Technol., v. 39, p. 5293-5301, 2005.

RODRIGUES FILHO, S.; VIANA, M. B. **Gestão da água: o desafio do zinco em Vazante (MG).** In: **Recursos minerais & sustentabilidade territorial. Grandes minas.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, v.1. p.333-360, 2011.

SACHDEVA, K.; ATTRI, A. K. **Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples.** Atmospheric Environment, v. 42, n. 5, p. 1025-1034, 2008.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B.; PENNA, M. T. M. **Manganês. IN: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações.** 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 633-648.

SANSIGOLO, A. S. **Variabilidade Interanual da estação chuvosa em São Paulo.** Climanálise, v. 4, n.9, p.40-43, 1989.

SANTOS, D. T.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A. **Extraction of antioxidant compounds from Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins: Yield, composition and economical evaluation.** Journal of Food Engineering. v.101, p.23–31, 2010.

SEGALIN, B.; GONÇALVES, F. L. T.; FORNARO, A. **Black Carbon em Material Particulado nas Residências de Idosos na Região Metropolitana de São Paulo, Brasil.** Revista Brasileira de Meteorologia, 31(3), 311-318, 2016.

SEIFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics.** John Wiley and Sons, New York, 1988.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change.** 2 ed. Wiley, New York, 2006.

SHALTOUT, A. A.; WELZ, J. B.; CASTILHO, I. N.B.; GAITA E. A. Al Ashkar, S.M. **Method development for the determination of Cd, Cu, Ni and Pb in PM2.5 particles sampled in industrial and urban areas of Greater Cairo, Egypt, using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry.** Microchemical journal, 113, 2014.

SILVA, E. B. L. **Estudo sobre a qualidade do ar na cidade de juiz de fora: contribuição dos veículos automotores.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado do Curso de Especialização em Análise Ambiental da Universidade Federal de Juiz de Fora. 2008.

SILVA, E. N.; LEME, A. B. P.; CADORE, S. **Evaluation of the bioaccessible fractions of Fe, Zn, Cu and Mn in baby foods.** Talanta, v. 117, p. 184 -188, 2013.

SILVA, F. M.; CHAVES, M. S.; LIMA, Z. M. **Atmosfera terrestre.** Geografia Física, 2009.

SILVA, P. V.; BORGES, C. S.; ROSA, J. L.; PACHECO, T. L.; FIGUEIREDO, T. M.; LEITE, G. A. A.; GUERRA, M. T.; ANSELMO-FRANCI, J. A.; KEMPINAS, G. R.;

KEMPINAS, W. G. **Effects of isolated or combined exposure to sibutramine and rosuvastatin on reproductive parameters of adult male rats.** J Appl Toxicol.1–18, 2020.

SILVEIRA, J. N.; LARA, P. C. P.; DIAS, M. B.; MATOS, J. M. G.; SILVA J. C. J.; NASCENTES, C. C.; CIMINELLI, S. T.; SILVA, J. B. B. **Determination of As, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, and V in Antihypertensive Drugs by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.** Atomic Spectroscopy, v. 28, p.1-7, 2007.

SIQUEIRA, R. A.; LIMA, A. C. L.; CAV ALCANTI, T.; WAGNER, P. G.LUO; GUERRA, R. R. **Análise da condição corpórea, biometria externa e das vísceras do trato gastrointestinal de canários-da-terra, Sicalis flaveola braziliensis.** Pesquisa Veterinária Brasileira, v. 33, n. 3, p. 379-383, 2013. Spectrometry for Assessment of Environmental Exposure; Talanta. v. 75, n 1,

STOPFORD, W.; TURNER, J., CAPPELLINI, D., BROCK, T. **Bioaccessibility testing of cobalt compounds.** Journal of Environmental Monitoring. v. 5, n.4, P. 675-680, 2003.

TAKEUCHI, E.; ROISENBERG, A. **Definição de níveis aceitáveis baseados no risco para hidrocarbonetos no Município de Porto Alegre segundo a metodologia RBCA.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n. 4, p. 479-488,

TAMRAKAR, C. S.; SHAKYA, P. R. **Assessment of heavy metals in street dust in Kathmandu metropolitan city and their possible impacts on the environment Pak.** J. Anal. Environ. Chem. v. 12, p. 32-41, 2011.

TAVARES, F. V. F.; ARDISSON, J. D.; RODRIGUES, P. C. H.; BRITO, W.; MACEDO, W. A. A.; JACOMINO, V. M. F. **Characterization of iron in airborne particulate matter.** Hyperfine Interact, v. 224, p 109-119, 2014.

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. **A Química no efeito estufa.** Química Nova na Escola, 10-14, nov. 1998.

TRIBUNA DE MINAS, **Salário de admissão em Juiz de Fora não chega a 2 mínimos.** 2018. Disponível em: <https://tribunademinas.com.br/noticias/economia/16-05-2018/salario-de-admissao-em-juiz-de-fora-nao-chega-2-minimos.html>. Acesso: 19/12/2021.

TRINDADE, I. E. K., GOMES, A. D. O. C., SAMPAIO-TEIXEIRA, A. C. M., & TRINDADE, S. H. K. **Adult nasal volumes assessed by acoustic rhinometry.** Revista Brasileira de Otorrinolaringologia, v. 73, n. 1, p. 32-39, 2007.

TURNER, A.; RADFORD, A. **Bioaccessibility of trace metals in boat paint particles.** Ecotoxicology and Environmental Safety, New York, v. 73, p. 817-824, 2010.

TWINING, J.; MCGLINN, P.; LOI, E.; SMITH, K.; GIAREA, R. **Risk Ranking of Bioaccessible Metals from Fly Ash Dissolved in Simulated Lung and Gut Fluids.** Environmental science & Technology, v. 39, p. 7749 -7756, 2005.

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais. **Planejamento regional e potenciais de desenvolvimento dos municípios de Minas Gerais na região em torno de juiz de fora: uma aplicação de análise fatorial**» Nova Economia. p 122-124, 1999.

USEPA (F). Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS), Volume I: **Human health evaluation manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment)**, 2013.

USEPA(A). Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: **Human health evaluation manual (Part A)**, 1989.

VALERIANO, C. M.; DIAS, P. H. A.; CARVALHO, M. O.; HEILBRON, M. **Recursos Minerais: Zinco e Chumbo. In: Recursos Minerais de Minas Gerais on line: síntese do conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, e meio ambiente e mineração de Minas Gerais.** PEDROSA-SOARES, A. C.; VOLL, E.; CUNHA, E. C. Belo Horizonte: Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE), 2018.

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

WET, B. YANG, L. **A Review of Heavy Metal Contaminations in Urban Soils, Urban Road Dusts and Agricultural Soils from China.** Microchemical Journal, 94, 99-107, 2010.

WHO. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005:** summary of risk assessment Geneva, 2006.

WISEMAN, C. L. S.; ZEREINI, F. **Characterizing metal(loid) solubility in airborne PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> in Frankfurt, Germany using simulated lung fluids.** Atmospheric Environment, v. 89, p. 282-289, 2014.

WU, Z.; FENG, X.; LI, P.; LIN, C. J.; QIU, G.; WANG, X.; ZHAO, H.; DONG, H. **Comparison of in vitro digestion methods for determining bioaccessibility of Hg in rice of China.** Journal of Environmental Sciences, v. 68, p. 185-193, 2018.

XIÃO, Z.; SHAO, L.; ZHANG, N.; WANG, J. **Heavy Metal Compositions and Bioreactivity of Airborne PM<sub>10</sub> in a Valley-Shaped City in Northwestern China.** Aerosol and Air Quality Research, v. 13, p. 1116–1125, 2013.

YETIMOLU, E. K.; ERCAN, O. **Multivariate Analysis of Metal Contamination in Street Dusts of Istanbul D-100 Highway.** J. Braz. Chem. Soc., v 19, p. 1399-1404, 2008.

YU, Y.; YANG, J. **Oral bioaccessibility and health risk assessment of vanadium (IV) and vanadium(V) in a vanadium titanomagnetite mining region by a whole digestive system invitro method (WDSM).** Chemosphere, Oxford, v. 215, p. 294-304, 2019.

## APÊNDICE A - DADOS CLIMATOLÓGICOS

As condições meteorológicas serão descritas nos tópicos a seguir.

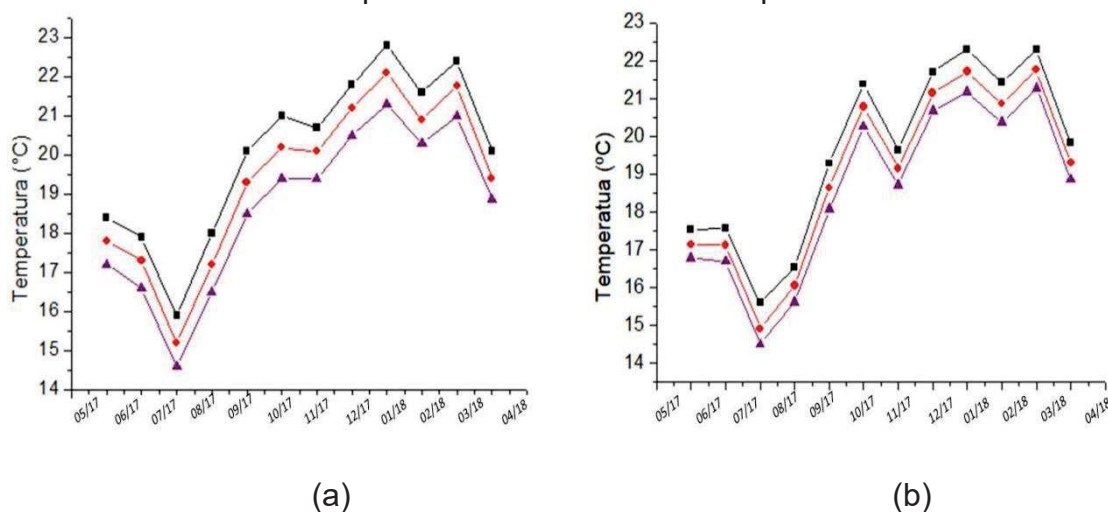
### 1. PRECIPITAÇÃO

De acordo com os valores de precipitação mensal para a cidade de Congonhas, os meses mais chuvosos são os de novembro a março (verão chuvoso), enquanto o período mais seco compreende os meses de julho e agosto (inverno seco). A precipitação média no período estudado foi de 125 mm com desvio padrão de 123 mm. Por outro lado, para a cidade de Juiz de Fora, os meses mais chuvosos foram de novembro a março, com um declínio de chuvas no mês de dezembro e um pico alcançado nos meses de janeiro e fevereiro de 2018. O período mais seco compreendeu os meses de junho a setembro (inverno seco). O valor de precipitação média para o período de estudo foi de 121 mm, com desvio padrão de 109 mm.

### 2. TEMPERATURA

As temperaturas máximas, médias e mínimas do período estudado estão mostradas na Figura 2. Para a cidade de Congonhas (Figura 1 a), as temperaturas médias mensais variaram de 14,6 a 22,8 °C. As menores temperaturas foram verificadas nos meses de inverno (junho a setembro), sendo a temperatura mínima verificada no mês de julho de 2017 e as maiores temperaturas nos meses caracterizados pelo verão (dezembro a março), tendo a máxima em torno de 30°C no mês de janeiro de 2018. Em contrapartida, a cidade de Juiz de Fora possui um clima tropical de altitude, com verões chuvosos e quentes. As temperaturas máximas, médias e mínimas estão apresentadas na Figura 1 b. Observou-se que os meses de maio a agosto foram marcados por baixas temperaturas e nos meses de outubro a março por altas temperaturas. A temperatura máxima observada no período foi de aproximadamente 29°C, a temperatura mínima do período foi de 14,5 °C e a média do período foi de 19,0 °C.

Figura 1A. Dados de temperaturas mensais (a) Congonhas (b) Juiz de Fora. No período de março de 2017 a abril de 2018. —■— Temperatura máxima, —●— Temperatura média e —▲— Temperatura mínima.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

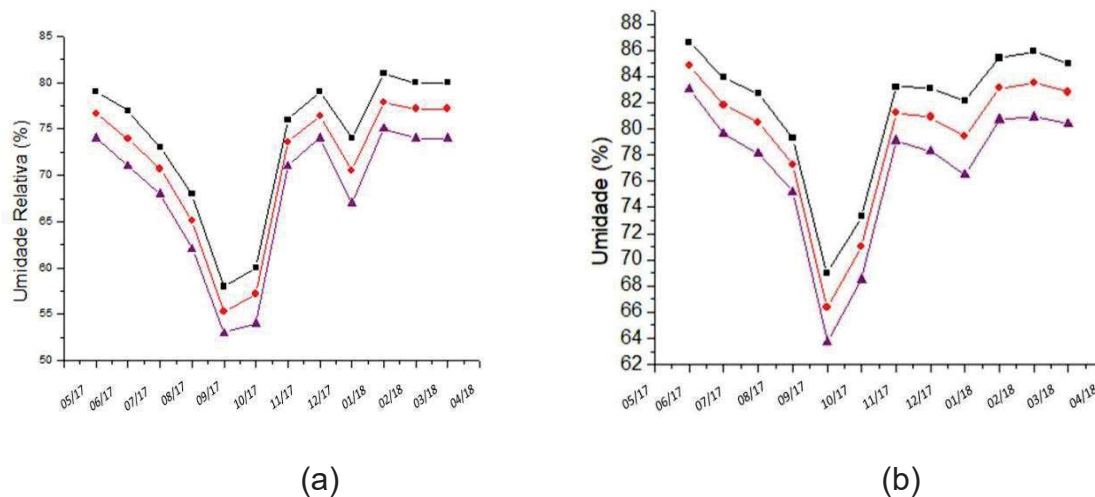
A temperatura do ar constitui um parâmetro de interesse para o estudo da dispersão de poluentes. Temperaturas mais elevadas conduzem à formação de movimentos verticais ascendentes mais pronunciados (movimentos de convecção), gerando um eficiente arrastamento dos poluentes localizados nos níveis mais baixos para os níveis mais elevados da atmosfera (LOPES *et al.*, 2017).

### 3. UMIDADE RELATIVA

A ocorrência de baixa umidade do ar e altas concentrações de poluentes podem agravar doenças e condições clínicas da população. Uma ocorrência muito comum são as complicações respiratórias causadas por membranas mucosas secas, levando a hemorragias nasais, pele seca e irritação nos olhos. A Umidade Relativa (UR) do ar foi verificada no período de estudo e os valores encontrados no intervalo de tempo estudado estão mostrados na Figura 2. Para a cidade de Congonhas (Figura 2 a), os valores desse parâmetro foram menores que 80%, sendo a umidade mais baixa verificada nos meses de setembro (53%) e a máxima no mês de fevereiro (81%). O período apresentou valor médio de 71%. Por outro lado, o valor médio para Juiz de Fora (Figura 2 b) foi de 79%, variando entre 85 e 71%. O valor máximo para o período foi 87% no mês de maio de 2017 e o valor mínimo foi 64%. Para

ambos os casos, os valores encontrados estão acima do recomendado pela OMS (2018), que é de um valor variando entre 50 e 60% de UR

Figura 2A. Dados de umidade relativa mensais (a) Congonhas (b) Juiz de Fora, no período de março de 2017 a abril de 2018.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

#### 4. VELOCIDADE DOS VENTOS

A velocidade do vento é configurada como uma variável meteorológica muito importante no mecanismo que contribui para a poeira através da resistência do vento, porque é o fluxo de ar que remove e transporta partículas da superfície exposta. A resistência ao vento das partículas depende não apenas da velocidade do vento, mas também das características topográficas da área, bem como das características dos materiais expostos ao vento, como tamanho e umidade das partículas (MENEZES, 2006)

Na Figura 3, são mostrados os gráficos que fornecem os dados sobre o vento. No caso da cidade de Congonhas (Figura 3 (a)) pode-se observar que a velocidade média do vento nessa área é de cerca de  $3 \text{ m s}^{-1}$ , o que significa que a resistência do vento é baixa. Além disso, não foram encontradas mudanças sazonais significativas na velocidade média mensal do vento. O nível médio típico ocorre em todos os meses do ano.

No entanto, deve-se notar que o fenômeno de arrasto de partículas de vento é um fenômeno de curto prazo, principalmente relacionado a rajadas de vento.

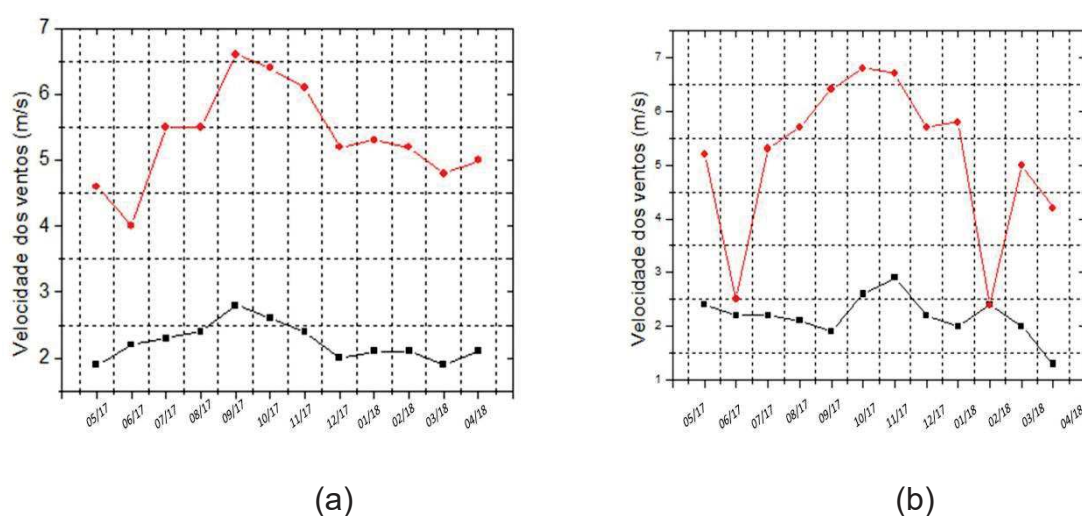
Identificar os fatos das velocidades baixas e médias não protege a área de rajadas de vento. Pode-se observar, que a velocidade média máxima do vento por hora atinge um nível em torno de 6,6 m/s, suficiente para desencadear uma grande quantidade de emissões de PM.

Essas principais condições de vento ocorrem simultaneamente na ausência de chuva e são a causa de muitos eventos importantes que causaram degradação da qualidade do ar na área de estudo. Durante investigações de campo e interações com instituições e comunidades, principalmente durante a estação seca, vários incidentes importantes de emissão de partículas foram descobertos.

Com relação a cidade de Juiz de Fora (Figura 3 b), observa-se a velocidade dos ventos e as rajadas do vento no período de estudo. Nota-se que a velocidade média dos ventos no período estudado foi de 2,2 m/s, o que demonstra uma pequena resistência baixa do vento. Obtendo-se um valor mínimo de 1,3 e máximo de 2,9 m/s, ao longo do tempo de estudo não houve mudanças significativas.

Como o transporte de partículas é feito em períodos curtos, observa-se que as rajadas dos ventos possuem um valor médio de 5,1 m/s e valores máximos de 6,9 m/s valor esse suficiente para causar emissões de particulados.

Figura 3A. Dados da velocidade dos ventos mensais (a) Congonhas (b) Juiz de Fora, no período de março de 2017 a abril de 2018. —●— Rajada máximas de ventos; —■— velocidade dos ventos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

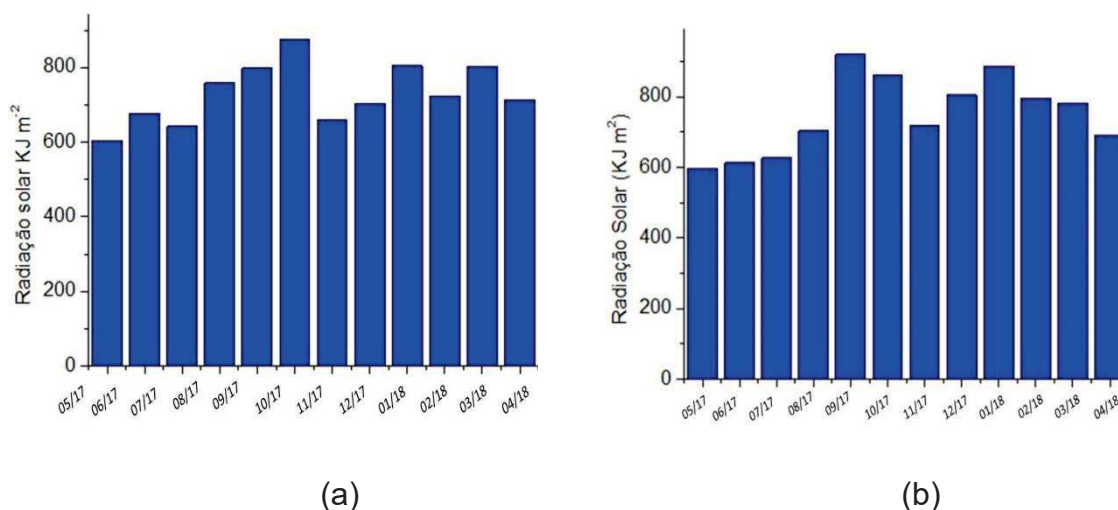


## 5. RADIAÇÃO SOLAR

Os dados de radiação solar estão apresentados na Figura 4, para a cidade de Congonhas, esse parâmetro o valor máximo foi de 876 KJ.m<sup>-2</sup> no mês de outubro, o mínimo de 604 KJ. m<sup>-2</sup> em maio e o valor médio do período de estudo foi de 730 KJ m<sup>-2</sup>.

Por outro lado, para a cidade de Juiz de Fora (Figura 4 (b)), o valor máximo foi de 921 KJ.m<sup>-2</sup> no mês de setembro, o mínimo de 598 KJ. m<sup>-2</sup> em maio de 2017 e o valor médio do período de estudo foi de 751 KJ m<sup>-2</sup>.

Figura 4A. Dados da radiação solar mensais (a) Congonhas (b) Juiz de Fora, no período de março de 2017 a abril de 2018.

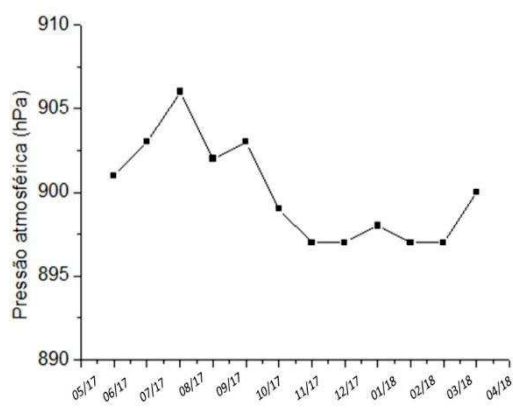


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

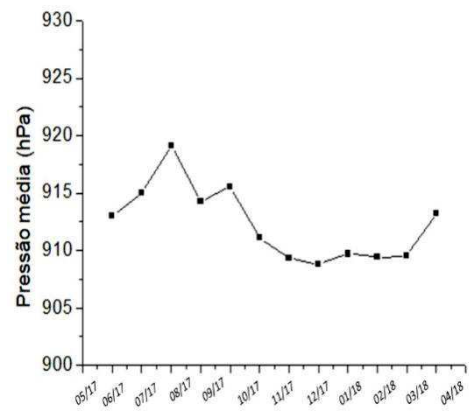
## 6. PRESSÃO ATMOSFÉRICA

A Figura 5, mostra os dados de pressão atmosféricas no intervalo de tempo estudado, observou-se que a pressão máxima foi de 919 hPa, que foi observado no mês de julho de 2017 e o valor mínimo foi de 909 hPa nos meses de fevereiro e março de 2018. O intervalo estudado teve valor médio de pressão atmosférica de 912 hPa.

Figura 5A. Dados da pressão atmosférica mensais da cidade Juiz de Fora – MG, no período de março de 2017 a abril de 2018.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

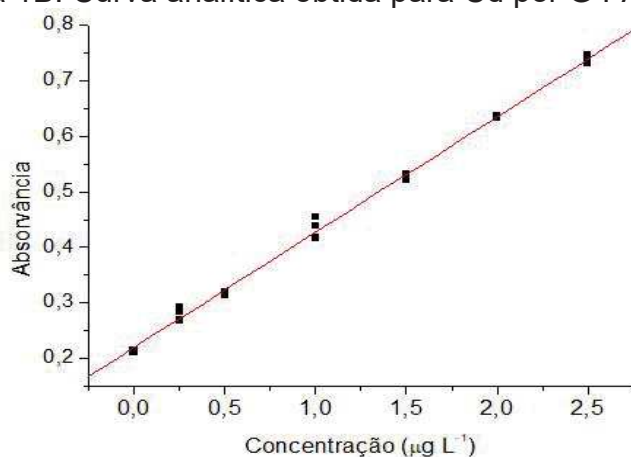
## APÊNDICE B - Análise de variância (ANOVA)

Tabela 1B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cd.

	SQ	G.L.	MQ	F <sub>calculados</sub>	F <sub>tabela</sub>
M	0,321	1	00,321	2805	4,48
R	0,022	19	0,0001		
FA	0,119	5	0,0239	2,69	2,96
EP	0,124	14	0,088		
T	0,586				

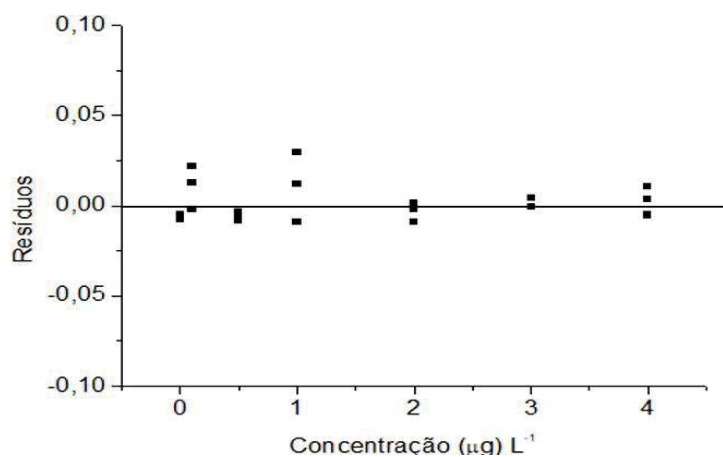
SQ: Soma Quadrática; Graus de liberdade: Grau de Liberdade; MQ: Média Quadrática; M: Modelo; R: Residual; FA: Falta de Ajuste; EP: Erro Puro; T: total.  
 Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 1B. Curva analítica obtida para Cd por G FAAS.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 2. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cd.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

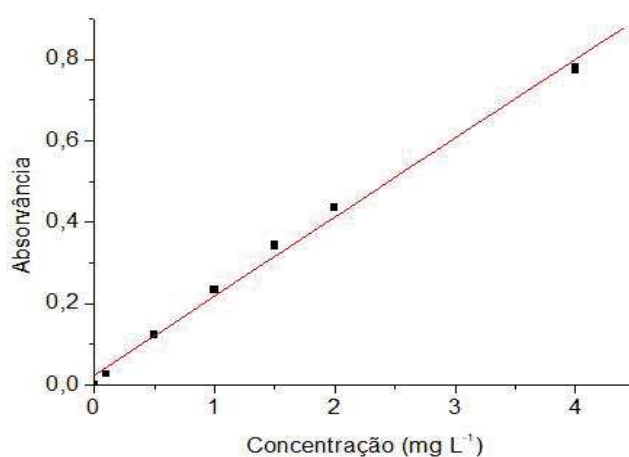
Tabela 2B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cr para o FAAS.

	SQ	G.L.	MQ	F <sub>calculados</sub>	F <sub>tabela</sub>
M	0,506	1	0,506	1098	4,48
R	0,009	19	0,0005		
FA	0,019	5	0,004	1,70	2,96
EP	0,031	14	0,002		
T	0,514				

SQ: Soma Quadrática; Graus de liberdade: Grau de Liberdade; MQ: Média Quadrática; M: Modelo; R: Residual; FA: Falta de Ajuste; EP: Erro Puro; T: total.

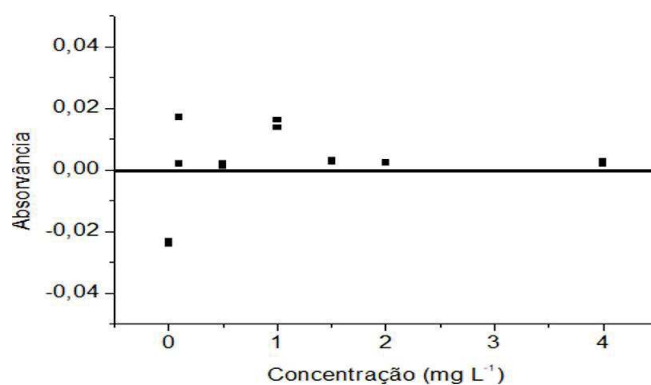
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 3B. Curva analítica obtida para Cr por FAAS.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 4B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cr.



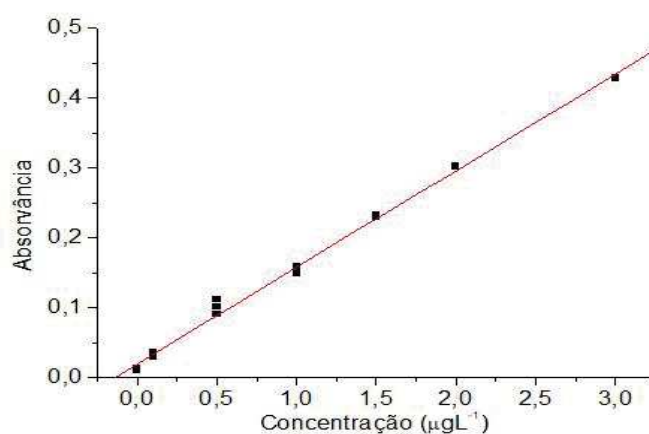
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 3B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cr para o GFAAS.

	SQ	G.L.	MQ	F <sub>calculados</sub>	F <sub>tabela</sub>
M	0,179	1	0,179	26939	4,48
R	0,001	19	0,000007		
FA	0,014	5	0,003	2,65	2,96
EP	0,014	14	0,001		
T	0,18				

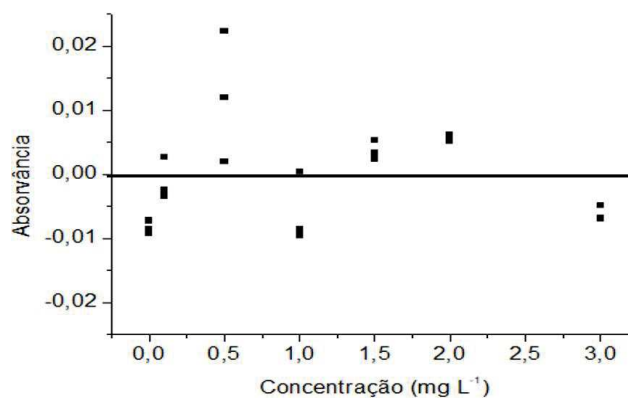
SQ: Soma Quadrática; Graus de liberdade: Grau de Liberdade; MQ: Média Quadrática; M: Modelo; R: Residual; FA: Falta de Ajuste; EP: Erro Puro; T: total.

Figura 5B. Curva analítica obtida para Cr por GFAAS.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 6B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cr.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

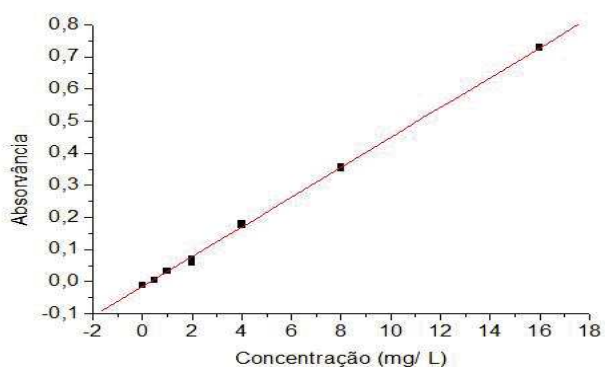
Tabela 4B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Fe para o FAAS.

	SQ	G.L.	MQ	F <sub>calculados</sub>	F <sub>tabela</sub>
M	0,3584	1	0,3584	6115	4,48
R	0,0011	19	0,000006		
FA	0,0055	5	0,0011	2,93	2,96
EP	0,052	14	0,0003		
T	0,3559				

SQ: Soma Quadrática; Graus de liberdade: Grau de Liberdade; MQ: Média Quadrática; M: Modelo; R: Residual; FA: Falta de Ajuste; EP: Erro Puro; T: total.

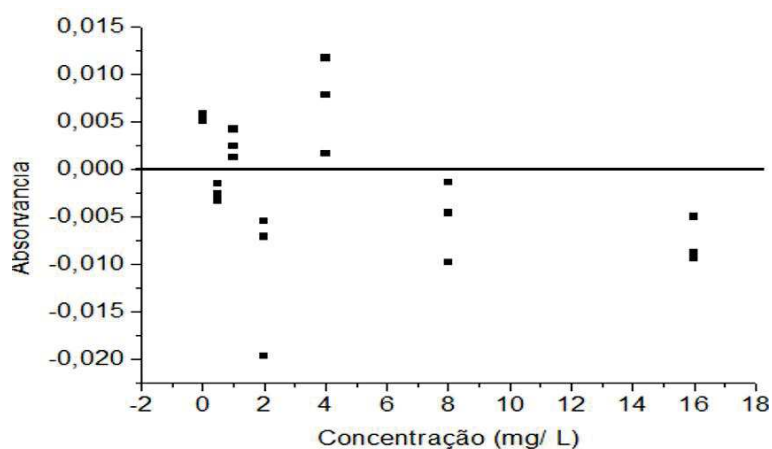
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 7. Curva analítica obtida para Fe por FAAS.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 8B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Fe.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

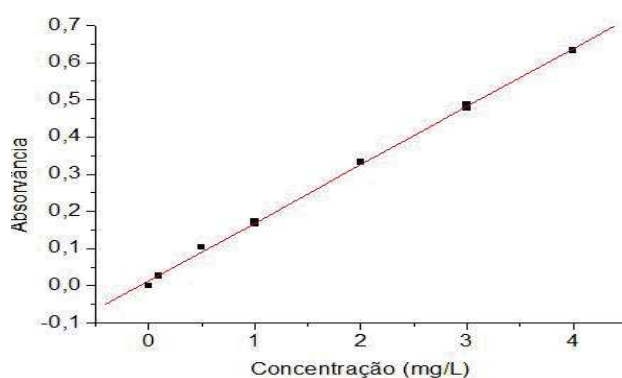
Tabela 5B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Mn para o FAAS.

	SQ	G.L.	MQ	F <sub>calculados</sub>	F <sub>tabela</sub>
M	0,442	1	0,442	6140	4,48
R	0,0014	19	0,000007		
FA	0,002	5	0,0039	2,31	2,96
EP	0,023	14	0,0002		
T	0,3559				

SQ: Soma Quadrática; Graus de liberdade: Grau de Liberdade; MQ: Média Quadrática; M: Modelo; R: Residual; FA: Falta de Ajuste; EP: Erro Puro; T: total.

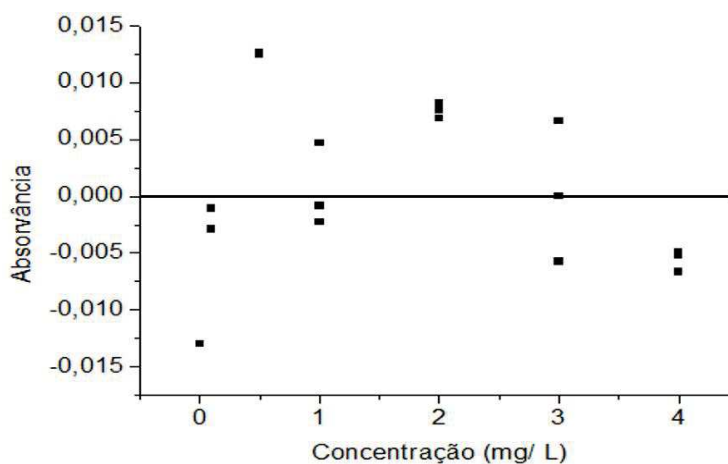
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 9B. Curva analítica obtida para Mn por FAAS.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 10B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Mn.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

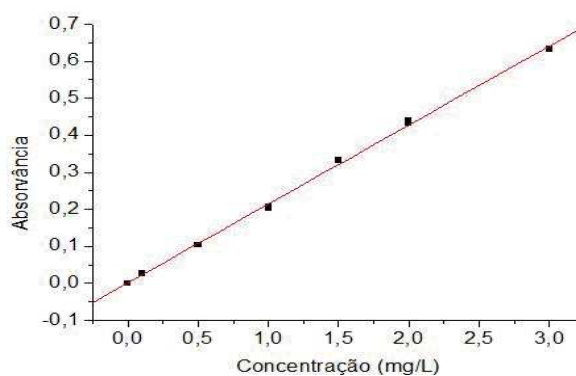
Tabela 6B. Tabela de análise de variância para a curva analítica de Zn para o FAAS.

	SQ	G.L.	MQ	F <sub>calculados</sub>	F <sub>tabela</sub>
M	0,4230	1	0,4230	6967	4,48
R	0,0011	19	0,000006		
FA	0,0260	5	0,00510	2,65	2,96
EP	0,0270	14	0,0002		
T	0,4246				

SQ: Soma Quadrática; Graus de liberdade: Grau de Liberdade; MQ: Média Quadrática; M: Modelo; R: Residual; FA: Falta de Ajuste; EP: Erro Puro; T: total.

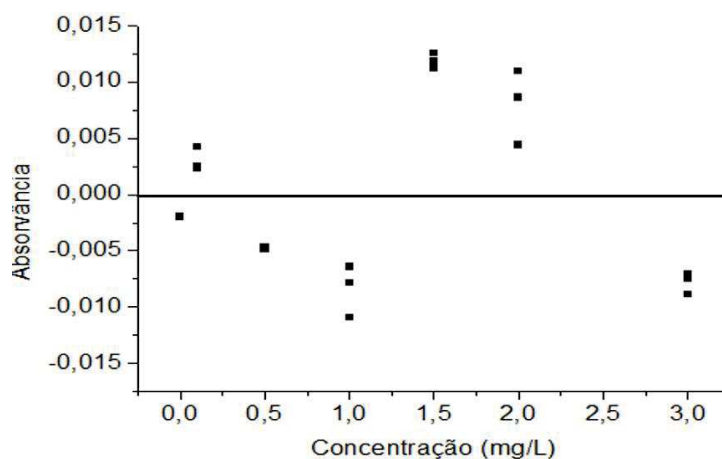
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 11B. Curva analítica obtida para Zn por FAAS.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 12B. Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Zn.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.



