UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DE Pb NA ATMOSFERA: UM
EXEMPLO DA CIDADE DE SÃO PAULO

CRISTIANE AILY

Orientadora: Dr^a Marly Babinski

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof^a Dr^a Marly Babinski

Marly Babinski

Examinadores: Prof. Dr. Márcio Martins Pimentel

Márcio Martins Pimentel

Prof^a Dr^a Maria de Fátima Andrade

Maria de Fátima Andrade

SÃO PAULO
2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DE Pb NA
ATMOSFERA: UM EXEMPLO DA CIDADE DE
SÃO PAULO**

Cristiane Aily

Orientadora: Profa. Dra. Marly Babinski

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

DEDALUS - Acervo - IGC

30900007286

SÃO PAULO
2001

Dedico este trabalho à pessoa mais importante de toda minha vida, a qual com seu brilho especial, dedicou-me sempre todo seu apoio, ensinou-me a lutar por meus objetivos, a sorrir e a ser feliz: minha eterna amada irmã Adriane Aily Santos, que infelizmente tão cedo virou Anjo.

(In Memoriam 21/06/1970 – 16/12/1998)

À Professora Doutora Marly Babinski pela valiosa orientação, sugestões, conselhos, ensinamentos, amizade e... paciência no decorrer desta pesquisa.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa no estado de São Paulo – Processo 99/01541-6) pelo apoio financeiro recebido durante este trabalho.

À Izabel R. Ruiz, Liliane A. Petronilho, Solange L. de Souza e todas as pessoas do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP- CPGeo, pelos ensinamentos e apoio.

Ao Dr.Key Sato pelas análises espectrométricas; ao Isaac Sayeg pela amizade e imagens de MEV.

Aos Professores Paulo Eduardo Artaxo Netto (IF), José Roberto Tarifa (FFLCH-Departamento de Geografia), Ricardo de Camargo (IAG), Maria de Fátima Andrade (IAG), por toda colaboração.

Aos amigos Gustavo Armani (FFLCH-Departamento de Geografia), Odón Sanchez Ccoyllo (IAG) por toda ajuda.

Ao Professor Doutor Gilberto Pinheiro Passos (FFLCH-Departamento de História) por toda a sua boa vontade de revisar o texto.

Aos meus queridos amigos e Professores Doutores Johann Hans D. Shorsher e Peter Horn. Ein große viele Dank!!!!!!

Aos meus amigos da pós-graduação: Kika (maninha), Mauro, Gilberto, Sabrina, Werner, Ossama, Nolan, Heloísa, Cíntia, Marcelus, João, Hélcio, Renato (Ninguén), Liliane (Anarfa), Ana Paula (Nen), Gelson (Sapo), César, Cláudio, Chico Bill, Bruce, por todo carinho e força que me deram em todos os momentos.

Aos meus amigos da faculdade: Zé Carlos, Paulinho, Daniela (Lhilda), Marcelo (Meio Belo), Marcelo (Fejú), Guilherme (Mamis), Sérgio (Bigú), Alejandra (Pé na Jaca), Cláudia (Valisés), Gaston (Edir), Maria Cecília (Ciça), Júlia, e muitos outros.

Ao especial Jorge Abujamra por toda a amizade e colaboração; à super-amiga de todas as horas para todos os casos, Gláucia Cuchierato; ao meu grande e eterno amigo Gilson Burigo; ao eterno amigo William Venturoli, ao doce Daniel Del Conte, João Canhone e ao grande Victor Castellano que me deram mais do que força para continuar sempre...

Aos meus amados tios, Camargo, Dair, e a prima Kátia pela confiança, amor e apoio, aos meus pais Anice e Wladimir e minhas irmãs Adriane e Luciana; à minha amada Bilzinha e aos amados Jullie e Johny.

Ao meu doce Martin por todo seu amor, paciência, dedicação, bom humor, companheirismo e ajuda indispensável na confecção dessa Dissertação. Ik hou van jou!!!

O presente trabalho teve como objetivo a determinação das composições isotópicas e concentrações de Pb em amostras de material particulado com diâmetro inferior a 10 μm (PM_{10}) e água de chuva da cidade de São Paulo, a fim de definir seu nível de contaminação e caracterizar isotopicamente a atmosfera e suas prováveis fontes poluentes. As amostras de material particulado foram coletadas em filtros de teflon, na Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira, Universidade de São Paulo, no período de agosto de 1999 a setembro de 2000.

Os procedimentos químico-analíticos empregados foram desenvolvidos e/ou adaptados da literatura durante esta pesquisa. As composições isotópicas foram determinadas por Espectrometria de Massa Termoiônica, e as concentrações obtidas pela técnica de Diluição Isotópica.

As razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ no PM_{10} variaram entre 0,786 e 0,875 e 1,934 e 2,119, definindo uma reta quando plotadas no diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. As concentrações variaram entre 3,02 e 254,52 ng/m^3 , sendo que o valor médio é cerca de 15 vezes menor do que o limite de 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ estabelecido pela CETESB. As amostras de água de chuva apresentaram composições isotópicas semelhantes às determinadas no PM_{10} coletado no mesmo dia, indicando que os aerossóis são carregados pela chuva.

As análises das possíveis fontes poluentes tais como, gasolina e etanol ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,839\text{-}0,873$), fuligem de escapamento ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,858\text{-}0,890$) e material particulado proveniente de emissões industriais coletado em filtros de fibra de vidro ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,781\text{-}0,861$), apresentaram razões isotópicas dentro do mesmo intervalo definido por 84% das amostras de PM_{10} ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,840\text{-}0,870$) confirmando sua participação na poluição por Pb antropogênico da atmosfera da cidade de São Paulo. Entretanto, 15% das amostras de material particulado mostraram composições isotópicas mais radiogênicas, evidenciando a existência de uma importante fonte de Pb, com razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 0,780$, a qual não foi claramente identificada. Essas razões foram obtidas, principalmente, em amostras coletadas durante os finais de semana e nos meses de novembro/1999 a abril/2000. Uma amostra de particulado proveniente de emissão industrial apresentou razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de cerca de 0,790. No entanto, o branco do filtro também apresentou razão isotópica similar, impedindo a confirmação de que essa emissão industrial seria a fonte radiogênica. As razões obtidas em poeira de rua mostram-se bastante variáveis, com valores $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,838 e 0,945, sugerindo que tenham sido transportadas de outros locais, através de massas de ar ou agregadas aos veículos.

O Pb geogênico regional apresentou razões isotópicas não radiogênicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,909-0,932$) confirmando que sua participação é pouco insignificativa considerando o Pb total presente na atmosfera de São Paulo.

The aim of this study was to determine the lead isotopic compositions and its concentration from particulate matter with diameter lower than 10 μm (PM_{10}) and rainwater of the São Paulo city, in order to identify the contamination level, to characterize its isotopic signatures and of its the possible pollutant sources. The (PM_{10}) samples were collected on clean teflon filters for the period of August/1999 to September/2000, on campus of the University of São Paulo.

The analytical procedures were developed and/or adapted from the literature. Lead isotopic ratios were measured by Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS), and lead concentrations were measured using the Isotopic Dilution technique.

The PM_{10} $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios range from 0.786 to 0.875, and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ from 1.934 to 2.119, defining an array on the Pb diagram. Pb concentrations range from 3.02 to 254.52 ng/m^3 , averaging about 15 times lower than the limit of 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ established by CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). Rainwater samples displayed the same isotopic ratios measured on PM_{10} collected on the same day, thus indicating that aerosols are scavenged by rain.

Analyses of possible pollutants such as gasoline and ethanol ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.839\text{--}0.873$), soot from vehicle exhaust pipes ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.858\text{--}0.890$), and particulate material from industrial emissions collected on fiberglass filters ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.781\text{--}0.861$) mostly yielded isotopic compositions falling into an interval defined by 84% of the PM_{10} samples ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.840\text{--}0.870$) showing that they are important sources of anthropogenic Pb to the atmosphere of the São Paulo metropolitan area. However, 15% of the PM_{10} samples are more radiogenic, indicating a significant, unidentified radiogenic source ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 0.780$), evident mainly in samples collected during weekends and from November/1999 to April/2000. One industrial emission sample showed a $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of ca. 0.790, but a blank filter also presented a similar value, thus impeding confirmation of this industrial emission as the radiogenic source. Pb ratios measured on street gutter sweepings present a large interval ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.838\text{--}0.945$) suggesting that they could have been transported from different regions.

Regional background geogenic lead yielded non-radiogenic values ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.909\text{--}0.932$) confirming that this Pb is insignificant in the atmospheric lead budget of São Paulo.

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A CIDADE DE SÃO PAULO (RMSP).....	2
1.2. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	4
1.3. OBJETIVOS	6
1.4. MATERIAIS E MÉTODOS	6
2. CHUMBO (Pb) E POLUIÇÃO AMBIENTAL	8
2.1. POLUIÇÃO DE Pb.....	9
2.2. ISÓTOPOS DE Pb	10
2.3. POLUIÇÃO DE Pb NA ATMOSFERA DA CIDADE DE SÃO PAULO	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1. COLETA DE AMOSTRAS.....	17
3.1.1. Material Particulado	17
3.1.2. Água de Chuva.....	20
3.1.3. Rocha	21
3.1.4. Combustíveis.....	23
3.1.5. Poeira de rua.....	23
3.1.6. Fuligem de escapamento	23
3.1.7. Emissões Industriais.....	23
3.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb – ESTABELECIMENTO DE PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS.....	24
3.2.1. Material particulado (PM ₁₀)	24
3.2.2. Água de Chuva.....	26
3.2.3. Rocha	28
3.2.4. Combustíveis.....	30
3.2.5. Poeira de rua.....	31
3.2.6. Fuligem de escapamento	31
3.2.7. Emissões Industriais.....	32
3.3. ANÁLISE ISOTÓPICA DE Pb POR ESPECTROMETRIA DE MASSA	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1. MATERIAL PARTICULADO (PM ₁₀).....	34

4.2. ÁGUA DE CHUVA.....	45
4.3. ROCHA TOTAL E FELDSPATO POTÁSSICO.....	48
4.4. COMBUSTÍVEIS	51
4.5. FULIGEM DE ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS AUTOMOTORES.....	53
4.6. POEIRA DE RUA	56
4.7. EMISSÕES INDUSTRIAIS	58
 5. CONCLUSÕES.....	 66
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 71
 APÊNDICE I - TABELA DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE COLETA DE MATERIAL PARTICULADO (PM ₁₀)	
 APÊNDICE II - IMAGENS DE MATERIAL PARTICULADO (PM ₁₀) OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	

Figura 1 – Mapa de localização da RMSP destacando a Cidade Universitária - USP	3
Figura 2 – Principais poluentes lançados na atmosfera (dados: CETESB, 2000)	4
Figura 3 – Esquema do amostrador de material particulado.....	18
Figura 4 – Coletor de Material Particulado da Atmosfera (PM ₁₀), montado na laje do IGc, USP	19
Figura 5 – Coletor de Água da Chuva	20
Figura 6 – Afloramento de Rocha Gnáissica (Cidade Universitária)	21
Figura 7 – Amostras de rocha coletadas para determinação da razão isotópica do chumbo natural (geogênico).....	21
Figura 8 – Mapa com localização do Instituto de Geociências onde foi realizada a coleta de amostras de PM ₁₀ e água de chuva, poeira de rua e rocha	22
Figura 9 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de material particulado (PM ₁₀).....	38
Figura 10 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de material particulado, agrupadas em estações do ano.....	39
Figura 11 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de material particulado coletadas durante os finais de semana.....	40
Figura 12 – Gráfico de razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. Pb (ng/m ³) das amostras de PM ₁₀	43
Figura 13 – Gráfico de razão isotópica $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. Pb (ng/m ³) das amostras de PM ₁₀	43

- Figura 14** – Gráfico de razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. Pb ($\mu\text{g/L}$) das amostras de água da chuva47
- Figura 15** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para as amostras de água de chuva e o campo das amostras de material particulado (PM_{10})47
- Figura 16** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de amostras de rocha total, feldspato potássico e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).....49
- Figura 17** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de amostras de galenas da região do Vale do Ribeira (Tassinari *et al.*,1990), amostras de rocha total e feldspato potássico coletados na USP e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10})50
- Figura 18** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de combustíveis e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).....52
- Figura 19** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de amostras de resíduos sólidos (fuligem de escapamento) provenientes da queima de combustíveis e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).....55
- Figura 20** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de amostras de resíduos sólidos provenientes da queima de combustíveis, amostras de gasolina e álcool anidro e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).....56
- Figura 21** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de poeira de rua, sendo L1 o primeiro lixiviado e L2 o segundo lixiviado e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10})57

- Figura 22** – Gráfico de razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de emissões industriais e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).....60
- Figura 23** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de emissões industriais, lingote de Pb, rocha total e feldspato potássico, água de chuva, fuligem de escapamento de veículos, poeira de rua e combustíveis (gasolina comum, aditivada e etanol) e o campo onde situam-se as amostras de material particulado (PM_{10}).....62
- Figura 24** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de aerossóis coletadas na América do Sul (dados de Bollhöfer & Rosman, 2000) e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}) determinados no presente trabalho.....64
- Figura 25** – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em amostras de neve superficial da Antártica (dados de Rosman *et al.*, 1994)65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições isotópicas do Pb Primordial e Moderno.....	12
Tabela 2 – Número de amostras coletadas mensalmente	19
Tabela 3 – Ataque químico para análise isotópica de Pb em feldspato potássico	29
Tabela 4 – Resultados de análises isotópicas de Pb em material particulado (PM ₁₀) da atmosfera	35
Tabela 5 – Resultados de análises isotópicas de Pb em água de chuva	46
Tabela 6 – Resultados de análises isotópicas de Pb em rocha total e feldspato potássico.....	49
Tabela 7 – Resultados de análises isotópicas e concentração de Pb em gasolina e etanol	51
Tabela 8 – Resultados de análises isotópicas de Pb em fuligem de escapamentos.....	54
Tabela 9 – Resultados de análises isotópicas de Pb em poeira de rua	57
Tabela 10 – Resultados de análises isotópicas de Pb em emissões industriais e fundição	59

1. INTRODUÇÃO

A atmosfera é um complexo sistema constituído por gases e partículas. Em centros urbanos, fontes móveis e fixas exalam poluentes, excedendo as concentrações naturais da atmosfera, refletindo uma mudança climatológica local e afetando a qualidade de vida da população, no que diz respeito à saúde pública.

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) apresenta condições geográficas e climatológicas que desfavorecem a dispersão de poluentes. Nas últimas décadas, a região apresentou acentuado desenvolvimento industrial, comercial e, conseqüentemente, aumento populacional e de transporte. Desde a década de 1980, a região apresenta problemas crônicos de poluição atmosférica (Orsini *et al.*, 1986; CETESB, 1997a). O material particulado inalável em suspensão e os gases poluentes presentes na atmosfera podem ser tóxicos para a saúde da população, tornando-se até cancerígenos.

Dentre os constituintes do material particulado está o Chumbo (Pb), um metal pesado altamente tóxico, que, desde o início da civilização, foi amplamente utilizado pelo homem, liberando-o na atmosfera global.

Atualmente, estudos utilizando composições isotópicas de Pb determinadas no ambiente poluído (contaminado) e nas prováveis fontes têm mostrado que a contaminação por esse elemento atingiu áreas remotas, tais como Antártica e Groenlândia (Rosman *et al.*, 1993; Rosman *et al.*, 1994b), através de massas de ar provenientes de grandes centros urbanos, evidenciando que nem sempre a contaminação detectada em um determinado local é gerada nele.

A fim de caracterizar isotopicamente o Pb na atmosfera da cidade de São Paulo, foi realizado o presente estudo, onde, a partir de amostras de material particulado da atmosfera e de água de chuva, foram determinadas as concentrações e composições isotópicas desse elemento nesses materiais. Para a identificação das prováveis fontes poluentes de Pb, foram analisadas amostras de combustíveis, poeira de rua, resíduos sólidos provenientes da queima de combustíveis e emissões industriais da Cidade de São Paulo.

1.1. A CIDADE DE SÃO PAULO (RMSP)

O município de São Paulo está inserido no contexto da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) que é a terceira maior metrópole do mundo, possuindo uma área de 8.051 km², sendo que 2.139 km² são urbanizados (EMPLASA, 2000), e abrangendo atualmente, 39 municípios. Situado na zona oeste na cidade de São Paulo está o Campus Universitário Armando de Salles Oliveira da Universidade de São Paulo - (USP) onde foi realizada a coleta de amostras para o presente trabalho (Figura 1).

A cidade de São Paulo situa-se no Planalto Atlântico do Sudeste do Brasil, a uma distância ao redor de 45 km do Oceano Atlântico, abrangendo os compartimentos geomorfológicos da Serra da Cantareira, Bacia Sedimentar de São Paulo e Reverso do Planalto Atlântico (Tarifa, 2000).

A Serra da Cantareira, constituída por rochas graníticas do embasamento, ocupa a porção Norte do Município de São Paulo e sua orientação geral é Leste-Oeste com altitudes que atingem 1200 metros.

A região central da cidade encontra-se sobre os sedimentos da Bacia de São Paulo, cuja drenagem principal é o rio Tietê, com orientação Leste-Oeste, a uma altitude de aproximadamente 720 metros. Os principais afluentes do rio Tietê são os rios Pinheiros e Tamanduateí cuja orientação Sudeste-Nordeste coincide com a direção predominante dos ventos em São Paulo (Tarifa, 2000). As planícies aluviais meandantes originais dos rios Tietê e Pinheiros foram amplamente desfiguradas pela ação humana, com retificações e inversões de correnteza.

Ao Sul da cidade, tem-se uma área de mares de morros do Reverso do Planalto Atlântico. Uma grande parte desses morros ultrapassam 800 m, sendo que aí encontram-se os divisores de águas das bacias que drenam para as represas Guarapiranga e Billings.

A configuração desses três grandes compartimentos cria uma zona convergente, do ponto de vista físico (geométrico), dificultando a dispersão de poluentes (Castanho, 1999).

Os indicadores sócio-econômicos básicos fornecidos pela EMPLASA (2000) mostram que a RMSP é responsável pela concentração de 17,2 milhões de habitantes, com um índice demográfico médio de 2.136 hab/km², a uma taxa de crescimento populacional anual de 1,46% (de 1991 a 1996). Dessa população, 61% se localiza no município de São Paulo; a população da RMSP corresponde a 10,6% do total nacional e 48,6% da população do estado de São Paulo.

Figura 1 – Mapa de localização da RMSP destacando a USP (modificado de: Cuchierato, 2000).

Na RMSP circulam 2,5 a 3,0 milhões de veículos por dia. As indústrias e os veículos são responsáveis pelo lançamento de cerca de 6.000 toneladas de poluentes na baixa atmosfera, diariamente. Isto implica que cada habitante está sujeito a respirar 350 gramas por dia de elementos nocivos à saúde (Tarifa, 2000).

Segundo dados da CETESB (2000), os principais poluentes lançados sobre a atmosfera da metrópole são: de monóxido de carbono (68%), óxidos de enxofre (11%), material particulado (4%), sendo que os 17% restantes não foram especificados (Figura 2).

Figura 2 – Principais poluentes lançados na atmosfera (dados: CETESB, 2000).

As partículas de Pb causadoras da contaminação estão associadas ao material particulado na atmosfera, sendo que a sua principal origem na atmosfera da cidade de São Paulo está relacionada com as atividades antropogênicas.

1.2. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A atmosfera é um sistema constituído por gases, partículas sólidas e líquidas que interagem, constantemente, física e quimicamente. Através do processo de urbanização (industrialização, aumento populacional e conseqüente aumento de tráfego de veículos) são lançados na troposfera (camada mais baixa da atmosfera, que mantém contato direto com a superfície) gases e partículas, poluentes ou não, que, sob diferentes condições meteorológicas (pressão, umidade, temperatura e radiação solar), sofrem reações, formando poluentes adicionais aos já emitidos.

Os aerossóis são partículas sólidas ou líquidas em suspensão em um gás, constituídas por diferentes materiais e podem ser de origem primária, com emissão direta da fonte, ou secundária, resultante da transformação gás-partícula a partir de reações do dióxido de

enxofre ou de compostos orgânicos voláteis. Essas partículas possuem tamanhos que variam de nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μm) de diâmetro.

O material particulado (o qual engloba os aerossóis) possui geralmente longo tempo de residência na atmosfera (de dias a semanas), podendo ser transportado a longas distâncias por correntes de ar favoráveis, interferindo nas condições químicas e físicas da atmosfera, não somente em escala local, mas também em escala regional e até global (Castanho, 1999).

Além do material particulado, existem, na atmosfera urbana, os gases poluentes oriundos de produção primária e secundária. Os principais gases tóxicos emitidos diretamente pelas fontes em uma atmosfera urbana são os óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), amônio (NH_3), metano (CH_4) e carbonos orgânicos voláteis (VOC). Os gases de produção secundária são formados a partir de reações químicas e fotoquímicas na atmosfera, tais como ozônio e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH).

As partículas de Pb causadoras da contaminação estão associadas ao material particulado, o qual pode ser classificado segundo o tamanho das partículas em: Partículas Totais em Suspensão (TPS; partículas $< 30 \mu\text{m}$), Poeira Inalável (PI; partículas $\leq 10 \mu\text{m}$, definida como PM_{10}), Poeira Inalável Grossa (PG; partículas entre 2,5 e $10 \mu\text{m}$) e Poeira Inalável Fina (PF; partículas $\leq 2,5 \mu\text{m}$, definida como $\text{PM}_{2,5}$). Essa divisão faz-se necessária uma vez que cada fração possui propriedades físicas e químicas distintas, assim como diferentes processos de emissão e remoção da atmosfera.

O Pb é um metal pesado altamente tóxico e o aumento de sua concentração na atmosfera pode caracterizar poluição local. Em grandes centros urbanos, como, por exemplo, a cidade de São Paulo, inúmeras são as fontes antropogênicas que podem liberar tal elemento para o ambiente, sendo maior a dificuldade de distinguir essas fontes bem como suas contribuições. Até o presente momento, modelos matemáticos têm sido aplicados em estudos para identificação e contribuição das prováveis fontes de Pb na RMSP (tais como, emissões industriais, ressuspensão de poeira de rua, exaustão veicular, incineração de lixo, etc.).

No entanto, pesquisas realizadas em países desenvolvidos têm mostrado que a caracterização de cada fonte pode ser feita com precisão, utilizando-se as composições isotópicas de Pb particulares de cada uma das prováveis fontes deste elemento, sendo necessário, para isso, a determinação da composição isotópica do Pb na fonte emissora.

1.3. OBJETIVOS

O principal objetivo deste estudo foi a determinação das composições isotópicas e das concentrações de Pb na atmosfera da cidade de São Paulo, em amostras coletadas no Campus da Universidade de São Paulo, a fim de definir seu nível de contaminação e caracterizar isotopicamente as possíveis fontes poluentes. Por se tratar de um estudo pioneiro no Brasil, todos os procedimentos químico-analíticos envolvidos nas análises isotópicas de Pb das amostras coletadas foram desenvolvidos e/ou adaptados da literatura durante essa pesquisa.

Os dados foram obtidos através da análise de material particulado de tamanho inferior a 10 μm (PM_{10}) e da água da chuva, os quais forneceram a composição isotópica do Pb contido na atmosfera. Essas composições isotópicas foram comparadas àquelas das prováveis fontes poluentes, tais como: gasolina (comum e aditivada), álcool, fuligem de escapamento de carros, poeira de rua e emissões industriais. Tratou-se de um estudo sistemático detalhado, que permitirá, à medida que um número maior de dados estiverem disponíveis, uma comparação das composições isotópicas de Pb da atmosfera de São Paulo com de outros países da América do Sul a fim de diagnosticar a origem e a variação das suas fontes poluentes.

1.4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a determinação das composições isotópicas e do nível de contaminação por Pb na atmosfera da cidade de São Paulo, foram analisadas amostras de material particulado (PM_{10}) e água de chuva, que forneceram informações sobre o grau de contaminação por chumbo antropogênico. Amostras de combustíveis, poeira de rua, fuligem de escapamento de veículos, filtros de emissões industriais provenientes de lavador de incinerador, chaminé de caldeira, chaminé de gerador de energia e lingote de Pb produzido por fundição, representaram as possíveis fontes poluentes, tendo suas composições isotópicas também analisadas. Os procedimentos químico-analíticos utilizados foram inéditos e/ou adaptados da literatura.

A Técnica da Espectrometria de Massa Termoiônica foi utilizada para a determinação das composições isotópicas, sendo que as concentrações foram obtidas pela Técnica de Diluição Isotópica, a qual consiste na adição de um traçador isotópico (*spike*) enriquecido em um isótopo de Pb (neste estudo foi utilizado o *spike* enriquecido em ^{208}Pb).

O processo que ocorre em uma análise por Espectrometria de Massa Termoiônica envolve a formação de íons, através da evaporação térmica dos átomos da amostra depositada em um filamento, os quais são acelerados por um campo magnético de acordo com a razão massa/carga dos íons. Os feixes de íons separados e transformados em corrente elétrica que chega ao detector são posteriormente amplificados e registrados pelo microcomputador acoplado ao espectrômetro de massa.

2. CHUMBO (Pb) E POLUIÇÃO AMBIENTAL

O Pb é um constituinte natural nas rochas, sendo a galena (PbS) o seu principal mineral de minério. A introdução desse elemento no meio ambiente, pela atividade humana, pode ocasionar o aumento dos teores de Pb local, caracterizando poluição.

Este é um dos metais utilizados desde a antiguidade, sendo sua produção diretamente correlacionada ao desenvolvimento de civilizações industriais. Significativa quantidade de Pb (elemento altamente tóxico, não degradável) começou a ser produzida por volta de 5.000 anos atrás, com a descoberta do processo de fundição, onde minérios de Pb eram fundidos para produzir a liga prata-chumbo, caracterizando poluição local. Há cerca de 2.500 anos, durante os Impérios Grego e Romano, a quantidade de Pb lançada na atmosfera atingiu níveis que puderam ser detectados recentemente em testemunhos de gelo da Groenlândia (Hong *et al.*, 1994).

A utilização do Pb foi se expandindo e grande quantidade de seus compostos foi utilizada na fabricação de diversos produtos, tais como baterias, pigmentos para tinta, latas para condicionamento de alimentos, tubulações para encanamento de água e, principalmente, como agente anticorrosivo na gasolina, criando um problema de dimensão global (Rabinowitz, 1987; Nriagu, 1990; Needleman, 1991).

Na década de 1960, Clair C. Patterson e colegas no Instituto de Tecnologia na Califórnia fizeram estudos a respeito desse elemento, concluindo que o mundo se encontrava imerso em uma névoa de Pb (Tatsumoto & Patterson, 1963; Patterson, 1965) e alertaram para os perigos que ele poderia causar.

A grande importância do estudo sobre a ocorrência de metais pesados no meio ambiente está relacionada à possibilidade de gerarem desastrosos efeitos biológicos e ecológicos. Apesar do declínio da utilização do Pb em muitos países desenvolvidos, este ainda é um dos metais mais estudados, por ser um elemento extremamente tóxico, podendo afetar pessoas de todas as idades e quase todos os sistemas do corpo humano. O Pb pode causar problemas neurológicos, principalmente em crianças, cujo sistema nervoso se encontra em desenvolvimento.

2.1. POLUIÇÃO DE Pb

A poluição de Pb, em vários ambientes, pode ser detectada em função dos seus teores. Ele pode contaminar aerossóis, água de chuva, solos, sedimentos de lagos e rios. As fontes emissoras desse elemento para os diversos ambientes podem ser naturais, tais como exalações vulcânicas e ressuspensão de poeiras por ventos, ou antropogênicas.

Os aerossóis são constituintes da atmosfera, e podem conter as partículas de Pb emitidas pelas atividades antropogênicas ou por fenômenos naturais. No entanto, trabalhos realizados mostram que 96 a 99% do Pb total encontrado na atmosfera provêm das atividades antropogênicas (Shirahata *et al.*, 1980; Flegal *et al.*, 1989; Nriagu, 1989).

Um dos principais processos de remoção de poluentes na atmosfera é a precipitação de chuvas. Esta traz consigo o material particulado que está em suspensão na atmosfera, fazendo precipitar, entre outros elementos, o Pb contaminante presente no material particulado. Já a contaminação de solos pode ser causada tanto pela precipitação de chuva como pela precipitação de partículas a seco (*dry precipitation*). A contaminação atmosférica pode variar em função das fontes de Pb, da direção dos ventos, que trazem partículas de diferentes áreas e mesmo em função das estações do ano, já que há variação na umidade do ar e maior ou menor concentração de partículas de acordo com o período.

Várias são as fontes emissoras de Pb, no entanto sua determinação nem sempre pode ser feita facilmente. A grande maioria dos trabalhos publicados a respeito da contaminação de Pb na atmosfera aponta as emissões veiculares como principal fonte. Isso se deve ao fato de que o Pb tetraetila (composto orgânico) tem sido utilizado como aditivo anticorrosivo na gasolina desde 1923. Na década de 1970, a introdução de catalisadores nos automóveis, associada à preocupação dos efeitos do Pb na saúde, resultou na redução significativa deste na gasolina. De 1975 a 1985 a concentração de Pb diminuiu de 0,6 g/L para 0,3 g/L. Em 1986 a legislação americana determinou que a gasolina poderia ter no máximo 3 mg de Pb por litro (Blaskett & Boxall, 1990).

Decréscimos semelhantes ocorreram em todo o mundo. Existe uma hipótese geral de que a redução de Pb na gasolina nos últimos 20 anos foi seguida por uma diminuição global de Pb nos aerossóis (Sheets *et al.*, 1997).

Outras importantes fontes emissoras de Pb são as atividades industriais, como o refino de metais não ferrosos, fundições, queima de carvão e óleos combustíveis e incineradores.

Trabalhos mostram que cerca de 90% das emissões industriais globais são introduzidas na atmosfera do Hemisfério Norte (Mart, 1983). Contudo, estas emissões teoricamente não afetam a atmosfera do Hemisfério Sul, já que o tempo envolvido na troca de massas de ar entre os hemisférios é de cerca de um ano (Levin & Hessheimer, 1996), enquanto que o tempo de residência do Pb na atmosfera é de apenas 10 dias (Settle & Patterson, 1991).

Para caracterização das fontes poluentes em aerossóis têm sido utilizados principalmente modelos matemáticos, como Modelos Receptores. Estes modelos baseiam-se na determinação da concentração de vários elementos no local de coleta das amostras (receptor); usando-se essas informações para identificar as principais partículas, determina-se o perfil da fonte e obtém-se a distribuição proporcional dos elementos por cálculos estatísticos apropriados (Gordon, 1980, 1986). Dentre esses modelos podem ser citados Análise de Componentes Principais (Harman, 1976), Análise de Componentes Principais Absolutas (Thurston & Spengler, 1985), Balanço de Massas Químicas (Dzubay, 1980), Análise de Regressão Múltipla (Morandi, 1985).

Uma alternativa para caracterização da fonte poluente de Pb é através da determinação e comparação das suas composições isotópicas na fonte e no ambiente poluído (Rabinowitz & Wetherill, 1972). Este método tem se mostrado, ao longo dos anos, uma ferramenta muito importante, já que cada minério de Pb apresenta uma “assinatura isotópica”, reflexo da sua idade e das razões U/Pb da fonte.

2.2. ISÓTOPOS DE Pb

O Pb é um elemento comum no manto e na crosta terrestre. Nas rochas, este ocorre como elemento traço ou como constituinte principal em minerais de minério, como em galenas.

Esse elemento possui quatro isótopos naturais, ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{204}Pb , sendo o ^{204}Pb o único formado durante a nucleosíntese e os demais são produtos do decaimento radioativo do ^{232}Th , ^{235}U e ^{238}U , respectivamente, que possuem meia-vida de $14,010 \times 10^9$ anos (^{232}Th), $0,7038 \times 10^9$ anos (^{235}U) e $4,468 \times 10^9$ anos (^{238}U). O ^{204}Pb , por não ser radioativo, é considerado um isótopo estável de referência. A composição isotópica de Pb nos diferentes

tipos de rocha é um registro dos ambientes químicos onde o Pb provavelmente residiu: manto, rochas crustais ou minerais de minério de Pb (Faure, 1986).

O uso de dados isotópicos de Pb começou há várias décadas com o estudo em galenas e teve destaque, quando Patterson (1956), através da obtenção de composições isotópicas de Pb em meteoritos, determinou a idade da Terra, calculada em $4,55 \pm 0,07$ Ga. Além disso, Patterson (1956) determinou, através da análise da troilita, um mineral constituinte do meteorito de Canyon Diablo, a composição isotópica do Pb primordial, ou seja, aquela da época da formação da Terra. Mais tarde, as composições isotópicas de Pb da troilita foram medidas com melhor precisão por Tatsumoto *et al.* (1973).

A evolução dos isótopos de Pb em rochas e depósitos minerais, ao longo do tempo, é geralmente complexa. Contudo, é possível admitir, de forma generalizada, que as suas composições isotópicas evoluíram, ao longo do tempo, em função da produção de Pb radiogênico formado a partir do decaimento radioativo do U e Th. Desta forma, a evolução dos isótopos de Pb em uma rocha se dá desde a sua cristalização (no caso de uma rocha ígnea) e depende de suas razões U/Pb e Th/Pb; quanto mais altas forem, mais radiogênicas serão as composições isotópicas de Pb medidas, hoje, na rocha. No entanto, em galenas, principais minerais dos depósitos de Pb, pelo fato destas não permitirem a entrada de U e Th na sua estrutura, possuindo assim razões U/Pb e Th/Pb extremamente baixas, próximas a zero, não haverá a produção de Pb radiogênico após a sua formação. Conseqüentemente, as galenas, guardam a composição isotópica de Pb da época da sua formação, ou seja, as composições isotópicas permanecem constantes desde a sua cristalização até o presente. Por esse motivo, cada depósito mineral de Pb possui uma composição isotópica típica, conhecida como assinatura isotópica, que varia em função da idade do depósito e da fonte dos fluidos mineralizantes.

Assim, desde a formação da Terra até hoje, as composições isotópicas de Pb têm se tornado mais radiogênicas e vários modelos têm sido sugeridos para explicar tal evolução (Stacey & Kramers, 1975; Cumming & Richards, 1975 e Doe & Zartman, 1979, entre outros).

Independente do modelo de evolução isotópica de Pb empregado para estudar determinada área, mineralizada ou não, e/ou calcular uma idade Pb-Pb (modelo ou isocrônica), a composição isotópica de Pb assumida para época da formação da Terra é aquela determinada na troilita de Canyon Diablo. No entanto, a composição isotópica do Pb moderno (atual) varia em relação ao modelo empregado (as variações não excedem a 1%). Contudo, geralmente são utilizadas aquelas propostas por Stacey & Kramers (1975), que correspondem

ao valor médio das composições medidas em sedimentos pelágicos, nódulos de manganês, basaltos toleíticos e rochas continentais recentes, que representariam a composição isotópica média da crosta terrestre (Tabela 1).

Tabela 1 – Composições isotópicas do Pb Primordial e Moderno

	Tempo (Ga)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Referência
Primordial	4,57	9,307	10,294	29,476	1
Moderno	0	18,700	15,628	38,630	2

1. Tatsumoto *et al.*, 1973

2. Stacey & Kramers, 1975

Atualmente, estima-se que a abundância de cada isótopo de Pb seja: $^{208}\text{Pb} \rightarrow 52,4\%$; $^{207}\text{Pb} \rightarrow 22,1\%$; $^{206}\text{Pb} \rightarrow 24,1\%$; $^{204}\text{Pb} \rightarrow 1,4\%$ (Bowen, 1988).

A utilização de dados isotópicos de Pb foi inicialmente aplicada para a determinação de idades de galenas, sendo posteriormente estendida para rochas ígneas, metamórficas e sedimentares em estudos petrogenéticos (Doe, 1970). As investigações envolvendo isótopos de Pb na hidrosfera e atmosfera são mais recentes, devido às anomalias de concentrações deste elemento, provocadas por atividades antrópicas.

Trabalhos realizados a partir da década de 1960 mostraram a aplicabilidade desta metodologia em estudos ambientais, onde o Pb disperso no ambiente por extração e beneficiamento do minério, combustão de gasolina e carvão, emissões industriais, incinerações, possui as características isotópicas do minério do qual ele foi derivado, uma vez que as composições isotópicas de Pb não são afetadas por processos físicos ou químicos (Doe, 1970; Bollhöfer *et al.*, 1999).

Dessa forma, a composição isotópica de Pb em um ambiente contaminado será idêntica à da sua fonte contaminante, permitindo sua identificação. Dificuldades na identificação podem surgir quando várias fontes distintas são responsáveis pela contaminação de um determinado local. Neste caso, torna-se necessário que todas as possíveis fontes sejam caracterizadas isotopicamente e cálculos de balanço de massas podem permitir que a influência de cada fonte seja determinada (Verón *et al.*, 1999).

A aplicação dos isótopos de Pb para verificar possíveis contaminações e determinar (ou sugerir) sua fonte foi realizada em solos (Gulson *et al.*, 1981; Steinmann & Stille, 1997;

Walraven *et al.*, 1997), águas e sedimentos de rios, lagos e oceanos (Stukas & Wong, 1981; Monna *et al.*, 1995; Flegal & Patterson, 1983; Flegal *et al.*, 1986 e 1989; Graney *et al.*, 1995; Hamelin *et al.*, 1990; Hirao *et al.*, 1986; Shirahata *et al.*, 1980), aerossóis (Hirao & Patterson, 1974; Sturges & Barrie, 1989), líquens (Carignan & Gariépy, 1995), gelo e geleiras (Murozumi *et al.*, 1969, Rosman *et al.*, 1993 e 1994).

Cabe ressaltar que os dados isotópicos de Pb, quando empregados em estudos geocronológicos têm suas composições isotópicas expressas em relação ao isótopo ^{204}Pb , ou seja, razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Contudo, em estudos ambientais, desde os primeiros trabalhos publicados no final da década de 1960, preferiu-se o uso das razões entre os três isótopos radiogênicos (^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb). Um dos motivos é que as razões entre esses isótopos são medidas com melhor precisão (Rabinowitz & Wetherill, 1972), favorecendo a interpretação dos dados.

Um exemplo abrangente da aplicação dos isótopos de Pb em problemas ambientais foi dado por Rabinowitz & Wetherill (1972) que determinaram as composições isotópicas de Pb na gasolina, em solos superficiais próximos à rodovia e na atmosfera urbana local, em uma área ativa de mineração e fundição de Pb, na região sudeste do Estado do Missouri, EUA. As razões determinadas nesses três ambientes mostraram-se semelhantes, enquanto que as razões determinadas no minério, solos superficiais e poeiras próximas às fundições apresentaram uma outra gama de valores, mostrando que o Pb encontrado na atmosfera urbana e nos solos marginais à rodovia não eram provenientes das indústrias de fundições, mas sim da exaustão da gasolina.

2.3. POLUIÇÃO DE Pb NA ATMOSFERA DA CIDADE DE SÃO PAULO

A legislação brasileira não estabeleceu, até hoje, um valor máximo para concentrações de Pb na atmosfera, acima do qual esta seria considerada contaminada. Para análise de dados é utilizado o padrão de qualidade do ar adotado pela EPA (*Environmental Protection Agency*) – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, onde esse valor é de $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para concentração média trimestral (CETESB, 2000).

Desde o início da industrialização e com o crescimento da frota de veículos, a RMSP sofre sérios problemas de poluição atmosférica. Foi então realizada uma série de trabalhos de caracterização da qualidade do ar e estudos sobre a evolução das concentrações dos poluentes

na atmosfera. Tais trabalhos envolveram atividades de monitoramento ambiental, realizadas pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) desde 1973 e pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA) do Instituto de Física na USP, a partir de 1976.

A partir de 1983, os aerossóis na RMSP têm sido monitorado continuamente (Andrade, 1993, Orsini *et al.*, 1986; Andrade *et al.*, 1990; CETESB, 1991, 1993). Em 1989 vários aspectos da poluição atmosférica da área metropolitana de São Paulo foram estudados pela *São Paulo Atmosphere Characterization Experiment* (SPACEX). Essas pesquisas englobaram estudos de poluentes gasosos, particulados e fases líquidas envolvidos na formação fotoquímica da névoa da RMSP e a aplicação de modelos receptores para identificação e contribuição de suas fontes emissoras.

A maioria dos estudos realizados na RMSP envolve a determinação da concentração dos vários poluentes na atmosfera, onde o Pb é apenas mencionado. Estudos relacionados diretamente ao elemento Pb foram realizados pela CETESB, em 1978, antes do início da utilização do álcool como combustível, em 1983 quando o PRÓALCOOL já se encontrava em andamento e, uma vez mais, o estudo se repetiu em 1987.

Nos trabalhos de 1978 e 1983 as medições foram realizadas em amostras coletadas na Poeira Total em Suspensão (PTS) ou seja, os amostradores disponíveis (amostradores de grandes volumes) coletaram poeiras com diâmetro 30 e 50 μm . Já em 1987, foram coletadas amostras tanto de PTS como de Poeira Inalável (PI), sendo essas últimas coletadas em duas frações: poeira fina (PF), com diâmetro $\leq$ a 2,5 μm e poeira grossa (PG), com diâmetro entre 2,5 μm e 10 μm .

Em 1978, a estação de monitoramento instalada em São Caetano apresentou valores de concentrações médias trimestrais de Pb entre 0,83 a 1,60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ultrapassando o valor de referência da EPA. Já em 1983, os valores determinados para concentração desse elemento, na mesma estação, apresentou uma queda bastante significativa com valores de 0,22 a 0,41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, atribuída à redução do chumbo tetraetila como aditivo na gasolina, em função do início do uso da mistura gasolina/etanol como combustível no Brasil.

Em 1987, o estudo teve como objetivo apresentar a evolução dos níveis de Pb na PTS, assim como os teores deste metal nas diferentes frações da poeira. A amostragem foi realizada em quatro locais da RMSP (Parque Dom Pedro, Ibirapuera, São Caetano e Osasco). A coleta foi feita uma vez a cada seis dias, com duração de 24 horas, no período de um ano. As amostras de material particulado inalável foram coletadas em filtros de teflon. Todas as amostras foram pesadas em microbalança (sensibilidade de 1 μg) e o Pb foi quantificado pela

técnica de Fluorescência de Raios-X. Os dados obtidos mostraram que a maior parte do Pb na atmosfera se encontrava no material particulado na fração inferior a 10 μm , aquela que penetra (profundamente) no trato respiratório.

Através desse estudo confirmou-se a queda do teor de Pb nas diversas estações, com valores semelhantes aos determinados em 1983, sendo o principal motivo a diminuição do uso de Pb tetraetila adicionado à gasolina. Foi destacado que, em geral, o Pb nas poeiras finas corresponde a 50% do encontrado na PTS. Através do emprego do modelo receptor por Balanço de Massas Químicas foram apontadas duas fontes principais de Pb: exaustão veicular e poeira de rua ressuspendida.

Além dos trabalhos realizados pela CETESB, outro estudo feito por Orsini & Bouéres (1977) determinou o teor de Pb na atmosfera da cidade de São Paulo, por meio da técnica de Emissão de Raios-X Induzidos por Partículas (PIXE), em que, baseados em um pequeno número de amostras, determinaram uma média de Pb de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. As fontes emissoras foram associadas à combustão de gasolina, através da razão Br/Pb, e emissões industriais.

Um decréscimo da participação de elementos-traço antropogênicos tais como Enxofre, Zinco, Chumbo e Bromo na atmosfera foi observado por Orsini *et al.* (1984). No entanto, as fontes poluentes mantiveram-se as mesmas.

Uma diminuição substancial nos teores de Pb nos aerossóis de São Paulo, foi observada por Andrade *et al.* (1993) que analisaram por PIXE amostras de particulados grosso e fino durante o inverno de 1989, coletadas na USP. A concentração média de Pb determinada no particulado fino foi de 58,1 ng/m^3 e para o particulado grosso foi de 42,0 ng/m^3 ; a origem do Pb foi atribuída a emissões industriais e a incineradores municipais.

Um trabalho recente realizado por Castanho (1999) enfocou a determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. Foram analisadas amostras de material particulado fino e grosso, nas quais foram determinadas as concentrações de massa coletadas nos filtros por meio de análise gravimétrica e a composição elementar obtida por PIXE. As concentrações médias de Pb determinadas para o PF e PG foram, respectivamente, 42,2 ng/m^3 e 37,6 ng/m^3 durante o inverno de 1997, e de 22,6 ng/m^3 e 16,4 ng/m^3 durante o verão de 1998.

Até o presente momento, apenas um trabalho realizado em escala global por Bollhöfer & Rosman (2000) menciona o uso de composições isotópicas de Pb, para fins ambientais, no Brasil. Tal estudo envolve a coleta de aerossóis entre os anos de 1994 e 1999, em mais de 70 locais no Hemisfério Sul, com a determinação das suas razões isotópicas e concentrações de

Pb. O período de coleta variou entre um dia e doze meses, sendo que, no último caso, os filtros eram trocados a cada dois meses.

No Brasil foram coletadas amostras nas cidades de Belém, Recife, Camaragibe, Rio de Janeiro e São Paulo somando um total de 23 amostras. Destas, oito foram coletadas na Cidade Universitária da USP, em São Paulo. Suas composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram de 0,849 a 0,876 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 2,063 e 2,114 e as concentrações de Pb variaram de 3 a 67 ng/m^3 . As fontes de Pb foram atribuídas a prováveis emissões industriais. Maiores discussões a respeito deste trabalho serão feitas no Capítulo 4.

3. PARTE EXPERIMENTAL

As atividades experimentais realizadas neste trabalho relacionam-se à coleta de amostras para a determinação das composições isotópicas e de concentrações de Pb nas mesmas. A seguir, todos os procedimentos utilizados na coleta e realização das análises serão descritos de forma detalhada.

Foram realizados vários ensaios, em virtude da variedade de procedimentos químicos encontrados na literatura. Além disso, foi necessário estimar a quantidade de Pb presente nas diferentes amostras que seriam analisadas, para adequação do melhor método.

Para definir o nível de contaminação antropogênica, foram coletadas amostras de material particulado da atmosfera e água de chuva. No caso de material particulado, a fração analisada foi a inferior a 10 μm (PM_{10}).

Como prováveis fontes poluentes, foram coletadas amostras de gasolina (comum e aditivada), álcool anidro (etanol), poeira de rua, poeira de telhado, fuligem de escapamento de carros movidos a álcool e a gasolina, lingote de Pb proveniente de fundição e filtros contendo material particulado de emissões industriais.

A fim de caracterizar a razão isotópica do Pb natural (geogênico) local (para determinar possíveis influências nas amostras coletadas), foi analisada uma amostra de rocha aflorante (análise de rocha total e feldspato potássico), no campus da USP.

3.1. COLETA DE AMOSTRAS

3.1.1. Material Particulado

A coleta de material particulado da atmosfera teve início no final do mês de julho de 1999 e se estendeu até o mês de setembro de 2000. Foram coletadas partículas com diâmetros aerodinâmicos inferiores a 10 μm (PM_{10}), utilizando um Amostrador de Particulado (AP).

O AP é feito de material acrílico que apóia o filtro. Foram utilizados filtros de teflon da marca Millipore® (fluoropore) de 47 mm de diâmetro e 1,0 μm de poro.

A relação de partículas de aerossol que antecede o AP é realizada pelo *inlet* (Hopke *et al.*, 1997) (tubo de PVC com 30 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro, com medidas

internas particulares para seleção das partículas). Esse aparelho seleciona partículas menores que $10\ \mu\text{m}$ na entrada de ar a um fluxo de $16\ \text{L/min}$. Com tal fluxo e dada a geometria do *inlet*, as partículas maiores que $10\ \mu\text{m}$ são depositadas no prato de impactação que possui uma cobertura de graxa de silicone. O AP é acoplado dentro do *inlet*.

O fluxo de ar com partículas menores que $10\ \mu\text{m}$ segue para a entrada do AP ficando as partículas retidas no filtro. O sistema de amostragem tem uma proteção de chuva que abriga o *inlet* com o respectivo AP. Este é conectado por uma tubulação de PVC a uma bomba de vácuo que succiona o ar atmosférico. Esta tubulação passa por um medidor de fluxo (*massfluxometer*) que fornece a medida dos fluxos de ar em tempo real e volume total amostrado (Figura 3). Este sistema de coleta foi gentilmente cedido Prof. Dr. Paulo Artaxo do Instituto de Física (IF) da USP.

Figura 3 – Esquema do amostrador de material particulado (fora de escala).

O aparelho foi montado na laje superior do Instituto de Geociências na USP (IGc) (Figura 4), onde a circulação de vento é livre. As coletas foram geralmente de 24 horas, sendo que em alguns finais de semana as coletas foram de até 48 horas.

O número de amostras coletadas durante o período de amostragem (julho de 1999 a setembro de 2000) somou 136 amostras de material particulado (AR-1 a AR-136) como pode ser verificado no Apêndice I.

Figura 4 – Coletor de Material Particulado da Atmosfera (PM_{10}), montado na laje do IGc, USP.

Quando do início da amostragem, em julho de 1999 (seis primeiras amostras: AR-1 a AR-6), os filtros utilizados não foram descontaminados para testes de funcionamento do aparelho, nem tampouco o AP. A partir da sétima amostra (AR-7) os filtros utilizados, assim como o AP, foram previamente descontaminados (ver item 3.2.1). A Tabela 2 apresenta a quantidade de amostras coletadas nos respectivos meses.

Tabela 2 – Número de amostras coletadas mensalmente

Mês/Ano	Número de amostras	Mês/Ano	Número de amostras
Jul/99	2	Mar/00	12
Ago/99	19	Abr/00	7
Set/99	15	Mai/00	9
Out/99	10	Jun/00	8
Nov/99	10	Jul/00	8
Dez/99	7	Ago/00	8
Jan/00	6	Set/00	8
Fev/00	7	Total	136

A variação no número de amostras coletadas se deve ao fato de que no início da pesquisa não se sabia ao certo quantas amostras seriam utilizadas, até que um procedimento analítico confiável fosse estabelecido. Após o estabelecimento do procedimento químico, optou-se por analisar, em média, seis amostras ao mês, para representar a composição isotópica média do período, visto que os trabalhos encontrados na literatura utilizam

diferentes números de amostras, bem como diferentes tempos no período de coleta das mesmas (Chiaradia *et al.*, 1997; Monna *et al.*, 1997; Bollhöfer & Rosman, 2000).

A amostragem do material particulado foi encerrada no mês de setembro de 2000, com a finalidade de se ter um ano completo de amostragem, substituindo assim as primeiras amostras coletadas (julho, agosto e setembro de 1999), as quais serviram para o estabelecimento dos procedimentos químico-analíticos. Porém, as razões determinadas nas amostras de agosto e setembro de 1999 apresentaram erros baixos e valores que permaneceram no mesmo intervalo das amostras coletadas nos meses posteriores, sendo então utilizadas também para interpretação dos resultados.

3.1.2. Água de Chuva

O aparelho coletor de água da chuva foi montado a cerca de 50 cm do solo (Figura 5), no interior do pátio do Instituto de Geociências da USP. Consiste de um funil de polietileno com 26 mm de diâmetro, apoiado em um balde contendo uma garrafa de teflon, devidamente descontaminados (ver item 3.2.2.). O aparelho era montado pouco antes do início da chuva. O contato entre o funil e a garrafa de teflon era vedado com parafilme para evitar a entrada de água e/ou de materiais que não fossem diretamente provenientes da chuva, evitando contaminação. Após a chuva, a garrafa de teflon era recolhida, embrulhada em filme plástico e levada ao laboratório para análise.

Figura 5 – Coletor de Água da Chuva.

A primeira amostra de água de chuva com quantidade significativa foi obtida em 27/10/1999. Demais amostras foram coletadas em 22/11/1999, 18/01/2000, 28/02/2000,

16/03/2000, 02/04/2000, 06/05/2000, 20/06/2000, sendo cada uma (amostras CH-2 a CH-8) representativa do respectivo mês.

3.1.3. Rocha

A amostragem de material rochoso foi realizada em um afloramento (Figura 6) localizado na Avenida Professor Luciano Gualberto - USP, próximo ao Hospital Universitário. Trata-se de uma rocha gnáissica com cristais de feldspato potássico de até 6 cm de comprimento (Figura 7). Essa amostra (amostra RT) é representativa das rochas que afloram no campus. A localização do afloramento pode ser observada na Figura 8.

Figura 6 – Afloramento de Rocha Gnáissica (Cidade Universitária).

Figura 7 – Amostras de rocha coletadas para determinação da razão isotópica do chumbo natural (geogênico).

Figura 8 – Mapa com localização do Instituto de Geociências (IGe) onde foi realizada a coleta de amostras de PM₁₀ e água de chuva, poeira de rua (Po) e rocha (RT).

3.1.4. Combustíveis

As amostras de combustíveis foram adquiridas em dois postos de abastecimento. Em um deles (Posto Nascar, Av. Jaguaré) foi comprada uma amostra de gasolina comum (amostra GC). Em outro posto (Posto Universitário – Cidade Universitária) foram adquiridas amostras de gasolina comum (amostra G), aditivada (amostra GA) e álcool anidro (amostra A). Todas as amostras foram colocadas diretamente em um recipiente de vidro, previamente descontaminado, e levadas imediatamente para o laboratório, para sua preparação.

3.1.5. Poeira de rua

Quatro amostras de poeira de rua foram coletadas, sendo uma na Av. Professor Luciano Gualberto (amostra Po-1), duas delas na Av. Cidade Universitária (amostras Po-2, Po-4), e outra no estacionamento do Instituto de Geociências (amostra Po-3) (vide localização na Figura 8).

As amostras foram coletadas com espátulas plásticas descartáveis e colocadas em sacos plásticos. A seguir foram peneiradas e a porção inferior a 35 mesh foi levada ao laboratório para preparação química.

3.1.6. Fuligem de escapamento

Foram coletadas amostras de quatro carros sendo que estes não dispunham de catalisador. Três deles eram movidos a gasolina (amostras F-1, F-2 e F-3) e um a álcool (amostra FA-1). As amostras foram coletadas com espátulas descartáveis, armazenadas em sacos plásticos limpos e levadas para o laboratório para preparação.

3.1.7. Emissões Industriais

Para coleta das amostras provenientes de emissões industriais foram utilizados filtros de fibra de vidro com 11 cm de diâmetro, marca Energética®, em equipamento coletor isocinético de poluentes atmosféricos. O período de coleta foi de uma hora. Foram cinco as amostras analisadas: EI-1, EI-1a e EI-1b, coletadas na chaminé de um gerador de energia em datas diferentes; EI-3, coletada na chaminé de uma caldeira, e EI-9, coletada no lavador de

incinerador. A solução de lavagem da sonda coletora da amostra EI-1, foi também usada para análise (LAV-1).

Foi coletada também uma amostra de lingote de Pb (amostra Li) proveniente de fundição, sendo esta representante de emissão por fundição, e a rebarba do corte dos lingotes (amostra Li-R) que se espalhavam pelo chão da empresa.

Estas amostras foram gentilmente fornecidas por uma Empresa que solicitou que tanto seu nome como a procedência das amostras não fossem divulgados.

3.2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb – ESTABELECIMENTO DE PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS

Todos os procedimentos químico-analíticos foram realizados em laboratório limpo classe 10.000, providos de capelas de fluxo laminar classe 100, no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da USP.

3.2.1. Material particulado (PM₁₀)

Descontaminação de filtros

O material particulado foi coletado em filtros previamente descontaminados e colocados no Amostrador de Particulado (AP). A descontaminação do AP envolveu uma lavagem inicial, com detergente, e enxágüe com água tri-destilada. Foi, então, colocado em um béquer contendo água tri-destilada e levado ao ultra-som por um período de 30 minutos. O AP foi novamente enxaguado em água tri-destilada e colocado para secar na capela de fluxo laminar.

O processo de descontaminação dos filtros foi adaptado de Bollhöfer *et al.* (1999) e se fez necessário para que fosse feita a remoção de quaisquer partículas (ou compostos) que contivessem Pb e que estivessem aderidas aos filtros. O procedimento seguiu as etapas descritas abaixo.

Os filtros de teflon (PTFE) foram imersos em uma mistura de 70% de etanol, 25% de HCl concentrado e 5% de HF concentrado e aquecidos durante 2 horas. A seguir foram enxaguados em HNO₃ 1M e aquecidos durante uma noite à temperatura de 70 °C. Foram

lavados em HNO_3 1M, aquecidos por 2 horas em HNO_3 1M, enxaguados com água tri-distilada e novamente aquecidos por uma hora, submersos em água tri-distilada. Os filtros foram enxaguados três vezes com água tri-distilada e levados para secar à temperatura ambiente em uma capela de fluxo laminar classe 100.

Preparação química de material particulado

A análise de amostras de material particulado retido nos filtros envolveu a sua retirada através do ataque ácido, seguindo-se diferentes etapas, como descrito a seguir. Este procedimento foi adaptado a partir daqueles propostos por Monna *et al.* (1997) e Bollhöfer *et al.* (1999).

O filtro foi colocado em um Savillex[®], com capacidade de 60 ml, e foram adicionados 4 ml de HBr 0,7 N. O Savillex[®] foi levado ao ultra-som por um período de 2 horas, sendo posteriormente aquecido durante uma noite em uma chapa aquecedora, (contida numa “caixa de evaporação” alimentada com ar filtrado classe 100) à temperatura de 70 °C. A solução foi então transferida para um Savillex[®], com capacidade de 7 ml e evaporada. Foram adicionados 2 ml de água régia 50% e a solução foi aquecida à temperatura de 110 °C por 24 horas, visando eliminar a matéria orgânica presente na amostra. A solução foi evaporada novamente e convertida para 1 ml de HCl 6N. Esta solução foi dividida em duas partes (80% e 20%) para preparação das alíquotas. A fração maior foi utilizada para determinação da Composição Isotópica (CI) de Pb, enquanto que na menor foi adicionada uma quantidade pré-estabelecida de traçador isotópico (*spike*) para determinar a concentração de Pb através da técnica de Diluição Isotópica (DI). Neste estudo foi utilizado um *spike* enriquecido no isótopo ^{208}Pb com concentração de 0,5441 ppm⁽¹⁾. Após a realização das alíquotas, as soluções de CI e DI foram evaporadas até a secura, em chapa aquecedora. Foram adicionados 300 µl de HBr 0,7N às amostras e submetidas à purificação de Pb, através da técnica de troca iônica.

Purificação de Pb pela técnica de troca iônica

Esta técnica consiste em isolar o Pb dos outros elementos contidos na solução através da passagem da amostra por uma coluna de resina iônica. O procedimento adotado foi

¹ Este *spike* e as alíquotas de 20 e 80% para CI e DI, respectivamente, foram utilizados em todas as demais amostras analisadas neste estudo.

modificado de Babinski (1993). Foram adicionados cerca de 100 μ l de resina aniônica AG1-X8, 200-400 mesh, forma Cl^- , pré-tratada ⁽²⁾, em uma micro-coluna de teflon de 35 mm de altura (incluindo gargalo com resina e reservatório). A resina foi lavada, sucessivamente, com 1,0 ml de HCl 6N, 300 μ l de água tri-destilada e, posteriormente, condicionada com 300 μ l de HBr 0,7N. A solução de amostra foi adicionada e a resina foi lavada com 300 μ l de HBr 0,7N por três vezes consecutivas. O Pb foi eluído com 1,0 ml de HCl 6N.

No início da pesquisa a amostra era purificada somente uma vez. Devido a problemas de emissão de Pb durante as análises espectrométricas, resultando em composições isotópicas com erros altos, optou-se por purificar a amostra duas vezes. Para isto a solução obtida (1,0 ml de HCl 6N) foi evaporada e convertida novamente para 300 μ l de HBr 0,7N e repassada na coluna seguindo as mesmas etapas descritas acima. À solução final foram adicionados 5 μ l de H_3PO_4 0,25M e evaporados à secura. A amostra estava pronta para ter suas composições isotópicas de Pb determinadas por espectrometria de massa.

3.2.2. Água de Chuva

Para a coleta de água de chuva, todos os aparatos utilizados foram previamente descontaminados, como descrito a seguir.

Descontaminação do funil

O funil foi lavado com detergente, enxaguado com água tri-destilada e, com o auxílio de uma pisseta, lavaram-se lentamente as paredes do funil com HNO_3 50%. Este processo foi repetido por três vezes; enxaguou-se novamente com água tri-destilada e o funil foi seco na capela de fluxo laminar.

Descontaminação das garrafas de teflon

As garrafas de teflon foram inicialmente lavadas com detergente e água tri-destilada. A seguir, adicionou-se HNO_3 50%, e foram aquecidas na chapa à baixa temperatura, por três dias. As garrafas foram enxaguadas três vezes com água tri-destilada. Colocou-se HCl 50% e

² Todas as purificações de Pb em colunas de troca iônica foram realizadas com esta resina.

as garrafas foram aquecidas por mais três dias. Foram, então, enxaguadas, adicionou-se água tri-distilada e foram aquecidas novamente por mais um dia. Finalmente, as garrafas foram enxaguadas três vezes com água tri-distilada e secas na capela de fluxo laminar.

Preparação química das amostras de água de chuva

Devido à escassez de trabalhos que detalhassem a metodologia adotada para amostras de água de chuva, foram realizados alguns experimentos para a definição do melhor procedimento de tratamento das amostras.

Quando o volume de água coletado foi suficiente para ser subdividido em 2 amostras, este procedimento foi adotado a fim de se acidificar uma destas com HNO_3 . Em função disto, alguns procedimentos foram testados, incluindo acidificação e/ou filtração da água de chuva.

Após testes, verificou-se que as amostras acidificadas apresentavam concentrações de Pb mais elevadas do que as que não haviam sido acidificadas, porém a composição isotópica das amostras, tanto acidificadas como não acidificadas eram muito semelhantes. Este fato ocorreu, provavelmente, devido à formação de complexos químicos de Pb e/ou à adesão deste a garrafa de teflon. Assim sendo, optou-se pela não acidificação das amostras, quando estas eram processadas logo após a sua coleta.

Quanto à filtragem da água de chuva, foi possível observar que as amostras filtradas apresentavam menores concentrações de Pb devido à retenção de partículas no filtro, optando-se então pela não-filtragem.

O procedimento químico-analítico para as amostras de água de chuva adotado consistiu em, primeiramente, determinar a massa da amostra coletada, pesando-se a garrafa de teflon antes e após a coleta. A amostra foi transferida para um Savillex[®], com capacidade de 60 ml, e aquecida na chapa à temperatura de 80 °C até a evaporação total. Uma mistura de ácidos (2 ml de HF concentrado, 1 ml de HNO_3 concentrado e 3 ml de HCl 6N) foi adicionada para dissolução do resíduo sólido. Essa solução foi aquecida por 48 horas, à temperatura de 110 °C, em chapa aquecedora. A solução foi evaporada, foram adicionados 6 ml de HBr 1N e aqueceu-se na chapa por 48 horas. Esta solução foi dividida em duas partes, uma para a determinação da composição isotópica, e, a outra, para a determinação da concentração de Pb através da técnica de Diluição Isotópica (DI). A solução foi evaporada até a secura e convertida para 300 µl de HBr 0,7N. Para a purificação de Pb as amostras foram passadas

duas vezes em micro-colunas de teflon, seguindo o mesmo procedimento utilizado para as amostras de material particulado (ver item 3.2.1.).

3.2.3. Rocha

As análises isotópicas de Pb foram realizadas tanto na amostra de rocha total como no feldspato potássico.

Rocha Total

Foi necessário coletar uma grande quantidade de amostra de rocha para que esta fosse representativa, uma vez que continha cristais de feldspato potássico de até 6,0 cm. A preparação desta amostra envolveu as etapas descritas a seguir.

Primeiramente, foram retiradas as partes intemperizadas e a amostra, então, foi quebrada em pedaços menores, com uma marreta, e depois levada para um britador de mandíbulas. A amostra foi quarteada sucessivas vezes e uma dessas frações foi pulverizada no moinho de bolas (amostra de rocha total), para posterior análise.

O procedimento de dissolução de amostras de rocha total (RT) para análises isotópicas de Pb, seguiu o processo já utilizado rotineiramente no CPGeo. Foram pesados 100 mg de amostra e colocados em bomba de teflon, com 3 ml de HF concentrado e 1 ml de HNO₃ 7N. A bomba de teflon foi inserida em cápsula de aço inox e levada à estufa para ser aquecida a uma temperatura de 150 °C, por 5 dias. Esta solução foi evaporada à secura. Foram adicionados 7 ml de HCl 6N e levou-se à estufa por uma noite (conversão de fluoretos insolúveis para cloretos solúveis). A solução foi evaporada à secura e o resíduo diluído com 2 ml de HBr 0,7N. A purificação do Pb se deu através de colunas de troca iônica, em colunas de polietileno, contendo 0,1 ml de resina aniônica AG1-X8, 200-400 mesh pré-tratada. As colunas foram lavadas com 5 ml de HCl 6,0 N e 5 ml de H₂O ultra-pura, e, posteriormente, condicionadas com 1 ml de HBr 0,7N. A solução de amostra foi adicionada e a resina foi lavada com 2 ml de HBr 0,7N, por quatro vezes consecutivas, para remoção de outros elementos em relação ao Pb. O Pb foi eluído com 1,5 ml de HCl 6,0N. A essa solução foram adicionados 5 µl de H₃PO₄ 0,25M e evaporados à secura, estando a amostra pronta para ser analisada no espectrômetro de massa.

Feldspato Potássico (FK)

A preparação da amostra de FK envolve várias etapas prévias à dissolução. Cristais de FK foram triturados e peneirados para separação da fração +60-100 mesh. Essa fração foi lavada várias vezes com água destilada para remoção de poeira, sendo posteriormente secada sob lâmpadas. Para isolar o feldspato potássico do plagioclásio (pertita), utilizou-se uma solução com densidade 2,59 g/cm³. Posteriormente, a fração contendo os FK foi submetida à passagem no Separador Magnético Frantz, o qual propicia a separação de FK que contém inclusões (e.g. biotita, etc) dos FK mais puros, os quais foram analisados.

O procedimento adotado segue o método proposto por Housh & Bowring (1991). Cerca de 40 mg de FK, previamente lavados com água tri-destilada em ultrassom, foram dissolvidos em cinco lixiviados sucessivos empregando os ácidos e demais condições apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Ataque químico para análise isotópica de Pb em feldspato potássico.

Lixiviado	Ácido empregado	Tempo de aquecimento	Temperatura °C
FK1-L1	1ml HNO ₃ 7N	30 min	120
	1 ml HCl 6N	30 min	120
FK1-L2	1 ml de HF 5% + 0,1 ml HNO ₃ 7N	30 min	120
FK1-L3	1 ml de HF 5% + 0,1 ml HNO ₃ 7N	30 min	120
FK1-L4	1 ml de HF 5% + 0,1 ml HNO ₃ 7N	30 min	120
FK1-L5	1 ml de HF concentrado	72 horas	120

Nota: L1 a L5 são lixiviados.

O primeiro lixiviado foi feito, inicialmente, com 1 ml de HNO₃. A solução foi transferida para outro béquer, o resíduo foi lavado, secado e submetido à lixiviação com 1 ml de HCl 6N. A solução foi combinada àquela obtida com HNO₃; essa mistura foi considerada como um único lixiviado (L1).

Todos os lixiviados subsequentes (L2 a L5) seguiram o mesmo procedimento, ou seja, após cada lixiviação as soluções obtidas foram transferidas para um outro béquer previamente descontaminado e o resíduo foi lavado três vezes com água tri-destilada, secado em chapa

elétrica e posteriormente pesado. As soluções de lavagens foram combinadas às soluções do respectivo lixiviado. Ao resíduo da lixiviação anterior foi adicionado o ácido do próximo lixiviado, sendo que a dissolução total da amostra foi obtida no quinto lixiviado.

As soluções obtidas foram evaporadas à secura e o resíduo foi dissolvido com HCl 6N (conversão de fluoretos para cloretos), evaporadas e o resíduo diluído com 1 – 2 ml de HBr 0,7N. Essas amostras foram passadas em colunas de troca iônica para purificação de Pb, seguindo o mesmo procedimento descrito para Rocha Total.

3.2.4. Combustíveis

Para análise dos combustíveis, testou-se o procedimento com cerca de 10 ml de gasolina comum, que foram colocados em Savillex[®] e evaporados em capela de fluxo laminar por 48 horas, à temperatura ambiente. Desta evaporação restou um resíduo pastoso onde adicionaram-se 3 ml de água régia 50%, sendo aquecido na chapa, à temperatura de 110 °C, por uma noite. Essa mistura foi evaporada e como ainda restava resíduo denso e escuro, foram adicionados novamente 3 ml de água-régia e aquecidos por mais uma noite. Esta solução foi evaporada, foram adicionados 3 ml de HBr 0,7N e aquecidos em chapa elétrica por 24 horas. A solução (S1) foi transferida para um Savillex[®]. Ao resíduo, foram adicionados mais 3 ml de HBr 0,7N e aquecidos durante uma noite a 180 °C a fim de se extrair todo o Pb do resíduo. Essa solução (S2) foi combinada à solução S1 resultando na solução total analisada.

Foi feita uma alíquota para determinação da concentração através da técnica DI. A purificação de Pb foi feita passando-se as amostras duas vezes em micro-colunas de teflon, as mesmas utilizadas para material particulado. Através deste teste concluiu-se que utilizar 10 ml de amostra acarretava a formação de grande quantidade de resíduo após a evaporação. Com o objetivo de reduzi-lo, para a análise das demais amostras de gasolina utilizaram-se apenas 3 ml.

A amostra de álcool anidro foi preparada da mesma maneira que as de gasolina, tomando-se 10 ml de amostra, já que após a evaporação inicial não houve a formação de resíduo pastoso.

3.2.5. Poeira de rua

As amostras foram peneiradas e a fração mais grossa que 35 mesh, constituída principalmente por pedregulhos, gravetos, folhas e insetos, foi descartada. A fração mais fina foi homogeneizada e cerca de 100 mg foi colocada em Savillex® com 2 ml de HBr 3N, sendo aquecida por 4 horas, em chapa aquecedora, a 80 °C. A seguir, foi feita a centrifugação a 1500 rpm durante 20 minutos para separação entre a solução (L1) e o resíduo. Do sobrenadante foi feita uma alíquota para determinação das composições isotópicas e concentração de Pb.

O resíduo foi seco na chapa aquecedora e medida a sua massa para dar início ao segundo lixiviado (L2). Ao resíduo, foi adicionada água régia a 50% (2 ml) e aquecidos por uma noite. A solução foi evaporada e o resíduo foi atacado com 2 ml de HF e 1 ml de HNO₃ ambos concentrados, sendo aquecida por uma semana a 100 °C. Foi feita a centrifugação, a fim de separar a solução para ser determinada a composição isotópica. O resíduo foi levado para secagem na chapa aquecedora para determinar a massa lixiviada. As soluções L1 e L2 foram, então, evaporadas e convertidas para 1 ml de HBr 0,7N e passadas duas vezes em coluna para purificação do Pb, como descrito para Rocha Total (item 3.2.3).

3.2.6. Fuligem de escapamento

As amostras foram pesadas e colocadas em Savillex®, com 2 ml de HBr 3N e aquecidos por 4 horas, em chapa elétrica, a 80 °C. A seguir, foram centrifugadas a 1500 rpm durante 20 minutos para separação entre a solução (L1) e o resíduo. O resíduo foi seco na chapa aquecedora, medida a sua massa para prosseguir a análise (L2). Ao resíduo foi adicionada água régia a 50% (2 ml) e aquecido por uma noite. Esta solução foi evaporada e 1 ml de HNO₃ concentrado foi adicionado, deixando reagir por uma semana em chapa aquecedora. A seguir, foi feita a centrifugação a fim de se separar a solução e o resíduo. O resíduo foi para secagem na chapa aquecedora, para se determinar a massa lixiviada. As soluções sobrenadantes L1 e L2 foram evaporadas e convertidas para 1ml de HBr 0,7N passadas duas vezes em micro-colunas de teflon, as mesmas usadas para material particulado.

3.2.7. Emissões Industriais

As amostras de emissões industriais apresentavam-se bastante impregnadas nos filtros, os quais foram secos em estufa por um período de 5 horas, à temperatura de 55 °C. Todas as análises foram feitas em duplicata. Adicionalmente, foi analisado um filtro virgem.

O material particulado foi removido do filtro, sempre que possível. No entanto, na grande maioria dos casos, o material particulado estava extremamente aderido ao filtro e as análises foram, então, realizadas na mistura filtro + material particulado.

As amostras foram colocadas em Savillex® e atacadas com HNO₃ 7N para eliminar a matéria orgânica. Colocou-se cerca de 6 ml desse ácido e aqueceu-se, na chapa, por uma noite à 85 °C. Esta solução foi transferida para outro Savillex® e adicionou-se novamente ao resíduo, cerca de 3 ml de HNO₃ 7N deixando reagir, na chapa aquecedora, por mais uma noite. A solução foi adicionada à anterior; a solução total foi evaporada e a seguir, adicionou-se cerca de 5 ml de HBr 0,7N, reagindo por um dia na chapa aquecedora. A solução foi centrifugada para separação do resíduo. O sobrenadante foi evaporado e, finalmente, diluído em 1 ml de HBr 0,7N. Para a purificação do Pb, a solução foi passada em micro-colunas de teflon.

A amostra líquida proveniente da lavagem da sonda coletora (amostra LAV-1) foi transferida para um Savillex® de 15 ml e evaporada na chapa elétrica. A seguir, foram adicionados 4 ml de HBr 0.7N ao resíduo e aquecidos, por uma noite, a uma temperatura de 110 °C. A solução foi centrifugada por 15 minutos, a 1500 rpm e separada do resíduo, que foi descartado. O sobrenadante foi evaporado na chapa elétrica e foram adicionados 2 ml de HBr 0.7N. Para a purificação do Pb, a amostra foi passada duas vezes em micro-colunas de teflon.

As análises nos lingotes de Pb e nas rebarbas, provenientes de uma fundição, foram realizadas em fragmentos, com cerca de 1 mm. Estes foram dissolvidos, em Savillex®, com cerca de 500 µl de HCl 6N. Dessa solução foram tomados 2 µl e depositados diretamente no filamento de rênio para análise no espectrômetro de massa.

3.3. ANÁLISE ISOTÓPICA DE Pb POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

Após a preparação das amostras e purificação de Pb, através da técnica de troca iônica (itens: 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3), estas foram depositadas em filamentos de rênio, com adição de

sílica-gel e H_3PO_4 (Cameron *et al.*, 1969). As composições isotópicas de Pb foram medidas no espectrômetro de massa VG 354, dotado de 5 coletores e detectores tipo Faraday, do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da USP.

As composições isotópicas obtidas foram corrigidas para o fracionamento de massa, em função dos valores obtidos em várias determinações do padrão NBS 981 realizadas previamente e durante o desenvolvimento da pesquisa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises isotópicas e concentrações de Pb obtidas em amostras de material particulado (PM_{10}) e água de chuva, assim como em possíveis fontes poluentes, serão aqui apresentadas e discutidas.

As prováveis fontes são aquelas que liberam Pb para o ambiente, podendo ser de origem natural (alteração de rochas que contém Pb e poeira de rua ressuspendida) ou de origem antropogênica, tais como exaustão veicular, atividades industriais, queima de combustíveis fósseis, incineração de lixo, etc.

Nesse trabalho, por motivos explicados no Capítulo 2, as razões isotópicas serão apresentadas tanto em relação ao isótopo ^{204}Pb quanto ao ^{206}Pb . No entanto, a apresentação gráfica e a discussão dos resultados serão feitas empregando as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

4.1. MATERIAL PARTICULADO (PM_{10})

Foram coletadas 136 amostras de material particulado (PM_{10}), no período de um ano e dois meses, entre agosto de 1999 a setembro de 2000 (Apêndice I).

Duas amostras de filtro contendo material particulado foram analisadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental (GSA) do Instituto de Geociências da USP. Foi possível observar que as partículas apresentaram composição química complexa, incluindo elementos como Si, Al, Ca, S, Na, K, O, C, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn e Pb, sendo difícil a identificação de fases específicas. As partículas possuem diferentes morfologias, tais como, arredondadas, angulares e aciculares (Apêndice II).

Das 136 amostras coletadas, 92 tiveram suas composições isotópicas e concentrações de Pb determinadas (Tabela 4). Os brancos analíticos variaram entre 140 e 200 pg e representam menos que 0,5% do Pb total nas amostras analisadas.

Tabela 4 – Resultados de análises isotópicas de Pb em material particulado (PM_{10}) da atmosfera

Amostra	Data	Condições Meteorológicas	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	Pb (ng/m ³)
AR-3	01/08/1999 domingo	parcialmente nublado	18,282	0,063	15,576	0,048	0,852	0,017	37,595	0,063	2,056	0,005	14,70
AR 4	03/08/1999 terça- feira	sol	18,231	0,017	15,612	0,016	0,856	0,002	37,882	0,017	2,078	0,003	35,19
AR 5	05/08/1999 quinta- feira	parcialmente nublado	17,991	0,053	15,548	0,056	0,864	0,008	37,692	0,055	2,095	0,008	58,11
AR 6	06/08/1999 sexta-feira	sol	18,043	0,008	15,598	0,008	0,865	0,002	37,854	0,009	2,098	0,002	10,45
AR 7	10/08/1999 terça- feira	sol	18,206	0,019	15,639	0,019	0,859	0,004	37,893	0,019	2,081	0,004	50,38
AR 8	12/08/1999 quinta-feira	sol	18,529	0,037	15,659	0,036	0,845	0,004	38,144	0,037	2,059	0,004	79,34
AR-11	15/08/1999 domingo	nublado com garoa	19,488	0,009	15,741	0,009	0,808	0,002	38,908	0,009	1,996	0,002	10,47
AR 12	16/08/1999 segunda- feira	instável	18,167	0,015	15,587	0,014	0,858	0,003	37,705	0,015	2,076	0,002	6,07
AR 13	17/08/1999 terça- feira	sol	17,841	0,020	15,617	0,020	0,875	0,030	37,796	0,022	2,119	0,007	49,46
AR 16	25/08/1999 quarta-feira	sol	18,194	0,033	15,626	0,031	0,859	0,006	37,929	0,006	2,085	0,006	71,50
AR 17	26/08/1999 quinta- feira	sol	18,302	0,028	15,653	0,030	0,855	0,004	38,141	0,031	2,084	0,005	77,44
AR 18	28/08/1999 sábado	sol	18,075	0,061	15,576	0,052	0,862	0,010	37,748	0,066	2,088	0,006	39,70
AR 19	29/08/1999 domingo	sol	18,315	0,025	15,615	0,022	0,853	0,006	37,806	0,026	2,064	0,003	29,72
AR 20	30/08/1999 segunda- feira	sol	18,067	0,015	15,609	0,016	0,864	0,003	37,837	0,018	2,094	0,004	51,13
AR 21	31/08/1999 terça- feira	sol	18,461	0,016	15,651	0,015	0,848	0,001	37,868	0,015	2,051	0,002	32,92
AR 22	01/09/1999 quarta- feira	sol	18,062	0,022	15,571	0,023	0,862	0,003	37,778	0,023	2,092	0,002	137,42
AR 23	02/09/1999 quinta- feira	sol	18,012	0,012	15,628	0,014	0,868	0,002	37,897	0,015	2,104	0,004	109,96
AR 24	03/09/1999 sexta- feira	chuva	18,109	0,011	15,563	0,011	0,859	0,003	37,856	0,010	2,091	0,007	79,39
AR 26	12/09/1999 domingo	chuva	18,319	0,008	15,610	0,008	0,852	0,002	37,658	0,008	2,056	0,003	26,15
AR 27	14/09/1999 terça-feira	sol	18,306	0,032	15,627	0,032	0,854	0,002	37,816	0,034	2,066	0,003	71,12
AR 30	17/09/1999 sexta- feira	sol	18,441	0,014	15,688	0,014	0,851	0,001	37,940	0,015	2,057	0,002	7,99
AR 31	22/09/1999 quarta- feira	parcialmente nublado	18,196	0,033	15,603	0,029	0,858	0,005	37,885	0,037	2,082	0,002	11,93
AR 32	23/09/1999 quinta-feira	parcialmente nublado	18,106	0,012	15,590	0,012	0,861	0,002	37,985	0,012	2,098	0,003	7,65
AR 33	24/09/1999 sexta- feira	parcialmente nublado	18,241	0,033	15,649	0,028	0,858	0,008	37,972	0,033	2,081	0,004	15,64
AR 38	12/10/1999 terça- feira	nublado	18,288	0,007	15,621	0,007	0,854	0,001	37,750	0,007	2,064	0,001	17,95
AR 39	13/10/1999 quarta- feira	sol	18,192	0,005	15,559	0,005	0,855	0,002	37,818	0,005	2,079	0,002	20,34
AR 40	14/10/1999 quinta- feira	sol	18,289	0,004	15,658	0,005	0,856	0,001	38,117	0,005	2,084	0,001	37,29
AR 41	15/10/1999 sexta- feira	sol	18,088	0,009	15,604	0,008	0,863	0,002	37,881	0,008	2,094	0,002	55,39
AR 43	27/10/1999 quarta- feira	nublado	18,127	0,003	15,589	0,003	0,860	0,001	37,968	0,003	2,094	0,001	254,52
AR 44	28/10/1999 quinta- feira	sol	18,154	0,006	15,618	0,009	0,860	0,004	38,020	0,009	2,094	0,006	81,40
AR 45	29/10/1999 sexta- feira	sol	18,256	0,008	15,624	0,008	0,856	0,001	37,943	0,007	2,079	0,002	65,43
AR 46	31/10/1999 domingo	parcialmente nublado	18,860	0,013	15,701	0,012	0,833	0,003	37,946	0,013	2,012	0,002	8,94

Amostra	Data	Condições Meteorológicas	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	Pb (ng/m ³)
AR 48	18/11/1999 quinta- feira	sol	19,572	0,014	15,790	0,013	0,807	0,002	38,890	0,015	1,987	0,002	18,98
AR 49	19/11/1999 sexta- feira	nublado	17,959	0,005	15,559	0,004	0,866	0,001	37,568	0,004	2,092	0,001	37,08
AR 50	20/11/1999 sábado	instável	18,751	0,007	15,657	0,006	0,835	0,002	38,427	0,007	2,049	0,001	54,37
AR 51	21/11/1999 domingo	nublado	18,490	0,008	15,612	0,009	0,844	0,002	37,989	0,008	2,054	0,002	33,81
AR 52	22/11/1999 segunda- feira	instável	18,562	0,005	15,645	0,005	0,843	0,001	37,908	0,004	2,042	0,001	40,20
AR 53	23/11/1999 terça- feira	sol	18,258	0,013	15,656	0,013	0,858	0,001	38,117	0,013	2,088	0,002	29,62
AR 60	17/12/1999 sexta- feira	sol	18,212	0,006	15,636	0,006	0,859	0,002	38,067	0,005	2,090	0,002	41,95
AR 61	19/12/1999 domingo	sol	19,985	0,014	15,826	0,015	0,792	0,002	39,282	0,015	1,966	0,002	10,23
AR 62	20/12/1999 segunda- feira	sol	18,067	0,008	15,826	0,008	0,865	0,001	37,929	0,008	2,102	0,001	45,34
AR 63	21/12/1999 terça- feira	sol	17,972	0,007	15,573	0,007	0,866	0,003	37,791	0,007	2,103	0,002	23,00
AR 64	15/01/2000 sábado	parcialmente nublado	19,880	0,008	15,806	0,008	0,795	0,005	38,906	0,007	1,957	0,004	35,31
AR 65	17/01/2000 segunda- feira	sol	20,089	0,007	15,798	0,007	0,786	0,001	38,894	0,007	1,936	0,002	20,12
AR 66	18/01/2000 terça- feira	parcialmente nublado	19,244	0,008	15,756	0,007	0,819	0,002	38,609	0,007	2,006	0,002	14,39
AR 67	19/01/2000 quarta- feira	chuva	18,508	0,008	15,659	0,008	0,846	0,001	38,263	0,008	2,067	0,001	17,34
AR 68	20/01/2000 quinta- feira	nublado	18,025	0,006	15,560	0,006	0,863	0,001	37,699	0,006	2,091	0,001	31,81
AR 72	24/02/2000 quinta-feira	parcialmente nublado	18,405	0,016	15,625	0,015	0,849	0,002	38,040	0,016	2,067	0,002	21,00
AR 73	25/02/2000 sexta-feira	parcialmente nublado	18,386	0,010	15,608	0,010	0,849	0,001	38,035	0,011	2,069	0,001	40,15
AR 74	26/02/2000 sábado	parcialmente nublado	19,565	0,020	15,729	0,021	0,804	0,002	38,679	0,023	1,977	0,003	67,57
AR 75	28/02/2000 segunda-feira	parcialmente nublado	17,984	0,018	15,644	0,011	0,870	0,014	37,985	0,012	2,112	0,015	22,79
AR 76	29/02/2000 terça-feira	instável	18,412	0,011	15,610	0,012	0,848	0,002	38,300	0,014	2,080	0,003	142,10
AR 80	17/03/2000 sexta-feira	nublado	18,562	0,010	15,673	0,008	0,844	0,006	38,121	0,009	2,054	0,006	57,68
AR 81	18/03/2000 sábado	chuva	19,043	0,018	15,700	0,018	0,824	0,002	38,528	0,018	2,023	0,002	31,96
AR 82	19/03/2000 domingo	nublado	18,140	0,064	15,574	0,065	0,859	0,008	37,967	0,066	2,093	0,015	3,02
AR 83	20/03/2000 segunda-feira	nublado	18,362	0,026	15,667	0,023	0,853	0,004	37,950	0,027	2,067	0,002	13,84
AR 84	21/03/2000 terça-feira	nublado	18,477	0,009	15,650	0,009	0,847	0,001	37,873	0,010	2,050	0,001	31,32
AR 89	12/04/2000 quarta-feira	sol	18,247	0,005	15,588	0,004	0,854	0,003	38,049	0,005	2,085	0,002	35,08
AR 90	13/04/2000 quinta-feira	sol	18,183	0,005	15,579	0,006	0,857	0,002	37,956	0,006	2,087	0,002	71,80
AR 91	14/04/2000 sexta-feira	instável	18,375	0,007	15,611	0,007	0,850	0,001	38,084	0,007	2,073	0,002	39,36
AR 92	15/04/2000 sábado	sol	18,491	0,004	15,615	0,004	0,844	0,001	37,934	0,004	2,052	0,001	26,50
AR 93	16/04/2000 domingo	sol	18,857	0,008	15,656	0,007	0,830	0,002	37,844	0,006	2,007	0,002	19,65
AR 95	18/04/2000 terça-feira	instável	19,317	0,010	15,722	0,009	0,814	0,002	38,566	0,010	1,996	0,002	39,33

Amostra	Data	Condições Meteorológicas	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	Pb (ng/m ³)
AR 96	04/05/2000 quinta-feira	instável	18,095	0,014	15,632	0,014	0,864	0,001	37,868	0,014	2,093	0,002	69,17
AR 97	05/05/2000 sexta-feira	sol	18,188	0,006	15,608	0,006	0,858	0,001	38,007	0,006	2,090	0,001	107,11
AR 98	06/05/2000 sábado	chuvoso	18,625	0,008	15,691	0,008	0,842	0,001	38,377	0,009	2,060	0,002	28,18
AR 99	07/05/2000 domingo	instável	18,087	0,009	15,644	0,009	0,865	0,005	37,718	0,009	2,086	0,006	31,74
AR 100	08/05/2000 segunda-feira	instável	18,207	0,008	15,582	0,008	0,856	0,001	37,750	0,009	2,074	0,002	57,37
AR 107	19/06/2000 segunda-feira	nublado	18,404	0,010	15,722	0,016	0,854	0,008	38,279	0,019	2,080	0,013	61,52
AR 108	20/06/2000 terça-feira	nublado	19,084	0,006	15,712	0,007	0,823	0,002	38,551	0,006	2,020	0,002	95,34
AR 109	21/06/2000 quarta-feira	sol/nuvens	18,456	0,042	15,676	0,043	0,849	0,004	38,286	0,043	2,074	0,004	6,99
AR 110	22/06/2000 quinta-feira	sol	18,068	0,009	15,590	0,008	0,863	0,002	37,956	0,008	2,101	0,002	65,19
AR 111	23/06/2000 sexta-feira	sol	18,040	0,009	15,575	0,007	0,863	0,004	37,746	0,008	2,092	0,005	129,79
AR 112	25/06/2000 domingo	sol	18,018	0,007	15,645	0,007	0,868	0,001	38,000	0,007	2,109	0,002	71,91
AR 116	07/07/2000 sexta-feira	sol	18,168	0,010	15,615	0,012	0,859	0,003	37,807	0,012	2,081	0,003	45,44
AR 117	08/07/2000 sábado	sol	18,543	0,019	15,624	0,018	0,842	0,005	38,186	0,018	2,059	0,004	179,41
AR 118	09/07/2000 domingo	sol	18,098	0,022	15,565	0,022	0,860	0,005	37,918	0,022	2,095	0,004	186,76
AR 119	10/07/2000 segunda-feira	sol	18,145	0,026	15,626	0,027	0,861	0,004	38,035	0,005	2,096	0,005	25,23
AR 120	11/07/2000 terça-feira	nublado	18,154	0,037	15,641	0,040	0,862	0,005	38,100	0,040	2,099	0,005	34,51
AR 121	22/08/2000 terça-feira	sol	18,101	0,011	15,583	0,009	0,861	0,003	37,928	0,009	2,096	0,006	115,53
AR 122	23/08/2000 quarta-feira	sol	18,120	0,019	15,622	0,019	0,862	0,002	38,003	0,020	2,097	0,002	91,59
AR 123	24/08/2000 quinta-feira	sol	18,140	0,009	15,610	0,009	0,861	0,001	37,982	0,010	2,095	0,002	85,71
AR 124	25/08/2000 sexta-feira	sol	18,083	0,009	15,577	0,010	0,861	0,002	37,888	0,010	2,095	0,003	102,73
AR 125	28/08/2000 segunda-feira	nublado	18,111	0,026	15,650	0,019	0,864	0,010	38,065	0,018	2,102	0,010	61,43
AR 126	29/08/2000 terça-feira	nublado	18,192	0,009	15,606	0,009	0,858	0,001	38,197	0,009	2,100	0,002	21,02
AR 128	31/08/2000 quinta-feira	sol	18,674	0,009	15,685	0,008	0,840	0,003	37,855	0,009	2,027	0,002	86,56
AR 129	14/09/2000 quinta-feira	nublado	18,088	0,009	15,564	0,008	0,860	0,004	37,771	0,008	2,088	0,002	47,08
AR 130	15/09/2000 sexta-feira	nublado	18,556	0,009	15,619	0,009	0,842	0,009	38,602	0,009	2,080	0,002	97,17
AR 131	17/09/2000 domingo	nublado	18,488	0,006	15,668	0,006	0,847	0,002	38,539	0,006	2,085	0,001	34,96
AR 132	18/09/2000 segunda-feira	sol/nublado	18,378	0,004	15,651	0,004	0,852	0,004	37,906	0,005	2,063	0,002	27,76
AR 133	19/09/2000 terça-feira	parc. nublado	18,222	0,005	15,626	0,005	0,858	0,003	37,769	0,007	2,073	0,004	30,47
AR 134	20/09/2000 quarta-feira	nublado	18,083	0,012	15,627	0,008	0,864	0,009	37,952	0,008	2,099	0,009	31,53

OBS: Composições Isotópicas corrigidas para fracionamento de massa

As razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram entre os intervalos de 0,786 a 0,875 e 1,934 a 2,119, respectivamente, sendo que 84% das amostras apresentaram razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,840 e 0,870 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 1,936 e 2,119; 15% ficaram abaixo desse intervalo e 1% ficou acima (Figura 9). As concentrações de Pb mostraram valores entre 3,02 e 254,52 ng/m^3 .

Levando-se em consideração esse intervalo principal das composições isotópicas determinadas nas amostras de PM_{10} , é possível sugerir que as principais fontes poluentes possuem razões isotópicas no mesmo intervalo. Contudo, através do gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figura 9) observa-se uma correlação positiva entre as razões, onde estas seguem um *trend*. Esta reta deve representar a mistura de componentes, em proporções variadas, com diferentes razões isotópicas provenientes de fontes poluentes distintas (Monna *et al.*, 1997).

Figura 9 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de material particulado (PM_{10}).

Figura 10 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de material particulado, agrupadas em estações do ano.

Das 92 amostras analisadas, 20 amostras foram coletadas na primavera (setembro a dezembro), 15 no verão (dezembro a março), 14 no outono (março a junho) e 43 no inverno (junho a setembro). Para verificar possíveis variações sazonais nas composições isotópicas elas foram separadas de acordo com a época da coleta (Figura 10). Embora as suas razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, independente da estação na qual foi coletada, se concentrem no intervalo de 0,840 a 0,870, 14% das amostras analisadas (correspondendo a 13 amostras) mostram-se mais radiogênicas, isto é, com razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mais baixas que 0,840. Através de uma análise mais detalhada, observa-se que cerca de 33% das amostras coletadas no verão apresentam composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,786 e 0,824 (AR-61, AR-64 a AR-66, AR-74, AR-81), as mais baixas obtidas neste trabalho. Cabe ressaltar que das cinco amostras coletadas no mês de janeiro/2000, três delas apresentaram-se radiogênicas (Tabela 4), mostrando a predominância, na época da coleta, de uma fonte de Pb radiogênico na atmosfera de São Paulo.

Composições isotópicas radiogênicas foram obtidas também em outras estações: quatro amostras na primavera (AR-46, AR-48, AR-50 e AR-61), três no outono (AR-93, AR-95 e AR-108) e apenas uma no inverno (AR-11). No entanto, a grande maioria concentra-se no período de novembro/1999 a abril/2000, a época mais quente e chuvosa na região metropolitana de São Paulo.

Um fato constatado é a persistência das razões radiogênicas observada nas amostras coletadas em finais de semana nublados ou chuvosos, preferencialmente. Das 13 amostras que apresentam razões radiogênicas, oito foram coletadas em finais de semana (sábado e/ou domingo), sendo que, em seis desses dias, o tempo estava nublado ou chuvoso. Outras três amostras foram coletadas em terças-feiras, também nubladas. As duas amostras restantes foram coletadas numa segunda-feira nublada e quinta-feira com sol.

Se forem consideradas todas as amostras coletadas em finais de semana (21 amostras), cerca de 38% apresentam composições radiogênicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 0,840$; $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 2,050$), como pode ser verificado na Figura 11, evidenciando a importância de tal fonte nestes dias.

Figura 11 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de material particulado (PM_{10}) coletadas durante os finais de semana.

A fim de verificar a importância de uma fonte particular, a queima de madeira, foi coletada uma amostra (AR-117) durante a festa junina realizada no Instituto de Geociências. A composição isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foi de 0,842 e a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2,059 e mostra que essa fonte não seria a responsável pelas composições radiogênicas determinadas nos finais de semana. No entanto, a concentração de Pb aumentou consideravelmente, passando de 45,44 ng/m^3 (medida no dia anterior) para 179,41 ng/m^3 (medida no dia da festa), o que mostra que a queima de carvão pode ser uma importante fonte de Pb para a atmosfera.

Considerando as 92 amostras coletadas, as concentrações de Pb variaram entre 254,52 ng/m³ (AR-43) e 3,02 ng/m³ (AR-82) com um valor médio de $51,70 \pm 42,83$ ng/m³. Contudo, apenas 3% das amostras apresentaram concentrações superiores a 150 ng/m³. É possível observar que os teores mais altos foram obtidos nos dias úteis (segunda a sexta-feira) e ensolarados. As concentrações diminuem em dias nublados, sendo que as mais baixas foram medidas em amostras coletadas em dias com garoa e/ou chuvosos (Tabela 4). Também observou-se que as concentrações são significativamente mais baixas nos finais de semana.

Uma variação nas concentrações de Pb na atmosfera da cidade de São Paulo pode ser verificada em função da sazonalidade. No inverno foram determinadas as concentrações mais elevadas, variando entre 6,07 (AR-12) e 186,76 ng/m³ (AR-118), com valor médio de $60,56 \pm 43,38$ ng/m³. Em contrapartida, as mais baixas concentrações foram medidas no verão, sendo que estas se distribuem no intervalo entre 3,02 e 67,57 ng/m³ (média de $36,14 \pm 37,80$ ng/m³); um valor anômalo de 142,10 ng/m³ foi observado.

Concentrações de Pb intermediárias foram obtidas na primavera e outono. Na primavera, os teores variaram entre 7,65 e 81,40 ng/m³ (média de $44,40 \pm 53,42$ ng/m³); uma amostra mostrou concentração extremamente alta (254,52 ng/m³) e destoante dos demais resultados. As amostras coletadas no outono apresentaram concentrações entre 19,65 e 107,11 ng/m³ (média = $50,96 \pm 26,96$ ng/m³).

Através das médias das concentrações determinadas para as diferentes estações, nota-se a influência do clima na dispersão de poluentes na região metropolitana de São Paulo, onde, no verão, a grande quantidade de chuvas e a dinâmica atmosférica propiciam baixas concentrações de Pb. Por outro lado, o inverno seco, caracterizado pela ocorrência de freqüentes inversões térmicas com topo em baixas altitudes, o que é desfavorável à dispersão de poluentes (CETESB, 1997a; Andrade, 1993), resulta em maiores concentrações.

Comparando os resultados aqui obtidos com os disponíveis na literatura, observa-se que houve um decréscimo nas concentrações de Pb na atmosfera de São Paulo nos últimos 15 anos.

Amostras de PM₁₀ coletadas no período de novembro/1986 a outubro/1987, em diferentes estações de coleta na RMSP, apresentaram os valores de concentrações mais altas na estação de São Caetano e mais baixas na estação de Osasco. Os valores de máximo e mínimo para a primeira estação foram de 358 ng/m³ e 145 ng/m³, respectivamente, e a média foi de 275 ± 61 ng/m³ e, para a segunda, os valores foram de 184 ng/m³ e 78 ng/m³, respectivamente, com média de 104 ± 23 ng/m³ (Alonso *et al.*, 1988).

Uma redução dos teores de Pb no material particulado foi observada no inverno de 1989, onde amostras de PF e PG foram coletadas no campus da USP em São Paulo (Andrade *et al.*, 1993). Os valores médios de concentração de Pb, obtidos por PIXE, foram de $58,1 \pm 59,4 \text{ ng/m}^3$ e $42,0 \pm 36,9 \text{ ng/m}^3$, respectivamente.

No inverno de 1997, foi montada uma estação de monitoramento no edifício da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP), localizada no bairro Cerqueira César, e foram coletadas amostras de PF e PG (Castanho, 1999). As concentrações máxima e mínima determinadas para o particulado fino por PIXE foram de $181,8 \text{ ng/m}^3$ e $5,4 \text{ ng/m}^3$, respectivamente, e média de $42,2 \pm 33,9 \text{ ng/m}^3$. Para o particulado grosso o valor máximo foi de $260,3 \text{ ng/m}^3$, o mínimo de $2,3 \text{ ng/m}^3$, tendo como média $37,6 \pm 45,5 \text{ ng/m}^3$. Durante a mesma pesquisa também foram coletadas amostras de material particulado, em ambas frações, durante o verão de 1998; a coleta foi realizada no campus da USP em São Paulo. Os valores máximo e mínimo de concentração de Pb no PF foram de $66,7 \text{ ng/m}^3$ e $5,1 \text{ ng/m}^3$, respectivamente, apresentando uma média de $22,6 \pm 15,0 \text{ ng/m}^3$. No PG os valores máximo e mínimo foram de $54,7 \text{ ng/m}^3$ e $4,5 \text{ ng/m}^3$, respectivamente, com média de $16,4 \pm 10,2 \text{ ng/m}^3$ (Castanho, 1999).

Através desses dados, observa-se que as médias das concentrações de Pb determinadas no presente trabalho, utilizando a técnica de Espectrometria de Massa por Diluição Isotópica (uma técnica muito mais precisa), comparadas àquelas medidas no inverno de 1997 e verão de 1998, são mais altas e semelhantes às determinadas no inverno de 1989, sugerindo que houve um aumento de Pb na atmosfera de São Paulo a partir de 1997. Contudo, as concentrações máximas e mínimas para o inverno de 1997 determinadas por Castanho (1999) são semelhantes às obtidas para o inverno de 2000 (este trabalho).

De qualquer forma, as concentrações de Pb determinadas na atmosfera da região metropolitana encontram-se sensivelmente abaixo do limite máximo de $1,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, estabelecido pela CETESB, evidenciando que as medidas de redução do Pb em combustíveis foram muito eficazes e esses teores não apresentam riscos à saúde da população.

A correlação das composições isotópicas de Pb obtidas nas amostras de PM_{10} com as suas respectivas concentrações é apresentada nas figuras 12 e 13, onde se observa que a maioria (84%) das amostras tem composições $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,840 e 0,870 e 2,050 e 2,120, respectivamente. Suas concentrações variam entre 3,02 e $250,52 \text{ ng/m}^3$, sendo que, com exceção de 3 amostras, as demais apresentam valores abaixo de 150 ng/m^3 . Esse

fato sugere que as principais fontes contaminantes possuem composições isotópicas semelhantes (ou próximas) as deste intervalo.

Figura 12 – Gráfico de razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. concentração de Pb das amostras de material particulado (PM_{10}).

Figura 13 – Gráfico de razão isotópica $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. concentração de Pb das amostras de material particulado (PM_{10}).

As composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ menores que 0,840 e 2,050, respectivamente, mais radiogênicas, foram medidas em 14% das amostras, as quais apresentam concentrações consideravelmente mais baixas, normalmente menores que 50 ng/m^3 . Como mencionado anteriormente, composições isotópicas radiogênicas foram observadas em amostras coletadas, geralmente, em finais de semana e dias nublados e/ou chuvosos. Tal fato indica que existe uma fonte poluente de Pb com composição isotópica distinta daquelas observadas na maioria das amostras coletadas e que ela se caracteriza por ter baixa concentração. É possível sugerir que essa fonte possui uma razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ tão baixa quanto 0,780 e que a variação das composições observada nas amostras represente a mistura desta fonte radiogênica com outras fontes não radiogênicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} > 0,840$).

Dois fatos podem explicar a ocorrência preferencial da fonte radiogênica durante os finais de semana: (1) a fonte emissora só libera este material particulado aos finais de semana, ou (2) por ser uma fonte com baixa concentração de Pb, esta é mascarada, durante os dias úteis, por fontes com maiores teores e composições isotópicas não radiogênicas.

Os dados de composições isotópicas e concentrações de Pb obtidas neste trabalho são semelhantes às recentemente publicadas por Bollhöfer & Rosman (2000), e obtidas em oito amostras, coletadas entre 1995 e 1988, também no campus da Universidade de São Paulo - SP. A amostra de 1995 foi coletada por 60 dias (outubro e novembro) em um único filtro, enquanto que outra amostra foi coletada por 30 dias em maio de 1997. Outras seis amostras foram coletadas entre janeiro e dezembro de 1998, sendo que cada uma representa 60 dias de coleta e seus resultados representam as médias dos respectivos tempos de amostragem.

As composições $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ obtidas por Bollhöfer & Rosman (2000) foram de $0,849 \pm 0,001$ (1995), $0,857 \pm 0,001$ (1997) e entre 0,845 e 0,856 para o ano de 1998. As concentrações de Pb medidas foram: $52 \pm 14 \text{ ng/m}^3$ (1995), $50 \pm 13 \text{ ng/m}^3$ (1997) e entre 11 e 67 ng/m^3 (1998). Tanto as composições isotópicas como as concentrações obtidas por aqueles autores se assemelham aos resultados obtidos no presente trabalho (composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ distribuídas no intervalo de 0,786 e 0,875, sendo que 84% das amostras permaneceram no intervalo de 0,840 e 0,870; maior média das concentrações de Pb de $60,56 \pm 43,38$, obtida no inverno). Possivelmente, a maior variação no intervalo das composições isotópicas determinadas neste trabalho reflete a periodicidade na coleta, já que são apenas 24 horas quando comparadas com 60 dias ininterruptos de coleta.

4.2. ÁGUA DE CHUVA

Foram coletadas sete amostras em meses distintos e foram determinadas as composições isotópicas e as concentrações de Pb, como pode ser observado na Tabela 5. Vários testes foram feitos nessas amostras, tais como a acidificação e/ou filtragem da água de chuva como explicado no item 3.2. Como resultado, foi possível observar que as razões isotópicas, numa mesma amostra eram constantes, independente do procedimento adotado, e apenas a concentração de Pb variava. A acidificação da amostra resultava em concentração mais alta comparada à amostra não acidificada, permitindo concluir que em pH baixo o Pb se mantém em solução. Observou-se, em uma amostra (CH-8) evaporada imediatamente após a coleta, que as concentrações, na fração acidificada ou não, são semelhantes. Desta forma, sugere-se que amostras cujas concentrações serão determinadas e que ficarão armazenadas antes da análise devem ser acidificadas. Concentrações mais baixas são determinadas em amostras filtradas, já que o material particulado, que contém Pb, é isolado da amostra.

Em função dos testes, concentrações variadas foram obtidas em amostras realizadas em duplicata ou quadruplicata. No entanto, as aceitas como reais para cada amostra, são apresentadas em **negrito** na Tabela 5.

A preparação da série CH-4A2 a CH-4D2 (duplicata da série CH-4) foi realizada três dias após o início da preparação da série CH-4A1 a CH-4D1 e suas concentrações refletiram a dissolução do material particulado pelo HNO_3 , aumentando o teor de Pb nestas.

Considerando as sete amostras coletadas, as composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram de 0,791 a 0,861 e as razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 1,949 e 2,089 (Figura 14). Suas concentrações variaram entre 0,83 e 4,99 $\mu\text{g/L}$, e não se observa uma correlação entre concentração e razão isotópica (Figura 15).

Tabela 5 – Resultados de análises isotópicas de Pb em água de chuva

Amostra	Data	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	Pb ($\mu\text{g/L}$)	Acidificação	Filtragem
CH-2	22/11/1999 segunda-feira	18,315	0,014	15,609	0,013	0,852	0,002	38,104	0,014	2,080	0,002	1,94	Não	Não
CH-3A1	18/01/2000 terça-feira	18,467	0,010	15,646	0,010	0,847	0,002	38,164	0,010	2,067	0,002	2,12	Não	Não
CH-3B1	18/01/2000 terça-feira	18,479	0,009	15,653	0,008	0,847	0,002	38,237	0,009	2,069	0,002	2,70	Sim	Não
CH-4A1	28/02/2000 segunda-feira	20,044	0,010	15,851	0,010	0,791	0,001	39,069	0,010	1,949	0,001	3,12	Não	Não
CH-4A2	28/02/2000 segunda-feira	19,988	0,017	15,857	0,018	0,793	0,003	39,079	0,018	1,955	0,003	3,20	Não	Não
CH-4B1	28/02/2000 segunda-feira	19,892	0,010	15,810	0,011	0,795	0,002	38,893	0,012	1,955	0,003	1,94	Não	Sim
CH-4B2	28/02/2000 segunda-feira	19,859	0,009	15,792	0,007	0,795	0,004	38,838	0,008	1,956	0,002	1,93	Não	Sim
CH-4C1	28/02/2000 segunda-feira	19,929	0,005	15,792	0,006	0,792	0,002	38,922	0,006	1,953	0,001	4,16	Sim	Não
CH-4C2	28/02/2000 segunda-feira	19,957	0,005	15,798	0,005	0,792	0,001	38,968	0,006	1,953	0,001	4,93	Sim	Não
CH-4D1	28/02/2000 segunda-feira	19,902	0,013	15,805	0,006	0,794	0,007	38,927	0,006	1,956	0,008	4,01	Sim	Sim
CH-4D2	28/02/2000 segunda-feira	19,909	0,071	15,791	0,074	0,793	0,008	38,874	0,073	1,953	0,007	4,31	Sim	Sim
CH-5A1	16/03/2000 quinta-feira	18,137	0,006	15,624	0,006	0,861	0,001	37,878	0,006	2,088	0,002	3,94	Não	Não
CH-5B1	16/03/2000 quinta-feira	18,149	0,003	15,618	0,003	0,861	0,001	37,910	0,003	2,089	0,002	4,82	Sim	Não
CH-6	02/04/2000 domingo	18,286	0,005	15,659	0,005	0,856	0,001	38,190	0,005	2,089	0,001	1,94	Não	Não
CH-7	06/05/2000 sábado	18,902	0,007	15,782	0,007	0,835	0,002	38,698	0,006	2,047	0,001	0,83	Sim	Não
CH-8	20/06/2000 terça-feira	18,446	0,051	15,684	0,051	0,850	0,005	38,381	0,053	2,081	0,004	4,86	Não	Não
CH-8A	20/06/2000 terça-feira	18,405	0,013	15,656	0,013	0,851	0,002	38,280	0,013	2,080	0,002	4,99	Sim	Não

OBS: Composições Isotópicas corrigidas para fracionamento de massa

Figura 14 – Gráfico de razão isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. concentração das amostras de água da chuva.

Figura 15 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para as amostras de água de chuva e o campo definido pela composição isotópica do material particulado (PM_{10}).

A partir do diagrama da Figura 14, observa-se que as razões isotópicas de Pb determinadas para as amostras de água de chuva estão no mesmo intervalo de valores das amostras de material particulado. A média das razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ determinadas para

amostra de água de chuva CH-4 é 0,793 e foi comparada com a razão isotópica determinada para amostra de material particulado do mesmo período. Observou-se que a amostra (AR-74) coletada durante um final de semana (dias 26 e 27/02/2000), ou seja, um dia antes da precipitação da chuva, apresentou composição isotópica radiogênica ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,804$) semelhante à obtida na amostra de água de chuva. A semelhança das composições isotópicas de Pb obtidas na água de chuva e no material particulado coletado no mesmo período é evidente e indica que grande parte do Pb presente nas águas de chuva é resultante do material particulado carregado durante a precipitação.

A evolução da composição isotópica de Pb durante o evento de precipitação foi estudada por Monna *et al.* (1995) em Montpellier, França, onde observaram que, no início do evento, a razão isotópica é menos radiogênica e que após certo tempo a razão se torna mais radiogênica, mantendo-se estável até o fim do episódio. Foi considerado que a maioria dos aerossóis locais foram precipitados no início da chuva, sendo responsáveis pela baixa razão isotópica, ou que as pequenas partículas antropogênicas são primeiramente afetadas por nucleação. Após algumas horas, a composição isotópica da água de chuva reflete a “verdadeira” composição das partículas remanescentes nas chuvas.

4.3. ROCHA TOTAL E FELDSPATO POTÁSSICO

Para determinação dos valores das razões isotópicas de Pb natural (geogênico), foram analisadas amostras de rocha total e feldspato potássico. O motivo pelo qual se fez a análise do feldspato potássico separadamente, é que este retém grande quantidade de Pb quando da cristalização da rocha.

Na amostra de rocha total as razões isotópicas obtidas foram de 0,909 para $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e 2,197 para $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, razões estas semelhantes as dos lixiviados obtidos no feldspato potássico que variaram entre 0,916 e 0,932 para $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e 2,190 e 2,205 para $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Tabela 6).

Tabela 6 – Resultados de análises isotópicas de Pb em rocha total e feldspato potássico

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)
Rocha Total										
RT	17,092	0,005	15,542	0,006	0,909	0,002	37,562	0,007	2,197	0,007
Feldspato Potássico (FK)										
Primeiro lixiviado (L1)	16,933	0,044	15,523	0,041	0,916	0,005	37,082	0,045	2,190	0,008
Terceiro lixiviado (L3)	16,617	0,019	15,490	0,016	0,932	0,005	36,821	0,017	2,216	0,004
Quarto lixiviado (L4)	16,790	0,056	15,449	0,052	0,920	0,007	36,797	0,060	2,192	0,006
Quinto lixiviado (L5)	16,741	0,023	15,524	0,023	0,927	0,002	36,910	0,023	2,205	0,002

OBS: Composições Isotópicas corrigidas para fracionamento de massa

Quando plotadas no gráfico $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figura 16), essas amostras mostram-se muito menos radiogênicas do que as amostras de PM_{10} , fato este observado pela delimitação do campo das demais amostras (material particulado, água de chuva) sendo representantes do Pb geogênico (natural), ou seja, um Pb não contaminado.

Figura 16 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de amostras de rocha total, feldspato potássico e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).

○ Campo das amostras de material particulado e água de chuva

○ Campo das amostras de rocha total e feldspato potássico

As amostras de galena provenientes da região do Vale do Ribeira, representantes regionais do Pb geogênico, no sudeste do Estado de São Paulo e nordeste do Paraná, apresentam composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ que variam entre 0,901 e 0,962 e 2,170 e 2,274, respectivamente, (Tassinari *et al.*, 1990) sendo estas concordantes com as aqui determinadas (Figura 17).

Figura 17 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de amostras de galenas da região do Vale do Ribeira (Tassinari *et al.*, 1990), amostras de rocha total e feldspato potássico coletados na USP e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).

- Campo das amostras de material particulado e água de chuva
 ○ Campo das amostras de rocha total e feldspato potássico

O Pb geogênico determinado nessa pesquisa, bem como o definido pelas galenas do Vale do Ribeira (Tassinari *et al.*, 1990) apresentaram razões isotópicas menos radiogênicas do que as amostras de material particulado e do que a maioria das amostras das fontes emissoras de Pb (com exceção da amostra de poeira de rua - Po-3). Este fato pode sugerir que o Pb geogênico seja um membro final da reta definida pelas razões isotópicas das amostras de material particulado e fontes de Pb, com pouca participação na contaminação atmosférica, uma vez que razões semelhantes às do Pb natural não foram determinadas em nenhuma das amostras de PM_{10} .

4.4. COMBUSTÍVEIS

A fim de constatar a presença ou não de Pb na gasolina e etanol em São Paulo, foram analisadas amostras desses combustíveis para caracterização isotópica e concentração de Pb.

As razões isotópicas determinadas para essas amostras podem ser observadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados de análises isotópicas e concentração de Pb em gasolina e etanol

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	Pb ($\mu\text{g/L}$)
Gasolina											
GC-1A	17,895	0,380	15,568	0,340	0,870	0,032	37,776	0,354	2,111	0,043	0,62
GC-1B	17,804	0,178	15,532	0,178	0,872	0,010	37,639	0,178	2,114	0,015	0,56
G2a	18,362	0,105	15,576	0,109	0,848	0,027	38,243	0,111	2,082	0,029	1,54
GA-a (Gasolina Aditivada)	18,376	0,406	15,429	0,397	0,839	0,043	38,008	0,419	2,068	0,034	2,00
GA-b (Gasolina Aditivada)	18,622	0,225	15,662	0,210	0,841	0,024	38,619	0,240	2,073	0,020	2,27
Álcool											
A1b	17,857	0,023	15,584	0,024	0,873	0,008	37,814	0,023	2,118	0,008	38,62
A1c	17,941	0,010	15,610	0,009	0,870	0,004	37,936	0,012	2,114	0,004	38,86
Ab	17,863	0,015	15,584	0,015	0,872	0,001	37,766	0,002	2,114	0,002	38,34
Ac	17,906	0,066	15,570	0,060	0,869	0,015	37,825	0,061	2,112	0,009	38,65

OBS: Composições Isotópicas corrigidas para fracionamento de massa

As amostras de gasolina comum foram analisadas em duplicata e apresentaram razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ no intervalo de 0,848 a 0,872 e 2,082 a 2,114, respectivamente. As concentrações de Pb determinadas nas amostras foram de 0,56 a 1,54 $\mu\text{g/L}$.

A amostra de gasolina aditivada foi analisada em duplicata sendo os valores determinados semelhantes, onde as razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foram de 0,839 e 0,841 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foi de 2,068 e 2,073. As concentrações determinadas foram de 2,0 e 2,27 $\mu\text{g/L}$, sendo que a diferença determinada em uma mesma amostra se deve ao fato de que a gasolina é extremamente volátil, tornando-se muito difícil manter uma constância na massa durante a pesagem.

As razões isotópicas de Pb variaram significativamente entre as amostras de gasolina. A gasolina aditivada apresentou teores de Pb mais altos do que as amostras de gasolina

comum. Comparando a média das concentrações para as amostras de gasolina comum ($0,904 \pm 0,55 \mu\text{g/L}$) e aditivada ($2,135 \pm 0,19 \mu\text{g/L}$) observa-se que a última apresenta o dobro de Pb contido na gasolina comum. O baixo teor de Pb determinado nessas amostras pode ser devido à não adição de Pb na gasolina em São Paulo, sendo misturado cerca de 25% de etanol para reduzir as emissões automotivas. Porém as amostras de etanol analisadas apresentaram concentrações de Pb maiores do que as determinadas nas amostras de gasolina. Assim, pode-se sugerir que o Pb presente na gasolina permaneceu no resíduo formado após a evaporação das amostras durante a preparação química, como explicado no item 3.1.5.

A amostra de álcool anidro foi analisada em quadruplicata, sendo que as razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram entre 0,869 e 0,873 (média de 0,871) e 2,112 e 2,118 (média de 2,114), respectivamente. As concentrações variaram entre 38,34 e 38,86, sendo tal variação muito pequena (de 1,35%). A média das concentrações determinadas para essa amostra foi de $38,62 \pm 0,22 \mu\text{g/L}$.

O comportamento das composições isotópicas determinadas pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de combustíveis e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).

As composições isotópicas variaram para cada posto de abastecimento, não sendo possível definir uma única assinatura isotópica para a gasolina. No entanto, as amostras de gasolina (comum e aditivada) e etanol analisadas neste trabalho, apresentaram composições isotópicas dentro do mesmo intervalo determinado para as amostras de material particulado (item 4.1), evidenciando ser esta uma possível fonte de contaminação de Pb na atmosfera na cidade de São Paulo.

4.5. FULIGEM DE ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS AUTOMOTORES

As amostras de fuligem de escapamento sofreram dois tipos de ataque químico (item 3.2.7), sendo que o primeiro ataque foi realizado com o objetivo de se lixiviar o Pb superficial proveniente da queima dos combustíveis (L1) e o segundo ataque para lixiviar o Pb que poderia participar do material corroído dos escapamentos dos veículos (L2).

Assim sendo, as amostras de fuligens coletadas nos escapamentos de carros movidos à gasolina apresentaram para o primeiro lixiviado (L1) razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando entre os intervalos de 0,858 a 0,890 e 2,092 a 2,053, respectivamente (Tabela 8 e Figura 19). A amostra (F-2) foi redepositada, ou seja, parte desta foi novamente depositada no filamento de rênio para ser medida novamente no Espectrômetro de Massa, pois houve dificuldade em determinar suas razões isotópicas na primeira tentativa, por possíveis interferências de matéria orgânica. Porém, as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ apresentaram-se semelhantes após serem medidas.

Tabela 8 – Resultados de análises isotópicas de Pb em fuligem de escapamentos

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)
Fuligem de escapamento										
F-1 L1	18,334	0,187	15,804	0,199	0,862	0,027	38,739	0,223	2,113	0,058
F-1 L2	18,297	0,014	15,640	0,013	0,855	0,003	38,435	0,014	2,101	0,002
F-2 L1	18,124	0,049	15,553	0,047	0,858	0,006	38,041	0,049	2,099	0,005
F-2 L1 (redeposição)	18,168	0,030	15,608	0,026	0,859	0,006	38,150	0,027	2,100	0,004
F-2 L2	18,307	0,016	15,623	0,015	0,853	0,003	38,318	0,016	2,093	0,003
F-2 L2 (redeposição)	18,311	0,014	15,605	0,015	0,852	0,006	38,298	0,014	2,092	0,003
F-3 L1	17,666	0,025	15,730	0,030	0,890	0,010	38,031	0,035	2,153	0,017
F-3 L2	17,708	0,011	15,697	0,011	0,886	0,002	38,286	0,011	2,162	0,002
FA-1 L1	17,961	0,028	15,696	0,028	0,874	0,003	38,045	0,029	2,118	0,002
FA-1 L2	18,085	0,023	15,610	0,026	0,863	0,010	38,092	0,025	2,106	0,013

OBS: Composições Isotópicas corrigidas para fracionamento de massa

Para o segundo lixiviado (L2) as amostras apresentaram razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando entre os intervalos de 0,852 a 0,886 e 2,098 a 2,162, respectivamente. Pode-se observar que os primeiros lixiviados (L1) apresentaram razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ menos radiogênicas do que as do L2 (Tabela 8).

A amostra F-3 apresentou razões isotópicas menos radiogênicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,890 para o L1 e 0,886 para o L2) quando comparadas às demais amostras, podendo esta apresentar contribuição de Pb proveniente da corrosão do material do escapamento do veículo, ou ainda refletir a composição isotópica do combustível. Cabe ressaltar que todas as amostras foram coletadas diretamente de escapamentos, os quais apresentavam diferentes níveis de corrosão.

A amostra de resíduo de escapamento de carro movido a álcool apresentou, para o primeiro lixiviado, razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,874 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2,118 (razões comparáveis às determinadas na amostra de álcool, cuja média das razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foi de 0,873 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2,114). Para o segundo lixiviado as razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foram de 0,863 e 2,106, respectivamente, sendo estas mais radiogênicas podendo sugerir a contribuição de Pb proveniente do material do próprio escapamento.

Figura 19 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de amostras de resíduos sólidos (fuligem de escapamento) provenientes da queima de combustíveis e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).

Na Figura 20, verifica-se que as composições isotópicas de Pb determinadas para as amostras de combustíveis e de resíduos sólidos provenientes da sua combustão, são semelhantes e plotam no mesmo intervalo das composições isotópicas de Pb das amostras de material particulado, evidenciando a importância destas fontes para a contaminação de Pb na atmosfera de São Paulo.

Figura 20 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de amostras de resíduos sólidos provenientes da queima de combustíveis, amostras de gasolina e álcool anidro e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).

4.6. POEIRA DE RUA

Nas amostras de poeira de rua optou-se por fazer dois ataques químicos com ácidos de diferentes normalidades, a fim de se obterem dois lixiviados. Este procedimento foi empregado para observar possíveis interferências entre o Pb antropogênico (extraído no primeiro lixiviado; L1) e o Pb presente na estrutura dos minerais (extraído no segundo lixiviado; L2).

Nas diferentes amostras, os primeiros lixiviados (L1) apresentaram razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando entre os intervalos de 0,838 a 0,945 e 2,065 a 2,233, respectivamente. No segundo lixiviado (L2) as razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram entre os intervalos de 0,833 a 0,876 e 2,104 a 2,140, respectivamente, (Tabela 9; Figura 21).

As concentrações de Pb determinadas nos L1, variaram entre 204,5 e 2724,7 ppm, mostrando que a quantidade deste elemento varia nos diferentes locais de coleta, provavelmente refletindo as diferentes composições das partículas minerais coletadas.

Tabela 9 – Resultados de análises isotópicas de Pb em poeira de rua

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	Pb (ppm)
Poeira de rua											
P6-1 L1	17,957	0,016	15,550	0,016	0,866	0,003	37,827	0,017	2,106	0,002	1724,4
P6-1 L2	17,968	0,013	15,572	0,012	0,867	0,004	37,957	0,010	2,112	0,008	
P6-2 L1	18,542	0,025	15,621	0,024	0,842	0,003	38,625	0,024	2,083	0,002	2724,7
P6-2 L2	18,756	0,012	16,021	0,013	0,833	0,003	39,451	0,013	2,104	0,003	
P6-3 L1	16,257	0,097	15,366	0,139	0,945	0,071	36,294	0,098	2,233	0,022	204,5
P6-3 L2	17,764	0,016	15,568	0,023	0,876	0,014	37,720	0,020	2,123	0,008	
P6-4 L1	18,618	0,008	15,611	0,009	0,838	0,002	38,456	0,012	2,065	0,004	677,7
P6-4 L2	17,786	0,082	15,551	0,082	0,875	0,035	38,017	0,072	2,140	0,055	

OBS: Composições Isotópicas corrigidas para fracionamento de massa

Figura 21 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de poeira de rua, sendo L1 o primeiro lixiviado e L2 o segundo lixiviado e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).

Uma grande variação das composições isotópicas para as amostras de poeira de rua foi observada. A amostra menos radiogênica foi a coletada no estacionamento de Instituto de Geociências (Po-3) onde as razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para o L1 foram de 0,945 e 2,233 e para o L2 foram de 0,876 e 2,123, respectivamente. As demais amostras de poeira de rua apresentaram composições isotópicas dentro do campo das amostras de material particulado, sugerindo que estas não foram trazidas de áreas distantes.

Segundo Anderson *et al.* (1990), os aerossóis terrestres (poeiras de solos e emissões biológicas) podem ser originados a partir da erosão dos solos (fonte local), em áreas distantes entre continentes (fonte externa) ou mesmo de outros continentes (fonte exógena). Assim sendo, essa razão isotópica, extremamente anômala se comparada às razões isotópicas até então determinadas nessa pesquisa, pode ser explicada pelo fato de que as poeiras podem ser transportadas de outras localidades, por vezes muito distantes, não só por ventos, mas também por chuvas ou ainda por se agregarem aos veículos.

4.7. EMISSÕES INDUSTRIAIS

Na cidade de São Paulo as emissões industriais são tidas como a principal fonte de Pb (CETESB, 2000; Bollhöfer & Rosman, 2000).

Foram caracterizadas isotopicamente amostras de material particulado coletadas em filtros na chaminé de um gerador de energia (EI-1a, EI-1b e EI-1c, sendo essas três amostras distintas) bem como a solução da lavagem da sonda coletora desta chaminé (LAV). Também foram analisados filtros contendo material particulado coletado em chaminé de caldeira (EI-3), lavador de Incinerador (EI-9), assim como pedaços de um lingote de Pb proveniente de fundição (Li) e sua rebarba (Li-R).

Todas as análises foram feitas em duplicata. As composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ determinadas variaram entre 0,781 e 0,861 e 1,940 e 2,112, respectivamente, para as amostras de material particulado coletadas em filtros; a lavagem da sonda coletora da amostra EI-1a (LAV-1a e 1b) apresentou razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,855 e 2,096, respectivamente; a amostra de lingote de Pb teve razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,881 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2,127. A rebarba que ficava espalhada no chão da empresa apresentou razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,862 e 0,873 e 2,098 e 2,113, respectivamente (Tabela 10).

Tabela 10 – Resultados de análises isotópicas de Pb em emissões industriais e fundição

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (1 σ)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (1 σ)
Emissões Industriais										
EI-1 a	20,194	0,040	15,833	0,039	0,784	0,006	39,358	0,040	1,949	0,008
EI-1 a (duplicata)	20,165	0,112	15,756	0,110	0,781	0,009	39,114	0,113	1,940	0,007
EI-1 b	19,786	0,055	15,728	0,056	0,795	0,003	38,857	0,058	1,964	0,004
EI-1 c	19,934	0,094	15,739	0,090	0,789	0,006	39,045	0,094	1,958	0,007
EI-1 c (duplicata)	19,029	0,061	15,656	0,054	0,823	0,019	38,699	0,053	2,034	0,017
EI-3	18,092	0,030	15,579	0,030	0,861	0,018	38,224	0,027	2,112	0,014
EI-3 (duplicata)	18,285	0,041	15,616	0,041	0,854	0,003	38,354	0,042	2,097	0,003
EI-9	18,540	0,011	15,644	0,012	0,844	0,001	38,527	0,012	2,078	0,003
EI-9 (duplicata)	18,524	0,012	15,613	0,011	0,843	0,003	38,413	0,013	2,074	0,005
Filtro virgem										
FB-1	21,801	0,229	15,912	0,144	0,727	0,009	40,006	0,230	1,834	0,016
FB-2	22,011	0,061	15,949	0,061	0,725	0,005	40,228	0,063	1,828	0,007
Fundição: lingote de Pb										
Li-R (lingote-rebarba)	18,054	0,007	15,566	0,008	0,862	0,003	37,891	0,011	2,098	0,003
Li-R (duplicata)	17,942	0,045	15,661	0,046	0,873	0,005	37,908	0,048	2,113	0,007
Li (lingote)	17,731	0,028	15,617	0,027	0,881	0,004	37,720	0,029	2,127	0,003
Li (duplicata)	17,679	0,020	15,576	0,020	0,881	0,002	37,625	0,023	2,128	0,005
Lavagem da sonda										
LAV-1 a	18,228	0,040	15,593	0,041	0,855	0,002	38,222	0,037	2,096	0,004
LAV-1 b	18,229	0,020	15,591	0,019	0,855	0,004	38,214	0,021	2,096	0,007

OBS: Composições Isotópicas corrigidas para fracionamento de massa

Considerando todos os dados obtidos nas amostras de emissões industriais (Figura 22), observa-se que suas composições isotópicas acompanham e até ultrapassam os limites definidos pelas amostras de material particulado, comprovando sua participação na poluição atmosférica.

Figura 22 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de emissões industriais e fundição e o campo onde situam-se as amostras de água de chuva e material particulado (PM_{10}).

Obs: EI-1 a, b e c: chaminé de um gerador de energia; EI-3: chaminé de caldeira; EI-9: lavador de incinerador; Li: lingote de Pb; Li-R: rebarba de lingotes de Pb; LAV: solução de lavagem da sonda coletora da amostra EI-1 a.

As amostras EI-1a, EI-1b e EI-1c, provenientes da chaminé de um gerador de energia, apresentaram composições isotópicas mais radiogênicas do que as demais amostras. O filtro utilizado para coleta de material particulado nas chaminés é feito de fibra de vidro (que contém Pb) e, portanto, optou-se por determinar a razão isotópica de Pb para um filtro virgem, a fim de observar possíveis influências que este poderia estar causando nas composições isotópicas das amostras. As razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ determinadas apresentaram-se bastante radiogênicas, sendo estas 0,725 e 0,727, e 1,828 e 1,834, respectivamente (Tabela 10); tal fato sugere que na amostra EI-1 não havia grande quantidade de Pb presente no material particulado coletado e que por isso o Pb do filtro pode ter interferido consideravelmente nas composições isotópicas determinadas, tornando-as mais radiogênicas. No entanto, o filtro virgem analisado não se tratava do mesmo filtro utilizado para a coleta desta amostra. A amostra proveniente da lavagem da sonda coletora (LAV) do material particulado para a amostra EI-1a apresentou razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,855 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2,096, sendo mais confiável uma vez que não foi diluída com o filtro, durante a preparação química.

As amostras provenientes de uma chaminé de caldeira (EI-3) e do lavador de incinerador (EI-9), apresentaram razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,843 e 0,861, e 2,074 e 2,112, respectivamente. Tais amostras, mesmo sendo coletadas em filtros de fibra de vidro, apresentaram razões menos radiogênicas refletindo provavelmente uma maior concentração de Pb no particulado, onde a razão radiogênica do filtro foi mesclada, não interferindo de maneira tão significativa. Já a amostra de lingote de Pb apresentou composição menos radiogênica, com razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,860 e 0,880.

Discussões Gerais

Os resultados obtidos em amostras de material particulado (PM_{10}) mostram que a atmosfera da cidade de São Paulo apresenta Pb antropogênico, porém a concentração deste elemento é bastante inferior (cerca de 15 vezes) à concentração máxima ($1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) permitida pela legislação, não sendo possível caracterizar uma contaminação significativa.

As amostras de material particulado apresentaram composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,786 e 0,875, que representam uma mistura de fontes poluentes, cujas composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ podem variar significativamente entre 0,780 e 0,900 (Figura 23). Essa variação é observada nas prováveis fontes poluentes aqui analisadas, sendo que a maioria delas apresentam razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,840 e 0,870, o mesmo intervalo definido por 84% das amostras de PM_{10} .

Este fato sugere que as principais fontes poluentes possuem composições isotópicas dentro desse intervalo. Aparentemente, todas as fontes analisadas neste trabalho participam, de maneira variada, na poluição de Pb na atmosfera de São Paulo. Contudo, por não terem sido determinadas as concentrações de Pb em cada fonte particular, não é possível definir a contribuição efetiva de cada fonte na poluição atmosférica.

As amostras de PM_{10} que tiveram razões isotópicas mais radiogênicas ($< 0,840$) foram aquelas coletadas durante os finais de semana nublados ou chuvosos, preferencialmente, bem como as amostras coletadas no período de novembro/1999 a abril/2000, sendo esta uma época quente e chuvosa na região metropolitana de São Paulo. Este fato sugere uma fonte mais radiogênica com composição isotópica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ semelhante a 0,780, a qual só é liberada aos finais de semana. Outra alternativa é que esta fonte possui baixa concentração de Pb, sendo sua composição isotópica mascarada, nos dias úteis, por fontes com maior teor e composições isotópicas não radiogênicas.

Figura 23 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de emissões industriais, lingote de Pb, rocha total e feldspato potássico, água de chuva, fuligem de escapamento de veículos, poeira de rua, combustíveis (gasolina comum, aditivada e etanol) e o campo definido pelas composições isotópicas do material particulado (PM_{10}).

Contudo, o campo definido pela amostra de rocha aflorante no campus, cujas razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram de 0,909 a 0,932 e de 2,190 a 2,205, respectivamente, e as galenas provenientes da região do Vale do Ribeira cujas razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (0,901 – 0,962) e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2,170 – 2,274), representativa do Pb geogênico, apresentaram-se bem menos radiogênicas do que as amostras de material particulado e água da chuva, sugerindo uma contribuição pouco significativa dessa fonte na atmosfera de São Paulo.

As concentrações de Pb no material particulado determinadas neste trabalho quando comparadas às disponíveis na literatura, já apresentadas anteriormente no item 4.1, evidenciam uma diminuição significativa nos teores de Pb na atmosfera da cidade de São Paulo a partir de 1980, onde a média da concentração de Pb atingiu $275 \pm 61 \text{ ng/m}^3$ (em 1987) e $51,70 \pm 42,83 \text{ ng/m}^3$ no ano de 2000 (neste trabalho).

Comparando as concentrações obtidas nesta pesquisa com as de outros países tais como EUA e Rússia, conclui-se que as médias apresentadas para esses países não diferem muito das aqui determinadas.

As normas de qualidade de ar adotadas pela Rússia são diferentes das do EUA. Na Rússia a máxima concentração permitida de Pb na atmosfera é de $0,3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, enquanto que nos EUA o valor é de $1,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. As médias das concentrações de Pb na atmosfera determinadas para 29 cidades russas foram de 128 ng/m^3 em 1988, 76 ng/m^3 em 1993, 70 ng/m^3 em 1995. As maiores cidades dos Estados Unidos apresentaram uma concentração média de Pb de 69 ng/m^3 em 1988 e 50 ng/m^3 em 1993 (Snakin e Prisyazhnaya, 2000).

Com isso, é possível observar que houve uma diminuição global de Pb na atmosfera, atribuída à redução de Pb na gasolina, nos últimos vinte anos.

Quanto às composições isotópicas de Pb obtidas no material particulado da cidade de São Paulo, como mencionado anteriormente (Cap. 2), existe apenas um trabalho disponível na literatura, onde são apresentados dados determinados em algumas cidades brasileiras, assim como em vários outros países do Hemisfério Sul (Bollhöfer & Rosman, 2000).

As composições isotópicas medidas em amostras coletadas em São Paulo, entre 1995 e 1998, por Bollhöfer & Rosman (2000), apresentaram razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,845 e 0,856 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 2,063 e 2,083 (Figura 24), intervalo esse compatível com aquele definido pelas amostras PM_{10} analisadas no presente trabalho. Segundo aqueles autores, as prováveis fontes poluentes seriam as emissões industriais, incluindo mineração, fundição e refinaria de

metais não-ferrosos, bem como incineração de lixo e queima de carvão. Cabe ressaltar que as fontes foram mencionadas, sem terem sido caracterizadas isotopicamente.

Figura 24 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de material particulado coletadas na América do Sul (dados de Bollhöfer & Rosman, 2000) e o campo definido pelas composições isotópicas do material particulado (PM_{10}) e água de chuva determinadas no presente trabalho.

É importante mencionar que composições isotópicas de Pb com valores semelhantes aos determinados no presente estudo, foram obtidas por Bollhöfer & Rosman (2000) em amostras de material particulado coletadas nas capitais, ou grandes cidades, da Argentina, Colômbia, Equador, Brasil e Chile; composições isotópicas menos radiogênicas foram observadas na zona rural do Chile (Figura 24). A principal fonte do Pb antropogênico nestes países, com exceção do Brasil, foi atribuída ao Pb proveniente da queima de combustíveis fósseis (e.g., gasolina).

Em função desses dados isotópicos, Bollhöfer & Rosman (2000) indicaram os países da América do Sul como responsáveis pela contaminação de Pb identificada em amostras de neve superficial da Antártica, por Bourtou & Patterson (1987), as quais continham 2,3 pg/g de Pb, sendo que 80% poderia ter origem antropogênica. Esta hipótese já havia sido previamente levantada por Rosman *et al.* (1994), que determinaram composições isotópicas de Pb nas mesmas amostras, mas que não pode ser confirmada em função da indisponibilidade de dados isotópicos de Pb da atmosfera da América do Sul.

Como apresentado na Figura 25, as composições isotópicas obtidas nas amostras de neve da Antártica mostram semelhantes àquelas obtidas em alguns países (ou cidades) da América do Sul, sugerindo que estes realmente poderiam ser as possíveis fontes. Contudo, como advertido por Bollhöfer & Rosman (2000) a interpretação dos resultados provenientes de áreas remotas como a Antártica, deve ser feita com cautela, considerando processos de mistura e de transporte de massas atmosféricas os quais podem afetar a proporção (ou mascarar) as contribuições de diferentes áreas-fontes da poluição. Desta forma, é difícil afirmar a participação efetiva de cada um dos países da América do Sul na poluição determinada na Antártica.

Figura 25 – Gráfico de razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em amostras de neve superficial da Antártica (dados de Rosman et al., 1994).

- Campo das amostras de material particulado e água de chuva determinada no presente trabalho.
- Campo das amostras de material particulado determinado por Bollhöfer & Rosman (2000).

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir que:

- Os procedimentos químico-analíticos estabelecidos durante esta pesquisa mostraram-se satisfatórios para a realização de análises isotópica de Pb das diversas amostras, podendo ser aplicados em trabalhos futuros. Os brancos analíticos variaram entre 140 e 200 pg e representam menos que 0,5% do Pb total nas amostras analisadas.
- Os testes realizados em amostras de água de chuva (acidificação e/ou filtragem da amostra) mostraram que, independente do procedimento adotado, as razões isotópicas de Pb numa mesma amostra foram constantes, variando apenas sua concentração. A acidificação da amostra resultou em um aumento da concentração comparada à amostra não acidificada, permitindo concluir que em pH baixo o Pb se mantém em solução. Concentrações mais baixas foram determinadas em amostras filtradas, devido a retirada do material particulado presente na água de chuva.
- As razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ determinadas em amostras de aerossóis (PM_{10}) variaram nos intervalos de 0,786 a 0,875 e 1,934 a 2,119, respectivamente, sendo que 84% das amostras apresentaram razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 0,840 e 0,870 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 1,936 e 2,119; 15% ficaram abaixo deste intervalo e 1% ficou acima. As concentrações de Pb variaram entre 3,02 e 254,52 ng/m^3 .
- As composições isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das amostras de água de chuva variaram de 0,791 a 0,861 e de 1,949 a 2,089, respectivamente, e quando comparadas as do material particulado coletado no mesmo dia, apresentam valores semelhantes, indicando que as partículas mais finas, que estão em suspensão na atmosfera, são carregadas durante a precipitação. As concentrações de Pb variaram entre 0,83 e 4,99 $\mu\text{g}/\text{L}$.
- Em um diagrama $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ observa-se uma correlação positiva entre as razões das amostras de PM_{10} e água de chuva, onde estas definem uma reta que

deve representar a mistura de componentes, em proporções variadas, com diferentes assinaturas isotópicas provenientes de fontes poluentes distintas, cujas razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ podem variar, significativamente, entre 0,780 e 0,900.

- Composições isotópicas mais radiogênicas ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} < 0,840$) foram observadas, principalmente, em amostras coletadas em finais de semana e durante os meses de novembro a abril. Isto sugere a existência de uma fonte radiogênica, a qual não foi identificada claramente no presente trabalho, podendo corresponder a um tipo específico de emissão industrial, ou ter sido transportada de outras regiões, por massas de ar.
- Variações sazonais foram observadas também nas concentrações, onde os maiores teores de Pb foram determinados no inverno (média de $60,56 \pm 43,38 \text{ ng/m}^3$) e os menores no verão (média de $36,14 \pm 37,80 \text{ ng/m}^3$). Isto é explicado pelas condições meteorológicas que definem um inverno seco, caracterizado pela ocorrência de freqüentes inversões térmicas com topo em baixas altitudes, o que é desfavorável à dispersão de poluentes.
- As amostras de gasolina apresentaram composições isotópicas distintas entre os diferentes postos de abastecimento. As razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram entre 0,839 e 0,872, e 2,068 e 2,114, respectivamente. As concentrações de Pb foram baixas, 0,56 a $2,27 \text{ } \mu\text{g/L}$, sendo que a maior foi encontrada na gasolina aditivada. A amostra de etanol, por sua vez, apresentou razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando entre 0,869 e 0,873, e 2,112 e 2,118, respectivamente, com teor de $38,6 \pm 0,03 \text{ } \mu\text{g/L}$. O baixo teor de Pb determinado nas amostras de gasolina pode ser explicado pela (a) fixação do Pb no resíduo durante a evaporação e preparação química dessas amostras, ou (b) não adição desse na gasolina. Já a amostra de etanol apresentou menos resíduo e, provavelmente, todo o Pb presente tenha sido solubilizado.
- Os resíduos sólidos provenientes da queima de combustíveis de carros movidos à gasolina apresentaram para o primeiro lixiviado (L1, o qual tem a maior probabilidade de conter o Pb antropogênico) razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nos intervalos de 0,858 a 0,890 e de 2,053 a 2,092, respectivamente. As razões isotópicas

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ menos radiogênicas do que 0,875 (maior razão determinada no PM_{10}) podem refletir a interferência do Pb proveniente da corrosão dos escapamentos dos veículos, ou composições isotópicas menos radiogênicas de combustíveis. A amostra de resíduo de escapamento de carro movido a álcool apresentou, para o primeiro lixiviado, razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,874, e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2,118, razões estas comparáveis às determinadas na amostra de álcool.

- As amostras de filtros contendo particulado proveniente de emissões industriais apresentaram razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando entre 0,781 e 0,861 e de 1,940 a 2,112, respectivamente (razões dentro do campo definido pelo material particulado $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,786\text{--}0,875$). As razões mais radiogênicas (ca. de 0,790) foram obtidas em uma amostra, cujo branco do filtro também apresentou razões radiogênicas, dificultando sua caracterização e conseqüente identificação da fonte.. A amostra de lingote de Pb apresentou razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 0,881 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2,127, representando emissões por fundição e constituindo uma das fontes menos radiogênicas caracterizadas no presente trabalho.
- Durante um evento no Instituto de Geociências (festa junina), observou-se que a queima de madeira é uma fonte emissora significativa de Pb para atmosfera, caracterizada por razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ foi 0,842 e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2,059. Sua importância é evidenciada pela alta concentração de Pb medida na amostra de PM_{10} coletada no dia do evento ($179,41 \text{ ng/m}^3$) comparada a do dia anterior ($45,44 \text{ ng/m}^3$).
- As poeiras de rua apresentaram razões isotópicas de Pb bastante heterogêneas. Nas diferentes amostras, os primeiros lixiviados (L1) apresentaram razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando entre 0,838 e 0,945 e 2,065 e 2,233, respectivamente. Estas razões mostram que as poeiras de rua podem ter diferentes proveniências e terem sido transportadas por ventos, chuvas e/ou agregadas aos veículos até o local da coleta.
- As composições isotópicas do Pb geogênico, obtidas em amostras de rocha total e feldspatos, variaram entre 0,909 e 0,932 para $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e 2,190 e 2,205 para $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Essas razões mostraram-se bem menos radiogênicas do que as demais

amostras e não foi constatada nenhuma ocorrência de razão semelhante a essas em amostras de PM_{10} , mostrando que o Pb geogênico não possui uma participação significativa na poluição atmosférica da cidade de São Paulo.

- Uma análise das composições isotópicas obtidas nas amostras de material particulado (PM_{10}) e de água de chuva, as quais definem uma reta, juntamente com os resultados obtidos nas fontes poluentes, mostra que todos se alinham no mesmo *trend*. Isto indica que, pelo menos dois conjuntos de fontes contribuem com Pb antropogênico para a atmosfera de São Paulo. O limite inferior da reta seria definido por uma fonte radiogênica ($^{207}Pb/^{206}Pb < 0,790$), a qual não foi identificada nominalmente nesse estudo, mas que teria grande influência nas amostras que apresentaram razões $^{207}Pb/^{206}Pb < 0,840$. O limite superior seria constituído por um conjunto de fontes com razões $^{207}Pb/^{206}Pb > 0,840$, indicando que emissões industriais, fuligem de carro, e queima de combustíveis participam, em proporções variadas, para a poluição de Pb determinadas na atmosfera de São Paulo.
- As composições isotópicas $^{207}Pb/^{206}Pb$ (0,845 e 0,856) e $^{208}Pb/^{206}Pb$ (2,063 e 2,083) determinadas para amostras de aerossóis em São Paulo nos anos de 1995, 1997 e 1998 por Bollhöfer & Rosman (2000) e as determinadas neste trabalho, possuem o mesmo intervalo predominante de composições isotópicas ($^{207}Pb/^{206}Pb = 0,840-0,870$); as concentrações de Pb também são semelhantes (inferiores a 100 ng/m^3). Trabalhos anteriores (Rosman *et al.* 1994) sugeriram que o Pb emitido por países da América do Sul, tais como Chile, Argentina e Brasil, poderia estar atingindo a Antártica, onde foi detectado Pb antropogênico em amostras de neve superficial. No entanto, estes autores não disponibilizavam de dados isotópicos para confirmar esta hipótese. As composições isotópicas obtidas em vários países sul-americanos por Bollhöfer & Rosman (2000), e as determinadas neste trabalho mostram-se semelhantes às razões determinadas nas amostras de neve superficial da Antártica. Contudo, como advertido por esses próprios autores, a interpretação dos resultados provenientes de áreas remotas como a Antártica, deve ser feita com cautela, considerando que processos de mistura e de transporte de massas atmosféricas, os quais podem afetar a proporção das contribuições de diferentes áreas-fontes da poluição. Desta forma, é difícil afirmar a

participação efetiva de cada um dos países da América do Sul, incluindo o Brasil, na poluição observada na Antártica.

- A atmosfera sobre a cidade de São Paulo apresenta Pb antropogênico, porém a concentração desse elemento é significativamente inferior (cerca de 15 vezes) à concentração máxima estabelecida pela CETESB de $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média trimestral. Tem sido observado um decréscimo nas concentrações de Pb desde a década de 1980, atribuído à redução da adição desse na gasolina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso, C. D.; Romano, J.; Martins, M. H. R. B.; Godinho, R., 1988. Chumbo na atmosfera de São Paulo – uma comparação dos teores encontrados antes e depois da introdução do etanol como combustível. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, p. 303-308.
- Anderson, P.; Lofvendahl, R.; Åberg, G., 1990. Major element chemistry, ^2H , ^{18}O and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a snow orifice across Central Scandinavia. *Atmospheric Environment*, 24A: 2601-2608.
- Andrade, F.; Orsini, C.; Maenhaut, W., 1990. Characteristics and receptor model results of the inhalable particles of São Paulo. *Aerosols: Science, Industry, Health and Environment*, 2: 950-953.
- Andrade, F.; Orsini, C.; Maenhaut, W., 1993. Receptor modeling for inhalable atmospheric particles in São Paulo, Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B75: 308-311.
- Babinski, M., 1993. Idades isocrônicas Pb-Pb e geoquímica isotópica de Pb das rochas carbonáticas do Grupo Bambuí, na porção sul da bacia do São Francisco. Tese de Doutorado, IPEN/USP, 133 p.
- Blaskett, D. R. & Boxall, D., 1990. Lead and its Alloys. Ellis Howard, New York.
- Bollhöfer, A.; Chisholm, W.; Rosman, K. J. R., 1999. Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale. *Analytic Chimica Acta*, 390: 227-235.
- Bollhöfer, A. & Rosman, K. J. R., 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 19: 3251-3262.
- Boutron, C. F. & Patterson, C. C., 1987. Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow. *Journal of Geophysical Research*, 92: 8454-8464.
- Bowen, R., 1988. Isotopes in the earth sciences. London and New York. Elsevier. 647 p.
- Cameron, A. E.; Smith, D. M.; Walker, R. L., 1969. Mass spectrometry of nanogram-size samples of Pb. *Analytical Chemistry*, 41(3): 525-526.
- Carignan, J. & Gariépy, C., 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in Southern Québec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4427-4433.
- Castanho, A.D.A., 1999. A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera de São Paulo. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Departamento de Física Aplicada. 137p.

- CETESB, 1991. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 1990, Série Relatórios ISSN-0103-4103. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), São Paulo, Brasil.
- CETESB, 1993. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 1992, Série Relatórios ISSN-0103-4103. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), São Paulo, Brasil.
- CETESB, 1997a. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. Série de Relatórios ISSN-0103-4103. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), São Paulo, Brasil.
- CETESB, 2000. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. Série de Relatórios ISSN-0103-4103. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), São Paulo, Brasil.
- Chiaradia, M.; Chenhall, B. E.; Depers, A. M.; Gulson, B. L.; Jones, B. G., 1997. Identification of historical lead sources in roof dusts and lake sediments from an industrialized area: indications from lead isotopes. *Science of the Total Environment*, 205: 107-128.
- Cumming, G. L. & Richards, J. R., 1975. Ore lead isotopes in a continuously changing earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 28: 155-171.
- Doe, B. R., 1970. Lead Isotopes. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, and New York, 137 p.
- Doe, B. R. & Zartman R. E., 1979. Plumbotectonics 1, The Phanerozoic. H. L. Barnes, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd Ed., Holt, Rinehart and Winston, New York.
- Dzubay, T. G., 1980. Chemical elemental balance method applied to dichotomous sampler data. *Ann. New York Academy Science*, 38: 126-144.
- EMPLASA – Empresa Metropolitana de Planejamento da Grande São Paulo, 2000. Metrôpoles em dados (<http://www.emplasa.sp.gov.br/metrodados.htm>)
- Faure, G., 1986. Principles of Isotope Geology. New York, Wiley, 2nd edition, 589 p.
- Flegal, A. R. & Patterson, C. C., 1983. Vertical concentration profiles of lead in the Central Pacific at 15°N and 20°S. *Earth and Planetary Science Letters*, 64: 19-32.
- Flegal, A. R.; Itoh, K.; Patterson, C. C.; Wong, C. S., 1986. Vertical profile of lead isotopic compositions in the north-east Pacific. *Nature*, 321:689-690.
- Flegal, A. R.; Duda, T. F.; Niemeyer, S., 1989. High gradients of lead isotopic composition in north-east Pacific upwelling filaments. *Nature*, 339:458-460.
- Gordon, G. E., 1980. Receptor models. *Environmental Science Technology*, 14: 792-800.

- Gordon, G. E., 1986. Receptor modeling based on elemental analysis. Chemistry of Multiphase atmospheric Systems, NATO ASI Ser., (G6), edited by W. Jaeschke, Springer-Verlag, New York.
- Graney, J. R.; Halliday, A. N.; Keeler, G. J.; Nriagu, J. O.; Robbins, J. A.; Norton, S. A., 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the Northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (9): 1715-1728.
- Gulson, B. L.; Tiller, K. G.; Mizon, K. J.; Merry, R. H., 1981. Use of lead isotopes in soils to identify the source of lead contamination near Adelaide, South Australia. *Environmental Science Technology*, 15: 691-696.
- Hamelin, B.; Grousset, F.; Sholkovitz, E. R., 1990. Pb isotopes in surficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 37-47.
- Harman, H. H., 1976. Modern Factor Analysis, 3rd ed., rev., University of Chicago Press, Chicago, IL.
- Hirao, Y. & Patterson, C. C., 1974. Lead aerosol pollution in the High Sierra overrides natural mechanisms which exclude lead from a food chain. *Science*, 184: 989-992.
- Hirao, Y.; Mabuchi, H.; Fukuda, E.; Tanaka, H.; Imamura, T.; Todoroki, H.; Kimura, K.; Matsumoto, E., 1986. Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries. *Geochemical Journal*, 20: 1-15.
- Hong, S.; Candelone, J. P.; Boutron, C. F., 1994. Greenland ice evidence of hemisphere scale pollution for lead two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science*, 265: 1841-1843.
- Hopke, P. K.; Xie, Y.; Raunema, T.; Biegalski, S.; Landsberger, S.; Maenhaut, W.; Artaxo, P.; Cohen, D., 1997. Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM₁₀ Sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27: 726-735.
- Housh, T. & Bowring, S. A., 1991. Lead isotopic heterogeneities within alkali feldspars: Implications for the determination of initial lead isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 2309-2316.
- Levin, I. & Hessheimer, V., 1996. Refining of atmospheric transport model entries by the globally observed passive tracer distributions of 85 Krypton and Sulfur Hexafluoride (SF₆). *Journal of Geophysical Research*, 101 (D11): 16745-16755.
- Mart, L., 1983. Seasonal variations of Cd, Pb, Cu and Ni levels in snow from the Eastern Arctic Ocean. *Tellus*, 35B: 131-141.
- Monna, F.; Ben Othman, D.; Luck, J. M., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, Southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *The Science of the Total Environment*, 166: 19-34.

- Monna, F.; Lancelot, J.; Croudace, I. W.; Cundy, A. B.; Lewis, J. T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science Technology*, 31: 2277-2286.
- Morandi, M. T., 1985. Development of source apportionment models for inhalable particulate matter and its extractable organic fractions in urban areas of New Jersey. PhD. Thesis, New York University, New York.
- Murozumi, M.; Chow, T. J.; Patterson, C. C., 1969. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 1247-1294.
- Needleman, H. L., 1991. Childhood lead poisoning: A disease for the history texts. *American Journal of Public Health*, 81: 685-687.
- Nriagu, J. O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metal. *Nature*, 338: 47-49.
- Nriagu, J. O., 1990. The rise and fall of leaded gasoline. *The Science of the Total Environment*, 92: 13-28.
- Orsini, C. M. Q. & Bouéres, L. C. S., 1977. A PIXE sistem for air pollution studies in South América. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 142: 27-32
- Orsini, C.; Artaxo, P.; Tabacniks, A., 1984. Trace-elements in the urban aerosol of São Paulo. *Ciência e Cultura*, 36 (5): 823-827.
- Orsini, C.; Tabacniks, M.; Artaxo, P.; Andrade, M. F.; Kerr, A. S., 1986. Characteristics of fine and course particles of natural and urban aerosols of Brazil. *Atmospheric Environment*, 20: 2259-2269.
- Patterson, C. C., 1956. Age of meteorites and the earth. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 10: 230-237.
- Patterson, C. C., 1965. Contaminated natural environments of man. *Archives for Environmental Health*, 11: 230-237.
- Rabinowitz, M. B. & Wetherill, G. W., 1972. Identifying sources of lead contamination by stable isotope technique. *Environmental Science Technology*, 6: 705-709.
- Rabinowitz, M. B., 1987. Stable isotope mass spectrometry in childhood lead poisoning. *Biological Trace Element Research*, 12: 223-229.
- Rosman, K. J. R.; Chisholm, W.; Boutron, C. F.; Candelone, J. P.; Gorlach, U., 1993. Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 362: 333-335.

- Rosman, K. J. R.; Chisholm, W.; Bouton, C. F.; Candelone, J. P.; Patterson, C. C., 1994. Anthropogenic lead isotopes in Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 21(24): 2669-2672.
- Settle, D. M. & Patterson, C. C., 1991. Eolian inputs of lead to the South Pacific via rain and dry deposition from industrial and natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Spec. Pub., no. 3 (eds. H.P. Taylor J.R. O'Neil and I.R. Kaplan): 285-294.
- Sheets, R. W.; Thielmann, V. J.; Wallace, B. N.; Lang, B. M.; Collins, E. W., 1997. Airborne lead in the Springfield, Missouri, area during a 19-year period (1975-1993). *Environmental Pollution*, 96(2): 155-159.
- Shirahata, H.; Elias, R.; Patterson, C. C.; Koide, M., 1980. Chronological variation in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 149-162.
- Snakin, V. V. & Prisyazhnaya, A. A., 2000. Lead contamination of the environment in Russia. *The Science of the Total Environment* 256: 95-101
- Stacey, J. S. & Kramers, J. D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planetary Science Letters*, 26: 207-221.
- Steinmann, M. & Stille, P., 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematic in a heavy metal contaminated soil. *Applied Geochemistry*, 12: 607-623.
- Stukas, V. J. & Wong, C. S., 1981. Stable lead isotopes as a tracer in coastal waters. *Science*, 211:1424-1427.
- Sturges, W. T. & Barrie, L. A., 1989. The use of stable lead 206/207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origins of lead in aerosols at a rural site in Eastern Canada. *Atmospheric Environment*, 23 (8): 1645-1657.
- Tarifa, J. R., 2000. Unidades Climáticas Urbanas da Cidade de São Paulo. Atlas Ambiental do Município de São Paulo. Secretariá do Verde e do Meio Ambiente-SVMA/PMSP, Secretaria de Planejamento-SEMPLA/PMSP. 74p.
- Tassinari, C. C. G.; Barbour, A. P.; Daitx, E. C.; Sato, K., 1990. Aplicação dos isótopos de Pb e Sr na determinação da natureza das fontes das mineralizações de Chumbo do Vale do Ribeira – SP e PR. *Anais. Congresso Brasileiro de Geologia*, Natal. 3(36): 1255-1266.
- Tatsumoto, M. & Patterson, C. C., 1963. Concentrations of common lead in some Atlantic and Mediterranean waters and in snow. *Nature*, 199: 350-352.
- Tatsumoto, M.; Knight, R. J.; Allègre, C. J., 1973. Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 and lead-206. *Science*, 180: 1279-1283.

- Thurston, G. C. & Spengler, J. D., 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmospheric Environment*, 19: 9-25.
- Verón, A.; Flament, P.; Bertho, M. L.; Alleman, L.; Flegal, R.; Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, 33 (20): 3377-3388.
- Walraven, N.; Van Os, B. J. H.; Klaver, G. T.; Baker, J. H.; Vriend, S. P., 1997. Trace element concentrations and stable lead isotopes in soils as tracers of lead pollution in Graaft-De Rijp, the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*, 59: 47-58.

APÊNDICE I

TABELA DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE COLETA DE MATERIAL PARTICULADO (PM₁₀)

Data	Dia da semana	Condições meteorológicas	Amostra	Hora		Contador		Tempo de Amostragem (h)	Volume Amostrado (m³)	Fluxo (m³/h)	Total (m³)	Tempo Total (h)	Observações
				Início	Fim	Início	Fim						
27/07/99	terça- feira	nublado	AR 1	16:27	17:30	293,811	295,373	1:03	1,562	1,488	29,289	24:00	Manuseio impróprio, sem limpeza prévia do monitor
28/07/99	quarta- feira	nublado		9:18	10:18	314,580	315,770	1:00	1,190	1,190			
				13:10	14:22	319,183	320,630	1:12	1,447	1,206			
				15:27	16:27	321,924	323,100	1:00	1,176	1,176			
29/07/99	quinta- feira	sol	AR 2	14:43	15:54	324,521	326,080	1:11	1,559	1,317	34,673	28:30	Amostrador de Particulado (AP) devidamente descontaminado
				17:10	18:10	327,741	328,950	1:00	1,209	1,209			
30/07/99	sexta- feira	sol		10:50	11:55	349,713	351,090	1:05	1,377	1,271			
				14:13	15:13	354,120	355,430	1:00	1,310	1,310			
				15:13	16:13	355,430	356,733	1:00	1,303	1,303			
				16:13	17:13	356,733	358,022	1:00	1,289	1,289			
				17:13	18:13	358,022	359,194	1:00	1,172	1,172			
31/07/99	sábado	nublado com garoa	AR 3	10:00	11:00	359,194	360,350	1:00	1,156	1,156	36,846	31:30	
				11:00	12:00	360,350	361,553	1:00	1,203	1,203			
				16:34	17:43	366,880	368,200	1:09	1,320	1,148			
01/08/99	domingo	parcialmente nublado		9:13	10:13	386,140	387,324	1:00	1,184	1,184			
				10:13	11:13	387,324	388,472	1:00	1,148	1,148			
				15:25	16:30	393,615	394,915	1:05	1,300	1,200			
				16:30	17:30	394,915	396,040	1:00	1,125	1,125			
02/08/99	segunda- feira	parcialmente nublado	AR 4	14:08	15:17	396,040	397,517	1:09	1,477	1,284	31,683	28:05	
				15:17	16:17	397,517	398,786	1:00	1,269	1,269			
				16:17	17:17	398,786	400,000	1:00	1,214	1,214			
03/08/99	terça- feira	sol		10:30	11:40	419,055	420,430	1:00	1,375	1,375			
				11:40	12:40	420,430	421,535	1:00	1,105	1,105			
				14:50	15:50	424,090	425,232	1:00	1,142	1,142			
				15:50	17:13	425,232	426,727	1:23	1,495	1,081			
				17:13	18:13	426,727	427,723	1:00	0,996	0,996			
04/08/99	quarta- feira	sol	AR 5	10:45	11:45	427,723	428,953	1:00	1,230	1,230	36,808	31:25	Filtros devidamente descontaminados
				11:45	12:45	428,953	430,152	1:00	1,199	1,199			
				14:20	15:30	432,205	433,634	1:10	1,429	1,225			
				15:30	16:35	433,634	435,050	1:05	1,416	1,307			
05/08/99	quinta- feira	parcialmente nublado		10:00	11:00	455,520	456,674	1:00	1,154	1,154			
				11:00	12:10	456,674	458,075	1:10	1,401	1,201			
				12:10	13:10	458,075	459,290	1:00	1,215	1,215			
				13:10	14:10	459,290	460,494	1:00	1,204	1,204			
				14:10	15:10	460,449	461,700	1:00	1,251	1,251			
				15:10	16:10	461,700	462,882	1:00	1,182	1,182			
				16:10	17:10	462,882	464,098	1:00	1,216	1,216			
				17:10	17:36	464,098	464,531	0:26	0,433	0,999			
05/08/99	quinta-feira	parcialmente nublado	AR 6	17:45	10:37	464,531	486,074	16:52	21,543	1,277	30,826	23:44	
06/08/99	sexta-feira	sol		10:37	11:43	486,074	487,528	1:06	1,454	1,322			
				11:43	12:50	487,528	489,060	1:07	1,532	1,372			
				14:27	15:29	491,245	492,637	1:02	1,392	1,347			
				15:29	16:29	492,673	494,020	1:00	1,347	1,347			
				16:29	17:29	494,020	495,357	1:00	1,337	1,337			

Data	Dia da semana	Condições meteorológicas	Amostra	Hora		Contador		Tempo de Amostragem (h)	Volume Amostrado (m³)	Fluxo (m³/h)	Total (m³)	Tempo Total (h)	Observações
				Início	Fim	Início	Fim						
09/08/99	segunda- feira	parcialmente nublado	AR 7	10:00	11:00	495,357	496,567	1:00	1,210	1,210	22,853	24:00	
				11:00	12:00	496,567	497,800	1:00	1,233	1,233			
				13:57	15:43	500,276	502,426	1:46	2,150	1,217			
				15:43	16:43	502,426	503,663	1:00	1,237	1,237			
				16:43	17:40	503,663	504,780	0:57	1,117	1,176			
10/08/99	terça- feira	sol		9:00	10:00	517,584	518,210	1:00	0,626	0,626			
11/08/99	quarta- feira	sol	AR 8	11:05	12:05	518,210	519,430	1:00	1,220	1,220	23,976	23:55	
				12:05	13:05	519,430	520,680	1:00	1,250	1,250			
				13:12	14:40	520,680	521,978	1:28	1,298	0,885			
				14:07	15:07	521,978	523,223	1:00	1,245	1,245			
				15:07	16:07	523,223	524,480	1:00	1,257	1,257			
12/08/99	quinta- feira	sol		10:00	11:00	541,305	542,186	1:00	0,881	0,881			
12/08/99	quinta- feira	sol	AR 9	11:05	12:05	542,186	543,460	1:00	1,274	1,274	26,154	23:55	
				12:05	13:05	543,460	544,690	1:00	1,230	1,230			
				13:05	14:22	544,690	546,320	1:17	1,630	1,270			
				16:15	17:15	548,663	549,829	1:00	1,166	1,166			
				10:00	11:00	567,404	568,340	1:00	0,936	0,936			
13/08/99	sexta- feira	sol	AR 10	11:04	12:00	568,340	569,606	0:56	1,266	1,356	27,679	23:56	
				14:22	15:22	572,552	573,800	1:00	1,248	1,248			
				15:22	16:22	573,800	575,050	1:00	1,250	1,250			
				16:22	17:22	575,050	576,273	1:00	1,223	1,223			
				10:00	11:00	594,920	596,019	1:00	1,099	1,099			
14/08/99	sábado	nublado											
14/08/99	sábado	nublado	AR 11	11:10	12:10	596,019	597,320	1:00	1,301	1,301	28,682	24:00	
				12:10	13:10	597,320	598,590	1:00	1,270	1,270			
				13:10	14:20	598,590	600,050	1:10	1,460	1,251			
				16:18	17:18	602,540	603,763	1:00	1,223	1,223			
				10:10	11:10	623,532	624,701	1:00	1,169	1,169			
15/08/99	domingo	nublado com garoa											
15/08/99	domingo	nublado com garoa	AR 12	11:15	12:15	624,701	625,866	1:00	1,165	1,165	53,730	48:00	
				16:10	17:50	630,410	632,280	1:40	1,870	1,122			
				10:20	11:20	650,643	651,758	1:00	1,115	1,115			
16/08/99	segunda- feira	instável		10:00	11:10	677,127	678,431	1:10	1,304	1,118			
16/08/99	segunda- feira	instável	AR 13	16:00	17:00	678,431	679,515	1:00	1,084	1,084	28,294	25:20	
17/08/99	terça- feira	sol		10:55	11:55	699,562	700,711	1:00	1,149	1,149			
				15:15	16:10	704,651	705,696	0:55	1,045	1,140			
				16:10	17:10	705,696	706,725	1:00	1,029	1,029			
18/08/99	quarta- feira	sol	AR 14	9:55	11:00	706,725	707,976	1:05	1,251	1,155	25,217	25:20	
				11:00	12:00	707,976	709,200	1:00	1,224	1,224			
				17:30	18:19	715,851	716,793	0:49	0,942	1,153			
19/08/99	quinta- feira	sol		9:30	10:35	730,994	731,942	1:05	0,948	0,875			
19/08/99	quinta- feira	sol	AR 15	10:40	11:40	731,942	733,152	1:00	1,210	1,210	26,468	24:00	Amostra utilizada para fazer MEV
				11:40	12:48	733,152	734,505	1:08	1,353	1,194			
				15:20	16:20	737,562	738,748	1:00	1,186	1,186			
19/08/99	quinta- feira	sol		9:40	10:40	757,380	758,410	1:00	1,030	1,030			

Data	Dia da semana	Condições meteorológicas	Amostra	Hora		Contador		Tempo de Amostragem (h)	Volume Amostrado (m³)	Fluxo (m³/h)	Total (m³)	Tempo Total (h)	Observações
				Início	Fim	Início	Fim						
24/08/99	terça-feira	sol	AR 16	9:45	10:45	758,410	759,651	1:00	1,241	1,241	25,444	24:30	
				10:45	11:45	759,651	760,865	1:00	1,214	1,214			
				15:22	16:26	765,347	766,629	1:04	1,282	1,202			
25/08/99	quarta-feira	sol		9:10	10:15	783,020	783,854	1:05	0,834	0,770			
26/08/99	quinta-feira	sol	AR 17	10:20	11:28	783,854	785,243	1:08	1,389	1,226	27,786	25:33	
				10:10	11:13	810,536	811,640	1:03	1,104	1,051			
27/08/99	sexta-feira	sol	AR 18	11:15	12:30	811,640	813,240	1:15	1,600	1,280	29,166	24:20	
				12:30	13:30	813,240	814,520	1:00	1,280	1,280			
				15:15	16:15	816,771	818,020	1:00	1,249	1,249			
28/08/99	sábado	sol		10:35	11:35	839,720	840,806	1:00	1,086	1,086			
28/08/99	sábado	sol	AR 19	11:38	12:38	840,806	842,060	1:00	1,254	1,254	27,861	23:58	
				14:45	15:50	844,670	846,032	1:05	1,362	1,257			
				10:35	11:40	867,505	868,667	1:05	1,162	1,073			
29/08/99	domingo	sol	AR 20	11:42	12:18	868,667	869,425	0:36	0,758	1,263	21,458	24:05	
				15:55	16:35	873,967	874,756	0:40	0,789	1,183			
				11:05	11:47	889,750	890,125	0:42	0,375	0,536			
30/08/99	segunda-feira	sol	AR 21	11:50	12:50	890,125	891,360	1:00	1,235	1,235	24,041	24:00	
				15:54	16:54	895,188	896,396	1:00	1,208	1,208			
				10:30	11:50	913,631	914,166	1:20	0,535	0,401			
31/08/99	terça-feira	sol	AR 22	13:10	14:45	914,166	916,105	1:35	1,939	1,225	16,689	23:20	
				14:45	15:45	916,105	917,308	1:00	1,203	1,203			
				15:45	17:15	917,308	919,063	1:30	1,755	1,170			
				10:50	11:55	929,956	930,531	1:05	0,575	0,531			
01/09/99	quarta-feira	sol		11:55	12:30	930,531	930,855	0:35	0,324	0,555			
01/09/99	quarta-feira	sol	AR 23	12:32	13:37	930,855	932,204	1:05	1,349	1,245	27,680	23:58	
				10:10	11:10	955,927	957,019	1:00	1,092	1,092			
				11:10	12:30	957,019	958,535	1:20	1,516	1,137			
02/09/99	quinta-feira	sol	AR 24	12:35	13:45	958,535	960,024	1:10	1,489	1,276	24,715	23:57	
				13:45	15:15	960,024	961,885	1:30	1,861	1,241			
				15:15	16:15	961,885	963,120	1:00	1,235	1,235			
				9:55	10:55	981,089	981,878	1:00	0,789	0,789			
10/09/99	sexta-feira	chuva		10:55	12:32	981,878	983,250	1:37	1,372	0,849			
10/09/99	sexta-feira	chuva	AR 25	10:55	12:00	983,250	984,629	1:05	1,379	1,273	29,442	26:06	
				12:00	13:05	984,629	985,924	1:05	1,295	1,195			
				14:50	15:58	988,045	989,361	1:08	1,316	1,161			
11/09/99	sábado	nublado		11:18	12:18	1011,549	1012,692	1:00	1,143	1,143			
11/09/99	sábado	nublado	AR 26	12:20	13:18	1012,692	1013,920	0:58	1,228	1,270	50,739	35:15	
				13:18	14:42	1013,920	1015,415	1:24	1,495	1,068			
				14:05	17:55	1042,112	1046,316	3:50	4,204	1,097			
12/09/99	domingo	chuva		10:42	11:35	1062,538	1063,431	0:53	0,893	1,011			

Data	Dia da semana	Condições meteorológicas	Amostra	Hora		Contador		Tempo de Amostragem (h)	Volume Amostrado (m³)	Fluxo (m³/h)	Total (m³)	Tempo Total (h)	Observações
				Início	Fim	Início	Fim						
13/09/99	segunda-feira	sol	AR 27	11:40	12:40	1063,431	1064,665	1:00	1,234	1,234	29,196	25:55	
14/09/99	terça-feira	sol		17:03	17:55	1069,910	1070,903	0:52	0,993	1,146			
				12:30	13:35	1091,420	1092,627	1:05	1,207	1,114			
14/09/99	terça-feira	sol	AR 28	13:40	14:40	1092,627	1093,800	1:00	1,173	1,173	23,826	23:00	
15/09/99	quarta-feira	chuva		14:40	15:40	1093,800	1095,070	1:00	1,270	1,270			
				11:10	12:40	1115,275	1116,453	1:30	1,178	0,785			
15/09/99	quarta-feira	chuva	AR 29	12:45	14:40	1116,453	1118,637	1:55	2,184	1,139	26,912	24:00	
16/09/99	quinta-feira	sol		14:40	17:30	1118,637	1121,782	2:50	3,145	1,110			
				11:45	12:45	1142,169	1143,365	1:00	1,196	1,196			
16/09/99	quinta-feira	sol	AR 30	12:50	13:50	1143,365	1144,650	1:00	1,285	1,285	29,655	24:23	
				13:50	15:05	1144,650	1146,228	1:15	1,578	1,262			
17/09/99	sexta-feira	sol		15:05	16:10	1146,228	1147,662	1:05	1,434	1,324			
				11:00	13:13	1170,182	1173,020	2:13	2,838	1,280			
21/09/99	terça-feira	parcialmente nublado	AR 31	11:30	12:25	1173,020	1174,245	0:55	1,225	1,336	29,569	24:00	
				12:25	13:30	1174,245	1175,750	1:05	1,505	1,389			
22/09/99	quarta-feira	parcialmente nublado		15:09	16:00	1177,876	1178,935	0:51	1,059	1,246			
				10:25	11:30	1201,283	1202,589	1:05	1,306	1,206			
22/09/99	quarta-feira	parcialmente nublado	AR 32	11:33	12:37	1202,589	1203,836	1:04	1,247	1,169	26,789	23:58	
				12:37	13:43	1203,836	1205,108	1:06	1,272	1,156			
23/09/99	quinta-feira	parcialmente nublado		16:00	17:03	1207,683	1208,901	1:03	1,218	1,160			
				10:40	11:35	1228,343	1229,378	0:55	1,035	1,129			
23/09/99	quinta-feira	parcialmente nublado	AR 33	11:40	12:38	1229,378	1230,465	0:58	1,087	1,124	26,516	24:05	
24/09/99	sexta-feira	parcialmente nublado		15:25	16:10	1233,670	1234,480	0:45	0,810	1,080			
				10:30	11:45	1254,490	1255,894	1:15	1,404	1,123			
24/09/99	sexta-feira	parcialmente nublado	AR 34	14:53	15:53	1255,894	1256,920	1:00	1,026	1,026	27,186	24:08	
25/09/99	sábado	sol		10:55	12:10	1278,177	1279,708	1:15	1,531	1,225			
				14:00	15:00	1281,876	1283,080	1:00	1,204	1,204			
25/09/99	sábado	sol	AR 35	15:25	16:35	1283,080	1284,470	1:10	1,390	1,191	28,199	24:50	
26/09/99	domingo	sol		12:00	13:06	1306,219	1307,536	1:06	1,317	1,197			
				13:06	16:15	1307,536	1311,279	3:09	3,743	1,188			
26/09/99	domingo	sol	AR 36	16:15	16:26	1311,279	1311,535	0:11	0,256	1,396	29,671	24:00	
27/09/99	segunda-feira			15:20	16:15	1339,840	1340,950	0:55	1,110	1,211			
07/10/99	quinta-feira	sol	AR 37	15:45	17:00	1340,950	1342,613	1:15	1,663	1,330	26,781	24:00	Amostra utilizada para fazer MEV
08/10/99	sexta-feira	chuva / sol		10:45	11:47	1362,514	1363,432	1:02	0,918	0,888			
				15:00	15:45	1366,930	1367,731	0:45	0,801	1,068			
11/10/99	segunda-feira	nublado	AR 38	12:12	14:20	1367,731	1370,207	2:08	2,476	1,161	26,949	23:59	Feriado
12/10/99	terça-feira	nublado		14:20	18:24	1370,207	1374,711	4:04	4,504	1,108			
				11:10	12:11	1393,511	1394,680	1:01	1,169	1,150			
12/10/99	terça-feira	nublado	AR 39	12:15	13:15	1394,680	1395,877	1:00	1,197	1,197	27,321	23:45	
13/10/99	quarta-feira	sol		10:00	12:00	1419,540	1422,001	2:00	2,461	1,231			

Data	Dia da semana	Condições meteorológicas	Amostra	Hora		Contador		Tempo de Amostragem (h)	Volume Amostrado (m³)	Fluxo (m³/h)	Total (m³)	Tempo Total (h)	Observações
				Início	Fim	Início	Fim						
13/10/99	quarta- feira	sol	AR 40	12:05	15:20	1422,001	1428,962	3:15	6,961	2,142	24,987	23:55	
14/10/99	quinta- feira	sol		15:20	18:30	1428,962	1429,920	3:10	0,958	0,303			
				11:20	12:00	1446,327	1446,988	0:40	0,661	0,992			
14/10/99	quinta- feira	sol	AR 41	14:15	15:15	1446,988	1448,272	1:00	1,284	1,284	25,916	24:00	
15/10/99	sexta- feira	sol		15:15	16:15	1448,272	1449,476	1:00	1,204	1,204			
				12:30	14:15	1471,277	1472,904	1:45	1,627	0,930			
15/10/99	sexta- feira	sol	AR 42	14:18	15:42	1472,904	1474,700	1:24	1,796	1,283	24,782		Queda do aparelho devido ao vento
16/10/99	sábado	nublado com garoa		12:00	—	—	1497,686	—	1497,686	—			
26/10/99	terça- feira	nublado	AR 43	13:50	14:55	1497,686	1499,127	1:05	1,441	1,330	28,972	24:55	
				14:55	15:50	1499,127	1500,280	0:55	1,153	1,258			
27/10/99	quarta- feira	nublado		10:05	11:35	1521,278	1523,000	1:30	1,722	1,148			
				13:35	14:45	1525,310	1526,658	1:10	1,348	1,155			
27/10/99	quarta- feira	nublado	AR 44	14:50	15:55	1526,658	1527,990	1:05	1,332	1,230	26,220	24:45	
28/10/99	quinta- feira	sol		10:15	14:08	1547,515	1551,706	3:53	4,191	1,079			
				14:08	15:15	1551,706	1552,878	1:07	1,172	1,050			
28/10/99	quinta- feira	sol	AR 45	15:18	17:24	1552,878	1555,417	2:06	2,539	1,209	28,386	24:12	
29/10/99	sexta- feira	sol		12:15	13:40	1577,362	1579,110	1:25	1,748	1,234			
				13:40	15:30	1579,110	1581,264	1:50	2,154	1,175			
29/10/99	sexta- feira	sol	AR 46	17:08	18:25	1581,264	1582,766	1:17	1,501	1,170	50,376	44:47	
31/10/99	domingo	parcialmente nublado		11:40	12:45	1629,064	1630,327	1:05	1,263	1,166			
				12:45	13:55	1630,372	1631,640	1:10	1,268	1,087			
03/11/99	quarta- feira	sol	AR 47	12:35	13:35	1631,640	1632,972	1:00	1,332	1,332	28,020	24:05	
04/11/99	quinta- feira	sol		10:55	12:07	1657,599	1659,015	1:12	1,416	1,180			
				12:07	12:40	1659,015	1659,660	0:33	0,645	1,173			
17/11/99	quarta- feira	sol	AR 48	14:10	15:10	1686,090	1687,347	1:00	1,257	1,257	28,340	24:00	
				15:10	16:15	1687,347	1688,672	1:05	1,325	1,223			
18/11/99	quinta- feira	sol		10:40	11:40	1710,150	1711,338	1:00	1,188	1,188			
				11:40	14:10	1711,338	1714,430	2:30	3,092	1,237			
18/11/99	quinta- feira	sol	AR 49	14:12	15:12	1714,430	1715,607	1:00	1,177	1,177	28,687	25:28	
				15:12	16:02	1715,607	1716,590	0:50	0,983	1,180			
19/11/99	sexta- feira	nublado		10:25	12:55	1737,048	1738,685	2:30	1,637	0,655			
				11:55	15:40	1738,685	1743,117	3:45	4,432	1,182			
19/11/99	sexta- feira	nublado	AR 50	16:00	16:50	1743,117	1744,100	0:50	0,983	1,180	27,515	24:20	
20/11/99	sábado	instável		10:45	12:10	1764,028	1765,713	1:25	1,685	1,189			
				12:10	14:25	1765,713	1768,382	2:15	2,669	1,186			
				14:25	16:20	1768,382	1770,632	1:55	2,250	1,174			
20-21/11/99	sábado / domingo	nublado	AR 51	16:22	13:20	1770,632	1793,957	20:58	23,325	1,112	25,423	22:45	
				13:20	15:07	1793,957	1796,055	1:47	2,098	1,176			

Data	Dia da semana	Condições meteorológicas	Amostra	Hora		Contador		Tempo de Amostragem (h)	Volume Amostrado (m³)	Fluxo (m³/h)	Total (m³)	Tempo Total (h)	Observações
				Início	Fim	Início	Fim						
21/11/99	domingo	nublado	AR 52	15:10	16:15	1796,055	1797,390	1:05	1,335	1,232	25,511	24:00	
22/11/99	segunda- feira	instável		10:20	11:40	1816,450	1817,850	1:20	1,400	1,050			
				11:40	14:00	1817,850	1820,354	2:20	2,504	1,073			
				14:00	15:10	1820,354	1821,566	1:10	1,212	1,039			
22/11/99	segunda- feira	instável	AR 53	15:12	17:53	1821,566	1824,717	2:41	3,151	1,174	26,990	24:00	
23/11/99	terça- feira	sol		11:50	13:35	1844,572	1846,565	1:45	1,993	1,139			
				13:35	15:12	1846,565	1848,556	1:37	1,991	1,232			
23/11/99	terça- feira	sol	AR 54	15:20	17:00	1848,556	1850,512	1:40	1,956	1,174	27,501	24:25	
24/11/99	quarta- feira	parcialmente nublado		14:00	15:45	1874,006	1876,057	1:45	2,051	1,172			
24/11/99	quarta- feira	parcialmente nublado	AR 55	15:50	16:50	1876,057	1877,211	1:00	1,154	1,154	24,835	24:00	Houve interrupção no fornecimento de energia elétrica
25/11/99	quinta- feira	sol		12:05	12:30	1897,938	1898,450	0:25	0,512	1,229			
				13:35	15:20	1898,450	1900,407	1:45	1,957	1,118			
				15:20	15:50	1900,407	1900,892	0:30	0,485	0,970			
25/11/99	quinta- feira	sol	AR 56	15:52	16:52	1900,892	1902,083	1:00	1,191	1,191	20,891	23:13	
26/11/99	sexta- feira	chuva		14:30	15:05	1921,200	1921,783	0:35	0,583	0,999			
12/12/99	domingo	nublado	AR 57	12:30	13:25	1921,783	1923,075	0:55	1,292	1,409	29,317	25:10	
13/12/99	segunda- feira	nublado com chuva		12:04	13:40	1949,318	1951,100	1:36	1,782	1,114			
13/12/99	segunda- feira	nublado com chuva	AR 58	13:42	14:42	1951,100	1952,273	1:00	1,173	1,173	27,252	24:18	
14/12/99	terça- feira	nublado		11:50	14:00	1975,895	1978,352	2:10	2,457	1,134			
14/12/99	terça- feira	nublado	AR 59	14:02	15:30	1978,352	1980,088	1:28	1,736	1,184	28,819	25:28	Desligada a bomba devido à um evento no Instituto
15/12/99	quarta- feira	parcialmente nublado		11:10	11:50	2002,169	2002,938	0:40	0,769	1,154			
				11:50	15:30	2002,938	2007,171	3:40	4,233	1,154			
16/12/99	quinta- feira	sol	AR 60	12:10	13:25	2007,171	2008,704	1:15	1,533	1,226	27,824	24:05	
17/12/99	sexta- feira	sol		10:20	12:15	2032,697	2034,995	1:55	2,298	1,199			
18/12/99	sábado	sol	AR 61	10:15	11:30	2034,995	2036,640	1:15	1,645	1,316	32,289	26:35	
19/12/99	domingo	sol		11:30	12:45	2036,640	2038,162	1:15	1,522	1,218			
				11:21	12:50	2065,410	2067,284	1:29	1,874	1,263			
19/12/99	domingo	sol	AR 62	12:52	13:52	2067,284	2068,495	1:00	1,211	1,211	28,187	24:58	
20/12/99	segunda- feira	sol		11:30	13:50	2092,722	2095,471	2:20	2,749	1,178			
20/12/99	segunda- feira	sol	AR 63	15:45	16:50	2095,471	2096,736	1:05	1,265	1,168	24,444	21:50	
21/12/99	terça- feira	sol		12:12	13:35	2118,298	2119,915	1:23	1,617	1,169			
14/01/00	sexta- feira	parcialmente nublado	AR 64	14:43	16:00	2119,915	2121,817	1:17	1,902	1,482	31,461	25:07	
15/01/00	sábado	parcialmente nublado		15:20	15:50	2150,770	2151,376	0:30	0,606	1,212			
16/01/00	domingo	parc. nublado c/ chuva	AR 65	15:53	16:50	2151,376	2152,558	0:57	1,182	1,244	51,378	43:52	
17/01/00	segunda- feira	sol		14:15	15:15	2177,923	2179,198	1:00	1,275	1,275			
				11:00	11:45	2201,883	2202,754	0:45	0,871	1,161			
17/01/00	segunda- feira	sol	AR 66	11:47	13:15	2202,754	2204,608	1:28	1,854	1,264	29,067	25:28	
18/01/00	terça- feira	parcialmente nublado		10:55	13:15	2228,975	2231,821	2:20	2,846	1,220			

Data	Dia da semana	Condições meteorológicas	Amostra	Hora		Contador		Tempo de Amostragem (h)	Volume Amostrado (m³)	Fluxo (m³/h)	Total (m³)	Tempo Total (h)	Observações
				Início	Fim	Início	Fim						
18/01/00	terça- feira	parcialmente nublado chuva	AR 67	13:12	14:57	2231,821	2233,850	1:45	2,029	1,159	27,531	24:11	
19/01/00	quarta- feira			13:13	13:23	2259,077	2259,352	0:10	0,275	1,650			
19/01/00	quarta- feira	chuva nublado	AR 68	13:30	13:46	2259,352	2259,640	0:16	0,288	1,080	27,968	25:03	
20/01/00	quinta- feira			14:00	14:33	2286,653	2287,320	0:33	0,667	1,213			
20/01/00	quinta- feira	nublado nublado	AR 69	14:35	15:37	2287,320	2288,540	1:02	1,220	1,181	26,083	23:12	
21/01/00	sexta- feira			12:15	13:47	2311,644	2313,403	1:32	1,759	1,147			
17/02/00	quinta-feira	chuva	AR 70	11:35	13:40	2313,403	2316,401	2:05	2,998	1,439	28,180	24:20	Interrupção de energia / amostra utilizada para MEV
18/02/00	sexta-feira			—	11:55	—	2341,583	11:55	—	—			
22/02/00	terça-feira	sol parcialmente nublado	AR 71	11:50	13:35	2341,583	2343,864	1:45	2,281	1,303	30,050	25:43	
23/02/00	quarta-feira			11:35	13:33	2369,315	2371,633	1:58	2,318	1,179			
23/02/00	quarta-feira	parcialmente nublado parcialmente nublado	AR 72	13:35	14:50	2371,633	2373,133	1:15	1,500	1,200	28,358	24:25	
24/02/00	quinta-feira			13:15	14:00	2399,045	2399,991	0:45	0,946	1,261			
24/02/00	quinta-feira	parcialmente nublado parcialmente nublado	AR 73	14:03	15:16	2399,991	2401,500	1:13	1,509	1,240	27,877	24:00	
25/02/00	sexta-feira			12:45	14:03	2426,295	2427,868	1:18	1,573	1,210			
25/02/00	sexta-feira	parcialmente nublado	AR 74	14:05	15:15	2427,868	2429,321	1:10	1,453	1,245	28,674	2:25	Houve interrupção de energia por 2h:40m.
				15:16	16:30	2455,723	2456,542	1:14	0,819	0,664			
26/02/00	sábado	parcialmente nublado parcialmente nublado	AR 75	16:32	17:25	2456,542	2457,583	0:53	1,041	1,178	56,514	49:43	
28/02/00	segunda-feira			11:06	18:15	2505,792	2513,056	7:09	7,264	1,016			
28/02/00	segunda-feira	após chuva instável	AR 76	18:18	18:45	2513,056	2513,536	0:27	0,480	1,067	23,568	24:22	
29/02/00	terça-feira			14:05	18:40	2532,221	2536,624	4:35	4,403	0,961			
29/02/00	terça-feira	instável parcialmente nublado	AR 77	18:42	19:00	2536,624	2536,908	0:18	0,284	0,947	25,798	24:22	
01/03/00	quarta-feira			14:35	18:20	2558,418	2562,422	3:45	4,004	1,068			
01/03/00	quarta-feira	após a chuva parcialmente nublado	AR 78	18:22	19:00	2562,422	2563,102	0:38	0,680	1,074	26,740	24:27	
02/03/00	quinta-feira			16:35	17:55	2587,725	2589,162	1:20	1,437	1,078			
02/03/00	quinta-feira	parcialmente nublado parcialmente nublado	AR 79	17:58	18:45	2589,162	2590,075	0:47	0,913	1,166	26,751	24:16	
03/03/00	sexta-feira			14:06	17:42	2611,873	2615,913	3:36	4,040	1,122			
16/03/00	quinta-feira	nublado nublado	AR 80	13:30	17:30	2615,913	2620,602	4:00	4,689	1,172	24,829	24:00	
17/03/00	sexta-feira			11:00	13:30	2638,114	2640,742	2:30	2,628	1,051			
17/03/00	sexta-feira	nublado chuva	AR 81	13:32	16:05	2640,742	2643,642	2:33	2,900	1,137	26,416	26:23	
18/03/00	sábado			13:25	15:55	2664,870	2667,158	2:30	2,288	0,915			
18/03/00	sábado	chuva nublado	AR 82	15:58	17:35	2667,158	2668,952	1:37	1,794	1,110	26,852	24:07	
19/03/00	domingo			13:30	16:05	2690,459	2693,010	2:35	2,551	0,987			
19/03/00	domingo	garoa nublado	AR 83	16:07	17:38	2693,301	2694,440	1:31	1,139	0,751	27,071	25:31	
20/03/00	segunda-feira			12:15	17:38	2714,608	2720,372	5:23	5,764	1,071			

15/06/00	quinta-feira	sol	AR 105	17:42	19:27	3295,155	3297,170	1:45	2,015	1,151	21,235	25:40
16/06/00	sexta-feira	sol		18:35	19:22	3315,658	3316,390	0:47	0,732	0,934		

Data	Dia da semana	Condições meteorológicas	Amostra	Hora		Contador		Tempo de Amostragem (h)	Volume Amostrado (m³)	Fluxo (m³/h)	Total (m³)	Tempo Total (h)	Observações
				Início	Fim	Início	Fim						
20/03/00	segunda-feira	nublado	AR 84	17:40	18:10	2720,372	2720,906	0:30	0,534	1,068	24,633	25:00	
21/03/00	terça-feira	nublado		15:05	16:40	2743,285	2745,005	1:35	1,720	1,066			
21/03/00	terça-feira	nublado	AR 85	16:42	17:30	2745,005	2745,880	0:48	0,875	1,094	25,875	24:11	
22/03/00	quarta-feira	nublado		16:00	16:53	2769,974	2770,880	0:53	0,906	1,026			
22/03/00	quarta-feira	nublado	AR 86	16:55	18:15	2770,889	2772,570	1:20	1,681	1,261	25,801	24:10	
23/03/00	quinta-feira	nublado		14:10	16:45	2793,738	2796,690	2:35	2,952	1,143			
23/03/00	quinta-feira	nublado	AR 87	16:47	18:26	2796,639	2798,455	1:39	1,816	1,101	25,247	24:06	
24/03/00	sexta-feira	parcialmente nublado		15:30	16:53	2820,450	2821,886	1:23	1,436	1,038			
24/03/00	sexta-feira	parcialmente nublado	AR 88	18:50	19:40	2821,886	2822,756	0:50	0,870	1,044	64,714	82:30	
27/03/00	segunda-feira	sol		19:40	8:20	2822,756	2886,600	52:20	63,844	1,220			
11/04/00	terça-feira	sol	AR 89	12:17	13:37	2886,633	2888,257	1:20	1,624	1,218	30,265	28:56	
12/04/00	quarta-feira	sol		14:50	17:13	2914,462	2916,898	2:23	2,436	1,022			
12/04/00	quarta-feira	sol	AR 90	17:15	18:00	2916,898	2917,721	0:45	0,823	1,097	26,008	24:15	Paralização na USP
13/04/00	quinta-feira	sol		16:20	17:30	2941,692	2942,906	1:10	1,214	1,041			
13/04/00	quinta-feira	sol	AR 91	17:32	18:23	2942,906	2943,894	0:51	0,988	1,162	26,018	24:23	Paralização na USP
14/04/00	sexta-feira	instável		16:13	17:55	2967,198	2968,924	1:42	1,726	1,015			
14/04/00	sexta-feira	instável	AR 92	17:57	19:15	2968,924	2970,330	1:18	1,406	1,082	25,388	24:11	
15/04/00	sábado	sol		16:55	17:46	2993,222	2994,312	0:51	1,090	1,282			
15/04/00	sábado	sol	AR 93	17:48	18:23	2994,312	2994,933	0:35	0,621	1,065	26,112	24:44	
16/04/00	domingo	sol		16:42	18:32	3018,497	3020,424	1:50	1,927	1,051			
16/04/00	domingo	sol	AR 94	18:34	19:40	3020,424	3021,571	1:06	1,147	1,043	24,763	24:44	Semana Santa
17/04/00	segunda-feira	instável		16:45	17:50	3043,975	3045,187	1:05	1,212	1,119			
17/04/00	segunda-feira	instável	AR 95	17:52	18:06	3045,187	3045,884	0:14	0,697	2,987	26,419	24:18	
18/04/00	terça-feira	instável		16:37	18:10	3069,908	3071,606	1:33	1,698	1,095			
03/05/00	quarta-feira	instável	AR 96	17:03	18:00	3071,606	3073,297	0:57	1,691	1,780	26,204	24:42	Greve
04/05/00	quinta-feira	instável		17:03	17:45	3097,095	3097,810	0:42	0,715	1,021			
04/05/00	quinta-feira	instável	AR 97	17:47	18:05	3097,810	3098,100	0:18	0,290	0,967	25,020	24:26	
05/05/00	sexta-feira	sol		16:45	18:13	3121,353	3122,830	1:28	1,477	1,007			
05/05/00	sexta-feira	sol	AR 98	18:13	18:50	3122,830	3123,454	0:37	0,624	1,012	24,914	24:18	
06/05/00	sábado	chuvoso		17:00	17:55	3146,849	3147,744	0:55	0,895	0,976			
06/05/00	sábado	chuvoso	AR 99	17:57	18:50	3147,744	3148,553	0:53	0,809	0,916	26,572	25:03	
07/05/00	domingo	instável		16:37	19:00	3171,377	3174,316	2:23	2,939	1,233			
07/05/00	domingo	instável	AR 100	19:32	20:17	3174,316	3175,134	0:45	0,818	1,091	23,785	25:11	
08/05/00	segunda-feira	instável		16:40	18:21	3196,370	3198,101	1:41	1,731	1,028			

Data	Dia da semana	Condições meteorológicas	Amostra	Hora		Contador		Tempo de Amostragem (h)	Volume Amostrado (m³)	Fluxo (m³/h)	Total (m³)	Tempo Total (h)	Observações
				Início	Fim	Início	Fim						
09/07/00	domingo	sol	AR 119	17:27	19:53	3632,213	3634,737	2:26	2,524	1,037	26,475	25:58	
10/07/00	segunda-feira	sol		16:52	19:25	3653,077	3658,688	2:33	5,611	2,200			
10/07/00	segunda-feira	sol	AR 120	19:27	—	3658,688	—	—	—	—	26,094	25:42	
11/07/00	terça-feira	nublado		17:50	21:09	3681,461	3684,782	3:19	3,321	1,001			
21/08/00	segunda-feira	sol	AR 121	18:25	19:07	3684,782	3685,600	0:42	0,818	1,169	24,300	24:00	
22/08/00	terça-feira	sol		17:25	18:25	3708,101	3709,082	1:00	0,981	0,981			
22/08/00	terça-feira	sol	AR 122	18:30	19:45	3709,082	3710,372	1:15	1,290	1,032	23,668	24:00	
23/08/00	quarta-feira	sol		17:53	18:30	3732,142	3732,750	0:37	0,608	0,986			
23/08/00	quarta-feira	sol	AR 123	18:32	—	3732,750	—	—	—	—	23,318	24:06	
24/08/00	quinta-feira	sol		17:51	18:26	3755,527	3756,068	0:35	0,541	0,927			
24/08/00	quinta-feira	sol	AR 124	18:30	19:08	3756,068	3756,732	0:38	0,664	1,048	21,719	24:40	
25/08/00	sexta-feira	sol		17:38	19:10	3776,533	3777,787	1:32	1,254	0,818			
27/08/00	domingo	nublado	AR 125	17:52	—	3822,868	—	—	—	—	25,712	26:28	
28/08/00	segunda-feira	nublado		16:53	20:20	3845,199	3848,580	3:27	3,381	0,980			
28/08/00	segunda-feira	nublado	AR 126	20:22	—	3848,581	—	—	—	—	24,031	25:22	
29/08/00	terça-feira	nublado		18:07	19:00	3871,708	3872,612	0:53	0,904	1,023			
29/08/00	terça-feira	nublado	AR 127	19:03	19:30	3872,612	3873,039	0:27	0,427	0,949	20,238	26:27	
30/08/00	quarta-feira	sol		21:25	21:30	3892,791	3892,850	0:05	0,059	0,708			
30/08/00	quarta-feira	sol	AR 128	21:32	21:37	3892,850	3892,950	0:05	0,100	1,200	19,543	26:30	
31/08/00	quinta-feira	sol		18:29	19:02	3912,039	3912,393	0:33	0,354	0,644			
13/09/00	quarta-feira	chuva	AR 129	18:25	—	3912,393	—	—	—	—	22,312	24:07	
14/09/00	quinta-feira	nublado		16:30	18:18	3932,985	3934,705	1:48	1,720	0,956			
14/09/00	quinta-feira	nublado	AR 130	18:20	18:30	3934,705	3934,963	0:10	0,258	1,548	24,334	24:22	
15/09/00	sexta-feira	nublado		17:20	18:42	3952,728	3959,039	1:22	6,311	4,618			
15/09/00	sexta-feira	nublado	AR 131	18:45	—	3959,039	—	—	—	—	47,090	48:35	
17/09/00	domingo	nublado		18:05	19:20	4004,922	4006,129	1:15	1,207	0,966			
17/09/00	domingo	nublado/chuva	AR 132	19:23	—	4006,129	—	—	—	—	24,256	24:45	
18/09/00	segunda-feira	sol/nublado		17:53	20:08	4028,203	4030,385	2:15	2,182	0,970			
18/09/00	segunda-feira	sol/nublado	AR 133	20:10	—	4030,385	—	—	—	—	23,044	24:19	
19/09/00	terça-feira	parc. nublado		18:37	19:51	4052,232	4053,429	1:14	1,197	0,971			
19/09/00	terça-feira	parc. nublado	AR 134	19:54	—	4053,429	—	—	—	—	23,162	24:40	
20/09/00	quarta-feira	nublado		18:45	20:34	4075,018	4076,591	1:49	1,573	0,866			
20/09/00	quarta-feira	nublado	AR 135	18:45	20:34	4075,018	4076,591	1:49	1,573	0,866	24,482	25:48	
21/09/00	quinta-feira	instável		19:00	20:33	4098,056	4099,500	1:33	1,444	0,932			
21/09/00	quinta-feira	instável	AR 136	20:36	—	4099,501	—	—	—	—	21,621	25:33	
22/09/00	sexta-feira	nublado		18:16	19:03	4120,391	4121,122	0:47	0,731	0,933			

APÊNDICE II

IMAGENS DE MATERIAL PARTICULADO (PM₁₀) OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de filtros contendo Material Particulado (PM_{10}) da atmosfera.

(1a)

(1b)

Figura 1 – (1a) Imagem obtida com auxílio de backscatter (BC), onde se observa a ausência de elementos de número atômico alto no filtro virgem descontaminado (escala: 1 cm $\sim$ 650 μ m). (1b) imagem SE (elêtron secundário) onde se pode observar a morfologia das partículas presentes na amostra AR-15 (escala: 1 cm $\sim$ 650 μ m).

(2a)

(2b)

Figura 2 – (2a) Imagem obtida com auxílio de backscatter destacando a partícula submetida à análise EDS (escala: 1 cm $\sim$ 50 μ m). (2b) EDS realizado para a partícula destacada onde foi constatada a presença de Pb.

(3a)

(3b)

Figura 3 – (3a) Imagem obtida com auxílio de backscatter, mostrando uma partícula constituída por elementos de número atômico alto indicada pela seta (escala: 1 cm ~ 50 μ m) e (3b) EDS realizado para a partícula destacada, onde foi constatada a presença de óxido de ferro.

(4a)

(4b)

(4c)

(4d)

Figura 4 – (4a) Imagem obtida com auxílio de backscatter, estando destacadas as partículas nas quais foram realizadas EDS (escala: 1 cm ~ 50 μ m). (4b) EDS realizado para a partícula destacada como número 1 da Figura 4a, onde foi constatada a presença de Zn, Cu, S entre outros elementos, (4c) EDS realizado para a partícula destacada como número 2 da Figura 4a, onde constatou-se a presença de Zn, Cu, Fe, Mg, Mn, S, Ca, K, O, Fe, e (4d) EDS realizado para a partícula 3 da Figura 4a, onde observa-se a presença de S, Si, Al, Na, K, C.