AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Identificação de fontes de contaminação urbana em poeiras de túneis da cidade de
São Paulo por meio de caracterização elementar e isotópica**

RENATA MENDES NORRY

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora:

Profa. Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Identificação de fontes de contaminação urbana em poeiras de túneis da cidade de
São Paulo por meio de caracterização elementar e isotópica**

RENATA MENDES NORRY

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientadora:
Profa. Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

Fonte de Financiamento: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, processo n. 1646356.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

NORY, R. M. ***Identificação de fontes de contaminação urbana em poeiras de túneis da cidade de São Paulo por meio de caracterização elementar e isotópica***. 2018. 188 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Nory, Renata Mendes

Identificação de fontes de contaminação urbana em poeiras de túneis da cidade de São Paulo por meio de caracterização elementar e isotópica / Renata Mendes Nory; orientadora Ana Maria Graciano Figueiredo. -- São Paulo, 2018.
188 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

1. poeira de túnel. 2. metais. 3. INAA. 4. GFAAS. 5. caracterização isotópica. I. Figueiredo, Ana Maria Graciano, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autora: Renata Mendes Nory

Título: Identificação de fontes de contaminação urbana em poeiras de túneis da cidade de São Paulo por meio de caracterização elementar e isotópica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestra em Ciências.

Data: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

*Ao Luciano, por todo o amor, o incentivo e a
compreensão diante das inevitáveis ausências. À
Leticia, semente de um mundo melhor.*

AGRADECIMENTOS

Felizmente, tenho muito o que agradecer!

Agradeço, em primeiro lugar, à minha querida orientadora e amiga, Prof^a. Dr^a. Ana Maria Graciano Figueiredo. É impossível agradecer adequadamente tudo o que você fez por mim e por este trabalho. Você é excepcional. Não tenho palavras para descrever a minha gratidão. Digo, apenas, que quero ser você quando crescer. Obrigada, mil vezes obrigada.

Agradeço às pessoas do passado, que me ajudaram a construir a pessoa que sou no presente. Agradeço a todos os meus professores do Colégio São José, que me receberam desde os meus dois anos de idade até o meu ingresso na Universidade. Foram profissionais ímpares, que desempenharam um papel fundamental no desenvolvimento do meu amor pelos estudos e pela ciência.

Agradeço aos meus (sempre) amigos de infância, que acompanharam toda a minha trajetória e que sempre estiveram presentes na minha vida, nos momentos festivos e nas inevitáveis perdas. Em especial, às amigas imprescindíveis do G8 – Carol, Daniela, Ednéa, Fernanda, Marilene, Roberta e Rose – e à fenomenal Aline, de quem sigo os passos na academia. Vocês são mais do que amigas, são irmãs para a vida. Para o infinito e além.

Agradeço às amigas Paula, Aline, Patrícia, Jeanne e Alessandra e aos amigos Tadeu e Diego pela amizade e pelo incentivo e a valorização constante do meu trabalho.

Agradeço à Lucia Serrão por todo o apoio e pelos momentos de reflexão, imprescindíveis para o meu desenvolvimento pessoal.

Agradeço aos meus novos (e não menos importantes!) amigos do IPEN: Nicole, Uanda, Amanda, Eli, Matheus, Juliana, Camila, Carol (Pocahontas) Albuquerque, Caroline, Daniel, Eliel, Iberê, Jefferson, Larissa, Maurício, Patrícia, Priscilla, Rita, Lucas e Mariana por toda a ajuda e companhia diária. Em especial, agradeço à minha amiga e companheira de orientação, Suellen, por toda a ajuda e amizade nesses dois anos de CRPq, à amiga Carol Theophilo, por toda a inestimável ajuda no Laboratório de Absorção Atômica e ao amigo Bruno, pela ajuda com a determinação das incertezas analíticas.

Agradeço ao Dr. Eguiberto Galego e à Dr^a Marilene Morelli Serna, do CQMA-IPEN, pela realização das análises granulométricas de difração a laser.

Agradeço à Dra. Vera Lucia Ribeiro Salvador, do CQMA-IPEN, pela realização das análises de fluorescência de raios X.

Agradeço muito ao Prof. Dr. Nelson Batista de Lima e sua equipe pela realização das análises de difração de raios X e por toda a paciência em me receber e me ensinar a interpretar os (difíceis) dados obtidos.

Agradeço imensamente à Prof^a. Dr^a. Marly Babinski e ao Dr. Carlos Eduardo Souto de Oliveira por todo o trabalho de análise isotópica conduzido no Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da USP. Seu trabalho é admirável e eu me sinto muitíssimo honrada por ter podido participar e aprender com vocês.

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Christine Laure Marie Bourotte, do Instituto de Geociências da USP, pelas críticas construtivas durante a realização do meu seminário de área e pela ajuda com a interpretação dos dados obtidos.

Agradeço ao Prof. Dr. Claudio José da Rocha, do CCTM-IPEN, pela ajuda com a interpretação dos dados e ao Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira, do IO-USP, pelas aulas de estatística.

Agradeço ao Prof. Dr. Jose Oscar Willian Vega Bustillos, do CQMA-IPEN, pelo exemplo de profissionalismo na carreira docente e pela notável paixão pelo trabalho e pela ciência. Você é daquelas pessoas que podem efetivamente transformar o mundo!

Agradeço imensamente ao querido amigo (de Etapa, de IPEN e de blues) Prof. Dr. Renato Semmler por ter me apresentado o CRPq, o que possibilitou o meu ingresso no programa de pós-graduação do IPEN. Obrigada por tudo! Você é corresponsável pela realização de um sonho.

Agradeço à queridíssima Regina Beck Ticianelli pela amizade e por toda a ajuda no Laboratório de Ativação Neutrônica, sem a qual eu não teria conseguido concluir este trabalho (ou, sequer, iniciar!).

Agradeço muitíssimo à Prof^a. Dr^a. Déborah Inês Teixeira Fávaro, à Prof^a. Dr^a. Vera Akiko Maihara e ao Prof. Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva por todo o incentivo, por toda a ajuda e por todas as conversas que, certamente, contribuíram para aumentar meus conhecimentos e a qualidade do meu trabalho. Vocês são sensacionais e engrandecem (muito) o CRPq.

Agradeço imensamente à Prof^a. Dr^a. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos e à Prof^a. Dr^a. Mitiko Saiki pela confiança e por todos os ensinamentos proporcionados

diariamente, e também junto ao estágio do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino. Vocês são exemplos máximos de sabedoria, que pretendo seguir em minha carreira e em minha vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Frederico Antonio Genezini pelo incentivo e pela confiança depositada em mim como palestrante do evento comemorativo dos 60 anos do reator IEA-R1. Obrigada, ainda, por todo o trabalho desenvolvido na gerência do CRPq, que torna possível o trabalho de todos os pesquisadores e estudantes do centro.

Agradeço ao *espetacular* Prof. Dr. Guilherme Soares Zahn por toda a ajuda e amizade, e pelas sensacionais festinhas! Tenho certeza de que ganhei um amigo para a vida. Você é indispensável. Let's rock!

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Edson Gonçalves Moreira por toda a ajuda, que foi muita. Obrigada pela ajuda com as incertezas, com a absorção atômica e as múltiplas (quase infinitas!) digestões de amostras. Obrigada por ser um excelente professor e me ensinar muitos dos fundamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho – mesmo que já fossem nove horas da noite de uma sexta-feira. Obrigada pela amizade e pelo incentivo constante. Sem você, não teria sido possível.

Agradeço a todos os funcionários e funcionárias do CRPq, que zelam diariamente por nós no desempenho de suas tarefas.

Agradeço à minha mãe, Ruth, exemplo de força, que me deu infinito amor e que fez o impossível para me proporcionar a possibilidade de estudar, o que eu tanto amo fazer. Obrigada para sempre, onde quer que você esteja.

Agradeço imensamente aos meus sogros, Vera Lúcia e Edmundo, pela indescritível ajuda e compreensão, principalmente diante das inúmeras ausências. Vocês são exemplos de seres humanos, aos quais pretendo estar à altura.

Por fim, agradeço infinitamente ao Luciano, que confiou 101% em mim e que me incentiva a ser uma melhor versão de mim mesma a cada dia. Obrigada por todo o amor. Sem você, eu não teria conseguido. Te amo para sempre e sempre mais.

Agradeço à CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho e à CPG e ao CNPq, pelos auxílios financeiros recebidos para a participação em congressos.

The way your heart sounds
Makes all the difference
It's what decides if you'll endure the pain that we all feel
The way your heart beats
Makes all the difference
In learning to live
Spread before you is your soul
So forever hold the dreams within our hearts
Through nature's inflexible grace
I'm learning to live

John Myung

RESUMO

NORY, Renata. M. **Identificação de fontes de contaminação urbana em poeiras de túneis da cidade de São Paulo por meio de caracterização elementar e isotópica**. 2018. 188 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP.

Neste trabalho, foram analisadas poeiras coletadas em dois túneis da cidade de São Paulo – os túneis Jânio Quadros (JQ) e do Complexo Viário Maria Maluf (MM) – com vistas à sua caracterização elementar e isotópica, afim de identificar as prováveis fontes dos elementos encontrados e de estimar a contaminação desses ambientes por elementos potencialmente tóxicos à saúde humana. As poeiras foram coletadas no verão e no inverno de 2017, segundo metodologia já descrita na literatura, das porções de entrada e saída (túnel MM) e da calçada de pedestres e da pista de rodagem (túnel JQ). As amostras coletadas foram secas e fracionadas em três frações granulométricas: 2 mm, 150 μm e 63 μm . As concentrações elementares foram determinadas por INAA e por GFAAS para 28 elementos e, a caracterização isotópica, por TIMS (Pb) e por MC-ICP-MS (Zn). A análise isotópica de Pb indicou origem predominantemente veicular para esse elemento, incluindo a exaustão. Para o Zn, a análise indicou origem veicular, mas não proveniente da exaustão. A análise estatística demonstrou a presença, em ambos os túneis, de uma fonte formada por elementos de origem geológica natural (elementos terras raras, U e Th), e de fontes de origem veicular: Pb e V são apontados como resultantes da queima de combustíveis fósseis; Pb e Ti como originários das tintas de demarcação viária; Sb, Ba e Zn como originários do desgaste de freios; e Zn como originário também do desgaste de estruturas de aço e de pneus. Os elementos associados ao tráfego veicular apresentaram-se significativamente enriquecidos no ambiente, sendo que as frações mais finas apresentaram as maiores concentrações, o que dá origem a preocupações com relação à saúde humana, visto serem essas frações altamente inaláveis.

Palavras-chave: poeira de túnel; metais; INAA; GFAAS; caracterização isotópica.

ABSTRACT

NORY, Renata. M. **Urban contamination sources in tunnel dusts from São Paulo city: elemental and isotopic characterization**. 2018. 188 p. Dissertation (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP.

In this study, elemental and isotopic composition of tunnel dusts, collected from Jânio Quadros (JQ) and Maria Maluf (MM) tunnels, in São Paulo city, were analyzed to identify the sources of the constituent elements and to estimate the contamination levels of potentially toxic elements in these environments. Sampling was performed in the summer and winter of 2017. Dust samples from JQ tunnel were collected from the traffic lanes and the pedestrian catwalk and, in MM tunnel, from its entrance and exit. The samples were dried and sieved into three different grain sizes: 2 mm, 150 μm and 63 μm . Elemental concentrations were determined by INAA and GFAAS for 28 elements and, isotopic characterization, by TIMS (Pb) and MC-ICP-MS (Zn). Isotopic analysis applied to Pb pointed to a vehicular source, which includes exhaustion processes. For Zn, the isotopic analysis pointed to a non-exhaust vehicular emissions signature. Statistical analysis revealed, in both tunnels, the presence of a natural source, comprised by U, Th and rare earth elements, and the presence of some vehicular sources: Pb and V resulted from gasoline/diesel burning; Pb and Ti from road paints; Sb, Ba and Zn from brakes, and Zn from wear of steel and tire. Vehicular traffic associated elements showed high enrichment in the fine fractions, raising concerns about human health issues, since these fractions are highly inhalable.

Key words: tunnel dust; metals; INAA; GFAAS; isotopic characterization.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 – Médias anuais globais de $MP_{2,5}$, com destaque para São Paulo, Rio de Janeiro, Curitiba e Belo Horizonte	35
Figura 1.2 – Localização das estações de monitoramento da qualidade do ar que apresentaram concentrações de MP maiores que o padrão estadual para partículas inaláveis e partículas inaláveis finas, e as principais vias de tráfego do município de São Paulo.....	36
Figura 3.1 – Túnel Presidente Jânio Quadros e túnel do Complexo Viário Maria Maluf	42
Figura 3.2 – Localização aproximada dos túneis Jânio Quadros e do Complexo Viário Maria Maluf, no município de São Paulo	43
Figura 3.3 – Processo de ativação nuclear por nêutrons	46
Figura 3.4 – Divisão das amostras em subamostras.....	49
Figura 3.5 – Preparo das subamostras	50
Figura 3.6 – Forno de grafite modelo THGA (<i>Transversely Heated Graphite Atomizer</i>)	53
Figura 3.7 – Geração de raios X característicos	55
Figura 3.8 – Instrumentação e montagem de sistemas de fluorescência de Raios X (EDXRF e WDXRF).....	57
Figura 3.9 – Representação esquemática de um difratômetro de raios X.....	59
Figura 3.10 – Esquema de funcionamento de um difratômetro a <i>laser</i> para análise granulométrica.....	61
Figura 3.11 – Microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura – princípios de funcionamento.....	62
Figura 3.12 – Microscópio eletrônico de varredura do Centro de Lasers e Aplicações - IPEN.....	63
Figura 3.13 – <i>Stub</i> no suporte, sem e com as amostras	64
Figura 3.14 - Vias de aquisição de Pb por seres humanos	66
Figura 3.15 - Preparação para digestão das amostras em forno de micro-ondas.....	69

Figura 3.16 – Conteúdo dos frascos após digestão e evaporação	70
Figura 3.17 – Amostras sendo pipetadas em coluna de troca iônica.....	71
Figura 3.18 – Equipamento MC-ICP-MS Neptune Plus, do CPGeo	75
Figura 4.1 – Difratoograma referente à amostra total JQ – chão - verão.....	88
Figura 4.2 – Difratoograma referente à amostra total MM – entrada – verão	89
Figura 4.3 – Distribuição granulométrica da amostra JQ – calçada – verão.....	90
Figura 4.4 – Distribuição granulométrica da amostra JQ – calçada – inverno.....	91
Figura 4.5 – Distribuição granulométrica da amostra MM – saída – verão	91
Figura 4.6 – Distribuição granulométrica da amostra MM – saída – inverno	92
Figura 4.7 – Imagens obtidas por MEV para a amostra JQ_Chão_Verão	93
Figura 4.8 – Imagens obtidas por MEV para a amostra MM_Saída_Inverno	94
Figura 4.9 – Imagens obtidas por MEV para a amostra JQ_Calçada_Verão	95
Figura 4.10 – Imagens obtidas por MEV para a amostra JQ_Calçada_Inverno	96
Figura 4.11 – Imagens obtidas por MEV para a amostra MM_Saída_Verão	97
Figura 4.12 – Imagens obtidas por MEV para a amostra MM_Saída_Inverno	97
Figura 4.13 – Espectro obtido para a amostra JQ_Chão_Verão (e).....	98
Figura 4.14 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Inverno (c).....	99
Figura 4.15 – Espectros obtidos para a amostra JQ_Calçada_Verão (c)	99
Figura 4.16 – Espectro obtido para a amostra JQ_Calçada_Verão (e)	101
Figura 4.17 – Espectros obtidos para a amostra JQ_Calçada_Inverno (b)	101
Figura 4.18 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Verão (b).....	102
Figura 4.19 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Inverno (b)	103
Figura 4.20 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Inverno (c).....	103
Figura 4.21 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Inverno (e)	104
Figura 4.22 – Contribuição das categorias de veículos na emissão de MP no estado de São Paulo em 2015	112
Figura 4.23 – Concentrações de metais presentes em lonas de freios e em poeiras emitidas em abrasão de freios.....	143
Figura 4.24 – Correlações (Spearman) entre pares de elementos – JQ	146
Figura 4.25 – Correlações (Spearman) entre pares de elementos – MM	147

Figura A.0.1 – Diagrama de Ishikawa: fontes de incerteza em GFAAS	186
---	-----

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1 – Concentrações médias elementares e incertezas expandidas associadas, em $\mu\text{g g}^{-1}$ - INAA.....	77
Tabela 4.2 – Concentrações médias elementares e incertezas expandidas associadas, em $\mu\text{g g}^{-1}$ – GFAAS	84
Tabela 4.3 – Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) para alguns elementos potencialmente tóxicos: este e outros trabalhos.....	86
Tabela 4.4 – Teores (%) de elementos/compostos em poeiras dos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf e desvios padrão associados.....	87
Tabela 4.5 – Porcentagem de $\text{MP}_{2,5}$, MP_{10} e particulado < 63 μm nas poeiras analisadas por difração a <i>laser</i>	92
Tabela 4.6 – Razões isotópicas de Pb das amostras totais de verão e inverno das poeiras dos túneis JQ e MM.....	108
Tabela 4.7 – $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) para amostras de poeira dos túneis JQ e MM, campanhas de verão e inverno, e desvios padrão associados.....	113
Tabela 4.8 – Critérios de classificação de Fatores de Enriquecimento	132
Tabela 4.9 – Fatores de Enriquecimento, classificados de acordo com SONG e GAO, 2011	133
Tabela 4.10 - Fatores de Enriquecimento, classificados de acordo com BARBIERI, 2016	134
Tabela 4.11 - Fatores de Enriquecimento, classificados de acordo com NOWROUZI e POURKHABBAZ, 2014	135
Tabela 4.12 – Fatores de Enriquecimento – elementos relacionados ao tráfego: este e outros trabalhos.....	139
Tabela 4.13 - Razões Cu/Sb encontradas neste trabalho e em outros trabalhos da literatura	144

LISTA DE GRÁFICOS

	Página
Gráfico 1.1 – Evolução da frota veicular paulistana, de 2001 a 2017	33
Gráfico 3.1 – Aplicações finais de chumbo: 2012 - 2018	66
Gráfico 3.2 – Aplicações finais de zinco: 2012 – 2018	73
Gráfico 4.1 – Controle de qualidade das irradiações curtas: concentrações médias obtidas, valores certificados e respectivas incertezas associadas, e <i>Z-Scores</i> para o material de referência certificado SRM 2709a San Joaquin Soil (NIST)	82
Gráfico 4.2 – Controle de qualidade das irradiações longas: concentrações médias obtidas, valores certificados e respectivas incertezas associadas, e <i>Z-Scores</i> para o material de referência certificado GS-N (SARM)	83
Gráfico 4.3 – Controle de qualidade das análises feitas por GFAAS: concentrações médias obtidas, valores certificados e respectivas incertezas associadas, e <i>Z-Scores</i> para o material de referência certificado EnviroMAT SS-1 Soil (SCP Science)	85
Gráfico 4.4 – Razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ deste e de outros trabalhos .	109
Gráfico 4.5 – $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para amostras deste e de outros trabalhos	114
Gráfico 4.6 – Significâncias, por elemento, para o teste de diferença de médias de concentrações entre túneis	117
Gráfico 4.7 – Médias elementares: diferenças significativas entre túneis	118
Gráfico 4.8 – Significâncias, por elemento, para o teste de diferença de médias de concentrações entre campanhas – JQ e MM	119
Gráfico 4.9 – Médias elementares: diferenças significativas entre campanhas - JQ	120
Gráfico 4.10 – Médias elementares: diferenças significativas entre campanhas - MM	120
Gráfico 4.11 – Significâncias, por elemento, para o teste de diferença de médias de concentrações entre locais de coleta – JQ e MM	121
Gráfico 4.12 – Médias elementares: diferenças significativas entre locais de coleta – JQ	122

Gráfico 4.13 – Médias elementares: diferenças significativas entre locais de coleta – MM	123
Gráfico 4.14 – Significâncias, por elemento, para o teste de diferença de médias de concentrações entre granulometrias – JQ e MM.....	124
Gráfico 4.15 – Médias elementares: diferenças significativas entre granulometrias – JQ.....	125
Gráfico 4.16 – Médias elementares: diferenças significativas entre granulometrias – MM	126
Gráfico 4.17 – Médias elementares: diferenças significativas entre granulometrias – testes <i>post hoc</i>	127
Gráfico 4.18 – Detalhe do Gráfico 4.17 – significâncias para as comparações entre 150 μ m e 63 μ m.	128
Gráfico 4.19 – Detalhe do Gráfico 4.17 – significâncias para as comparações entre 2 mm e 150 μ m.	128
Gráfico 4.20 – Detalhe do Gráfico 4.17 – significâncias para as comparações entre 2 mm e 63 μ m.	129
Gráfico 4.21 – Relação entre FEs do Sb e dos demais elementos relacionados ao tráfego veicular - JQ	141
Gráfico 4.22 – Relação entre FEs do Sb e dos demais elementos relacionados ao tráfego veicular - MM.....	142
Gráfico 4.23 – Cargas por elemento por componente, após a rotação - JQ	150
Gráfico 4.24 – Porcentagem de variância dos dados explicada por componente principal - JQ	151
Gráfico 4.25 – Cargas por elemento por componente, após a rotação – MM	152
Gráfico 4.26 – Porcentagem de variância dos dados explicada por componente principal – MM.....	153

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 4.1 – Comparação entre imagens obtidas por MEV neste e em outros trabalhos da literatura	106
Quadro 4.2 – Testes de normalidade da distribuição das concentrações, por elemento e por túnel	116

LISTA DE ANEXOS

	Página
ANEXO I – Relatório de análise de EDXRF	176
ANEXO II – Relatórios de análise de difração a <i>Laser</i>	178

LISTA DE APÊNDICES

	Página
APÊNDICE A – incertezas associadas à GFAAS	186

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	31
1.1 Análises em túneis	38
2 OBJETIVOS	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 Amostragem.....	42
3.1.1 Locais de coleta.....	42
3.1.2 Procedimento de coleta	44
3.2 Caracterização elementar	44
3.2.1 Análise por ativação neutrônica instrumental (INAA).....	45
3.2.1.1 INAA: materiais e métodos	48
3.2.2 Espectrometria de absorção atômica eletrotérmica com forno de grafite (GFAAS).....	51
3.2.2.1 GFAAS: materiais e métodos	54
3.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF).....	55
3.2.3.1 EDXRF: materiais e métodos	57
3.2.4 Difração de raios X (DRX)	58
3.2.4.1 DRX: materiais e métodos	59
3.3 Caracterização física	60
3.3.1 Análise granulométrica por espectrometria de difração a laser	60
3.3.1.1 Análise granulométrica: materiais e métodos	61
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	61
3.3.2.1 MEV: materiais e métodos.....	63
3.4 Caracterização isotópica.....	64

3.4.1	Chumbo: caracterização, fontes e aplicações.....	65
3.4.2	Caracterização isotópica de Pb: materiais e métodos	68
3.4.2.1	Separação de Pb e Zn	70
3.4.2.2	Purificação do Pb.....	71
3.4.2.3	Caracterização isotópica do Pb por TIMS	72
3.4.3	Zinco: caracterização, fontes e aplicações.....	73
3.4.4	Caracterização isotópica do Zn por MC-ICP-MS	74
4	RESULTADOS: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO	77
4.1	INAA.....	77
4.2	GFAAS.....	84
4.3	EDXRF.....	87
4.4	DRX.....	88
4.5	Difração a <i>laser</i>	89
4.6	MEV / EDS	93
4.6.1	Granulometria grossa (< 2 mm)	93
4.6.2	Granulometria fina (< 63 µm)	95
4.6.3	EDS na MEV	98
4.7	Caracterização isotópica	108
4.7.1	Chumbo.....	108
4.7.2	Zinco.....	112
4.8	Análises estatísticas	115
4.8.1	Normalidade	115
4.8.2	Diferenças entre médias elementares: túneis	116
4.8.3	Diferenças entre médias elementares: campanhas	118
4.8.4	Diferenças entre médias elementares: locais.....	121
4.8.5	Diferenças entre médias elementares: granulometria	123
4.8.6	Fatores de enriquecimento e razão Cu/Sb.....	130

4.8.7	Correlações.....	145
4.8.8	Análise fatorial exploratória – extração de componentes principais	148
5	CONCLUSÕES	156
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
	ANEXO I – Relatório de análise de EDXRF.....	176
	ANEXO II – Relatórios de análise de difração a <i>Laser</i>	178
	APÊNDICE A – Incertezas associadas à GFAAS	186
	A.1 Identificação das fontes de incerteza	186
	A.2 Determinação da incerteza final	188

1 INTRODUÇÃO

O município de São Paulo, localizado no estado de São Paulo, Brasil, é o maior centro urbano da América do Sul, com população estimada de pouco mais de 11 000 000 de habitantes, dos quais mais de 99% situam-se em área estritamente urbana (IBGE, 2010). Segundo dados do DENATRAN (Departamento Nacional de Trânsito), a cidade conta com cerca de 8 200 000 veículos, sendo que os automóveis de passeio correspondem a aproximadamente 70% desse total (DENATRAN, 2017).

Para compreender a importância do automóvel no contexto urbano de São Paulo, é relevante resgatar sua história. A urbanização da capital paulista¹ foi, principalmente no século XX, fortemente apoiada na cultura rodoviarista, com a priorização do automóvel como meio de transporte e como objeto de afirmação social e econômica. As gestões municipais conceberam seus projetos urbanos na área dos transportes tendo em vista a circulação prioritária desses veículos, tendo como um dos exemplos mais representativos a implementação do Plano de Avenidas, de Francisco Prestes Maia², em 1930. VASCONCELLOS (1999), aborda essa questão de forma bastante crítica, ao afirmar que

O resultado das grandes intervenções físicas e operacionais nas condições de circulação caracteriza o que foi denominado de “formação da cidade da classe média”, como espaço adaptado às suas necessidades de reprodução social e econômica. Estas necessidades, caracterizadas por um novo estilo de vida que trocou o consumo socializado pelo consumo privatizado (...), só podiam ser atendidas adequadamente pela tecnologia do automóvel, dada a precariedade do transporte público e a falta de organização do processo de desenvolvimento urbano. O automóvel transforma-se, assim, em um meio de reprodução da classe média, motivo pelo qual estas camadas sociais procuraram adquiri-lo e utilizá-lo.

(...) No tocante às políticas de transporte e de trânsito, o modelo de adaptação prioritária da cidade às necessidades de reprodução das classes médias parece ter encontrado seu limite em São Paulo, com a generalização do congestionamento de trânsito, que passou a afetar todas as atividades realizadas no espaço (...). Mesmo assim, administrações recentes (...) gastaram muitos recursos públicos na ampliação do sistema viário e na construção de túneis e viadutos, ao mesmo tempo em que eram negados

¹ Um resgate histórico bastante interessante sobre o processo de urbanização de São Paulo pode ser encontrado no documentário *Entre Rios: a urbanização de São Paulo*, disponível no endereço eletrônico <https://www.youtube.com/watch?v=Fwh-cZfWNlc> (acesso em: 08 fev. 2018).

² Prestes Maia exerceu dois mandatos como prefeito da capital paulista: de 1938 a 1945, e de 1961 a 1965.

recursos públicos para os corredores de ônibus (...). (VASCONCELLOS, 1999, p. 11-12)

Como resultado dessa expansão rodoviária, o município conta, atualmente, com 21 túneis e passagens subterrâneas (PREFEITURA DE SÃO PAULO, [s.d.]), estes com extensão total de, aproximadamente, 12 km e com tráfego bastante intenso, principalmente nos horários de pico – das 07h00min às 10h00min e das 17h00min às 20h00min dos dias úteis.

Dados recentes (jun./2017) caracterizam a frota paulistana como sendo composta por veículos mais novos, já que apenas cerca de 30% dos veículos circulantes foram fabricados há 20 anos ou mais³. A idade dos veículos é um fator importante a ser considerado em estudos sobre emissões veiculares, pois unidades antigas possuem tecnologia de controle de emissões defasada, pelo desgaste natural do motor e componentes, pela manutenção pouco eficiente e, até mesmo, pela ausência de catalisadores (CETESB, 2017a). Além disso, esses automóveis são mais propensos a quebras, o que pode acarretar a formação de grandes congestionamentos, aumentando ainda mais as emissões. Do total de veículos registrados no DENATRAN, cerca de 50% são movidos exclusivamente a gasolina⁴; 6%, exclusivamente a etanol hidratado; e 4%, exclusivamente a diesel. Ainda, 36% dos veículos correspondem aos chamados *flex-fuel*, que admitem o abastecimento tanto com etanol hidratado quanto com gasolina (DENATRAN, 2017b).

A análise dos dados sobre a frota veicular paulistana demonstra uma tendência bastante clara de crescimento de unidades em circulação, desde 2001 (Gráfico 1.1). Isso se relaciona diretamente com a intensificação das emissões veiculares, ainda que, isoladamente, estas tenham sofrido diminuição ao longo dos anos devido à implementação de programas de controle de emissões, como o PROCONVE (SANTOS JUNIOR, 2015).

³ O critério selecionado para classificar como antigo um veículo de 20 ou mais anos de fabricação foi o da isenção de IPVA, que ocorre automaticamente para veículos com essa idade, de acordo com dados da Secretaria da Fazenda do Estado de São Paulo, disponíveis no site <https://portal.fazenda.sp.gov.br/servicos/ipva/Paginas/mi-imunidade-isencao-dispensa.aspx> (acesso em 11 mar. 2018).

⁴ A gasolina comercializada no Brasil possui etanol anidro em sua composição, em um percentual que pode atingir, no máximo 27%.

Gráfico 1.1 – Evolução da frota veicular paulistana, de 2001 a 2018

Fonte: elaborado pela autora. Dados do DENATRAN (2019).

A partir de 1980, centros industriais poluidores foram sendo deslocados para as cidades interioranas e as emissões veiculares passaram a ser a principal fonte da poluição atmosférica em São Paulo (TOLEDO; NARDOCCI, 2011). Embora a utilização de automóveis seja imprescindível para o atual estilo de vida dos habitantes das grandes cidades, bem como para o desenvolvimento das relações comerciais, a intensa circulação veicular nos centros urbanos influencia negativamente a qualidade do ar e dos solos e, conseqüentemente, a saúde da população local (BIASIOLI; BARBERIS; AJMONE-MARSAN, 2006; CALDERÓN-GARCIDUEÑAS et al., 2004; LADEN et al., 2000; OSTRO et al., 2011; POPE; DOCKERY, 2006; WISEMAN; ZEREINI, 2009). Segundo dados da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), os veículos são responsáveis pela emissão de diversas substâncias para a atmosfera, como monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂), hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂), aldeídos, metano (CH₄) e óxido nítrico (N₂O), além de material particulado (MP) (CETESB, 2016).

Em relação ao MP, estimativas realizadas por essa companhia informam que, somente no ano de 2016⁵, foram emitidas cerca de 1 435 toneladas de material particulado de origem veicular, apenas na Região Metropolitana de São Paulo

⁵ Dado mais recente disponível para consulta até a conclusão deste trabalho.

(RMSP)⁶ (CETESB, 2016). Pesquisas realizadas por CASTANHO e ARTAXO (2001), e por ALONSO et al. (1997), demonstraram que os níveis de MP encontrados na atmosfera do município de São Paulo e de sua Região Metropolitana excedem, em geral, os padrões nacionais de qualidade do ar para partículas inaláveis (MP₁₀, estabelecidos pela Resolução CONAMA nº003/1990⁷), principalmente durante os dias da semana e nos meses de inverno, característica que relaciona essas partículas a origens veiculares, predominantemente. Para o ano de 2008, MIRANDA e colaboradores (2012) demonstraram que as concentrações de MP_{2,5} medidas na cidade de São Paulo excederam o limite anual definido pela Organização Mundial da Saúde (OMS/WHO) de 10 µg/m³ (WHO, 2006)⁸, tendo registrado média anual de 28,1 µg/m³ (MIRANDA et al., 2012).

Em um mapa interativo⁹, disponibilizado pela WHO, é possível consultar as médias anuais de MP_{2,5} em diversas cidades do mundo. A Figura 1.1 apresenta um recorte desse mapa, destacando os resultados obtidos para as cidades de São Paulo, Rio de Janeiro, Curitiba e Belo Horizonte.

Conforme ilustrado, é possível verificar que o município de São Paulo apresenta médias anuais para MP_{2,5} que variam entre 16 µg/m³ e 25 µg/m³, valores ainda superiores aos limites anuais da OMS e, possivelmente, também aos definidos pela CETESB, que são de 20 µg/m³. Verifica-se que os valores médios anuais se situam dentro da mesma faixa para quase todo o estado de São Paulo, e que a cidade de Santos, no litoral paulista, apresenta médias mais elevadas, provavelmente devido a sua alta atividade portuária.

Corroborando essas informações, o mapa apresentado na Figura 1.2 evidencia que o material particulado é um poluente que está presente em quantidades que, por vezes, excedem os valores máximos permitidos para partículas inaláveis em

⁶ A RMSP abrange 39 municípios. São eles: São Paulo, Caieiras, Cajamar, Francisco Morato, Franco da Rocha, Mairiporã, Arujá, Biritiba-Mirim, Ferraz de Vasconcelos, Guararema, Guarulhos, Itaquaquecetuba, Mogi das Cruzes, Poá, Salesópolis, Santa Isabel, Suzano, Diadema, Mauá, Ribeirão Pires, Rio Grande da Serra, Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul, Cotia, Embu das Artes, Embu-Guaçu, Itapeverica da Serra, Juquitiba, São Lourenço da Serra, Taboão da Serra, Vargem Grande Paulista, Barueri, Carapicuíba, Itapevi, Jandira, Osasco, Pirapora do Bom Jesus e Santana de Parnaíba.

⁷Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em: 02 mar. 2018.

⁸ Definido por ser o menor nível encontrado a partir do qual a mortalidade (total, por causas cardiopulmonares e por câncer de pulmão) demonstrou crescimento em resposta ao MP_{2,5}, com 95% de confiança, no estudo realizado por POPE et al. (2002).

⁹ Disponível em: <<http://maps.who.int/airpollution/>>. Acesso em: 11 mar. 2018.

Figura 1.1 – Médias anuais globais de $MP_{2,5}$, com destaque para São Paulo, Rio de Janeiro, Curitiba e Belo Horizonte

Fonte: WHO, 2016. Concentrações em $\mu g/m^3$. Compilado pela autora.

algumas estações de monitoramento da qualidade do ar de São Paulo e de alguns municípios de sua Região Metropolitana, especificamente naquelas estações localizadas na proximidade de vias de alto tráfego veicular, fato que relaciona diretamente as emissões veiculares à presença de MP na atmosfera, corroborando dados encontrados em outras pesquisas, como as de ALBUQUERQUE, ANDRADE e YNOUE (2012); de BIASIOLI, BARBERIS e AJMONE-MARSAN (2006); de BIZIUK et al. (2010); de COUNCELL et al. (2004); de SANTOS JUNIOR (2015); e de VARAVELA et al. (2016).

Figura 1.2 – Localização das estações de monitoramento da qualidade do ar que apresentaram concentrações de MP maiores que o padrão estadual para partículas inaláveis e partículas inaláveis finas, e as principais vias de tráfego do município de São Paulo

Fonte: CETESB, 2017. OBS: os pontos vermelhos representam as estações de monitoramento; as vias azuis representam as faixas de ônibus; as tracejadas, os corredores de ônibus; as verdes, as vias amostradas na pesquisa de mobilidade no sistema viário principal (CET, 2017); e as amarelas são outras vias da RMSP.

Esses dados se tornam particularmente importantes para a população paulistana, que convive com uma frota bastante expressiva e crescente de veículos e

que, segundo dados¹⁰ do METRÔ (Companhia do Metropolitano de São Paulo), chega a realizar mais de 30 000 000 de viagens por dia, entrando em contato com os produtos resultantes do tráfego veicular, principalmente por via respiratória.

BARDELLI e colaboradores (2011), em pesquisa realizada na Itália, concluíram que o MP emitido é, em grande parte, composto por partículas com menos de 10 µm de diâmetro, ou seja, por partículas com alto potencial de inalação. Estima-se, ainda, que 60% desse particulado (MP₁₀) seja composto por partículas de dimensões menores que 2,5 µm (WHO, 2006), que são ainda mais inaláveis.

A importância que o material particulado adquire nos estudos ambientais também se deve ao fato de que o MP de origem veicular é importante transportador de metais e não-metais (FIGUEIREDO et al., 2007a; LADEN et al., 2000; STERNBECK; SJÖDIN; ANDRÉASSON, 2002), alguns dos quais possuidores de propriedades tóxicas, como Pb, As e Cd. Pesquisas promovidas pela Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP) demonstraram que os produtos derivados da queima dos combustíveis fósseis são mais tóxicos do que os gerados pela queima de biomassa (BRAGA et al., 2001). Esses produtos particulados estão fortemente associados ao agravamento de doenças crônicas do aparelho respiratório, tais como asma, bronquite e enfisema, e transtornos neurodegenerativos, conforme apontado por ALMEIDA (1999), FUJIWARA et al. (2011), MARTINS et al. (2006), NING et al. (2008), OSTRO et al. (2011), SÁNCHEZ-CCOYLLO et al. (2009), STERNBECK; SJÖDIN e ANDRÉASSON (2002), e SYSALOVA e SZAKOVA (2006), dentre outros. LADEN e colaboradores (2000), em estudo realizado em seis cidades estadunidenses, associaram positivamente incrementos na concentração de MP fino (MP_{2,5}) à mortalidade diária da população, fato que alerta para a possibilidade concreta de prejuízos à saúde das pessoas que vivem nessas regiões.

Em um extenso levantamento bibliográfico sobre o tema (focado em São Paulo), TOLEDO e NARDOCCI (2011) apontaram pesquisas que destacaram, por exemplo, que o aumento de MP₁₀ e de SO₂ de origem veicular acarretou um aumento de 3 a 4% na taxa de mortalidade diária por doenças cardiovasculares em idosos, percentual que chegou aos 6% considerando-se doenças do aparelho respiratório.

¹⁰ Dados de 2012, oriundos da Pesquisa de Origem e Destino. As bases de dados estão disponíveis para download no endereço eletrônico http://www.metro.sp.gov.br/pesquisa-od/arquivos/Banco_de_Dados_da_Pesquisa_de_Mobilidade_Urbana-2012.zip. (Acesso em: 26 fev. 2018)

Além disso, também foi apontada alta prevalência de doenças respiratórias em crianças de 11 a 13 anos, relacionadas aos níveis de MP atmosférico (TOLEDO; NARDOCCI, 2011).

Pesquisas recentes apontam, inclusive, a existência de uma correlação positiva entre as concentrações de MP inalável, NO₂ e SO₂ na atmosfera e o número de suicídios na população (KIM et al., 2018), evidenciando a seriedade da poluição atmosférica de origem veicular.

Além dos impactos à saúde humana, estudos também apontam que as emissões veiculares podem acarretar danos ao meio ambiente. Em trabalhos que abordaram o estudo de solos de ruas e parques da capital paulista, FIGUEIREDO, RIBEIRO e colaboradores concluíram que o teor de metais potencialmente tóxicos nas amostras de solo coletadas estava acima dos valores de referência de qualidade para solos estabelecidos pela CETESB, sendo que, para alguns elementos, a concentração ultrapassou os valores de prevenção tabelados e aproximou-se dos valores de intervenção, eventualmente também os ultrapassando. Isso demonstra o comprometimento da qualidade dos solos analisados. Um dado importante dessas pesquisas foi a conclusão de que as mais altas concentrações de Ba, Sb, Cu, Zn e Pb, elementos potencialmente tóxicos, foram encontradas em regiões próximas a avenidas de grande tráfego de carros, ônibus e caminhões, corroborando a hipótese de que esses metais podem ter origem veicular (FIGUEIREDO et al., 2007b; FIGUEIREDO; TOCCHINI; SANTOS, 2011; RIBEIRO et al., 2012).

Diante do exposto, a qualificação e quantificação dos materiais poluentes emitidos pelo tráfego veicular são de suma importância para a adoção, por parte dos poderes públicos, de medidas de mitigação de impactos negativos e de políticas de redução de emissões.

1.1 Análises em túneis

A análise de emissões veiculares no interior de túneis é vantajosa, pois eles não são diretamente afetados pelas condições climáticas, como chuvas. Além disso, os túneis simulam de forma mais realista as verdadeiras condições de trânsito a que os veículos estão submetidos; possibilitam medições que englobam um grande número de veículos simultaneamente; e permitem medições em condições estáveis ao longo do tempo, pois suas condições de tráfego são, em geral, constantes (BARDELLI et al., 2011; LAWRENCE; SOKHI; RAVINDRA, 2016).

Em diversas regiões do mundo foram feitos estudos sobre emissões veiculares em túneis. Nesses estudos, os veículos são apontados como a principal fonte de poluentes (PÉREZ-MARTÍNEZ et al., 2014). O trabalho de STERNBECK; SJÖDIN e ANDRÉASSON (2002), realizado na Suécia, demonstrou que material particulado (MP_{10}) e metais tiveram suas concentrações aumentadas ao se comparar a entrada e a saída dos túneis estudados, sendo que os elementos Cu, Zn, Cd, Sb, Ba e Pb apresentaram enriquecimento atribuído, principalmente, às emissões dos veículos. Ainda, corroboraram os dados de outros estudos que apontaram os veículos movidos a diesel como emissores majoritários de MP inalável, como os obtidos por ALLEN e outros pesquisadores (2001), em estudo realizado no túnel Caldecott, na Califórnia, EUA. O estudo de HANDLER e colaboradores (2008), realizado no Kaisermühlen-Tunnel, em Viena, Áustria, concluiu que os elementos Ba, Cu e Pb foram emitidos pelos veículos nas frações mais finas (mais inaláveis, portanto) e que outros elementos, como Sr, Mn e Zn estão associados às emissões veiculares. Em artigo mais recente, ALVES e demais pesquisadores (2015) relataram concentrações de $MP_{0,5-2,5}$ e $MP_{0,5}$ respectivamente quatro e oito vezes maiores dentro do túnel estudado, em relação ao *background* da vizinhança, ressaltando a contribuição das emissões veiculares e da ressuspensão de partículas de solo (ALVES et al., 2015a). O trabalho de HUNG-LUNG e YAO-SHENG (2009) também reiterou essas associações, apontando que, no túnel estudado (em Taiwan), o $MP_{2,5}$ continha concentrações significativas de S, Mn e Pb (HUNG-LUNG; YAO-SHENG, 2009).

Estudos voltados para a análise da poluição veicular em túneis também foram realizados na RMSP. SÁNCHEZ-CCOYLLO e colaboradores (2009) realizaram estudo em que estimaram as emissões de material particulado pelos veículos em dois túneis do município de São Paulo (Jânio Quadros e Maria Maluf). Esse estudo demonstrou que a fração de MP emitida por veículos movidos a diesel é consideravelmente superior à de veículos movidos a etanol/gasolina-etanol - quatro vezes maior para MP_{10} e seis vezes maior para $MP_{2,5}$ (SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2009). Em acordo com resultados já apresentados, o trabalho de PÉREZ-MARTÍNEZ e colaboradores (2014), realizado nos túneis Jânio Quadros e do Rodoanel, identificou uma diferença significativa entre as emissões realizadas em dias de semana e em finais de semana (como também apontou o trabalho de PIO e outros pesquisadores, de 2013, em Portugal), além da contribuição expressiva na emissão de MP inalável por veículos movidos a diesel (PÉREZ-MARTÍNEZ et al., 2014).

Pesquisas realizadas sobre a limpeza/manutenção de túneis indicam que os efluentes gerados nesse processo possuem alta carga poluidora, apresentando poluentes metálicos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), dentre outros (MELAND et al., 2010). Visto que há mobilização de poluentes sólidos por meio aquoso, esses efluentes, quando dispostos inadequadamente, podem carrear os poluentes para o solo, causando sua contaminação, bem como das águas subterrâneas. Um exemplo dessa mobilização é dado no trabalho de ANDERSEN e VETHE (1994), realizado com efluentes advindos da limpeza e manutenção do túnel Ringnes, em Oslo, Noruega. Sua análise permitiu a conclusão de que o Pb presente no ambiente se liga a pequenas partículas, o que causa uma mais rápida dispersão desse metal (ANDERSEN; VETHE, 1994).

Embora o assunto seja de fundamental importância para a saúde da população e para a conservação da qualidade ambiental das grandes metrópoles, em especial a paulistana, ainda há poucos estudos sobre as contaminações geradas pelas emissões veiculares no município de São Paulo e/ou em sua Região Metropolitana. Este trabalho visa contribuir com novos dados sobre a possível contaminação por elementos potencialmente tóxicos em São Paulo, com ênfase nas contribuições advindas das emissões provenientes tanto da queima de combustíveis quanto do desgaste e da abrasão de partes e componentes veiculares, buscando fornecer subsídios para futuras pesquisas e, também, para o poder público, responsável pela implementação de políticas ambientais e de saúde.

2 OBJETIVOS

Diante do exposto, este trabalho visa, de maneira geral, identificar fontes específicas de poluição em poeiras de túneis da cidade de São Paulo, bem como avaliar a intensidade dessa poluição ou contaminação. Para isso, pretende-se, especificamente,

- determinar, qualitativa e quantitativamente, as concentrações dos elementos químicos que compõem as amostras das poeiras de túnel;
- estimar a contaminação por elementos potencialmente tóxicos nos ambientes estudados por meio do cálculo de fatores de enriquecimento;
- compreender de que forma esses elementos estão relacionados entre si na matriz estudada, ou seja, verificar se há agrupamentos preferenciais de elementos, indicando possíveis origens comuns;
- estabelecer relações entre os elementos encontrados e suas prováveis origens no ambiente amostrado, procurando estabelecer as fontes específicas de cada elemento ou conjunto de elementos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentados em detalhe todos os procedimentos de coleta e de análise a que as poeiras foram submetidas, bem como as descrições das técnicas analíticas e dos materiais empregados.

3.1 Amostragem

3.1.1 Locais de coleta

As amostras de poeira analisadas foram coletadas em três túneis da capital paulistana: o túnel Presidente Jânio Quadros (JQ) e os dois túneis do Complexo Viário Maria Maluf (MM), ilustrados na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Túnel Presidente Jânio Quadros e túnel do Complexo Viário Maria Maluf

Fontes: sites Trópico¹¹ (JQ) e G1¹² (MM).

O túnel Jânio Quadros possui 1 900 m de extensão e está localizado na região sudeste da cidade de São Paulo, a cerca de 7,4 km da região central (marco zero), no bairro do Itaim Bibi (Figura 3.2). Foi inaugurado em 1994. Seu tráfego é caracterizado apenas pela circulação de veículos leves – ciclomotores, motonetas, motocicletas, triciclos, quadriciclos, automóveis, utilitários, caminhonetes e

11 Disponível em: <<http://tropico.com.br/wp-content/uploads/2015/02/SP-T%C3%BAnel-Janio-Quadros.jpg>>. Acesso em: 07 jul. 2017.

12 Disponível em: <[goo.gl/LJMXTW](http://globo.com)>content_copyCopy short URL>. Acesso em: 07 jul. 2017.

camionetas, com peso bruto total (PBT) inferiores ou iguais a 3 500 kg, de acordo com a Resolução nº 396/11 do Conselho Nacional de Trânsito – CONTRAN (CONTRAN, 2011). É composto por duas vias de mão única, e admite velocidade máxima de tráfego de 50 km/h.

Os túneis do Complexo Viário Maria Maluf, inaugurados no mesmo ano, possuem 1 200 m de extensão e estão localizados a cerca de 8,7 km do centro da capital (marco zero), distando do túnel Presidente Jânio Quadros em também cerca de 8,7 km (Figura 3.2). Cada túnel, um para cada sentido de tráfego, possui três pistas para rodagem de veículos, que admitem velocidade máxima de tráfego de 50 km/h. No Complexo, o tráfego é caracterizado pela presença de veículos leves e pesados, categoria esta que inclui ônibus, micro-ônibus, caminhões, caminhões-trator, tratores de rodas, tratores mistos, chassis-plataforma, motores-casa, reboques ou semirreboques e suas combinações (CONTRAN, 2011).

Figura 3.2 – Localização aproximada dos túneis Jânio Quadros e do Complexo Viário Maria Maluf, no município de São Paulo

Fonte: Google Maps. Acesso em: 16 jan. 2019.

3.1.2 Procedimento de coleta

As coletas das poeiras foram realizadas em duas campanhas de amostragem: uma no verão (fevereiro) e outra no inverno (julho) de 2017. As amostras foram coletadas utilizando-se pás e escovas de polipropileno limpas, conforme metodologia de coleta descrita por BARDELLI et al., 2011; GUNEY; ONAY; COPTY, 2010; e VARRICA et al., 2003, tomando-se o cuidado de coletar também as frações mais finas, de grande importância.

Devido ao fato de as vias do túnel JQ passarem por inversão de sentido de tráfego diariamente e de ele possuir um recuo interno para estacionamento de automóveis, localizado em sua porção central, os pontos de amostragem localizaram-se em seu interior, no local do recuo, e abrangeram, separadamente, a pista de rodagem dos veículos (chão) e a calçada elevada para pedestres (calçada), de altura aproximada 1 m, não tendo sido realizadas coletas nos pontos de entrada e saída.

Já no túnel MM, como este não possui recuo para automóveis em seu interior (o acesso a ele só se dá a pé), nem tampouco inversão de sentido de tráfego, as coletas foram feitas em suas extremidades de entrada e saída, apenas na calçada para pedestres, de altura aproximada igual a 1 m.

Durante as coletas, as amostras, de massa aproximada 100 g cada, foram acondicionadas separadamente em envelopes de polietileno limpos, devidamente identificados, para seu posterior transporte ao laboratório.

3.2 Caracterização elementar

Para que se possa fazer qualquer tipo de discussão acerca do material coletado, é necessário conhecer a sua composição elementar. É o ponto de partida para a elaboração de quaisquer hipóteses acerca de sua proveniência, de sua toxicidade ou de outra característica que seja relevante para o estudo.

Dessa forma, foram realizados quatro tipos de análises visando à caracterização elementar das poeiras coletadas: Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA), Espectrometria de Absorção Atômica Eletrotérmica com Forno de Grafite (GFAAS), Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e Difração de Raios X (DRX). Todas essas técnicas, as metodologias empregadas e os resultados obtidos serão apresentados nas próximas seções.

3.2.1 Análise por ativação neutrônica instrumental (INAA)

A análise por ativação com nêutrons é uma técnica analítica que se baseia na medida da radiação gama induzida nos átomos de uma amostra pela irradiação com nêutrons. Quando submetidos a um fluxo de nêutrons, os núcleos atômicos sofrem reações nucleares, sendo a mais importante, neste caso, a reação (n,γ) .

Quando um nêutron interage com um núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica, forma-se um núcleo composto em um estado excitado. Este núcleo pode perder sua energia por vários processos de desintegração, que duram da ordem de 10^{-16} a 10^{-14} s. Esses processos normalmente envolvem emissão de partículas ou dos chamados raios gama prontos. Na maioria dos casos, o novo núcleo formado é radioativo e irá decair emitindo partículas β^- e raios gama, cujas energias são a base para a identificação da composição elementar da amostra. A medição das energias dos raios gama, característicos de cada núcleo atômico, possibilita a identificação dos elementos presentes na amostra. Sabendo-se que a atividade do elemento de interesse e sua concentração na amostra são proporcionais, é possível determinar sua fração mássica. Cerca de 70% dos elementos químicos conhecidos possuem isótopos com propriedades favoráveis para a análise por essa técnica.

A Figura 3.3, a seguir, ilustra os processos que ocorrem durante a ativação neutrônica de um núcleo.

A técnica necessita de uma fonte de nêutrons, que pode ser natural ou artificial. Para o desenvolvimento deste trabalho, os nêutrons utilizados para a ativação dos núcleos dos elementos presentes nas amostras são os nêutrons termalizados resultantes do processo de fissão nuclear do ^{235}U no reator nuclear de pesquisas IAE-R1 do IPEN.

A sensibilidade da análise por ativação com nêutrons depende fundamentalmente do fluxo de nêutrons a que a amostra é submetida; da abundância isotópica do núcleo alvo na amostra; e da secção de choque nuclear para nêutrons, que representa a probabilidade de um nêutron interagir com o núcleo do elemento de interesse. Quanto maiores esses valores, maior será a atividade do radionuclídeo produzido. Outros parâmetros, como a meia-vida do nuclídeo formado, as energias e o tipo das radiações emitidas por esse nuclídeo interferem na sensibilidade da análise (DE SOETE; GIJBELS; HOSTE, 1972).

Figura 3.3 – Processo de ativação nuclear por nêutrons

Fonte: Adaptado de NucWik¹³.

Quando uma amostra é irradiada em um fluxo de nêutrons, a atividade induzida pode ser expressa pela equação geral da análise por ativação (Equação 3.1):

$$A = \frac{z \cdot \phi \cdot \sigma \cdot N \cdot m \cdot f \cdot \left(1 - e^{-\frac{\ln 2 \cdot t_{\text{irrad}}}{t_{1/2}}} \right)}{M} \quad (3.1)$$

em que

A = atividade induzida;

z = coeficiente de detecção (dependente da natureza do instrumento de detecção, eficiência, geometria de contagem);

ϕ = fluxo de nêutrons;

σ = seção de choque para nêutrons (térmicos, epitérmicos ou rápidos, dependendo do tipo de ativação desejada);

N = número de Avogadro;

m = massa do elemento;

f = abundância isotópica;

$t_{1/2}$ = meia-vida do isótopo;

t_{irrad} = tempo de irradiação;

M = massa atômica do elemento.

¹³ Disponível em:

<https://nucwik.wikispaces.com/file/view/N_activation_NAA_method.png/500516276/N_activation_NAA_method.png>. Acesso em: 05 maio 2018.

Tendo cada nuclídeo radioativo características específicas de meia-vida e energia emitida, a determinação qualitativa e quantitativa dos nuclídeos presentes na amostra é feita por espectrometria de raios gama, com a utilização de detectores semicondutores de alta resolução de germânio hiperpuro. Os impulsos gerados da interação da radiação incidente com o cristal do detector de Ge são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulsos, na forma de um espectro de energias. O espectro é interpretado por programas de computação, que localizam os picos de raios gama, determinam suas energias, com base em calibrações prévias, e calculam as suas áreas. O programa utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi o VISPECT, desenvolvido no Departamento de Radioquímica do CRPq.

A relação entre a radiação emitida e aquela realmente detectada dependerá de algumas características dos instrumentos disponíveis para a realização das medidas. Essas características se referem à eficiência de medida, ao arranjo geométrico para contagem, e a efeitos de espalhamento e absorção da radiação. A irradiação de padrões de referência simultaneamente à amostra que se quer pesquisar – método comparativo de análise por ativação neutrônica – e a posterior análise destes padrões nas mesmas configurações que as da amostra, fornecem um indicativo dessa eficiência e possibilitam contornar possíveis problemas e incertezas do método.

O método comparativo de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (*Instrumental Neutron Activation Analysis* – INAA – na sigla em inglês) é um método primário de medição, de alta qualidade metrológica, pois as reações nucleares podem ser completamente descritas, diferenciadas e bem definidas em termos de energias gama, meias-vidas, decaimento; há uma equação matemática que descreve o método – ele é completamente compreendido; e os valores de todas as constantes, parâmetros e quantidades medidas, presentes no modelo matemático descritivo, são potencialmente rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades (SI), podendo ser escritos em unidades do SI (BODE; GREENBERG; FERNANDES, 2009).

Em relação a outros métodos de análises quantitativas, a INAA se destaca por sua alta sensibilidade e detecção de quantidades traço; pela facilidade de preparo das amostras – que, preferencialmente, devem estar no estado sólido, eliminando etapas trabalhosas de preparações químicas –; e pela ausência de brancos analíticos. Além disso, apresenta alta seletividade, razão pela qual é possível a realização de análises multielementares. Especificamente, para a análise de materiais de origem

geológica ou biológica, é vantajoso o fato de elementos de alta abundância nessas matrizes, como H, C e O, não serem ativados, o que gera amostras de menor atividade e reduz a ocorrência de possíveis interferentes. Ainda, é um método bem estabelecido, e, conforme já mencionado, primário, o que conduz a resultados bastante confiáveis, mesmo com um número reduzido de replicatas analisadas.

3.2.1.1 INAA: materiais e métodos

Em laboratório, cada uma das amostras foi seca em estufa, isoladamente, a 60 °C por cerca de 24 horas e, posteriormente separada manualmente, utilizando-se peneiras de aço inox, em três frações granulométricas: < 2 mm, < 150 µm e < 63 µm, gerando um total de 6 subamostras por campanha de coleta, por túnel, conforme ilustra a Figura 3.4.

As frações mais grossas que 2 mm foram descartadas, pois eram compostas principalmente por pedriscos e folhas. Em seguida, as subamostras de granulometria < 2 mm foram moídas em almofariz de ágata, visando à homogeneização e à obtenção de um pó fino para adequação à análise por INAA.

De cada uma das subamostras, foram pesadas e seladas porções de cerca de 100 a 150 mg, em envelopes de polietileno limpos, de dimensões aproximadas 1,5 cm². As mesmas quantidades dos materiais de referência certificados basalt BE-N (SARM), granite GS-N (SARM) e BCR[®]-723 (IRMM) passaram pelos mesmos procedimentos e foram pesadas e seladas em envelopes idênticos aos das subamostras. Todos os envelopes foram, finalmente, embrulhados em papel alumínio e acondicionados dentro de cilindros de alumínio (coelhos), ideais para a irradiação com nêutrons no reator (Figura 3.5).

Envelopes de polietileno limpos sem inscrições, com inscrições em caneta marcadora preta e com inscrições em caneta marcadora azul também foram preparados para análise, a fim de verificar se possuíam algum elemento de interesse como impureza.

Figura 3.4 – Divisão das amostras em subamostras

Fonte: elaborado pela autora.

Todas as subamostras, os materiais de referência e os envelopes para controle de impurezas foram irradiados por 8 horas em um fluxo neutrônico térmico de, aproximadamente, $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no reator nuclear IEA-R1 do CRPq - IPEN. As medidas da atividade induzida foram realizadas em um sistema de espectrometria gama, composto por um detector de Ge hiperpuro (Canberra GX20190) e eletrônica associada. Duas séries de contagens foram realizadas após a irradiação: a primeira, após 5 a 7 dias da irradiação e, a segunda, após 15 a 20 dias de decaimento. Todas as subamostras foram preparadas em quadruplicata e contadas no mesmo detector, por 1 h cada.

As subamostras de granulometria mais fina ($63 \mu\text{m}$) foram também submetidas a irradiações de curta duração para a quantificação de elementos de meias-vidas curtas – da ordem de minutos. O preparo dessas subamostras foi idêntico ao das anteriormente preparadas. Para quantificação pelo método comparativo e para o controle de qualidade analítica foram preparados padrões pipetados com os elementos de interesse (Ti e V) e amostras do material de referência SRM 2709a San Joaquin Soil (NIST), que foi preparado de acordo com as instruções contidas em seu certificado.

Figura 3.5 – Preparo das subamostras

Fonte: Registros da autora. (a) Amostra de granulometria entre 2 mm e 150 μm em almofariz de ágata para ser moída; (b) Amostra sendo pesada em balança analítica, em envelope de polietileno; (c) Amostras seladas em envelopes de polietileno; (d) Amostra selada sendo embalada em folha de alumínio.

Conjuntos formados por duas subamostras, um padrão pipetado e uma amostra do material de referência foram irradiadas durante 20 s em um fluxo neutrônico térmico de, aproximadamente, $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, na estação pneumática do reator nuclear IEA-R1 do CRPq - IPEN. As medidas da atividade induzida foram realizadas no mesmo sistema de espectrometria gama descrito anteriormente. Após a irradiação, duas séries de contagens foram realizadas: a primeira, após 5 minutos da irradiação e, a segunda, após 1 h de decaimento. Todas as subamostras, padrões pipetados e materiais de referência foram contadas no mesmo detector, por 5 minutos cada, na presença de uma fonte radioativa de ^{60}Co e ^{57}Co , para correção do tempo morto do detector e do empilhamento de pulsos, visto que o tempo morto das amostras mostrou-se bastante elevado – o que prejudica a estatística de contagem e aumenta as incertezas associadas.

Após as contagens, foram feitos os cálculos das frações mássicas para 25 elementos químicos detectados nas amostras: As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Tb, Th, U, Yb, Zn, Ti e V. Os cálculos foram feitos

com base na Equação (3.1), aplicada ao método comparativo, em que os valores do coeficiente de detecção, do fluxo de nêutrons, da secção de choque para nêutrons térmicos, do número de Avogadro, da abundância isotópica, da meia-vida do isótopo, e do tempo de irradiação são idênticos para amostras e padrões. Assim, a concentração de cada elemento pode ser calculada de acordo com a Equação 3.2.

$$C_{am} = \frac{A_{am} \cdot m_{pad} \cdot C_{pad} \cdot e^{-\lambda t_d}}{A_{pad} \cdot m_{am}} \quad (3.2)$$

em que

A_{am} = atividade induzida na amostra;

m_{pad} = massa do padrão ou material de referência;

C_{pad} = concentração do elemento de interesse no padrão ou material de referência;

A_{pad} = atividade induzida no padrão ou material de referência;

m_{am} = massa da amostra;

t_d = tempo de decaimento entre a contagem da amostra e do padrão ou material de referência.

3.2.2 Espectrometria de absorção atômica eletrotérmica com forno de grafite (GFAAS)

A espectrometria de absorção atômica eletrotérmica é uma técnica considerada adequada para a medição de micro e ultra traço, com limites de detecção da ordem de picogramas, precisão de poucos por cento (desvio padrão relativo) e faixa de operação de três ordens de magnitude (BORGES; HOLCOMBE, 2017).

Baseia-se na absorção de energias específicas de radiação por elétrons de átomos livres em gases. A radiação incidente transfere energia para os elétrons que são, então, excitados para um nível mais alto de energia. Esse é um processo bastante específico, pois elétrons atômicos de um dado elemento químico absorvem apenas a quantidade de energia referente às transições eletrônicas características daquele elemento, de forma quantizada.

Dessa forma, em um espectrômetro de absorção atômica, é emitida radiação de comprimentos de onda específicos para cada elemento a ser analisado. Essa radiação é gerada por lâmpadas elementares (de catodo oco ou de descarga sem eletrodos) ou de espectro contínuo, dependendo do modelo do aparelho. Essa

radiação interage com os átomos da amostra de interesse (neutros, em estado gasoso) e os elétrons dos átomos do elemento químico específico a ser determinado a absorvem, retirando-a do fluxo de radiação que chega até o sistema de detecção (SCHLEMMER; RADZIUK, 1999). Assim, cada absorção que ocorre no sistema reduz a intensidade original da radiação emitida pela lâmpada que atinge o detector, redução esta que segue uma função logarítmica: a lei de Beer-Lambert (Equação 3.3), que relaciona a absorbância (A) ao número de átomos presentes (c) e ao comprimento do caminho de absorção (ℓ), bem como a uma constante de proporcionalidade, o coeficiente de absorção (k).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot \ell \quad (3.3)$$

Finalmente, a magnitude da absorbância determinada se relaciona à concentração média do analito, de acordo com a equação 3.4.

$$C = \frac{A - b}{a} \cdot \frac{V}{m} \quad (3.4)$$

em que

A = absorbância da amostra;

a = coeficiente angular da curva de calibração;

b = coeficiente linear da curva de calibração;

V = volume da amostra digerida;

m = massa digerida da amostra;

Em um sistema de espectrometria de absorção atômica eletrotérmica com forno de grafite (GFAAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), a amostra é inserida por um pipetador automático no interior de um mini tubo de grafite, de dimensões aproximadas de 2,5 a 3 cm, com diâmetro interno de 4 a 7 mm (Figura 3.6) Esse tubo é resistivamente aquecido a temperaturas da ordem de 2 000 °C, o que promove a atomização da amostra, possibilitando a determinação quantitativa do analito.

Figura 3.6 – Forno de grafite modelo THGA (*Transversely Heated Graphite Atomizer*)

Fontes: Adaptado de PERKIN ELMER¹⁴ e BORGES e HOLCOMBE (2017).

De forma simplificada, o sistema opera em quatro ciclos:

1. *Inserção da amostra no tubo de grafite*, com adição de um modificador químico e de água para diluição, em caso de concentrações de analito que extrapolem a curva de calibração do aparelho;

2. *Pré-aquecimento do tubo ou pirólise*, que tem a função de remover os componentes da matriz que não são de interesse para a determinação em curso. O tubo é aquecido a temperaturas da ordem de 300 °C a 400 °C e recebe fluxo contínuo de um gás inerte (em geral, Ar) para realizar essa remoção com eficiência.

3. *Atomização* do restante da amostra, em que o analito é vaporizado e atomizado, a uma temperatura de cerca de 2 000 °C. É nessa etapa que a absorbância é medida. O fluxo de Ar é interrompido durante a atomização para aumentar o tempo de residência do analito no caminho óptico, aumentando a sensibilidade.

4. *Limpeza*, a uma temperatura de, aproximadamente, 2 500 °C, para remoção de quaisquer resíduos de amostra, evitando efeitos de memória no aparelho.

A realização desse conjunto de etapas dura cerca de 5 minutos.

As elevadas temperaturas às quais o interior do tubo de grafite fica submetido minimizam a formação de compostos e a condensação da amostra, enquanto sua estrutura de geometria tubular protege o analito de interferências exteriores e aumenta o seu tempo de residência no caminho óptico do aparelho, aumentando a sensibilidade da técnica (BORGES; HOLCOMBE, 2017), como já exposto.

¹⁴ PerkinElmer. **UltraClean THGA Graphite Tubes with Integrated Platform**. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/images_for_resize/B0504033AAIndexTHGAGraphiteTubeLG.jpg>. Acesso em: 16 jan. 2018.

Uma estratégia bastante comum para aumentar a eficiência da análise é a adição de modificadores químicos à amostra em solução. Essa adição apresenta a propriedade de minimizar efeitos de matriz, permitindo a remoção de componentes indesejados da amostra anteriormente à sua atomização, nas altas temperaturas do forno de grafite.

3.2.2.1 GFAAS: materiais e métodos

A análise de GFAAS foi aplicada, neste estudo, para a determinação das concentrações dos elementos Cd, Cu e Pb. Para isso, cerca de 0,05 g das amostras das poeiras coletadas foram pesadas, diretamente em tubos de teflon, em balança analítica (OHAUS AR2140, resolução de 0,0001 g). A cada um dos tubos, foram acrescentados 7 mL de uma mistura 3:1 de HNO₃ (60%) e HF (40%), e 3 mL de H₂O₂ (30%). Após breve agitação, os frascos foram fechados e deixados em pré-digestão por, aproximadamente, 24 h. Após esse período, foram adicionados, a cada um dos tubos, mais 2 mL de HNO₃ (60%) e 6 mL de HCl (60%), ambos PA. Foram também preparados um frasco contendo apenas a mistura ácida (branco) e outro contendo essa mistura e 0,05 g do material de referência certificado EnviroMAT SS-1 Soil (SCP Science). Após esse período, os frascos contendo as amostras, o branco e o material de referência foram submetidos a uma digestão assistida por micro-ondas (MARS6, CEM), seguindo a seguinte programação: rampa de aquecimento de temperatura ambiente a 180 °C (20 min), manutenção de temperatura constante por 10 min, rampa de aquecimento de 180 °C a 210 °C (20 min), manutenção de temperatura constante por 10 min, seguido de resfriamento. Esse programa foi executado duas vezes seguidas para cada conjunto de amostras. Esse protocolo foi adaptado do adotado para a digestão das amostras destinadas à análise isotópica.

Após a digestão, as soluções obtidas foram filtradas e avolumadas para 50 mL, sendo depois diluídas com água Milli-Q ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) em razões 1:2, 1:10, 1:20 ou 1:100, de acordo com a concentração de cada amostra, e inseridas nas cubetas apropriadas para a amostragem no espectrômetro (PerkinElmer, AAnalyst800). No amostrador do aparelho, também foi adicionada uma cubeta contendo solução modificadora química de NH₄H₂PO₄ (0,5% m/V) / Mg(NO₃)₂ (0,03% m/V), além de um frasco com água Milli-Q (para diluições, se necessárias durante as leituras). A leitura de cada amostra, branco ou material de referência foi

realizada em duplicata, no mínimo. Os resultados que serão apresentados refletem a média dos dados obtidos, após remoção de valores discrepantes.

3.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)

A fluorescência de raios X é uma técnica analítica não destrutiva, instrumental e multielementar. Permite análises rápidas e relativamente baratas, e tem grande potencial de aplicação nas mais diversas áreas de pesquisa. Nessa técnica, uma fonte de radiação excita os átomos constituintes da amostra, retirando elétrons das camadas mais interiores de suas eletrosferas. Com isso, origina-se uma “chuva” de raios X característicos, de energias correspondentes às diferenças de energia entre as camadas eletrônicas do átomo (Figura 3.7). As energias das transições eletrônicas aumentam com o aumento do número atômico e, dessa forma, vão se tornando mais penetrantes.

Figura 3.7 – Geração de raios X característicos

Fonte: Adaptado de NAKAYAMA e NAKAMURA, 2014.

Os raios X emitidos pela amostra são, então, captados por um sistema de detecção, que separa os raios X detectados de acordo com suas energias, de forma

a ser possível fazer a determinação da composição amostral, a exemplo do que ocorre na INAA.

O estado químico dos elementos não influencia na determinação das concentrações do analito. Essa técnica é adequada para análises de ultra traço, da ordem de ppm. Análises em nível de ppb podem ser realizadas, utilizando-se métodos de pré-concentração (NAKAYAMA; NAKAMURA, 2014). Deve-se atentar para o fato de a fluorescência de raios X ser uma técnica de superfície, ou seja, as amostras devem ser suficientemente delgadas para que sejam feitas análises totais. Isso ocorre devido a efeitos de autoabsorção da radiação.

Esta técnica analítica possui duas variantes: a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e a fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Na primeira, os raios X emitidos pela amostra são difratados por um cristal analisador, de distância interplanar d conhecida e fixa. Os raios X difratados por cada plano do cristal são, então, contados por um detector de estado sólido para cada ângulo θ de difração¹⁵ (há a necessidade de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal e o detector) e a determinação elementar é feita de acordo com o comprimento de onda λ detectado, por meio da Equação 3.5:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.5)$$

em que

E = energia da radiação detectada;

h = constante de Planck ($h = 6,626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$);

c = velocidade da luz no vácuo ($c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Essa técnica é ideal para a determinação das concentrações de elementos mais leves, de menor número atômico.

Na EDXRF, por outro lado, os raios X emitidos pela amostra são detectados diretamente por detectores de estado sólido. Isso diminui o tempo necessário para a

¹⁵ A difração de raios X obedece à lei de Bragg, definida como $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$, cujas variáveis estão definidas no texto.

análise, pois os raios X provenientes da amostra são detectados simultaneamente. A Figura 3.8 ilustra a instrumentação e montagem (simplificadas) de ambas as técnicas.

Figura 3.8 – Instrumentação e montagem de sistemas de fluorescência de Raios X (EDXRF e WDXRF)

Fonte: Adaptado de NAKAYAMA e NAKAMURA, 2014.

3.2.3.1 EDXRF: materiais e métodos

As amostras das campanhas de verão de ambos os túneis foram encaminhadas ao Laboratório de Fluorescência de Raios X, localizado no CQMA-IPEN, para a realização de análise semiquantitativa, pelo método de parâmetros fundamentais. As análises foram realizadas pela analista Vera Lucia Ribeiro Salvador para as amostras não fracionadas (totais).

No método dos parâmetros fundamentais, a determinação das concentrações dos elementos é feita com base na Equação 3.6 (PARREIRA, 2006), aplicada para padrões de concentrações conhecidas e, posteriormente, para as amostras:

$$I_i = S_i \cdot C_i \cdot A \quad (3.6)$$

em que

I_i = intensidade do raio X do elemento i (nº total de fótons dividido pelo tempo de medida), em cps (contagens por segundo);

S_i = sensibilidade do sistema de medidas para o elemento i, em cps · (µg/g)⁻¹;

C_i = concentração do elemento i na amostra (ou padrão), em µg/g;

A = fator de absorção da matriz (adimensional), tanto para o feixe de excitação, quanto para o raio X característico.

3.2.4 Difração de raios X (DRX)

Em linhas gerais, nessa técnica analítica de análise microestrutural, raios X são produzidos por desaceleração de elétrons e filtrados para que apenas um comprimento de onda seja focalizado na amostra de interesse (em geral, é selecionada a radiação discreta K_α , por ser a mais intensa). A amostra, que deve ser cristalina¹⁶ e estar pulverizada, difrata os raios X incidentes, de acordo com a lei de Bragg. Os raios difratados pelos diferentes planos cristalinos da amostra formam padrões de difração que, ao serem captados por detectores, produzem difratogramas, cuja análise permite identificar a estrutura analisada e, conseqüentemente, a composição da amostra, quando feita a comparação com padrões já conhecidos (até mesmo com padrões determinados apenas teoricamente).

É uma técnica bastante específica e sensível, que apresenta características bastante interessantes: o difratograma resultante é característico de cada substância; as substâncias presentes em um composto apresentam seu difratograma independentemente umas das outras; e o difratograma indica o estado da combinação química dos elementos do material, o que permite a avaliação de como esses elementos podem interagir com outros meios, como o ambiente e organismos vivos. Além disso, apresenta a vantagem de requerer apenas uma quantidade pequena de amostra para a realização das análises e permite, sob certas circunstâncias, uma avaliação quantitativa de uma mistura de fases cristalinas, considerando-se que a intensidade da difração é proporcional à quantidade do material presente na amostra.

¹⁶ Essa exigência é uma limitação da técnica, que não se aplica, portanto, para a análise de materiais amorfos como vidros e plásticos.

A DRX tem sido aplicada com sucesso para a análise de estruturas cristalinas em diversos tipos de materiais desde o início do século XX.

De forma sucinta, o aparato experimental que compõe um difratômetro possui um tubo de raios X e um filtro monocromador (necessário para que a radiação incidente na amostra seja a mais monocromática possível¹⁷); um suporte giratório para acomodação da amostra, onde incidirão os raios X produzidos pelo tubo; um detector (ou um conjunto de detectores) em braço articulado giratório, que deve acompanhar as direções de difração do feixe incidente, juntamente com sua eletrônica de amplificação de sinais. A Figura 3.9 ilustra, simplificada, a composição de um difratômetro.

Figura 3.9 – Representação esquemática de um difratômetro de raios X

Fonte: SHIMADZU, 2018¹⁸. (Adaptado)

3.2.4.1 DRX: materiais e métodos

As amostras das campanhas de verão de ambos os túneis foram encaminhadas ao Laboratório de Difração de Raios X, localizado no CCTM-IPEN. As análises foram realizadas pelo Prof. Dr. Nelson Batista de Lima e equipe para as amostras não fracionadas (totais).

¹⁷ É bastante comum o uso de um alvo de Cu associado a um filtro de Ni. Sendo a razão inicial entre as intensidades de $K\alpha$ e $K\beta$ igual a 5,6 para o Cu, nota-se que, após a passagem do feixe de radiação pelo filtro de Ni, essa razão sobe para 500, o que, na prática, torna o feixe suficientemente monocromático (CULLITY; STOCK, 1956). De toda forma, os difratômetros já vêm com essas especificações de fábrica.

¹⁸ SHIMADZU. One Sight. Disponível em: <<https://www.shimadzu.com/an/elemental/xrd/onesight.html>>. Acesso em: 22 jan. 2018.

As amostras foram analisadas utilizando a radiação Cu-K α , com faixa angular de 10° a 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 3 segundos por passo, em equipamento fabricado pela Rigaku, modelo Multiflex, operando a 40 kV e 20 mA. A identificação das fases foi feita utilizando o software Crystallographica Search-Match®, no qual os dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

O cálculo das intensidades relativas dos picos de difração de raios X é feito por meio da Equação 3.7.

$$I = |F|^2 \cdot p \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}, \quad (3.7)$$

em que

F = fator de estrutura (onda resultante espalhada por todos os átomos da célula unitária – depende da rede cristalina);

p = fator de multiplicidade (número de diferentes planos com o mesmo espaçamento);

θ = ângulo de Bragg.

As intensidades finais são obtidas por comparação com as intensidades obtidas para materiais conhecidos, analisados em quantidades conhecidas.

3.3 Caracterização física

Para conhecer a dimensão e a morfologia das poeiras e, dessa forma, poder compreender melhor quais as interações que elas podem apresentar com o meio ambiente e com os seres humanos, foram feitas análises de difração a *laser* e de microscopia eletrônica de varredura, detalhadas a seguir.

3.3.1 Análise granulométrica por espectrometria de difração a laser

A ideia básica que fundamenta essa técnica é a da interação entre partículas e luz. Se o tamanho das partículas é grande em relação ao comprimento de onda da luz utilizada, a interação pode ser interpretada em termos de difração. Dessa forma, a luz, ao interagir com a partícula da amostra sofre difração e um padrão de difração é formado, como ilustra a Figura 3.10 (DE BOER et al., 1987). Esse padrão de intensidades luminosas, ao ser detectado por detectores apropriados, é analisado quanto à sua variação angular, que está diretamente relacionada ao tamanho da

partícula: partículas grandes espalham a luz a ângulos pequenos (relativamente ao eixo do feixe luminoso) e partículas pequenas espalham luz a ângulos maiores. Os dados de intensidade luminosa por ângulo de espalhamento permitem a determinação da dimensão das partículas.

Figura 3.10 – Esquema de funcionamento de um difratômetro a *laser* para análise granulométrica

Fonte: ZHOU et al., 2015. (Adaptado)

3.3.1.1 Análise granulométrica: materiais e métodos

As análises foram realizadas no CCTM-IPEN, pelos doutores Eguiberto Galego e Marilene Morelli Serna. Foi utilizado um difratômetro a *laser* da marca CILAS, modelo 1064, que operou com *laser* de 820 nm, em água destilada, com o uso de pirofosfato de sódio como dispersante. A determinação da distribuição granulométrica foi calculada pelo método de Fraunhofer, para amostras de granulometria inicial $63\ \mu\text{m}^{19}$.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica ampliação de imagens que, ao contrário da microscopia óptica – que utiliza luz visível ou ultravioleta para iluminar os objetos de interesse –, utiliza um feixe de elétrons, de menor comprimento de onda. Assim, é possível obter ampliações até cerca de 10 000 vezes

¹⁹ O aparelho só opera com amostras de granulometria inferior a $500\ \mu\text{m}$. Por esse motivo, não foram analisadas as amostras totais ou as de maior granulometria.

maiores que as obtidas com os microscópios ópticos convencionais, aumentando o poder de observação.

A Figura 3.11 ilustra o princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura, em comparação a um microscópio óptico.

Figura 3.11 – Microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura – princípios de funcionamento

Fonte: DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007.

A aceleração e focalização do feixe de elétrons se dá por meio de campos eletromagnéticos, que podem ter suas intensidades variadas, produzindo imagens com diferentes profundidades e em três dimensões – um dos grandes diferenciais da técnica. A maioria dos instrumentos usa um filamento de tungstênio como fonte de elétrons (emissão termoiônica), operando em uma faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons interage com esta, produzindo elétrons e fótons que são, então, coletados por detectores e convertidos em um sinal de vídeo. Como, nesse processo, há a produção de raios X característicos dos elementos constituintes das amostras sob investigação, também há a possibilidade da realização de uma análise combinada de espectrometria de raios X por dispersão de energia, o que torna esta técnica ainda mais interessante e atrativa. Assim, essa

técnica é utilizada para a inspeção de diversos tipos de amostras sólidas, nas mais diferentes áreas: biologia, química, farmácia, metalurgia, geologia etc.

3.3.2.1 MEV: materiais e métodos

Foram analisadas por MEV duas amostras de granulometria $< 2 \text{ mm}$ (JQ_Chão_Verão e MM_Saída_Inverno) e quatro amostras de granulometria $< 63 \mu\text{m}$ (JQ_Calçada_Verão, JQ_Calçada_Inverno, MM_Saída_Verão e MM_Saída_Inverno). As análises foram realizadas pela autora no Centro de Lasers e Aplicações do IPEN (CLA-IPEN), em um microscópio eletrônico de varredura TM3000 Tabletop Microscope (HITACHI), ilustrado na Figura 3.12, com manoplas adaptadas para melhor movimentação das amostras.

Figura 3.12 – Microscópio eletrônico de varredura do Centro de Lasers e Aplicações - IPEN

Fonte: registro da autora.

Para a análise, um suporte de alumínio (*stub*) foi preparado para acomodar as seis amostras. Inicialmente, ele foi limpo com álcool e sobre ele foram colados seis pedaços de fita de carbono, que têm a função de fixar as poeiras sobre o *stub* e impedir o seu deslocamento no estabelecimento do vácuo dentro do aparelho. A Figura 3.13

ilustra o *stub* com as fitas de carbono dupla face coladas (a e b) e com as poeiras sobre as fitas já desencapadas (c).

Figura 3.13 – *Stub* no suporte, sem e com as amostras

Fonte: registro da autora

Após o preparo, o *stub* com as amostras foi inserido no aparelho. Depois de estabelecido o vácuo, as leituras foram realizadas a uma tensão de 15 kV e foram utilizados os programas de focalização e ajuste de brilho automáticos do software do aparelho. Análises de EDXRF foram realizadas com o auxílio do software Quantax.

Foram selecionadas amostras grossas e finas para a comparação entre granulometrias muito diferentes. Apenas seis amostras foram analisadas pois elas se revelaram bastante similares entre si durante as análises.

3.4 Caracterização isotópica

As metodologias de caracterização isotópica de amostras geológicas ou ambientais, no geral, têm se mostrado poderosas ferramentas de auxílio na identificação das fontes ou origens de alguns elementos químicos. A base para essa caracterização é o fato de os elementos manterem as informações isotópicas originais de suas fontes, o que permite seu rastreamento e seu uso como traçadores ambientais ou *fingerprints*. O elemento Pb é bastante utilizado para esta finalidade, embora ainda haja poucos trabalhos abordando a Região Metropolitana de São Paulo, e mesmo o Brasil. Atualmente, vem ganhando impulso a pesquisa de caracterização isotópica de outros elementos, considerados não-tradicionais, como o Cu, o Cr, o Fe, o Hg e o Zn.

Neste trabalho, foi feita a caracterização isotópica dos elementos Pb e Zn, de acordo com metodologia detalhada nas próximas seções.

3.4.1 Chumbo: caracterização, fontes e aplicações

O chumbo (Pb) é um elemento metálico maleável, cinza azulado, encontrado naturalmente no meio ambiente (principalmente na galena – PbS), e que vem sendo utilizado pela humanidade para os mais diversos fins desde o início das civilizações. Estima-se que dezenas de milhares de toneladas de chumbo tenham sido mineradas na época da grande ascensão do Império Romano, quantidades estas que foram novamente igualadas durante a Revolução Industrial do século XIX, após períodos de menores atividades extrativistas (ALLIANCE TO END CHILDHOOD LEAD POISONING, 1994; HONG et al., 1994). A mineração do Pb é uma das principais responsáveis pela sua disponibilização para os seres humanos, juntamente com outras atividades como fundição, refino e reprocessamento de metais, e queima de carvão (BOLLHÖFER; ROSMAN, 2000). A Figura 3.14 ilustra os principais caminhos de aquisição de chumbo por seres humanos.

Seu baixo ponto de fusão, maleabilidade, facilidade de processamento e baixo custo resultaram em sua ampla utilização nos mais diversos ramos, como na produção de armamentos e munições, de encanamentos, de solda para latas de alimentos, de esmaltes cerâmicos, como aditivo em tintas, em fogos de artifício e, principalmente, em gasolina, desde o início do século XX. Essa última aplicação foi apontada como uma das maiores vias de exposição humana a chumbo na modernidade (LOVEI, 1998).

Nesse sentido, nota-se, de acordo com a Figura 3.14, que as emissões automotivas contribuem quase que diretamente para a composição das poeiras, que, por sua vez, são vias diretas de aquisição de Pb pelos seres humanos, o que justifica o estudo desse elemento em poeiras urbanas.

Atualmente, as principais aplicações do Pb residem na fabricação de baterias automotivas, de sistemas de emergência e de computadores; em componentes da indústria de plástico e vidros; e em blindagem de radiação. O Gráfico 3.1 ilustra as principais aplicações finais de Pb, com dados referentes ao período de 2012 a 2018. A produção atual de Pb está em torno de 1 066 mil toneladas, em dados referentes a novembro de 2018 (INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP, 2018).

Figura 3.14 - Vias de aquisição de Pb por seres humanos

Fonte: FOWLER et al., 1993. (Adaptado)

Gráfico 3.1 – Aplicações finais de chumbo: 2012 - 2018

Fonte: INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP, 2018.

Apesar de ser, ao lado do zinco, um dos metais não-ferrosos mais utilizados no mundo, estando atrás apenas de alumínio e cobre, o chumbo é um metal altamente nocivo para os seres humanos. É neurotóxico, podendo causar distúrbios intelectuais e de hiperatividade, problemas de crescimento e perdas auditivas, que podem ser irreversíveis, principalmente em crianças (ALLIANCE TO END CHILDHOOD LEAD

POISONING; ENVIRONMENTAL DEFENSE FUNDING, 1994; DIETRICH et al., 1993; HUANG et al., 2012). Em adultos, pode levar à hipertensão e a problemas cardíacos (FOWLER et al., 1993; LOVEI, 1998) e, em altas concentrações, pode induzir ao coma e causar a morte.

No meio ambiente, vem sendo responsável pela intoxicação e morte de aves aquáticas, que ingerem cartuchos usados de munição contendo Pb (SCHEUHAMMER; NORRIS, 1995), e de aves de rapina, predadoras de topo de cadeia, que se alimentam de outros animais que podem ter ingerido tais capsulas ou mesmo terem sido atingidos por esse tipo de munição, evidenciando bioacumulação de Pb ao longo dos níveis tróficos (TRANEL; KIMMEL, 2008). Além disso, sua dispersão no ambiente, por meio da ação dos ventos, pode causar a deposição do Pb sobre solos e cultivos agrícolas, o que, novamente, pode levar à aquisição desse elemento por seres humanos, seja por ingestão direta, ou por ingestão de animais que ingeriram vegetais contaminados (CASTRO-LARRAGOITIA; KRAMAR; PUCHELT, 1997).

Dentre seus inúmeros isótopos, o Pb possui quatro que são estáveis e de origem natural: o ^{204}Pb , o ^{206}Pb , o ^{207}Pb e o ^{208}Pb . O primeiro deles é originário da nucleossíntese primordial, enquanto que os três restantes possuem origem radiogênica, ou seja, são produtos das séries de decaimento de elementos radioativos: o ^{206}Pb advém do decaimento do ^{238}U ; o ^{207}Pb , do decaimento do ^{235}U ; e o ^{208}Pb , do decaimento do ^{232}Th .

O estudo de suas proporções isotópicas no meio ambiente, que ganhou maior precisão após o advento das técnicas de espectrometria de massas, tem um papel central em determinações geocronológicas, sendo muito utilizado para a determinação da idade de formações rochosas e, em última instância, da própria Terra. Além disso, devido ao fato de o Pb ser razoavelmente imóvel nos compartimentos ambientais, visto que a maior parte de seus compostos de ocorrência natural é insolúvel em uma ampla gama de condições, a determinação da assinatura isotópica de Pb de diferentes rochas revelou-se uma poderosa ferramenta de estudo nas ciências ambientais, pois minérios de Pb de diferentes procedências apresentam diferentes composições isotópicas, de acordo com sua idade e seu conteúdo de U e/ou Th. Dessa forma, a determinação de assinaturas isotópicas pode auxiliar grandemente na determinação das origens do Pb estudado no ambiente. Por exemplo, a assinatura isotópica de óxidos ou de compostos orgânicos de Pb, emitidos

na queima de combustíveis com chumbo em sua formulação, reflete a composição isotópica do minério de Pb utilizado em sua produção, o que permite identificar as origens do elemento.

Após estudos demonstrarem que as concentrações médias de Pb estavam muito aumentadas no meio ambiente devido à ação antrópica (NRIAGU; PACYNA, 1988; PATTERSON, 1965), e que sua assimilação por seres humanos teria graves efeitos sobre a saúde, esforços foram feitos no sentido de limitar sua emissão. Uma das principais ações responsáveis por causar um acentuado decréscimo nas concentrações ambientais de Pb foi a redução e/ou proibição de seu uso na gasolina. O composto chumbo tetraetila ($C_8H_{20}Pb$) foi, durante aproximadamente oito décadas (~1920 – ~2000), incorporado como agente antidetonante à gasolina para aumentar a sua octanagem. Também devido ao crescimento das preocupações com o meio ambiente, esse composto foi retirado da formulação desse combustível, pois retardava a implantação de conversores catalíticos nos veículos, já que causava danos a esses dispositivos (LANDRIGAN, 2002).

Atualmente, o chumbo tetraetila encontra-se ausente da composição da gasolina na quase totalidade dos países do mundo, com exceção da Argélia (JOHNSTON, 2017). No Brasil, o composto foi retirado da gasolina comercial em 1992, mas ainda é utilizado na gasolina de aviação, o que certamente traz preocupações acerca de possíveis contaminações e riscos à saúde (PETROBRÁS, 2018).

3.4.2 Caracterização isotópica de Pb: materiais e métodos

As amostras das campanhas de verão e inverno foram encaminhadas ao Laboratório Chumbo/Chumbo (Pb/Pb), localizado no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) do Instituto de Geociências da USP, para a realização de análise de composição isotópica de Pb e Zn. As análises foram realizadas pelo Dr. Carlos Eduardo Souto-Oliveira, com auxílio da autora, para as amostras totais (não fracionadas) de ambos os túneis.

Neste trabalho, as amostras de poeiras coletadas foram analisadas por TIMS para determinação da composição isotópica de Pb, que havia sido anteriormente detectado por EDXRF.

Em média, foram pesadas cerca de 50 mg de cada amostra de poeira, em balança analítica, em frascos de teflon Savillex®, previamente higienizados e tarados.

No processo de higienização, os frascos foram lavados com detergente, enxaguados em água ultra pura Milli-Q e descontaminados em ebulição, por 1 h, em solução de HNO_3 50% ($v v^{-1}$) e, posteriormente, em ebulição de solução de HCl 50% ($v v^{-1}$), por também 1 h. Após a fervura, os frascos foram enxaguados três vezes com água ultra pura Milli-Q. Este procedimento é importante para a minimização dos brancos analíticos.

Após a pesagem, a cada frasco foram adicionados 7 mL de uma mistura 3:1 de HNO_3 (Merck, 65%) e HF (Merck, 48%), e 3 mL de H_2O_2 (Merck, 31%). Após breve agitação, o conteúdo de cada frasco foi transferido cuidadosamente para os tubos de teflon (Figura 3.15) apropriados para a digestão assistida por micro-ondas (MARS5, CEM). Após a preparação de todos os tubos – oito contendo amostras e dois contendo apenas a mistura ácida (branco) – e sua acomodação no aparelho, foi iniciado o procedimento de digestão, com a seguinte programação: rampa de aquecimento de temperatura ambiente a $180\text{ }^\circ\text{C}$ (20 min), manutenção de temperatura constante por 10 min, rampa de aquecimento de $180\text{ }^\circ\text{C}$ a $220\text{ }^\circ\text{C}$ (20 min), manutenção de temperatura constante por 10 min, e resfriamento (40 min).

Figura 3.15 - Preparação para digestão das amostras em forno de micro-ondas

Fonte: Registro da autora. (a) Frasco de teflon contendo amostra em meio ácido; (b) Conjunto preparado para digestão.

Após a digestão, todo o conteúdo dos tubos foi transferido para frascos de teflon Savillex®, tomando-se o cuidado de garantir a transferência total. Os frascos foram, então, colocados em chapa de aquecimento, à temperatura constante de

100 °C, em caixa limpa de fluxo laminar horizontal, até a secagem. Após a secagem, foi adicionado 1 mL de solução de HNO_3 7M a cada amostra e branco, que foram, então, novamente colocados em chapa de aquecimento a 100 °C, por 24 h, até a evaporação.

Após a secagem, a cada frasco foram acrescentados 2 mL de HCl 6M. Os frascos passaram por nova etapa de aquecimento em chapa, a 100 °C, por 24 h, até a evaporação (Figura 3.16). Por fim, foi adicionado 1 mL de HCl 7M a cada amostra e branco.

Figura 3.16 – Conteúdo dos frascos após digestão e evaporação

Fonte: Registro da autora. (a) Frascos contendo amostras em solução na chapa de aquecimento; (b) Conteúdo de um dos frascos após evaporação completa.

3.4.2.1 Separação de Pb e Zn

Inicialmente, em colunas de polipropileno previamente limpas, foram adicionados 0,6 mL de solução contendo resina aniônica AG® MP-1M (200-400 mesh; BIO-RAD). Após o tempo necessário para que toda a água fosse eluída, foram acrescentados 2 mL de HNO_3 0,5M, 2 mL de água Milli-Q e 4 mL de HCl 7M para condicionar a resina, respeitando-se o tempo de eluição entre cada uma das adições. Em seguida, foram posicionados frascos Savillex® para a coleção das alíquotas contendo os elementos de interesse. Foram, então, adicionadas às colunas – devidamente identificadas – 1 mL das alíquotas de amostras e de brancos (Figura 3.17). Após eluição, foram adicionados a cada coluna 1,5 mL de HCl 7M. As alíquotas

resultantes dessa etapa do processo contêm Pb associado a outros elementos da matriz, e, portanto, passaram por etapas posteriores de purificação.

Figura 3.17 – Amostras sendo pipetadas em coluna de troca iônica

Fonte: registro da autora.

Após a adição de 7 mL de HCl 2M, para promover a eluição de Fe e Cu (resíduos que foram descartados posteriormente), foram adicionados a cada coluna 7 mL de HNO_3 0,5M, responsável por promover a eluição do Zn.

Os frascos contendo as alíquotas de Pb/matriz, de Zn e os brancos foram dispostos em chapa aquecedora em caixa limpa, a 100 °C, até completa evaporação.

3.4.2.2 Purificação do Pb

No processo de separação do chumbo, as alíquotas resultantes do processo de preparação descrito anteriormente foram purificadas, para que outros elementos indesejáveis fossem removidos. Para esta finalidade, foram adicionados 0,1 mL de solução contendo resina aniônica AG® 1-X8 (100-200 mesh; BIO-RAD) em colunas de polipropileno previamente limpas. Após o tempo necessário para que toda a água fosse eluída, foram acrescentados 2 mL de HCl 6M e 0,3 mL de água Milli-Q, para lavagem da resina. Em seguida, para seu condicionamento, foi acrescentado 0,3 mL de HBr 0,7M em cada coluna. Na etapa seguinte, foram acrescentadas às colunas, devidamente identificadas, 1 mL das alíquotas contendo as amostras,

seguido da adição de 0,9 mL de HBr 0,7M, em três adições fracionadas de 0,3 mL. Após eluição desse conteúdo, que foi descartado, foi adicionado a cada coluna 1 mL de HCl 6M, responsável pela eluição final do Pb. As alíquotas finais foram coletadas em frascos Savillex® previamente limpos. É importante ressaltar que não ocorre o fracionamento do Pb nesse procedimento (SOUTO-OLIVEIRA, 2017).

3.4.2.3 Caracterização isotópica do Pb por TIMS

A técnica analítica empregada na determinação isotópica de Pb é a espectrometria de massas por ionização térmica. Conhecida por sua sigla TIMS (do inglês *Thermal Ionization Mass Spectrometry*), é uma técnica analítica que é capaz de medir, com muita precisão, as razões isotópicas de elementos que podem ser termicamente ionizados, ou seja, preferencialmente de elementos que possuam baixo potencial de ionização. Como as razões isotópicas de alguns elementos podem ser localmente enriquecidas ou depletadas, por meio de uma variedade de fatores cinéticos e termodinâmicos, a medição das razões isotópicas pode ser utilizada para diferenciar entre amostras que possuem composições químicas idênticas, dando indícios de suas origens (MUCCIO; JACKSON, 2008).

No equipamento (MAT 262, Thermo Finnigan), que opera sob vácuo, a passagem de uma corrente elétrica por um filamento metálico delgado de rênio, em que está depositada a amostra de interesse (previamente dissolvida em sílica gel e ácido fosfórico, para facilitar e homogeneizar sua deposição), ioniza a amostra. Os íons da amostra, assim criados, são então acelerados sob uma diferença de potencial elétrico (acima de 10 kV) e colimados em um único feixe, que apresenta pouquíssimo espalhamento, o que exclui a necessidade de um sistema de duplo foco (JOHNSON; BEARD; ALBARÈDE, 2004). Este feixe é, então, defletido pela ação de um campo magnético, no analisador de massas do setor magnético do aparelho, dividindo-se em feixes de acordo com a razão massa/carga dos íons presentes. Esses feixes são, por fim, captados por detectores multicanal (ou multicoletores), que traduzem os sinais captados em pulsos. A coleção simultânea dos pulsos de diferentes isótopos e a comparação das frequências de pulsos permite a verificação precisa das razões isotópicas.

3.4.3 Zinco: caracterização, fontes e aplicações

O zinco (Zn) é um metal de coloração branco-azulada, resistente à oxidação e quebradiço em temperatura ambiente, mas maleável em temperaturas entre 373 K e 423 K, propriedade que lhe conferiu diversos usos ao longo da história. Suas principais fontes na natureza são os minérios esfalerita (ZnS) e smithsonita (ZnCO₃) (JOHNSON; BEARD; ALBARÈDE, 2004), dos quais ele é extraído por meio de mineração associada a diversas etapas de separação.

Esse metal é atualmente muito utilizado na indústria, em aplicações como: processos de galvanização, protegendo o aço de processos corrosivos; produção de latão e outras ligas metálicas; e em indústrias relacionadas à construção civil e de produtos químicos, dentre outras utilizações de menor expressão. O Gráfico 3.2 a seguir ilustra, percentualmente, suas principais utilizações. A produção atual de Zn está em torno de 1,2 milhão de toneladas, em dados referentes a novembro de 2018 (INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP, 2018).

Gráfico 3.2 – Aplicações finais de zinco: 2012 – 2018

Fonte: INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP, 2018.

O Zn possui cinco isótopos estáveis, com suas respectivas proporções na natureza entre parênteses: ⁶⁴Zn (49,17%), ⁶⁶Zn (27,73%), ⁶⁷Zn (4,04%), ⁶⁸Zn (18,45%), e ⁷⁰Zn (0,61%) (COURSEY et al., [s.d.]). Destes, os de maior interesse para estudos ambientais são o ⁶⁴Zn, o ⁶⁶Zn e o ⁶⁷Zn. É um metal de transição que tende a formar grande variedade de compostos, uma das razões pelas quais esse elemento é considerado importantíssimo para os seres vivos: é encontrado em enzimas e em

proteínas que atuam diretamente com a transcrição de DNA nos organismos vivos, além de ser essencial para a formação de proteínas e para a atividade das membranas celulares, dentre outras aplicações biológicas (JOHNSON; BEARD; ALBARÈDE, 2004; WHITE, 2015). Devido à sua participação ativa em múltiplas reações orgânicas e inorgânicas, sua variabilidade isotópica apresenta grande potencial de uso como traçador biogeoquímico e ambiental (MARÉCHAL et al., 2000; ZHU et al., 2002).

Uma característica de grande importância desse elemento é a sua destacada volatilidade, que pode acentuar o seu fracionamento isotópico nos diversos compartimentos naturais. Um estudo realizado por PANIELLO e colaboradores (2012) demonstrou, por meio da análise isotópica do Zn, que a composição da Lua apresenta enriquecimento acentuado dos isótopos mais pesados, indicando alta evaporação dos isótopos leves – o que reforça a teoria da formação lunar por meio de uma grande colisão com a Terra (PANIELLO; DAY; MOYNIER, 2012). Da mesma forma, esse fracionamento ocorre durante as operações de refino de Zn, o que é evidenciado pelo fato de as plumas atmosféricas advindas de fundições e refinarias serem enriquecidas em isótopos mais leves.

3.4.4 Caracterização isotópica do Zn por MC-ICP-MS

A técnica analítica empregada para a análise isotópica de Zn é a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com multicoletores – MC-ICP-MS. É uma técnica muito precisa para a determinação isotópica de elementos de difícil detecção por TIMS, associando as altas capacidades de ionização do plasma de argônio à diminuição dos processos de fracionamento isotópico instrumental (ALBARÈDE et al., 2004).

No equipamento (Neptune Plus, *double focus system*, Thermo Scientific), a amostra em solução é introduzida em um nebulizador pneumático, que a fragmenta, gerando um aerossol. Uma fração do aerossol formado entra em contato com o plasma de argônio, que provoca sua ionização. O feixe de íons formados é focalizado, então, para o analisador eletrostático e encaminhado para o setor magnético do aparelho. Este separa os íons acelerados por deflexão do feixe iônico de acordo com a sua razão massa/carga, gerando feixes resolvidos de massa que são detectados e quantificados pelos multicoletores. A Figura 3.18 ilustra o equipamento utilizado, localizado no CPGeo, USP.

Figura 3.18 – Equipamento MC-ICP-MS Neptune Plus, do CPGeo

Fonte: SOUTO-OLIVEIRA, 2017.

Apesar da sensibilidade e precisão acentuadas desse método, algumas características instrumentais causam o fracionamento do Zn no MC-ICP-MS, o que precisa ser corrigido para que os resultados representem verdadeiramente a composição amostral. Um efeito chamado de *space charge*, resultado das forças elétricas repulsivas entre os íons de mesma carga (em geral, positivas nesse tipo de instrumento), causa uma deflexão de íons ou pacotes de íons de menor massa na entrada do feixe de íons no analisador de massas do aparelho, fazendo com que as amostras percam isótopos leves, alterando as razões isotópicas medidas. Para a correção desse fracionamento isotópico, algumas técnicas experimentais são aplicadas: *direct sample standard bracketing*, *double spike*, e normalização externa com dopante (de Cu, no caso do Zn), dentre outras (GIOIA et al., 2008).

De forma resumida, no método de correção *direct sample standard bracketing* (d-SSB), cada amostra é analisada entre a análise de soluções padrão/certificadas, de forma que o seu fracionamento pode ser calculado pela interpolação do fracionamento sofrido pelas soluções, de acordo com a (3.8).

$$\delta^{66}\text{Zn}(\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{padrão}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (3.8)$$

No método de correção *double spike*, são feitas medidas relativas entre quatro isótopos do elemento de interesse, sendo que dois deles são enriquecidos com a adição de *spikes* de alta pureza. Em outras palavras, a dois dos isótopos são adicionadas soluções concentradas nesses mesmos isótopos, em quantidades conhecidas. Por meio do resultado do fracionamento obtido para os isótopos que receberam essa adição, é possível calcular o real fracionamento analítico do elemento de interesse presente na amostra (RUDGE; REYNOLDS; BOURDON, 2009). Esse método é aplicável a qualquer elemento que tenha quatro ou mais isótopos.

No método de normalização externa com dopante, é inserido um outro elemento na amostra, o dopante, em geral com massa bastante próxima à do analito. Por meio do conhecimento do fracionamento sofrido pelo dopante, pode-se determinar o fator de fracionamento e estendê-lo ao fator de fracionamento do analito, o que possibilita sua correta determinação isotópica. As correções matemáticas podem ser feitas, para esse método, tanto de forma linear (*sample standard bracketing modified*) quanto de forma exponencial (*exponential sample standart bracketing*), ambas gerando resultados bons e muito próximos. A descrição mais detalhada dos procedimentos instrumentais e matemáticos empregados na correção dos resultados foge ao escopo deste trabalho. As amostras analisadas foram corrigidas pelo método d-SSB.

4 RESULTADOS: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO

4.1 INAA

Os dados médios das concentrações elementares determinadas por INAA estão descritos na Tabela 4.1.

Aos resultados originais obtidos, foi aplicado o teste de *outliers* de Grubbs (GRUBBS, 1969) para a identificação de resultados discrepantes. Os dados identificados como *outliers* foram removidos dos cálculos e, quando necessário para os cálculos estatísticos, os resultados faltantes foram substituídos pelas médias aritméticas dos resultados válidos, dentro de cada categoria. As incertezas de cada amostra foram calculadas levando-se em conta contribuições referentes à massa das amostras e dos materiais de referência utilizados, e à estatística de contagem do sistema de detecção, parâmetros que respondem pelas maiores fontes de incerteza na determinação das concentrações em amostras de matrizes geológicas (ZAHN et al., 2015).

A análise dos envelopes de polietileno vazios, com e sem inscrições em caneta marcadora, retornou concentrações nulas para todos os elementos analisados, indicando que eles são adequados para as análises dos materiais de interesse, não interferindo nos resultados.

Tabela 4.1 – Concentrações médias elementares e incertezas expandidas associadas, em $\mu\text{g g}^{-1}$ - INAA

(continua)

Túnel	Campanha	Local	Granulometria	As		Ba		Ca		Ce	
MM	INVERNO	ENTRADA	2 mm	-		982	± 73	37829	± 15287	112	± 4
			150 μm	2,4	± 1,0	1017	± 75	23032	± 7386	143	± 4
			63 μm	2,2	± 0,9	1229	± 89	34794	± 16824	162	± 4
		SAÍDA	2 mm	1,0	± 0,7	711	± 53	12456	± 4379	65	± 2
			150 μm	1,8	± 0,8	690	± 51	7149	± 4568	178	± 4
			63 μm	2,0	± 0,9	1203	± 86	18663	± 6495	229	± 6
	VERÃO	ENTRADA	2 mm	4,7	± 1,1	693	± 28	13980	± 4443	113	± 9
			150 μm	4,0	± 1,0	717	± 24	16540	± 11093	197	± 14
			63 μm	5,1	± 1,2	1030	± 53	9311	± 6266	181	± 13
		SAÍDA	2 mm	5,0	± 3,6	559	± 23	6676	± 3524	63	± 1
			150 μm	6,1	± 4,7	653	± 28	16187	± 4902	165	± 2
			63 μm	13,6	± 9,0	1071	± 42	11704	± 5414	207	± 3
	INVERNO	CHÃO	2 mm	4,3	± 2,2	660	± 27	59898	± 77484	62	± 1
			150 μm	6,0	± 3,1	860	± 34	27858	± 10497	135	± 2
			63 μm	7,6	± 3,9	1166	± 45	31639	± 9030	129	± 2
		CALÇADA	2 mm	1,4	± 0,6	916	± 37	23147	± 3715	73	± 1
			150 μm	12,7	± 7,9	799	± 35	32491	± 4269	144	± 2
			63 μm	5,8	± 3,1	914	± 42	40588	± 4482	95	± 2
JQ	VERÃO	CHÃO	2 mm	1,8	± 1,5	584	± 77	-		99	± 1
			150 μm	3,8	± 5,0	656	± 84	-		255	± 3
			63 μm	4,0	± 2,8	1017	± 155	39554	± 19974	258	± 4
		CALÇADA	2 mm	6,4	± 5,0	666	± 92	45460	± 3313	51	± 1
			150 μm	3,2	± 2,7	975	± 127	21685	± 3168	94	± 1
			63 μm	4,9	± 3,5	1291	± 167	33316	± 3908	92	± 1
	INVERNO	ENTRADA	2 mm	8,6	± 0,3	95	± 5	4,2	± 1,0	1,66	± 0,09
			150 μm	9,4	± 0,5	103	± 4	4,6	± 1,1	1,98	± 0,12
			63 μm	11,2	± 0,3	135	± 5	5,4	± 1,3	2,47	± 0,14
		SAÍDA	2 mm	3,8	± 0,2	68	± 3	2,3	± 0,6	0,96	± 0,06
			150 μm	7,0	± 0,3	115	± 4	2,8	± 0,7	1,89	± 0,10
			63 μm	11,1	± 0,4	175	± 7	5,2	± 1,3	2,92	± 0,16
MM	VERÃO	ENTRADA	2 mm	5,5	± 0,3	65	± 5	2,4	± 0,9	1,01	± 0,04
			150 μm	7,1	± 0,4	102	± 8	2,4	± 1,0	1,58	± 0,07
			63 μm	9,5	± 0,7	147	± 12	2,2	± 1,0	2,04	± 0,07
		SAÍDA	2 mm	3,4	± 0,2	36	± 1	2,0	± 0,2	0,88	± 0,02
			150 μm	7,0	± 0,2	112	± 2	3,3	± 0,3	1,63	± 0,06
			63 μm	10,5	± 0,5	166	± 5	5,3	± 0,5	2,51	± 0,05
	INVERNO	CHÃO	2 mm	7,1	± 0,1	145	± 3	1,2	± 0,2	0,65	± 0,03
			150 μm	8,4	± 0,3	143	± 7	2,5	± 0,2	0,94	± 0,08
			63 μm	9,6	± 0,1	217	± 13	2,5	± 0,2	1,23	± 0,05
		CALÇADA	2 mm	9,0	± 0,3	168	± 14	1,7	± 0,2	0,63	± 0,02
			150 μm	8,9	± 0,2	152	± 10	2,6	± 0,3	0,95	± 0,03
			63 μm	9,4	± 0,2	163	± 11	2,4	± 0,3	1,17	± 0,07
	VERÃO	CHÃO	2 mm	4,4	± 0,2	78	± 4	1,2	± 0,2	0,65	± 0,03
			150 μm	6,9	± 0,2	127	± 7	1,3	± 0,2	1,40	± 0,05
			63 μm	9,8	± 0,4	218	± 9	2,2	± 0,3	1,84	± 0,09
		CALÇADA	2 mm	11,1	± 0,4	169	± 9	0,8	± 0,2	0,51	± 0,05
			150 μm	9,8	± 0,4	145	± 6	3,3	± 0,5	0,73	± 0,02
			63 μm	10,0	± 0,4	184	± 8	3,2	± 0,4	0,94	± 0,03

(continuação)

Túnel	Campanha	Local	Granulometria	Fe	K	La	Lu
MM	INVERNO	ENTRADA	2 mm	47233 ± 1524	5975 ± 6440	53,8 ± 2,2	0,39 ± 0,08
			150 µm	38845 ± 1607	4966 ± 4178	65,8 ± 2,3	0,39 ± 0,08
			63 µm	46405 ± 1951	3072 ± 5992	77,6 ± 1,0	0,56 ± 0,07
		SAÍDA	2 mm	19882 ± 828	12553 ± 14729	29,9 ± 0,4	0,16 ± 0,01
			150 µm	34446 ± 1690	-	86,2 ± 1,2	0,49 ± 0,06
			63 µm	48018 ± 2253	-	116,5 ± 1,5	0,78 ± 0,10
	VERÃO	ENTRADA	2 mm	34497 ± 1652	183645 ± 249458	55,8 ± 1,9	0,20 ± 0,03
			150 µm	37289 ± 1944	281506 ± 441300	95,2 ± 3,0	0,41 ± 0,08
			63 µm	49653 ± 2472	414240 ± 592437	87,7 ± 3,0	0,81 ± 0,16
		SAÍDA	2 mm	18917 ± 524	39547 ± 30178	30,0 ± 0,8	0,17 ± 0,02
			150 µm	30760 ± 776	21046 ± 19334	79,4 ± 2,1	0,40 ± 0,03
			63 µm	44498 ± 1064	24900 ± 19065	102,9 ± 3,1	0,68 ± 0,05
JQ	INVERNO	CHÃO	2 mm	67546 ± 1706	51279 ± 66273	29,6 ± 1,1	0,13 ± 0,02
			150 µm	38741 ± 1084	44225 ± 46736	58,7 ± 2,2	0,31 ± 0,04
			63 µm	44594 ± 1231	31795 ± 39315	66,6 ± 2,6	0,54 ± 0,08
		CALÇADA	2 mm	77018 ± 2683	53464 ± 102273	26,0 ± 1,0	0,14 ± 0,02
			150 µm	39986 ± 1219	35374 ± 47744	61,0 ± 1,7	0,40 ± 0,06
			63 µm	44079 ± 1107	65063 ± 69101	61,1 ± 1,7	0,54 ± 0,08
	VERÃO	CHÃO	2 mm	28920 ± 1129	-	47,4 ± 1,4	0,11 ± 0,02
			150 µm	38638 ± 1451	-	114,9 ± 3,1	0,84 ± 0,09
			63 µm	48876 ± 1836	-	119,7 ± 2,9	0,99 ± 0,09
		CALÇADA	2 mm	208555 ± 7374	-	25,8 ± 0,7	0,09 ± 0,02
			150 µm	47157 ± 1656	-	42,3 ± 1,1	0,17 ± 0,02
			63 µm	41888 ± 1544	-	40,3 ± 1,2	0,26 ± 0,02
Túnel	Campanha	Local	Granulometria	Na	Nd	Rb	Sb
MM	INVERNO	ENTRADA	2 mm	6815 ± 361	48 ± 12	74 ± 5	20,5 ± 5,5
			150 µm	7199 ± 385	60 ± 5	86 ± 7	24,5 ± 17,7
			63 µm	8338 ± 587	66 ± 7	99 ± 8	24,0 ± 6,2
		SAÍDA	2 mm	9969 ± 540	26 ± 3	64 ± 5	2,7 ± 0,9
			150 µm	9752 ± 532	68 ± 7	73 ± 6	7,1 ± 2,0
			63 µm	9685 ± 526	92 ± 9	84 ± 7	25,9 ± 7,0
	VERÃO	ENTRADA	2 mm	8976 ± 473	40 ± 5	80 ± 10	6,2 ± 1,0
			150 µm	10084 ± 437	75 ± 14	84 ± 10	6,5 ± 1,2
			63 µm	12606 ± 545	81 ± 16	101 ± 13	11,2 ± 2,0
		SAÍDA	2 mm	8428 ± 64	26 ± 4	55 ± 8	7,4 ± 0,7
			150 µm	8673 ± 70	62 ± 9	51 ± 9	8,5 ± 0,4
			63 µm	8551 ± 73	88 ± 11	72 ± 11	24,5 ± 1,5
JQ	INVERNO	CHÃO	2 mm	11396 ± 287	21 ± 1	64 ± 6	11,4 ± 1,6
			150 µm	9193 ± 241	39 ± 5	77 ± 8	36,1 ± 4,4
			63 µm	9578 ± 266	53 ± 3	65 ± 5	63,8 ± 9,0
		CALÇADA	2 mm	11994 ± 283	19 ± 1	62 ± 5	17,0 ± 5,2
			150 µm	9834 ± 244	60 ± 3	64 ± 4	41,1 ± 10,4
			63 µm	9714 ± 221	52 ± 5	44 ± 4	67,0 ± 14,5
	VERÃO	CHÃO	2 mm	11860 ± 355	32 ± 2	64 ± 8	8,3 ± 0,4
			150 µm	9298 ± 277	96 ± 7	57 ± 7	12,6 ± 0,7
			63 µm	10360 ± 311	97 ± 6	66 ± 9	34,4 ± 1,1
		CALÇADA	2 mm	5922 ± 146	20 ± 3	48 ± 7	19,5 ± 1,0
			150 µm	7363 ± 220	32 ± 4	87 ± 10	45,8 ± 1,4
			63 µm	7573 ± 226	30 ± 2	75 ± 9	78,1 ± 2,4

(conclusão)

Túnel	Campanha	Local	Granulometria	Sc	Sm	Tb	Th	U
MM	INVERNO	ENTRADA	2 mm	6,6 ± 0,4	10,2 ± 2,3	0,93 ± 0,21	9,4 ± 0,2	2,8 ± 0,6
			150 µm	7,3 ± 0,5	12,4 ± 2,9	1,19 ± 0,24	12,4 ± 0,3	3,5 ± 0,6
			63 µm	9,2 ± 0,6	14,2 ± 3,3	1,53 ± 0,32	14,1 ± 0,3	4,5 ± 0,7
		SAÍDA	2 mm	3,0 ± 0,2	4,6 ± 1,0	0,51 ± 0,15	4,7 ± 0,1	2,8 ± 0,5
			150 µm	5,6 ± 0,4	14,2 ± 3,5	1,43 ± 0,30	20,6 ± 0,5	5,8 ± 0,7
			63 µm	8,9 ± 0,6	19,4 ± 4,6	2,01 ± 0,42	19,2 ± 0,5	6,9 ± 1,0
	VERÃO	ENTRADA	2 mm	4,6 ± 0,1	8,1 ± 0,9	0,70 ± 0,09	16,8 ± 1,3	3,5 ± 0,3
			150 µm	6,0 ± 0,1	13,5 ± 1,7	1,36 ± 0,15	34,2 ± 2,5	6,4 ± 0,7
			63 µm	8,8 ± 0,2	13,4 ± 1,5	1,42 ± 0,16	28,9 ± 2,1	7,5 ± 0,7
		SAÍDA	2 mm	3,0 ± 0,1	5,0 ± 0,4	0,37 ± 0,09	6,2 ± 0,2	1,6 ± 0,3
			150 µm	5,9 ± 0,2	12,3 ± 0,9	0,95 ± 0,17	21,5 ± 0,6	3,6 ± 0,5
			63 µm	9,3 ± 0,4	15,7 ± 1,1	1,24 ± 0,27	18,4 ± 0,5	6,4 ± 0,6
JQ	INVERNO	CHÃO	2 mm	2,8 ± 0,2	3,5 ± 0,2	0,37 ± 0,11	5,4 ± 0,2	1,3 ± 0,3
			150 µm	4,8 ± 0,3	7,3 ± 0,5	0,95 ± 0,27	18,2 ± 0,5	3,4 ± 0,6
			63 µm	6,0 ± 0,4	8,6 ± 0,6	1,35 ± 0,35	21,1 ± 0,6	5,5 ± 0,6
		CALÇADA	2 mm	3,9 ± 0,3	3,4 ± 0,2	0,52 ± 0,17	8,1 ± 0,2	2,4 ± 0,3
			150 µm	4,9 ± 0,3	7,8 ± 0,4	0,66 ± 0,14	17,9 ± 0,5	3,6 ± 0,7
			63 µm	5,1 ± 0,3	8,0 ± 0,3	0,63 ± 0,14	12,9 ± 0,4	5,9 ± 0,7
	VERÃO	CHÃO	2 mm	2,8 ± 0,2	4,2 ± 0,2	0,29 ± 0,05	11,9 ± 0,3	2,2 ± 0,3
			150 µm	4,7 ± 0,2	16,5 ± 0,8	1,54 ± 0,16	41,2 ± 1,0	8,1 ± 0,8
			63 µm	6,9 ± 0,4	16,9 ± 0,8	1,55 ± 0,16	41,5 ± 1,0	9,8 ± 0,8
		CALÇADA	2 mm	2,3 ± 0,1	3,4 ± 0,2	0,34 ± 0,08	8,7 ± 0,3	1,2 ± 0,4
			150 µm	5,3 ± 0,3	4,7 ± 0,2	0,16 ± 0,05	11,6 ± 0,3	4,4 ± 0,6
			63 µm	5,5 ± 0,3	4,6 ± 0,2	0,31 ± 0,07	11,1 ± 0,3	4,3 ± 0,6
Túnel	Campanha	Local	Granulometria	Yb	Zn	V	Ti	
MM	INVERNO	ENTRADA	2 mm	2,3 ± 0,2	1458 ± 94			
			150 µm	2,6 ± 0,1	1691 ± 109			
			63 µm	3,3 ± 0,3	1976 ± 131	71 ± 10	5318 ± 2492	
		SAÍDA	2 mm	1,0 ± 0,2	343 ± 23			
			150 µm	3,0 ± 0,2	800 ± 53			
			63 µm	4,7 ± 0,3	2215 ± 147	64 ± 11	4784 ± 2401	
	VERÃO	ENTRADA	2 mm	1,9 ± 0,6	451 ± 26			
			150 µm	3,1 ± 0,7	502 ± 29			
			63 µm	5,4 ± 1,2	718 ± 42	82 ± 15	5869 ± 2261	
		SAÍDA	2 mm	1,1 ± 0,1	337 ± 47			
			150 µm	3,0 ± 0,2	719 ± 98			
			63 µm	4,7 ± 0,3	1577 ± 214	78 ± 14	5382 ± 2181	
JQ	INVERNO	CHÃO	2 mm	1,0 ± 0,2	785 ± 66			
			150 µm	2,2 ± 0,5	1661 ± 115			
			63 µm	4,1 ± 0,4	2316 ± 149	58 ± 10	7985 ± 7430	
		CALÇADA	2 mm	0,7 ± 0,1	1192 ± 99			
			150 µm	2,7 ± 0,2	2172 ± 211			
			63 µm	3,9 ± 0,3	2621 ± 241	57 ± 11	7221 ± 6786	
	VERÃO	CHÃO	2 mm	0,7 ± 0,1	377 ± 30			
			150 µm	5,7 ± 0,7	611 ± 49			
			63 µm	6,8 ± 0,5	1379 ± 107	74 ± 10	6470 ± 2524	
		CALÇADA	2 mm	0,5 ± 0,1	2378 ± 188			
			150 µm	0,8 ± 0,1	3374 ± 259			
			63 µm	2,0 ± 0,2	3820 ± 298	52 ± 9	4238 ± 1762	

Fonte: elaborada pela autora.

OBS: Os traços (-) identificam resultados não determinados, por não detecção ou por insuficiência de resultados obtidos.

O controle de qualidade dos resultados das irradiações curtas foi feito pela análise do material de referência certificado SRM 2709a San Joaquin Soil (NIST). Os resultados obtidos na determinação das concentrações desse material apresentaram Z-scores inferiores a 2, em módulo.

O controle de qualidade dos resultados das irradiações longas foi feito pela análise do material de referência certificado BCR®-723 (IRMM). Os erros relativos

obtidos foram inferiores a 10% em referência aos valores indicativos, exceto para o elemento Rb, que apresentou valor absoluto desse parâmetro de 11,1%. Os resultados foram considerados satisfatórios. Na análise do material de referência certificado granite GS-N (SARM), foi obtido Z-score superior a 2 (em módulo) para o elemento La, e, superiores (em módulo) a 3 para os elementos Ca e Sc. Os demais apresentaram Z-scores dentro do intervalo de -1 a 1.

Estes resultados estão apresentados nos Gráficos 4.1 e 4.2, que ainda apresentam os resultados médios de concentração obtidos para cada elemento no material de referência analisado (barras verticais no gráfico superior) e os intervalos certificados para os mesmos materiais: as linhas horizontais verdes indicam os valores certificados e, as pretas, o intervalo de confiança descrito nos certificados.

Apesar de o Z-score obtido para o elemento K ser inferior, em módulo, a 2, a média das concentrações obtidas foi considerada distante do valor certificado. Sendo assim, os resultados referentes aos elementos Ca, K e Sc não serão considerados nas análises estatísticas.

Para os demais elementos, os resultados foram considerados, portanto, exatos e foram incluídos nas análises estatísticas.

Gráfico 4.1 – Controle de qualidade das irradiações curtas: concentrações médias obtidas, valores certificados e respectivas incertezas associadas, e Z-Scores para o material de referência certificado SRM 2709a San Joaquin Soil (NIST)

Fonte: elaborado pela autora.

Gráfico 4.2 – Controle de qualidade das irradiações longas: concentrações médias obtidas, valores certificados e respectivas incertezas associadas, e Z-Scores para o material de referência certificado GS-N (SARM)

Fonte: elaborado pela autora.

Legenda:

- Médias obtidas
- Valor certificado
- Incerteza associada
- Z-Score

4.2 GFAAS

Os dados médios das concentrações elementares determinadas por GFAAS estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Concentrações médias elementares e incertezas expandidas associadas, em $\mu\text{g g}^{-1}$ – GFAAS

Túnel Campanha	Local	Granulometria	Cd	Cu	Pb
MM	ENTRADA	2 mm	6,9 $\pm$ 0,3	349 $\pm$ 16	120 $\pm$ 6
		150 μm	7,2 $\pm$ 0,3	295 $\pm$ 14	118 $\pm$ 6
		63 μm	8,8 $\pm$ 0,3	368 $\pm$ 17	137 $\pm$ 7
	SAÍDA	2 mm	1,8 $\pm$ 0,1	55 $\pm$ 2	54 $\pm$ 3
		150 μm	3,5 $\pm$ 0,1	218 $\pm$ 10	99 $\pm$ 5
		63 μm	11,4 $\pm$ 0,5	449 $\pm$ 22	143 $\pm$ 7
	ENTRADA	2 mm	2,2 $\pm$ 0,1	122 $\pm$ 5	56 $\pm$ 3
		150 μm	2,6 $\pm$ 0,3	125 $\pm$ 5	67 $\pm$ 3
		63 μm	4,7 $\pm$ 0,4	220 $\pm$ 11	96 $\pm$ 4
	SAÍDA	2 mm	1,6 $\pm$ 0,1	86 $\pm$ 3	145 $\pm$ 7
		150 μm	3,8 $\pm$ 0,1	176 $\pm$ 7	80 $\pm$ 4
		63 μm	10,7 $\pm$ 0,4	411 $\pm$ 20	147 $\pm$ 7
JQ	CHÃO	2 mm	1,9 $\pm$ 0,1	822 $\pm$ 53	120 $\pm$ 6
		150 μm	2,4 $\pm$ 0,1	1635 $\pm$ 105	112 $\pm$ 6
		63 μm	7,1 $\pm$ 0,3	1113 $\pm$ 72	217 $\pm$ 11
	CALÇADA	2 mm	4,3 $\pm$ 0,2	364 $\pm$ 22	1061 $\pm$ 59
		150 μm	15 $\pm$ 1	1030 $\pm$ 68	241 $\pm$ 12
		63 μm	25 $\pm$ 1	1613 $\pm$ 173	175 $\pm$ 9
	CHÃO	2 mm	1,21 $\pm$ 0,05	462 $\pm$ 30	51 $\pm$ 3
		150 μm	2,7 $\pm$ 0,1	920 $\pm$ 45	154 $\pm$ 8
		63 μm	10,7 $\pm$ 0,4	1867 $\pm$ 124	158 $\pm$ 8
	CALÇADA	2 mm	3,7 $\pm$ 0,1	184 $\pm$ 8	624 $\pm$ 38
		150 μm	10,5 $\pm$ 0,4	984 $\pm$ 49	157 $\pm$ 8
		63 μm	30 $\pm$ 1	980 $\pm$ 49	153 $\pm$ 9

Fonte: elaborada pela autora.

O controle de qualidade dos resultados das análises realizadas por GFAAS foi feito pela análise do material de referência certificado EnviroMAT SS-1 Soil (SCP Science). Na análise desse material, foram obtidos Z-scores dentro do intervalo de -1 a 1 para todos os elementos analisados, indicando boa exatidão. Estes resultados estão descritos no Gráfico 4.3.

Gráfico 4.3 – Controle de qualidade das análises feitas por GFAAS: concentrações médias obtidas, valores certificados e respectivas incertezas associadas, e Z-Scores para o material de referência certificado EnviroMAT SS-1 Soil (SCP Science)

Fonte: elaborado pela autora.

Os resultados, portanto, foram considerados adequados e foram incluídos nas análises estatísticas.

As incertezas dos resultados de concentração foram obtidas levando-se em conta as incertezas da massa, da preparação de soluções diluídas, da concentração da solução padrão certificada, do volume da solução digerida, da repetibilidade das leituras do espectrômetro e da curva de calibração, sendo que esta última responde pela maior parcela das incertezas associadas às medidas realizadas. Uma descrição mais completa dessa determinação pode ser encontrada no Apêndice A.

Os resultados obtidos para ambos os túneis, tanto por INAA quanto por GFAAS, para alguns dos principais elementos potencialmente tóxicos, foram comparados com resultados apresentados em outros trabalhos (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) para alguns elementos potencialmente tóxicos: este e outros trabalhos

Referência	Local	Matriz	As	Ba	Cr	Co	Zn
JIRIES, 2003	Jordânia	PT	-	-	28	-	333
OZAKI; WATANABE; KUNO, 2004	Japão	PR	2,4	-	-	-	-
WANG et al., 2005	Taiwan	PT	13	496	174	-	1290
SYSALOVA; SZAKOVA, 2006	Rep. Tcheca	PT	25	-	182	-	1284
HJORTENKRANS; BERGBÄCK; HÄGGERUD, 2006	Suécia	PR	-	-	30	-	220
DUZGOREN-AYDIN et al., 2006	China	PR	-	356	79	13	586
		PT	-	853	85	8,7	1760
SPADA; BOZLAKER; CHELLAM, 2012	EUA	PT	-	~ 300	~ 300	~ 30	~ 1150
VALOTTO et al., 2015	Itália	PR	7,0	379	959	13	1495
VALOTTO et al., 2018	Itália	PR	5,9	300	-	9	1700
Este trabalho	Brasil	PT - JQ	5,2	875	159	8,7	1891
		PT - MM	4,3	880	110	7,8	1066
Referência	Local	Matriz	Sb	Pb	Cd	Cu	V
JIRIES, 2003	Jordânia	PT	-	1567	1,9	458	-
OZAKI; WATANABE; KUNO, 2004	Japão	PR	1,4	-	-	-	-
WANG et al., 2005	Taiwan	PT	13	220	-	163	67
SYSALOVA; SZAKOVA, 2006	Rep. Tcheca	PT	-	1762	2,0	-	-
HJORTENKRANS; BERGBÄCK; HÄGGERUD, 2006	Suécia	PR	3,6	53	0,3	79	-
DUZGOREN-AYDIN et al., 2006	China	PR	-	240	2,4	176	23
		PT	-	310	4,2	265	53
SPADA; BOZLAKER; CHELLAM, 2012	EUA	PT	~ 30	-	-	-	-
VALOTTO et al., 2015	Itália	PR	51	678	2,7	1814	89
VALOTTO et al., 2018	Itália	PR	21	102	1,2	295	-
Este trabalho	Brasil	PT - JQ	36	269	9,5	998	60
		PT - MM	14	105	5,4	240	74

PT = Poeira de túnel / PR = Poeira de rua

Fonte: elaborada pela autora

Comparando-se os resultados obtidos, conclui-se que, para a maior parte dos elementos, as concentrações dos elementos destacados são semelhantes aos reportados em outros estudos. Para os elementos Ba, Zn Sb, Cd e Cu, no entanto, as concentrações encontradas nas poeiras coletadas no túnel JQ parecem bastante elevadas em comparação aos resultados reportados na literatura, indicando uma possível contaminação. Esses elementos, como será discutido posteriormente neste trabalho, são frequentemente relacionados a emissões provenientes do desgaste de freios veiculares, o que indica que essa pode ser uma fonte desses elementos no ambiente estudado.

4.3 EDXRF

Os resultados obtidos por Espectrometria de Fluorescência de Raio X por Dispersão de Energia são apresentados na Tabela 4.4. As determinações realizadas, embora elementares, foram apresentadas na forma dos compostos mais comuns em que os elementos costumam estar configurados no tipo de matriz analisada.

Tabela 4.4 – Teores (%) de elementos/compostos em poeiras dos túneis Jânio Quadros e Maria Maluf e desvios padrão associados

Elemento/ Composto	JQ Chão			JQ Calçada			MM Entrada			MM Saída		
SiO ₂	61,4	±	0,6	63,4	±	0,6	43,5	±	0,4	59,0	±	0,6
Al ₂ O ₃	12,8	±	0,1	12,3	±	0,1	15,0	±	0,2	18,3	±	0,2
CaO	8,06	±	0,08	7,77	±	0,08	12,1	±	0,1	6,25	±	0,06
Fe ₂ O ₃	7,11	±	0,07	6,42	±	0,06	14,1	±	0,1	7,77	±	0,08
K ₂ O	3,54	±	0,04	3,34	±	0,03	3,40	±	0,03	3,68	±	0,04
SO ₃	2,78	±	0,03	2,26	±	0,02	5,52	±	0,06	1,61	±	0,02
TiO ₂	1,32	±	0,01	1,46	±	0,01	1,70	±	0,02	1,35	±	0,01
MgO	0,99	±	0,09	1,02	±	0,01	1,56	±	0,02	1,17	±	0,01
P ₂ O ₅	0,86	±	0,08	0,85	±	0,09	0,69	±	0,07	0,54	±	0,05
Cl	0,57	±	0,06	0,55	±	0,06	0,29	±	0,03	0,059	±	0,006
ZnO	0,20	±	0,02	0,19	±	0,02	1,48	±	0,01	0,16	±	0,02
CuO	0,11	±	0,01	0,12	±	0,01	0,20	±	0,02	0,040	±	0,004
MnO	0,094	±	0,009	0,080	±	0,008	0,18	±	0,02	0,12	±	0,01
ZrO ₂	0,068	±	0,007	0,070	±	0,007	0,070	±	0,007	0,082	±	0,008
SrO	0,055	±	0,006	0,053	±	0,005	0,077	±	0,008	0,050	±	0,005
Cr ₂ O ₃	0,029	±	0,003	0,058	±	0,006	0,073	±	0,007	0,021	±	0,002
Rb ₂ O	0,013	±	0,001	0,011	±	0,001	0,018	±	0,002	0,015	±	0,002
PbO	0,004	±	0,001	0,006	±	0,001	0,062	±	0,006	0,007	±	0,001

Fonte: Relatório de análise semiquantitativa emitido pelo CQMA/IPEN, disponível, na íntegra, no ANEXO I.

Os resultados indicam presença predominante de sílica, alumina, cal e hematita - SiO₂, Al₂O₃, CaO e Fe₂O₃, respectivamente. Esses compostos são admitidos, *a priori*, como de origem natural, bem como outros compostos como K₂O,

TiO₂ e P₂O₅, de acordo com estimativas de composição natural da crosta terrestre encontradas na literatura (RUDNICK; GAO, 2003). A análise por EDXRF indicou, ainda, a presença de compostos de Pb, bem como confirmou a presença de Zn nas amostras, elementos que já haviam sido detectados por INAA e GFAAS.

Os compostos majoritários indicados no relatório de análise diferem apenas na proporção em que se encontraram nos diferentes túneis e locais de coleta intratúnel: o Fe₂O₃ é mais abundante que o CaO no túnel do Complexo Viário Maria Maluf do que no túnel Jânio Quadros, e a proporção de sílica é maior no túnel JQ, embora não de forma expressiva.

4.4 DRX

Os difratogramas resultantes das análises de difração de raios X para as amostras de chão (JQ) e entrada (MM) são apresentados nas Figura 4.1 – Difratograma referente à amostra total JQ – chão - verão e Figura 4.2. As amostras referentes à calçada (JQ) e à saída (MM) apresentaram difratogramas bastante semelhantes aos obtidos para chão e entrada, respectivamente, e, por esse motivo, não terão seus difratogramas apresentados.

Figura 4.1 – Difratograma referente à amostra total JQ – chão - verão

Fonte: Gerado pelo software Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems).

Figura 4.2 – Difratoograma referente à amostra total MM – entrada – verão

Fonte: Gerado pelo software Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems).

Os difratogramas obtidos, analisados pelo software Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems), indicaram a presença predominante de quartzo (SiO_2) e calcita (CaCO_3), compostos naturais que ocorrem em grandes quantidades no solo.

Outros elementos de interesse que foram anteriormente detectados por outras técnicas nas amostras de poeiras analisadas, como o Pb, não puderam ter suas fases determinadas, pois se encontravam em porcentagens muito inferiores às dos elementos/fases predominantes, inviabilizando a leitura de seus picos nos difratogramas obtidos.

4.5 Difração a *laser*

Os resultados das análises granulométricas por difração a *laser* estão apresentados nas Figuras 4.3 a 4.6. Dados mais precisos estão descritos na Tabela 4.5. As amostras que foram encaminhadas foram as das campanhas de verão e inverno, da saída do túnel MM e da calçada do túnel JQ, todas de granulometria inicial

< 63 μm . Essas amostras foram selecionadas por se considerar que teriam maiores teores de metais.

A análise de granulometria evidenciou que essas frações possuem, em média, de 6,4% (túnel JQ) a 13,0% (túnel MM) de material particulado de diâmetro igual ou inferior a 10 μm . Possivelmente, a porcentagem de particulado fino seja ainda maior nos túneis, dado que a coleta foi feita manualmente e que as partículas mais finas provavelmente não tenham sido recolhidas com tanta eficiência.

Figura 4.3 – Distribuição granulométrica da amostra JQ – calçada – verão

Fonte: Relatório de análise enviado pelo CCTM, disponível no ANEXO I.

Figura 4.4 – Distribuição granulométrica da amostra JQ – calçada – inverno

Fonte: Relatório de análise enviado pelo CCTM, disponível no ANEXO I.

Figura 4.5 – Distribuição granulométrica da amostra MM – saída – verão

Fonte: Relatório de análise enviado pelo CCTM, disponível no ANEXO I.

Figura 4.6 – Distribuição granulométrica da amostra MM – saída – inverno

Fonte: Relatório de análise enviado pelo CCTM, disponível no ANEXO I.

Tabela 4.5 – Porcentagem de $MP_{2,5}$, MP_{10} e particulado $< 63 \mu m$ nas poeiras analisadas por difração a *laser*

Amostra	$MP_{2,5}$ (%)	MP_{10} (%)	$< 63 \mu m$ (%)
JQ_Calçada_Verão	2,04	6,73	90,31
JQ_Calçada_Inverno	1,46	5,48	93,21
MM_Saída_Verão	3,71	13,72	93,74
MM_Saída_Inverno	3,59	12,32	91,95

Fonte: elaborada pela autora. Dados do relatório de análise enviado pelo CCTM, disponível, na íntegra, no ANEXO II.

Esse tipo de material particulado é altamente inalável, pois seu diâmetro reduzido facilita sua penetração no trato respiratório, causando ou agravando problemas de saúde agudos e crônicos (SONG; GAO, 2011), principalmente porque, de acordo com estudos anteriores, os metais potencialmente tóxicos tendem a se acumular nessas frações mais finas (ALLEN et al., 2001; POPE III; DOCKERY, 2006; SONG; GAO, 2011).

4.6 MEV / EDS

Os resultados obtidos pela análise de microscopia eletrônica de varredura estão apresentados nas Figuras 4.7 a 4.12 a seguir, separados por granulometria das amostras analisadas.

Nas figuras, estão indicadas a escala de medida e, nas que possuírem uma circunferência amarela, esta representa o ponto em que as análises de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foram realizadas. Está também indicada a magnificação da imagem, representada por “x” ou “MAG” na parte inferior de cada imagem.

4.6.1 Granulometria grossa (< 2 mm)

Figura 4.7 – Imagens obtidas por MEV para a amostra JQ_Chão_Verão

Fonte: registro da autora.

Figura 4.8 – Imagens obtidas por MEV para a amostra MM_Saída_Inverno

Fonte: registro da autora.

4.6.2 Granulometria fina (< 63 μm)

Figura 4.9 – Imagens obtidas por MEV para a amostra JQ_Calçada_Verão

Fonte: registro da autora.

Figura 4.10 – Imagens obtidas por MEV para a amostra JQ_Calçada_Inverno

Fonte: registro da autora.

Figura 4.11 – Imagens obtidas por MEV para a amostra MM_Saída_Verão

Fonte: registro da autora.

Figura 4.12 – Imagens obtidas por MEV para a amostra MM_Saída_Inverno

Fonte: registro da autora.

4.6.3 EDS na MEV

As análises de EDS realizadas juntamente à microscopia eletrônica não foram, no geral, muito conclusivas, devido ao baixo valor de contagens por segundo, que pode ser verificado no eixo das ordenadas dos espectros gerados nas análises. Os resultados mais significativos estão apresentados nas Figuras 4.13 a 4.21.

Figura 4.13 – Espectro obtido para a amostra JQ_Chão_Verão (e)

Fonte: registro da autora.

Figura 4.14 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Inverno (c)

Fonte: registro da autora.

Figura 4.15 – Espectros obtidos para a amostra JQ_Calçada_Verão (c)

Fonte: registro da autora.

Fonte: registro da autora.

Fonte: registro da autora.

Figura 4.16 – Espectro obtido para a amostra JQ_Calçada_Verão (e)

Fonte: registro da autora.

Figura 4.17 – Espectros obtidos para a amostra JQ_Calçada_Inverno (b)

Fonte: registro da autora.

Fonte: registro da autora.

Figura 4.18 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Verão (b)

Fonte: registro da autora.

Figura 4.19 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Inverno (b)

Fonte: registro da autora.

Figura 4.20 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Inverno (c)

Fonte: registro da autora.

Figura 4.21 – Espectro obtido para a amostra MM_Saída_Inverno (e)

Fonte: registro da autora.

De forma geral, o aspecto visual das amostras de granulometria mais grossa é semelhante entre si e diferente do das amostras de granulometria mais fina – que também são semelhantes entre si.

Nas amostras mais grossas, predominam estruturas mais lisas e limpas, sem muitos aglomerados. Dentro dessa categoria, estão presentes estruturas que apresentam clivagem mais definida e ranhuras (como as das Figura 4.7 (a, f, g), da Figura 4.8 (c) e da Figura 4.10 (c)), que podem ser descritas como silicatos, mais provavelmente quartzos. As amostras mais claras e brilhantes são, em geral, as que apresentam elementos de número atômico mais alto em sua composição ou aderidos à sua superfície, principalmente o Fe (Figura 4.7 (e), Figura 4.9 (b, c, d), Figura 4.10 (b), Figura 4.11 (b) e Figura 4.12 (e)). Uma das amostras de coloração mais brilhante é um zircão (Figura 4.12 (b)).

Juntamente com os outros elementos identificados em sua constituição por meio da análise espectral, pode-se inferir que as estruturas presentes nas amostras de maior granulometria sejam de origem geológica natural ou, ainda, pequenos

pedaços de concreto, nas quais os metais aderidos são de origem natural e, também, antrópica.

Nas amostras de granulometria fina, predominam estruturas mais escuras, rugosas e alongadas, bastante similares às atribuídas, em outros trabalhos, a fragmentos provenientes do desgaste de pneus (ADACHI; TAINOSHO, 2004; ADACHI; TAINOSHO; LI, 2005; OLIVEIRA; BOUROTTE, 2016), com presença menos pronunciada de silicatos.

Estes resultados são compatíveis com resultados obtidos por outros pesquisadores, de acordo com o Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Comparação entre imagens obtidas por MEV neste e em outros trabalhos da literatura

(continua)

Referência	Este trabalho	Descrição
<p>ADACHI; TAINOSHO, 2004</p>		Fragmentos de borracha (pneu) e aglomerados
<p>ADACHI; TAINOSHO; LI, 2005</p>

<p>OLIVEIRA; BOUROTTE, 2016</p>

<p>SCHOENE, 2014</p> <p>OLIVEIRA; BOUROTTE, 2016</p>	<p>AL D4.2 x600 100 µm</p>	<p>Zircão</p>
<p>OLIVEIRA; BOUROTTE, 2016</p> <p>OLIVEIRA; BOUROTTE, 2016</p>	<p>AM 5 AL D4.2 x1.5k 50 µm</p>	<p>Micro bastão de sílica e esfera texturizada (não identificada)</p>

Fonte: elaborado pela autora.

Pode-se dizer, com base nos resultados obtidos, que as amostras de granulometria mais fina podem apresentar maior quantidade de estruturas de origem antrópica, conforme já discutido. Futuramente, seria interessante a aplicação de técnicas de separação de orgânicos/inorgânicos em cada fração, a fim de se determinar melhor sua composição.

4.7 Caracterização isotópica

4.7.1 Chumbo

Os resultados da análise isotópica de Pb estão apresentados na Tabela 4.6 a seguir.

Tabela 4.6 – Razões isotópicas de Pb das amostras totais de verão e inverno das poeiras dos túneis JQ e MM

Túnel e Período	Local	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2SD	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2SD
MM Verão	Entrada	18,4059	0,0046	15,6186	0,0045	38,4747	0,0121	1,1782	0,0001	2,0904	0,0003
	Saída	18,4459	0,0067	15,6403	0,0068	38,4569	0,0200	1,1791	0,0001	2,0849	0,0005
MM Inverno	Entrada	18,3769	0,0044	15,6178	0,0041	38,4460	0,0113	1,1764	0,0001	2,0921	0,0002
	Saída	18,3949	0,0044	15,6256	0,0044	38,4981	0,0123	1,1770	0,0001	2,0929	0,0003
JQ Verão	Calçada	18,3116	0,0037	15,6089	0,0033	38,2318	0,0087	1,1729	0,0001	2,0879	0,0002
	Chão	18,3898	0,0049	15,6081	0,0052	38,4852	0,0150	1,1780	0,0001	2,0928	0,0004
JQ Inverno	Calçada	18,3100	0,0049	15,6258	0,0051	38,2725	0,0145	1,1715	0,0001	2,0903	0,0004
	Chão	18,3214	0,0065	15,6150	0,0061	38,4621	0,0151	1,1731	0,0001	2,0993	0,0002

Fonte: elaborada pela autora.

Obs: As razões isotópicas foram corrigidas para fracionamento de massa de 0,12%/Da (razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) e de 0,13%/Da (razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$).

SD = Desvio padrão (número médio de medidas = 60)

Valor médio das razões isotópicas do padrão NBS-981 entre janeiro/2017 e dezembro/2017: valor $\pm$ desvio padrão: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,893 \pm 0,006$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,431 \pm 0,008$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36,510 \pm 0,024$.

Embora as razões expressas em relação ao isótopo ^{204}Pb sejam bastante comuns em estudos geocronológicos, pelo fato de o ^{204}Pb ser um isótopo não radiogênico, os estudos ambientais priorizam análises envolvendo as razões em relação aos isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb e/ou ^{208}Pb , devido à maior precisão com que estes são atualmente determinados após o advento das técnicas de espectrometria de massas (RABINOWITZ; WETHERILL, 1972).

As razões isotópicas de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram de 0,848 a 0,855, uma faixa bastante estreita. Alternativamente, o mesmo resultado pode ser expresso pelo seu inverso ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), e, neste caso, os resultados variaram entre 1,169 e 1,179. Essa faixa de resultados, de acordo com pesquisas anteriores, demonstra que o Pb analisado é pouco radiogênico ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,20$) (AILY, 2001; CHRASTNÝ et al., 2018; SOUTO-OLIVEIRA, 2017). Ainda, após a realização de testes estatísticos de

comparação de médias²⁰, verificou-se não haver diferenças significativas para estes valores entre os túneis ou período de coleta, tanto para a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, quanto para a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Os dados obtidos nesta pesquisa foram comparados com dados de pesquisas semelhantes encontradas na literatura. Foram utilizados dados de pesquisas feitas a partir do ano 2000, que incluíram a análise de poeiras de túnel e, também, de combustíveis, pneus, poeira de rua (*road dust*) e emissões da área industrial de Cubatão.

Para fazer essa comparação, foi feito um gráfico relacionando as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para todas as amostras deste trabalho e para amostras analisadas em outros trabalhos, encontrados na literatura²¹ (Gráfico 4.4).

Gráfico 4.4 – Razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ deste e de outros trabalhos

Fonte: elaborado pela autora.

²⁰ As médias foram comparadas pelo teste não-paramétrico de Mann-Whitney.

²¹ Os trabalhos analisados foram: BABINSKI et al., 2003; GIOIA et al., 2017 e SOUTO-OLIVEIRA et al., 2018.

A análise do Gráfico 4.4 evidencia uma separação bastante pronunciada entre as razões isotópicas obtidas para amostras de material particulado proveniente da área industrial de Cubatão e as amostras de combustíveis, poeira de rua e pneus.

De forma geral, pode-se dizer que o Pb encontrado nas amostras de poeiras dos túneis JQ e MM está mais fortemente relacionado às emissões veiculares do que a qualquer outra fonte, visto que as razões isotópicas das amostras estão mais próximas das razões isotópicas encontradas para pneus, gasolina, gasolina aditivada, diesel e poeira de rua, de acordo com os resultados das pesquisas utilizadas para comparação. Ainda, todas as amostras apresentaram razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ menores que 1,20, apontando sua origem predominantemente veicular, de acordo com assinatura isotópica relatada na literatura (SOUTO-OLIVEIRA, 2017). Isso reforça a ideia inicial de que os túneis são locais adequados para o estudo de emissões veiculares, pois, de fato, mostram-se relativamente isolados de influências externas (SPADA; BOZLAKER; CHELLAM, 2012).

Vê-se, também, que os resultados obtidos para poeiras de túnel, nas outras pesquisas, apresentaram razões isotópicas similares, com resultados bastante coincidentes com os encontrados neste trabalho. Nesse sentido, considerou-se que a influência de particulados industriais da região de Cubatão é desprezível em relação à contribuição veicular. Além disso, percebe-se que, nos túneis analisados, o Pb encontrado não é proveniente de etanol combustível. Para explicar esse fato, pode-se supor que ou o Pb presente no etanol não é liberado para o ambiente em sua combustão ou que ele apenas não esteja presente nas amostras de poeira coletadas nos túneis. No entanto, são necessários estudos mais aprofundados sobre esse assunto específico para que essas hipóteses sejam testadas.

Uma questão importante que se coloca diante dos resultados é qual seria uma possível origem para o Pb de assinatura veicular encontrado nas amostras, uma vez que os combustíveis nacionais estão isentos de chumbo tetraetila desde 1992. A única exceção é a gasolina de aviação (utilizada em aeronaves e helicópteros), mas sua assinatura isotópica²² mostrou-se distante da assinatura isotópica obtida para as amostras dos túneis estudados, o que a exclui dessa análise. Embora o chumbo tetraetila tenha sido retirado da composição da gasolina, esse combustível (e também

²² A gasolina de aviação possui razão isotópica de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variando de 1,043 a 1,046, e razão isotópica de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando entre 2,218 a 2,224, de acordo com estudos feitos por (SOUTO-OLIVEIRA, 2017).

o diesel) ainda possui Pb em sua composição, apresentando uma concentração média de $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$ (AILY, 2001; SOUTO-OLIVEIRA, 2017), valor compatível com as concentrações encontradas para gasolinas comercializadas na França²³ (CLOQUET; CARIGNAN; LIBOUREL, 2006). É importante ressaltar que, embora as atuais concentrações de Pb na gasolina sejam muito baixas, a quantidade de Pb liberado para o ambiente devido à sua combustão pode ser bastante significativa, devido ao elevado e crescente número de veículos em circulação nas grandes cidades. Em estudo realizado na cidade de São Paulo, GIOIA e colaboradores (2010) estimaram que aproximadamente 72% do Pb de origem veicular encontrado no aerossol atmosférico poderia ser proveniente da combustão da gasolina (GIOIA et al., 2010), o que é concordante com a porcentagem de veículos movidos exclusivamente a gasolina, somados aos veículos *flex-fuel*.

Dessa forma, o Pb encontrado nas amostras pode ser originário tanto da gasolina e do diesel atualmente comercializados, quanto da ressuspensão de partículas antigas de poeira de rua que ainda contenham resquícios de chumbo tetraetila, o que seria possível devido à alta imobilidade do Pb no ambiente (CHRASTNÝ et al., 2018; CLOQUET; CARIGNAN; LIBOUREL, 2006; DOUCET; CARIGNAN, 2001). Essa última hipótese, embora plausível, necessitaria de confirmação, por meio de análise isotópica da gasolina com chumbo tetraetila que era comercializada no país. Infelizmente, não foram encontrados resultados desse tipo de análise.

Os resultados também mostraram que os pneus são uma provável fonte desse elemento, uma vez que a faixa de variação da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ relatada para esse componente veicular se sobrepõe à encontrada para as amostras analisadas neste trabalho. O Pb proveniente de pneus é lançado no ambiente como resultado de seu desgaste com o uso, assim como o Zn. A concentração média de Pb nos pneus comercializados no país é estimada em $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (SOUTO-OLIVEIRA, 2017), significativamente mais baixa que a encontrada em amostras de pneus analisadas em Londres (DONG et al., 2017), que apresentam concentração média de $11 \mu\text{g g}^{-1}$.

Com relação à associação entre as razões isotópicas encontradas para as amostras de poeira de túnel e de poeira de rua, cabe ressaltar que a ressuspensão

²³ O Brasil não possui regulamentação de teores máximos admitidos para o chumbo em seus combustíveis comerciais (MMA, [s.d.]).

de solos também contribui para a recirculação do MP emitido pelos veículos, depois que estes se depositam nas vias. A Figura 4.22 ilustra as principais fontes veiculares de MP e sua contribuição percentual, em estimativa feita pela CETESB.

Figura 4.22 – Contribuição das categorias de veículos na emissão de MP no estado de São Paulo em 2015

Fonte: CETESB, 2016.

Segundo essa companhia, cerca de 40% de todo o material particulado presente na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo é proveniente das emissões diretas de veículos movidos a gasolina ou diesel (ALONSO et al., 1997; CETESB, 2017b). Dessa forma, a poeira de rua também contém material particulado proveniente da emissão veicular, o que explica a proximidade de sua assinatura isotópica para o Pb com as encontradas para as poeiras de túnel coletadas neste estudo.

4.7.2 Zinco

Os resultados obtidos para a composição isotópica de Zn, reportados na forma de notação $\delta^{66}\text{Zn}$, estão apresentados na Tabela 4.7.

Os valores obtidos são todos positivos ($\delta^{66}\text{Zn} > 0$), não havendo, portanto, indicação de que o Zn amostrado tenha origem na exaustão veicular (OCHOA GONZALEZ et al., 2016; SOUTO-OLIVEIRA, 2017). Dos resultados relativos às amostras do túnel Maria Maluf, pode-se perceber que as amostras coletadas na saída do túnel apresentaram assinatura de Zn isotopicamente mais leve em relação à

entrada. Se levarmos em consideração o desvio padrão associado às observações, essas amostras podem apresentar alguma contribuição de Zn proveniente de exaustão, o que não ocorre para as amostras do túnel Jânio Quadros.

Tabela 4.7 – $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) para amostras de poeira dos túneis JQ e MM, campanhas de verão e inverno, e desvios padrão associados

Túnel	Período	Local	$\delta^{66}\text{Zn}$	2SD	Faixa de variação		
MM	Verão	Entrada	0,13	0,05	0,08	-	0,18
		Saída	0,11	0,07	0,04	-	0,17
	Inverno	Entrada	0,17	0,06	0,11	-	0,23
		Saída	0,08	0,07	0,01	-	0,15
JQ	Verão	Calçada	0,14	0,01	0,13	-	0,14
		Chão	0,15	0,06	0,09	-	0,21
	Inverno	Calçada	0,13	0,04	0,08	-	0,17
		Chão	0,26	0,03	0,23	-	0,29

Fonte: elaborada pela autora.

As amostras analisadas foram, ainda, comparadas com resultados de $\delta^{66}\text{Zn}$ encontrados na literatura²⁴ para amostras de poeira de rua, pneus, freios, particulado atmosférico coletado em túnel, produtos de exaustão da gasolina, e MP emitido pela área industrial de Cubatão. O Gráfico 4.5 ilustra a distribuição dessas amostras de acordo com a razão isotópica $\delta^{66}\text{Zn}$ e com a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Nele, estão destacadas três regiões: uma região azul, que apresenta característica isotópica não relacionada à exaustão de combustíveis; uma região rosa, que apresenta característica isotópica relacionada à exaustão veicular; e uma região intermediária, delimitada por linhas tracejadas, que apresenta característica isotópica mista.

Do Gráfico 4.5, pode-se notar que as assinaturas isotópicas mais leves de Zn estão mais presentes nos particulados atmosféricos de túnel e nos produtos de exaustão da gasolina, que obtiveram os menores valores de $\delta^{66}\text{Zn}$, e que as poeiras coletadas – diretamente das calçadas ou do chão dos túneis – não apresentam essa assinatura, indicando que a deposição dos isótopos mais leves de Zn é prejudicada no ambiente estudado e que estes se concentram mais na atmosfera.

²⁴ Os dados utilizados para comparação foram retirados de DONG et al., 2017; GIOIA et al., 2008; e SOUTO-OLIVEIRA, 2017.

Gráfico 4.5 – $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para amostras deste e de outros trabalhos

Fonte: elaborado pela autora.

Ainda, pode-se verificar que os valores de $\delta^{66}\text{Zn}$ obtidos para as poeiras de ambos os túneis estão mais próximos dos valores obtidos em outras pesquisas para pneus²⁵, freios e poeira de rua, indicando que essas podem ser as prováveis fontes do Zn amostrado, em concordância com resultados similares encontrados na literatura (ALMEIDA-SILVA et al., 2011; CHELLAM; KULKARNI; FRASER, 2005; DONG et al., 2017; HILDEMAN; MARKOWSKI; CASS, 1991; LOUGH et al., 2005; OCHOA GONZALEZ et al., 2016; SPADA; BOZLAKER; CHELLAM, 2012; STERNBECK; SJÖDIN; ANDRÉASSON, 2002; VARRICA et al., 2003). Embora haja poucos dados para comparação a respeito da composição isotópica dos freios, é plausível a possibilidade de estes componentes também serem uma fonte significativa de Zn nas poeiras analisadas, visto que os túneis estudados apresentam frequentemente situações de engarrafamento e trânsito carregado, em que o acionamento dos freios dos veículos é frequente.

²⁵ O Zn é utilizado no processo de vulcanização da borracha constituinte dos pneus, em geral na forma de ZnO, em concentrações da ordem de 1% em massa.

Embora não tenham sido analisados dados de outras fontes para referência e comparação, estudos sugerem, ainda, fontes adicionais desse elemento no ambiente estudado, como óleos lubrificantes (ALLEN et al., 2001; ALMEIDA-SILVA et al., 2011; CHELLAM; KULKARNI; FRASER, 2005; HJORTENKRANS; BERGBÄCK; HÄGGERUD, 2006a; VARRICA et al., 2003).

4.8 Análises estatísticas

A fim de verificar possíveis diferenças entre as concentrações entre túneis, campanhas, locais e granulometria, bem como relações que possam explicar a proveniência dos elementos analisados nos ambientes estudados, foram realizadas análises estatísticas, por meio dos softwares IBM SPSS versão 22, XLSTAT 2018.5 e PAST versão 3, e gráficas, por meio dos softwares Excel 2016, Origin 2018b e Tableau 2018.1. Todos os resultados estão descritos para um nível de significância $\alpha = 0,05$ e foram computados após a exclusão de valores atípicos, identificados pelo teste de *outliers* de Grubbs.

4.8.1 Normalidade

A escolha dos tipos de testes estatísticos a serem realizados é uma parte fundamental das análises, pois eles devem ser apropriados aos dados coletados para que seus resultados sejam representativos e confiáveis. O primeiro teste realizado foi o de normalidade, pois este é um parâmetro que baseia a escolha de outros testes. Dessa forma, foram realizados testes de normalidade para todos os elementos analisados, separados por túnel. Os resultados estão apresentados no Quadro 4.2.

Os valores de significância destacados em negrito no Quadro 4.2 indicam distribuições não normais de dados. A realização dos testes de normalidade permitiu a conclusão de que as concentrações obtidas não seguem uma distribuição normal para a maior parte dos elementos analisados, em ambos os túneis²⁶. Sendo a normalidade suposição requerida para a realização de testes estatísticos paramétricos, optou-se por utilizar apenas testes estatísticos não-paramétricos nas análises posteriores²⁷, pois estes prescindem da condição de normalidade dos dados.

²⁶ Foi analisado o teste de Shapiro-Wilk pois ele é mais adequado para tamanhos amostrais reduzidos e fornece resultados mais exatos que o teste de Kolmogorov-Smirnov (FIELD, 2009).

²⁷ Tentou-se a normalização dos dados por meio de transformação box-cox, mas os resultados obtidos não foram satisfatórios – muitos elementos permaneceram com distribuição não normal após a transformação.

Quadro 4.2 – Testes de normalidade da distribuição das concentrações, por elemento e por túnel

	Shapiro-Wilk - JQ			Shapiro-Wilk - MM		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
As	0,670	17	0,000	0,809	20	0,001
Ba	0,951	17	0,466	0,931	20	0,160
Ce	0,935	17	0,268	0,909	20	0,062
Co	0,875	17	0,026	0,904	20	0,050
Cr	0,915	17	0,121	0,945	20	0,299
Cs	0,920	17	0,147	0,957	20	0,483
Eu	0,855	17	0,013	0,926	20	0,128
Fe	0,716	17	0,000	0,907	20	0,057
La	0,878	17	0,030	0,912	20	0,071
Lu	0,800	17	0,002	0,927	20	0,134
Na	0,933	17	0,241	0,842	20	0,004
Nd	0,885	17	0,038	0,953	20	0,414
Rb	0,799	17	0,002	0,921	20	0,103
Sb	0,878	17	0,029	0,863	20	0,009
Sm	0,826	17	0,005	0,916	20	0,082
Tb	0,836	17	0,007	0,954	20	0,438
Th	0,846	17	0,009	0,967	20	0,694
U	0,838	17	0,007	0,947	20	0,320
Yb	0,807	17	0,003	0,954	20	0,440
Zn	0,880	17	0,031	0,851	20	0,005
Cu	0,901	17	0,070	0,887	20	0,023
Cd	0,840	17	0,007	0,803	20	0,001
Pb	0,545	17	0,000	0,902	20	0,045
V	0,690	17	0,000	0,869	20	0,011
Ti	0,787	17	0,001	0,826	20	0,002

Fonte: Dados da autora, processados no software SPSS, versão 22.

4.8.2 Diferenças entre médias elementares: túneis

Para a organização futura dos dados e dos testes estatísticos, é necessário saber se as médias de concentração encontradas para os elementos são significativamente diferentes entre os túneis. A semelhança permitiria a análise agrupada dos dados, excluindo a necessidade da realização de análises separadas por túnel. Para isso, foi aplicado o teste não paramétrico de Mann-Whitney para os valores de concentração obtidos para cada elemento.

O resultado mostrou diferenças significativas entre as médias das concentrações entre os túneis para 16 dos 25 elementos analisados: Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sm, Tb, Yb, Zn, Cu e Pb. O Gráfico 4.6 apresenta a distribuição dos valores de significância obtidos para o teste. A linha contínua identifica $p = 0,05$. Valores abaixo deste indicam diferença significativa. As médias dos elementos que apresentaram diferenças estatisticamente significativas estão apresentadas no Gráfico 4.7.

Gráfico 4.6 – Significâncias, por elemento, para o teste de diferença de médias de concentrações entre túneis

Fonte: elaborado pela autora. Dados processados pelo software Tableau, versão 2018.1.

A análise do Gráfico 4.7 revela que elementos que são mais frequentemente associados a emissões veiculares (Cr, Sb, Zn, Cu e Pb) apresentaram médias significativamente mais elevadas no túnel JQ, enquanto que os elementos terras raras, Cs e Rb, geralmente provenientes de fontes naturais, apresentaram maiores médias no túnel MM. Esse resultado difere, em certa medida, do que seria esperado, pois o túnel MM conta com a circulação de veículos pesados (movidos a diesel), cujos os produtos da exaustão e do desgaste de peças e estruturas poderiam contribuir de forma mais expressiva para as concentrações elementares.

Gráfico 4.7 – Médias elementares: diferenças significativas entre túneis

Fonte: elaborado pela autora.

4.8.3 Diferenças entre médias elementares: campanhas

Para averiguar a ocorrência de diferenças significativas entre as concentrações médias encontradas em cada túnel com relação às campanhas de amostragem (Verão e Inverno), foram realizados testes de Mann-Whitney para cada elemento. O Gráfico 4.8 apresenta a distribuição dos valores de significância obtidos para os testes, por túnel.

Gráfico 4.8 – Significâncias, por elemento, para o teste de diferença de médias de concentrações entre campanhas – JQ e MM

Fonte: elaborado pela autora. Dados processados pelo software Tableau, versão 2018.1.

Para o túnel Jânio Quadros, apenas os elementos As e Na apresentaram diferença significativa nas concentrações entre os períodos de verão e inverno. As médias das concentrações desses elementos estão apresentadas no Gráfico 4.9. Para ambos elementos, as maiores concentrações foram observadas no inverno.

Para o túnel MM, oito elementos apresentaram concentrações significativamente diferentes entre as campanhas: As, Ba, Cs, Eu, Th, Zn, Pb e V. As médias das concentrações desses elementos estão apresentadas no Gráfico 4.10. Novamente, as amostras coletadas no inverno apresentaram maiores concentrações para a maior parte dos elementos. Pode-se verificar que a maior parte dos elementos que apresentaram maiores médias de concentração são aqueles relacionados ao tráfego veicular. Esse resultado é compatível com o período de inverno, mais crítico em relação à dispersão dos poluentes (CETESB, 2017c) que, em um túnel, advêm prioritariamente de fonte interna, ou seja, veicular.

Gráfico 4.9 – Médias elementares: diferenças significativas entre campanhas - JQ

Fonte: elaborado pela autora.

Gráfico 4.10 – Médias elementares: diferenças significativas entre campanhas - MM

Fonte: elaborado pela autora.

4.8.4 Diferenças entre médias elementares: locais

Para averiguar se havia diferença significativa entre as concentrações encontradas em cada túnel com relação aos locais de coleta (chão e calçada – JQ; entrada e saída – MM), foram realizados testes de Mann-Whitney para cada elemento. O Gráfico 4.11 apresenta a distribuição dos valores de significância obtidos para os testes, por túnel.

Para o túnel JQ, houve diferenças estatisticamente significativas nas concentrações entre chão e calçada para os elementos Cd, Ce, Co, Fe, La, Na, Nd, Pb, Sb, Sm, Tb, V, Yb e Zn, ou seja, para 14 dos 25 elementos analisados. As médias desses elementos estão apresentadas no Gráfico 4.12.

A análise do Gráfico 4.12 nos permite afirmar que as amostras retiradas da calçada se mostram mais concentradas que as retiradas do chão, para a maioria dos elementos relacionados ao tráfego veicular (a única exceção é o V). Esse resultado faz sentido, uma vez que as emissões veiculares estão associadas a partículas de menor tamanho, que são mais facilmente suspensas ou ressuspensas no ar, alcançando a altura da calçada com maior facilidade. Já os elementos mais associados a origens naturais, nesse caso La, Ce, Nd, Sm, Tb, Yb e Na, apresentam-se mais concentrados nas amostras coletadas no chão. Novamente, parece haver uma distinção clara entre dois grupos de elementos: os de origem natural e os de origem também antrópica.

Gráfico 4.11 – Significâncias, por elemento, para o teste de diferença de médias de concentrações entre locais de coleta – JQ e MM

Fonte: elaborado pela autora. Dados processados pelo software Tableau, versão 2018.1.

Gráfico 4.12 – Médias elementares: diferenças significativas entre locais de coleta – JQ

Fonte: elaborado pela autora.

Para o túnel MM, houve diferenças entre entrada e saída apenas para os elementos Fe, Pb, Rb e Ti, conforme apresentado no Gráfico 4.13, sendo que as amostras retiradas da entrada do túnel foram as que apresentaram maiores médias de concentração para esses elementos.

No caso dos túneis do complexo viário Maria Maluf, a entrada das pistas de um dos sentidos de tráfego está localizada exatamente ao lado da saída das pistas do sentido oposto, de forma que pode haver influência mútua entre os locais. Portanto não se pode atribuir as diferenças encontradas exclusivamente a diferenças reais existentes entre entrada e saída.

Gráfico 4.13 – Médias elementares: diferenças significativas entre locais de coleta – MM

Fonte: elaborado pela autora.

4.8.5 Diferenças entre médias elementares: granulometria

Para averiguar se havia diferença significativa entre as concentrações encontradas em cada túnel com relação à granulometria, foram realizados testes de Kruskal-Wallis para cada elemento. O Gráfico 4.14 apresenta a distribuição dos valores de significância obtidos para os testes, por túnel. Ressalta-se que, neste caso, eram esperadas maiores concentrações para as subamostras de granulometria mais fina, visto que uma tendência de aumento de concentrações com diminuição de granulometria foi observada em outros trabalhos na literatura (FEI et al., 2014; VALOTTO et al., 2018). Portanto, os testes realizados foram unicaudais.

Gráfico 4.14 – Significâncias, por elemento, para o teste de diferença de médias de concentrações entre granulometrias – JQ e MM

Fonte: Elaborado pela autora. Dados processados pelo software Tableau, versão 2018.1.

Os resultados indicam que praticamente todos os elementos analisados apresentaram diferenças significativas entre as granulometrias, com exceção dos elementos Co, Fe e Pb, para o túnel JQ, e dos elementos As, Na e Pb, para o túnel MM.

Os Gráficos 4.15 e 4.16 apresentam as médias obtidas para cada granulometria para os demais elementos. De forma geral, verifica-se uma tendência de aumento de concentração nas granulometrias mais finas, como era esperado, embora isso não ocorra para todos os elementos analisados.

Gráfico 4.15 – Médias elementares: diferenças significativas entre granulometrias – JQ

Fonte: elaborado pela autora.

Gráfico 4.16 – Médias elementares: diferenças significativas entre granulometrias – MM

Fonte: elaborado pela autora.

Foram feitos testes *post hoc* (Dunn) entre os pares de granulometrias para verificar se a diferença apontada pela primeira análise se dava entre as granulometrias 2 mm / 150 μ m, 2 mm / 63 μ m e/ou entre 150 μ m / 63 μ m. Os testes são unicaudais para as comparações envolvendo a granulometria 2 mm e bicaudais para a comparação 150 μ m / 63 μ m. Os valores de significância foram corrigidos pela correção de Bonferroni, para diminuição da possibilidade de erros do tipo I. Os resultados estão apresentados nos Gráficos 4.17 a 4.20.

Gráfico 4.17 – Médias elementares: diferenças significativas entre granulometrias – testes *post hoc*

Fonte: elaborado pela autora. Dados processados pelo software Tableau, versão 2018.1.

Gráfico 4.18 – Detalhe do Gráfico 4.17 – significâncias para as comparações entre 150 μm e 63 μm .

Fonte: elaborado pela autora. Dados processados pelo software Tableau, versão 2018.1.

Gráfico 4.19 – Detalhe do Gráfico 4.17 – significâncias para as comparações entre 2 mm e 150 μm .

Fonte: elaborado pela autora. Dados processados pelo software Tableau, versão 2018.1.

Gráfico 4.20 – Detalhe do Gráfico 4.17 – significâncias para as comparações entre 2 mm e 63 μm .

Fonte: elaborado pela autora. Dados processados pelo software Tableau, versão 2018.1.

Nos gráficos acima, o código de cores diferencia os resultados entre os túneis (JQ = azul e MM = vermelho) e as formas (círculo, quadrado e estrela) diferenciam entre as categorias de granulometria testadas. Dos resultados, é possível perceber que as maiores diferenças de concentração se encontram entre as amostras de 2 mm e as de 63 μm , para ambos os túneis.

Para o túnel JQ, apenas para o elemento Na essa diferença não foi significativa. Para o túnel MM, todos os testes resultaram significativos para esta comparação. Isso indica que, de fato, a principal diferença ocorreu entre a fração 2 mm e a fração 63 μm , indicando uma via preferencial de acumulação dos elementos na fração mais fina.

O teste que apresentou o segundo maior número de resultados significativos foi o que testou as frações 2 mm e 150 μm . Para o túnel JQ, os testes estatísticos indicaram diferenças significativas entre as concentrações nessas frações para os elementos Ce, Cs, Cu, Eu, La, Lu, Na, Nd, Sm, Th, U e Yb. Para o túnel MM, as diferenças foram verificadas para os elementos Ce, Cr, Eu, La, Lu, Sm, Tb, Th, U e Yb.

Por fim, o teste entre as granulometrias 150 µm e 63 µm, ou seja, entre as frações finas, resultou significativo apenas para os elementos Ba, Cr e Sb, no túnel JQ, e para os elementos Ba, Co, Cs, Eu, Fe, Lu, Sb e Yb, no túnel MM, indicando que, para a maior parte dos elementos, o aumento das concentrações se dá da fração grossa para as finas, conforme previsto anteriormente, mas não há diferenciação pronunciada entre as frações finas.

4.8.6 Fatores de enriquecimento e razão Cu/Sb

A determinação das concentrações dos diversos elementos, em si, não é suficiente para uma avaliação sobre a ocorrência de contaminação no ambiente estudado, nem, tampouco, sobre a severidade dessa contaminação. Calcular fatores de enriquecimento (FEs) é uma forma de realizar essa estimativa. Isso pode ser feito fazendo-se a comparação dos valores de concentração encontrados no local analisado com concentrações de fundo, considerados basais, que são valores descritos para ambientes considerados minimamente impactados ou não impactados. Em última instância, a comparação pode ser feita com valores médios reportados para a crosta terrestre, disponíveis na literatura. Dessa forma, os fatores de enriquecimento são uma forma de estimar o aporte antrópico de elementos na natureza, o que se torna particularmente importante na análise de elementos potencialmente tóxicos.

Em uma primeira aproximação, cálculos de fatores de enriquecimento podem ser feitos tomando-se a simples razão entre as concentrações amostradas e as concentrações de fundo, para cada elemento. No entanto, uma forma mais elaborada de estimá-los é normalizar os dados pelas concentrações de um elemento cuja origem seja intrinsecamente natural no ambiente, ou que se saiba ter mínima contribuição antrópica. Dessa forma, os fatores de enriquecimento podem ser calculados de acordo com a Equação 4.1.

$$FE_c = \frac{C_{amostra} / N_{amostra}}{C_{referência} / N_{referência}}, \quad (4.1)$$

em que

C = concentração do elemento para o qual se quer calcular o FE;

N = concentração do elemento utilizado como normalizador.

Os elementos utilizados como normalizadores, além de serem de origem prioritariamente geológica, devem ser elementos relativamente estáveis no solo, não apresentando grande mobilidade ou degradação, e devem estar associados, preferencialmente às partículas de granulometria mais fina (BARBIERI, 2016). Alumínio, Fe, Li, Sc, Rb, Ti, Mn e Zr são elementos frequentemente utilizados como normalizadores para os cálculos de FEs (BARBIERI, 2016; FUJIWARA et al., 2011; REIMANN; DE CARITAT, 2000; VARRICA et al., 2003).

Fatores de enriquecimento têm sido amplamente utilizados nas ciências ambientais, principalmente em pesquisas sobre contaminação em solos agricultáveis e em ambientes urbanos (DONG, 2017; OCHOA-GONZALEZ, 2016; ALVES, 2015; AMATO, 2009; HJORTENKRANS, 2007; IJIMA, 2007; STERNBECK, 2002; PIO, 2013; VALIULIS, 2002; LASCHOBBER, 2004; CHELLAM, 2005). Apesar de se mostrarem ferramentas úteis para a quantificação da interferência humana no meio natural, sua utilização não é livre de críticas, que se concentram, principalmente, sobre a dificuldade de se utilizar valores adequados para as concentrações de fundo – que podem variar grandemente entre localidades diferentes – e sobre o método de quantificação das concentrações, que se baseiam, muitas vezes em técnicas analíticas de extração parcial (REIMANN; DE CARITAT, 2000).

Diante disso, por terem sido utilizados métodos de quantificação totais (INAA e GSFAA com extração total), os FEs foram calculados para os elementos determinados neste trabalho. Inicialmente, buscou-se a utilização de valores de concentração de fundo locais, para gerar resultados mais próximos da realidade local. No entanto, os valores encontrados – tanto os gerados pela CETESB (CETESB, 2014) quanto pela pesquisa de ASSIS et al., 2018, que quantificou as concentrações de fundo para o estado de São Paulo – não incluem determinações para os elementos normalizadores, de forma que sua utilização fica impossibilitada. Dessa forma, foram utilizados os dados da concentração média da crosta terrestre superior (upper continental crust – UCC) reportados por WEDEPOHL e por RUDNICK e GAO (RUDNICK; GAO, 2003; WEDEPOHL, 1995), fazendo-se uma comparação entre os resultados obtidos para ambas as referências.

Como elemento normalizador foi selecionado o Rb, por considerar que o Ti poderia apresentar algum aporte antrópico no ambiente estudado, proveniente das tintas utilizadas para demarcação das faixas sinalizadoras das vias de tráfego.

Uma dificuldade encontrada na realização dos cálculos dos FEs foi a seleção de um critério de classificação do enriquecimento apresentado pelas amostras. Na literatura, são reportados diferentes critérios, alguns destes apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Critérios de classificação de Fatores de Enriquecimento

Critério de classificação	Faixa de variação FE	Referência
Baixo enriquecimento	< 10	SONG; GAO, 2011
Médio enriquecimento	10 - 100	
Alto enriquecimento	> 100	
Deficiência a mínimo enriquecimento	< 2	BARBIERI, 2016
Enriquecimento moderado	2 - 5	
Enriquecimento significativo	5 - 20	
Enriquecimento muito alto	20 - 40	
Enriquecimento extremamente alto	> 40	
Sem enriquecimento	< 1	NOWROUZI; POURKHABBAZ, 2014
Enriquecimento menor	1 - 3	
Enriquecimento moderado	3 - 5	
Enriquecimento moderadamente severo	5 - 10	
Enriquecimento severo	10 - 25	
Enriquecimento muito severo	25 - 50	
Enriquecimento extremamente severo	> 50	

Fonte: elaborada pela autora.

Diante dessa variedade de critérios de classificação, optou-se por classificar os FEs calculados de acordo com cada um deles, fazendo-se uma comparação posterior dos resultados obtidos.

Os fatores de enriquecimento foram calculados para amostras de ambos os túneis, para as campanhas de verão e inverno e de todos os locais coletados. As amostras analisadas foram as de granulometria 63 µm, devido ao fato de a análise estatística ter indicado que essa granulometria apresentou, no geral, os resultados

mais altos de concentração elementar. Os resultados obtidos e as classificações a eles atribuídas estão sumarizados nas Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11.

Tabela 4.9 – Fatores de Enriquecimento, classificados de acordo com SONG e GAO, 2011

Elemento			Cr		Zn		Cu		Cd		Pb		Sb		Ba	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	1	4	25	42	11	29	83	96	7	9	51	86	2	2
MM	INV	SAI	2	7	33	56	16	41	126	146	8	11	65	109	2	2
MM	VER	ENT	1	5	9	15	7	17	43	50	5	6	23	39	1	2
MM	VER	SAI	2	7	27	46	17	44	139	160	1	1	71	120	2	2
JQ	INV	CH	3	10	44	75	51	131	101	117	16	21	204	345	2	3
JQ	INV	CAL	3	12	75	127	111	284	541	625	19	25	323	545	3	3
JQ	VER	CH	3	10	26	44	85	218	152	176	12	16	110	185	2	3
JQ	VER	CAL	2	8	64	108	39	100	363	420	10	13	218	369	2	3

Elemento			V		As		Co		Th		U		La		Ce	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	1	2	0	1	1	1	1	2	1	2	2	3	2	3
MM	INV	SAI	1	2	0	1	1	1	2	2	3	4	4	5	4	5
MM	VER	ENT	1	2	1	3	0	1	2	3	2	3	2	3	2	3
MM	VER	SAI	1	2	3	10	1	1	2	3	3	4	4	5	4	5
JQ	INV	CH	1	2	2	6	1	1	3	3	3	4	3	3	3	3
JQ	INV	CAL	1	3	2	7	1	2	2	3	4	6	4	5	3	4
JQ	VER	CH	1	2	1	3	1	1	5	7	5	7	5	6	5	7
JQ	VER	CAL	1	1	1	4	1	1	1	2	2	3	1	2	2	2

Elemento			Nd		Sm		Eu		Tb		Yb		Lu		Cs	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	2	3	3	3	2	3	2	3	1	2	2	2	1	1
MM	INV	SAI	3	5	4	5	3	4	3	5	2	4	2	4	1	1
MM	VER	ENT	3	3	2	3	2	2	2	3	2	4	2	3	0	0
MM	VER	SAI	4	5	4	5	3	4	2	4	3	5	3	4	1	1
JQ	INV	CH	3	3	2	3	2	2	2	5	3	5	2	3	1	1
JQ	INV	CAL	4	5	3	4	2	3	2	3	4	7	3	5	1	1
JQ	VER	CH	5	6	5	6	2	3	3	5	4	8	4	6	1	1
JQ	VER	CAL	1	2	1	1	1	1	0	1	1	2	1	1	1	1

Elemento			Fe		Ti		Na	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	-	2	-	2	-	0
MM	INV	SAI	-	2	-	2	-	0
MM	VER	ENT	-	2	-	2	-	1
MM	VER	SAI	-	2	-	3	-	1
JQ	INV	CH	-	2	-	4	-	1
JQ	INV	CAL	-	4	-	6	-	1
JQ	VER	CH	-	3	-	4	-	1
JQ	VER	CAL	-	2	-	2	-	0

Legenda

Baixo enriquecimento
 Médio enriquecimento
 Alto enriquecimento

Referência

RG - RUDNICK; GAO, 2003

W - WEDEPOHL, 1995

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 4.10 - Fatores de Enriquecimento, classificados de acordo com BARBIERI, 2016

Elemento			Cr		Zn		Cu		Cd		Pb		Sb		Ba	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	1	4	25	42	11	29	83	96	7	9	51	86	2	2
MM	INV	SAI	2	7	33	56	16	41	126	146	8	11	65	109	2	2
MM	VER	ENT	1	5	9	15	7	17	43	50	5	6	23	39	1	2
MM	VER	SAI	2	7	27	46	17	44	139	160	1	1	71	120	2	2
JQ	INV	CH	3	10	44	75	51	131	101	117	16	21	204	345	2	3
JQ	INV	CAL	3	12	75	127	111	284	541	625	19	25	323	545	3	3
JQ	VER	CH	3	10	26	44	85	218	152	176	12	16	110	185	2	3
JQ	VER	CAL	2	8	64	108	39	100	363	420	10	13	218	369	2	3

Elemento			V		As		Co		Th		U		La		Ce	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	1	2	0	1	1	1	1	2	1	2	2	3	2	3
MM	INV	SAI	1	2	0	1	1	1	2	2	3	4	4	5	4	5
MM	VER	ENT	1	2	1	3	0	1	2	3	2	3	2	3	2	3
MM	VER	SAI	1	2	3	10	1	1	2	3	3	4	4	5	4	5
JQ	INV	CH	1	2	2	6	1	1	3	3	3	4	3	3	3	3
JQ	INV	CAL	1	3	2	7	1	2	2	3	4	6	4	5	3	4
JQ	VER	CH	1	2	1	3	1	1	5	7	5	7	5	6	5	7
JQ	VER	CAL	1	1	1	4	1	1	1	2	2	3	1	2	2	2

Elemento			Nd		Sm		Eu		Tb		Yb		Lu		Cs	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	2	3	3	3	2	3	2	3	1	2	2	2	1	1
MM	INV	SAI	3	5	4	5	3	4	3	5	2	4	2	4	1	1
MM	VER	ENT	3	3	2	3	2	2	2	3	2	4	2	3	0	0
MM	VER	SAI	4	5	4	5	3	4	2	4	3	5	3	4	1	1
JQ	INV	CH	3	3	2	3	2	2	2	5	3	5	2	3	1	1
JQ	INV	CAL	4	5	3	4	2	3	2	3	4	7	3	5	1	1
JQ	VER	CH	5	6	5	6	2	3	3	5	4	8	4	6	1	1
JQ	VER	CAL	1	2	1	1	1	1	0	1	1	2	1	1	1	1

Elemento			Fe		Ti		Na	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	-	2	-	2	-	0
MM	INV	SAI	-	2	-	2	-	0
MM	VER	ENT	-	2	-	2	-	1
MM	VER	SAI	-	2	-	3	-	1
JQ	INV	CH	-	2	-	4	-	1
JQ	INV	CAL	-	4	-	6	-	1
JQ	VER	CH	-	3	-	4	-	1
JQ	VER	CAL	-	2	-	2	-	0

Legenda

	Deficiência a mínimo enr.
	Enr. moderado
	Enr. significativo
	Enr. muito alto
	Enr. extremamente alto

Referência

RG - RUDNICK; GAO, 2003

W - WEDEPOHL, 1995

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 4.11 - Fatores de Enriquecimento, classificados de acordo com NOWROUZI e POURKHABBAZ, 2014

Elemento			Cr		Zn		Cu		Cd		Pb		Sb		Ba	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	1	4	25	42	11	29	83	96	7	9	51	86	2	2
MM	INV	SAI	2	7	33	56	16	41	126	146	8	11	65	109	2	2
MM	VER	ENT	1	5	9	15	7	17	43	50	5	6	23	39	1	2
MM	VER	SAI	2	7	27	46	17	44	139	160	1	1	71	120	2	2
JQ	INV	CH	3	10	44	75	51	131	101	117	16	21	204	345	2	3
JQ	INV	CAL	3	12	75	127	111	284	541	625	19	25	323	545	3	3
JQ	VER	CH	3	10	26	44	85	218	152	176	12	16	110	185	2	3
JQ	VER	CAL	2	8	64	108	39	100	363	420	10	13	218	369	2	3

Elemento			V		As		Co		Th		U		La		Ce	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	1	2	0	1	1	1	2	2	1	2	2	3	2	3
MM	INV	SAI	1	2	0	1	1	1	2	2	3	4	4	5	4	5
MM	VER	ENT	1	2	1	3	0	1	2	3	2	3	2	3	2	3
MM	VER	SAI	1	2	3	10	1	1	2	3	3	4	4	5	4	5
JQ	INV	CH	1	2	2	6	1	1	3	3	3	4	3	3	3	3
JQ	INV	CAL	1	3	2	7	1	2	2	3	4	6	4	5	3	4
JQ	VER	CH	1	2	1	3	1	1	5	7	5	7	5	6	5	7
JQ	VER	CAL	1	1	1	4	1	1	1	2	2	3	1	2	2	2

Elemento			Nd		Sm		Eu		Tb		Yb		Lu		Cs	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	2	3	3	3	2	3	2	3	1	2	2	2	1	1
MM	INV	SAI	3	5	4	5	3	4	3	5	2	4	2	4	1	1
MM	VER	ENT	3	3	2	3	2	2	2	3	2	4	2	3	0	0
MM	VER	SAI	4	5	4	5	3	4	2	4	3	5	3	4	1	1
JQ	INV	CH	3	3	2	3	2	2	2	5	3	5	2	3	1	1
JQ	INV	CAL	4	5	3	4	2	3	2	3	4	7	3	5	1	1
JQ	VER	CH	5	6	5	6	2	3	3	5	4	8	4	6	1	1
JQ	VER	CAL	1	2	1	1	1	1	0	1	1	2	1	1	1	1

Elemento			Fe		Ti		Na	
Túnel	Campanha	Local	RG	W	RG	W	RG	W
MM	INV	ENT	-	2	-	2	-	0
MM	INV	SAI	-	2	-	2	-	0
MM	VER	ENT	-	2	-	2	-	1
MM	VER	SAI	-	2	-	3	-	1
JQ	INV	CH	-	2	-	4	-	1
JQ	INV	CAL	-	4	-	6	-	1
JQ	VER	CH	-	3	-	4	-	1
JQ	VER	CAL	-	2	-	2	-	0

Legenda

- Sem enriquecimento
- Enr. menor
- Enr. moderado
- Enr. moderadamente severo
- Enr. severo
- Enr. muito severo
- Enr. extremamente severo

Referência

RG - RUDNICK; GAO, 2003

W - WEDEPOHL, 1995

Fonte: elaborada pela autora.

Analisando os resultados obtidos, percebe-se que, de maneira geral, os fatores de enriquecimento obtidos utilizando-se os valores de concentração na UCC reportados por WEDEPOHL são maiores que os obtidos utilizando-se os valores de RUDNICK e GAO. Eventualmente, se fossem utilizados os valores de referência reportados por ASSIS et al., 2018, teriam sido obtidos valores ainda maiores para os fatores de enriquecimento, visto que os valores das concentrações médias de

referência dessa pesquisa são ainda menores que os valores médios da UCC. Isso ressalta a importância da seleção de valores de referência adequados no cálculo dos FEs e a necessidade de uma análise criteriosa. Como a escolha dos valores de concentração da referência afetam de forma significativa os resultados finais, podendo gerar variações numéricas relativamente amplas, optou-se por analisar os resultados obtidos a partir do critério de classificação de BARBIERI (2016), pois ele apresenta categorias de maior amplitude que na classificação de NOWROUZI e POURKHABBAZ (2014) e é mais detalhado que o descrito por SONG e GAO (2011).

Os elementos Cr, Zn, Cu, Cd, Pb e Sb mostraram-se os mais enriquecidos no ambiente dos túneis (independentemente do critério de classificação adotado), sendo que os maiores resultados foram observados, de forma geral, para o túnel Jânio Quadros. Apresentaram fatores de enriquecimento muito elevados, indicando aporte antrópico desses elementos no ambiente. Esses elementos são frequentemente associados a emissões veiculares em diversas pesquisas (DONG et al., 2017; OCHOA GONZALEZ et al., 2016; SOUTO-OLIVEIRA, 2017; SOUTO-OLIVEIRA et al., 2018; VALOTTO et al., 2015; VARRICA et al., 2003, 2013), origem esta que é a predominante nos túneis, visto que eles apresentam relativo isolamento do meio externo, conforme já discutido anteriormente.

O Sb apresentou enriquecimento classificado como extremamente alto em todas as amostras, de ambos os túneis, exceto para a amostra MM_Verão_Entrada, que apresentou enriquecimento muito alto. Em média, esse elemento apresentou o maior fator de enriquecimento dentre todos os analisados, seguido pelo elemento Cd. O Cd apresentou enriquecimento classificado como extremamente alto em todas as amostras, de ambos os túneis.

O terceiro elemento em ordem decrescente de enriquecimento médio é o Cu, que se mostrou particularmente enriquecido no túnel Jânio Quadros ($FE_{\text{médio JQ}} = 183$ *versus* $FE_{\text{médio MM}} = 33$, utilizando-se os valores de WEDEPOHL; e $FE_{\text{médio JQ}} = 72$ *versus* $FE_{\text{médio MM}} = 13$, utilizando-se os valores de RUDNICK e GAO). No túnel JQ, os resultados indicam que ele apresenta enriquecimento extremamente alto ou alto em todas as amostras.

O Zn apresentou enriquecimento extremamente alto em quase todas as amostras analisadas, exceto para a amostra MM_Verão_Entrada, que apresentou enriquecimento significativo. O Pb apresentou enriquecimento significativo para a

maior parte das amostras, tendo apresentado os valores mais altos também para o túnel JQ.

Os demais elementos apresentaram, em sua maioria, enriquecimento deficiente ou mínimo ou moderado, quando utilizados os valores de referência de RUDNICK e GAO (preferidos, por serem mais atuais). Os elementos do grupo das terras raras, bem como U e Th, se enquadram nessas categorias de enriquecimento. Algum enriquecimento dos elementos La, Ce e Nd seria esperado, visto que esses elementos fazem parte da composição dos catalizadores automotivos e que essas peças sofrem desgastes com o tempo de uso. No entanto, acredita-se que os enriquecimentos observados sejam devidos mais a características geológicas locais do que a aportes antrópicos, uma vez que os valores de FE observados são baixos (todos inferiores a 10). As mesmas considerações valem para os elementos V, Co e Fe.

O elemento Ti, que se mostrou significativamente enriquecido em algumas amostras, é um conhecido componente das tintas utilizadas na pintura das faixas de demarcação viária e, portanto, seu enriquecimento nesse ambiente pode ser resultado do desgaste dessas tintas com o tempo e o atrito com os automóveis. Vale ressaltar, no entanto, que os FEs mais altos encontrados para este elemento são ainda inferiores a 10 e que estão sendo calculados de acordo com os valores de referência de WEDEPOHL, que geram consistentemente FEs mais elevados que os valores de RUDNICK e GAO.

O Sb é um elemento frequentemente associado a emissões veiculares provenientes do desgaste e abrasão de freios e seus componentes (ALVES et al., 2015a; DONG et al., 2017; HJORTENKRANS; BERGBÄCK; HÄGGERUD, 2006; OCHOA GONZALEZ et al., 2016; OZAKI; WATANABE; KUNO, 2004; STERNBECK; SJÖDIN; ANDRÉASSON, 2002; VARRICA et al., 2003 , 2013). Análises feitas em pastilhas e demais materiais que compõem os freios, bem como nas poeiras liberadas em sua abrasão, identificaram a presença de partículas contendo Sb_2S_3 , composto que é empregado como lubrificante (IIJIMA et al., 2007; THORPE; HARRISON, 2008) e que substituiu o amianto (ou asbesto) nas formulações dos freios modernos; e Sb_2S_5 , composto empregado no preenchimento das estruturas dos freios (SALMA; MAENHAUT, 2006).

A Tabela 4.12 apresenta fatores de enriquecimento médios encontrados para alguns elementos em pesquisas realizadas no Brasil e em outros lugares do mundo, bem como nesta pesquisa.

Nota-se que os valores de FE obtidos tanto para o túnel JQ quanto para o túnel MM são bem inferiores em comparação a valores de FE obtidos em outras pesquisas. Para o túnel JQ, verifica-se que os valores são bastante inferiores até mesmo a valores obtidos para o mesmo túnel, em pesquisa realizada em 2013. Os valores que mais se aproximam são os valores reportados por DONG e colaboradores, em 2017, em análise de poeiras de rua em Londres.

Em grandes centros urbanos, o acionamento dos freios é frequente devido a engarrafamentos, principalmente nos horários de pico, nas ações de frenagem dos veículos. Sabendo-se disso, é possível verificar se os demais elementos associados ao tráfego veicular estão relacionados a essa mesma origem por meio de análise gráfica de regressão (DONG et al., 2017). Os Gráficos 4.21 e 4.22 apresentam as dispersões que caracterizam as relações entre os FEs do Sb e dos demais elementos – Cr, Zn, Cu, Cd, Pb e Ba – por túnel.

Da análise dos valores de R^2 (coeficientes de determinação) referentes ao ajuste linear entre os pontos, pode-se perceber que os melhores ajustes ocorreram entre os pares Sb-Zn e Sb-Ba, para ambos os túneis, indicando que Zn e Ba podem ter proveniência do desgaste de freios e seus componentes. Para o Zn, essa origem já havia sido comprovada por meio da análise isotópica, descrita anteriormente. Este é um indicativo de que a relação do Ba com essa origem também seja verdadeira, apesar de ter apresentado valores baixos de enriquecimento. De fato, o Ba é apontado como um elemento indicativo (*tracer*) do desgaste de freios em pesquisas na literatura (DONG et al., 2017; VALOTTO et al., 2015).

Tabela 4.12 – Fatores de Enriquecimento – elementos relacionados ao tráfego: este e outros trabalhos

Referência	Ba	Fe	Co	Cr	V	Local	N	Referência base
ALVES et al., 2015	> 100	< 10	10 < EF < 100	> 100	10 < EF < 100	Braga, Portugal	Al	WEDEPOHL, 1995
ALMEIDA-SILVA et al., 2011	-	1	≈ 4	-	-	Lisboa, Portugal	Fe	MASON; MOORE, 1982
BIRMILI et al., 2006	≈ 20	≈ 6	≈ 6	-	-	Birmingham, UK	Al	TAYLOR; MCLENNAN, 1985
DONG et al., 2017	≈ 10	-	-	-	-	Londres, UK	Al	WEDEPOHL, 1995
BRITO et al., 2013	-	≈ 70	-	≈ 300	≈ 100	JQ - SP, Brasil	Al	TAYLOR; MCLENNAN, 1995
	-	≈ 10	-	≈ 60	≈ 50	RA* - SP, Brasil		
Este trabalho	2	3	1	3	1	JQ - SP, Brasil	Rb	RUDNICK; GAO, 2003 / WEDEPOHL, 1995
	2	2	1	2	1	MM - SP, Brasil		
Referência	Cu	Cd	Sb	Pb	Zn	Local	N	Referência base
ALVES et al., 2015	> 100	-	> 100	10 < EF < 100	> 100	Braga, Portugal	Al	WEDEPOHL, 1995
ALMEIDA-SILVA et al., 2011	-	-	≈ 2 000	-	≈ 500	Lisboa, Portugal	Fe	MASON; MOORE, 1982
BIRMILI et al., 2006	≈ 1 500	-	-	-	≈ 700	Birmingham, UK	Al	TAYLOR; MCLENNAN, 1985
DONG et al., 2017	≈ 30	≈ 50	≈ 250	≈ 70	≈ 50	Londres, UK	Al	WEDEPOHL, 1995
BRITO et al., 2013	≈ 4 000	-	-	-	≈ 1 000	JQ - SP, Brasil	Al	TAYLOR; MCLENNAN, 1995
	≈ 300	-	-	-	≈ 1 000	RA* - SP, Brasil		
Este trabalho	72	289	214	14	52	JQ - SP, Brasil	Rb	RUDNICK; GAO, 2003 / WEDEPOHL, 1995
	13	98	52	5	24	MM - SP, Brasil		

Fonte: elaborada pela autora. *Túnel do Rodoanel. N = elemento normalizador.

No túnel Jânio Quadros, o elemento Cd apresentou um valor de R^2 que indica ajuste moderado ao modelo linear, enquanto que o Cu apresentou um valor de R^2 bastante baixo, evidenciando que sua presença pode ser devida a outra fonte. No túnel Maria Maluf, os elementos Cd e Cu apresentaram altos valores de R^2 , indicando que sua presença nas poeiras coletadas pode ter origem nos freios dos veículos. Como o túnel MM se diferencia do túnel JQ pela circulação de veículos pesados, como ônibus e caminhões, pode-se inferir que a composição dos freios desses veículos contenha maior quantidade de Cd e Cu ou que seus freios sofram um desgaste mais significativo durante as frenagens, devido à alta massa e alto momento de inércia desses veículos quando em movimento.

Gráfico 4.21 – Relação entre FEs do Sb e dos demais elementos relacionados ao tráfego veicular - JQ

Fonte: elaborado pela autora.

Gráfico 4.22 – Relação entre FEs do Sb e dos demais elementos relacionados ao tráfego veicular - MM

Fonte: elaborado pela autora.

O cobre é um elemento que está presente na composição de peças de freios, conforme apresentado na Figura 4.23. De acordo com pesquisas, freios são importantes veículos difusores de Cu no ambiente (HJORTENKRANS; BERGBÄCK; HÄGGERUD, 2007; HULSKOTTE et al., 2007; THORPE; HARRISON, 2008).

Algumas referências apontam composição de até 14% de Cu nessas peças, variando de acordo com o fabricante (STRAFFELINI et al., 2015). Há propostas em andamento, principalmente nos EUA, para a confecção de freios livres de Cu, devido ao fato de ele ser tóxico a seres humanos e de causar impacto ambiental em sua liberação para o ambiente (HASELDEN; CHRISTOFOROU; SCHLAUTMAN, 2006; STRAFFELINI et al., 2015).

Figura 4.23 – Concentrações de metais presentes em lonas de freios e em poeiras emitidas em abrasão de freios

Metal	Lonas de freio (em mg/kg, salvo em indicação contrária)	Poeira de freio (em mg/kg, salvo em indicação contrária)
Al	3765	330–2500
As	<2–18	<2–11
Ba	2638	5900–74,400
Ca	14,300	920–8600
Cd	<1–41.4	<0.06–2.6
Co	6.4–45.8	12–42.4
Cr	<10–411	135–1320
Cu	11–234,000	70–39,400
Fe (%)	1.2–63.7	1.1–53.7
K	857	190–5100
Li	55.6	Not reported
Mg	6140	83,000
Mn	181–3220	620–5640
Mo	0.4–215	5–740
Na	15,400	80
Ni	3.6–660	80–730
Pb	1.3–119,000	4–1290
Sb	0.07–201	4–16,900
Se	<1–15	4.5–115
Sr	81.4	300–990
Zn	25–188,000	120–27,300

Fonte: THORPE; HARRISON, 2008. (Adaptado)

Medidas de razões entre concentrações também têm sido realizadas na tentativa de se identificar a fonte proveniente dos elementos químicos presentes no

ambiente. A Tabela 4.13 apresenta os dados obtidos para as razões entre as concentrações de Cu e Sb e, também, razões reportadas na literatura.

Tabela 4.13 - Razões Cu/Sb encontradas neste trabalho e em outros trabalhos da literatura

Razão	Cu/Sb $\pm$ DP	Referência
Valor médio - JQ	17,2 $\pm$ 1,7	Este trabalho
Valor médio - MM	27,1 $\pm$ 18,7	
Cu/Sb: literatura	4,6 $\pm$ 1,2	WECKWERTH, 2001
	4,6 $\pm$ 2,3	STERNBECK; SJÖDIN; ANDRÉASSON, 2002
	1,3	ADACHI; TAINOSHO, 2004
	9,1 $\pm$ 1,79	LIN et al., 2005 (modas grossa e fina, respectivamente)
	2,17 $\pm$ 0,83	
	4,6 $\pm$ 1,2	SALMA; MAENHAUT, 2006
	18	IJIMA et al., 2007
	5,3	HJORTENKRANS; BERGBÄCK; HÄGGERUD, 2007
	7,0 $\pm$ 1,3	FABRETTI et al., 2009
	9,1	GIETL et al., 2010
	28,7 $\pm$ 1,5	DONG et al., 2017

Fonte: elaborada pela autora.

As razões Cu/Sb encontradas para as amostras analisadas neste trabalho apresentam valores muito superiores à maioria dos valores reportados na literatura para freios, com exceção dos valores reportados por DONG et al. (2017) e IJIMA et al. (2007). Disso, pode-se inferir que a composição dos freios sofreu mudanças desde o início do século XXI até os dias de hoje, e/ou que, ao menos para o Cu, alguma outra fonte apresente contribuição no ambiente. Em trabalhos realizados em Londres, Inglaterra (MP_{2,5-10}), e Pristina, Kosovo (particulado total suspenso), foram encontradas razões Cu/Sb iguais a 19,1 $\pm$ 7,0 e 34 $\pm$ 30, respectivamente. Essas razões, que se aproximam mais das que foram encontradas neste trabalho, foram atribuídas a contribuições provenientes da combustão de gasolina e óleos combustíveis (Londres) e de atividades metalúrgicas (Pristina) (ARDITSOGLOU; SAMARA, 2005; OCHOA GONZALEZ et al., 2016), fontes compatíveis com os achados de NRIAGU e PACYNA (NRIAGU; PACYNA, 1988). No ambiente analisado, a hipótese de proveniência da queima de combustíveis automotivos é pertinente. No entanto, são necessários mais estudos confirmatórios.

A razão mais alta encontrada para o túnel Maria Maluf reforça a hipótese de que a circulação de veículos pesados contribua para um maior aporte proporcional de Cu nesse ambiente.

4.8.7 Correlações

Uma forma de obter dados estatisticamente significativos para a avaliação do relacionamento entre as variáveis é calcular a correlação entre elas. Altos valores de correlação podem indicar uma origem comum para os elementos, ajudando a confirmar as origens já sugeridas nas análises de diferenças entre médias. As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam os valores dos coeficientes de correlação ρ (r_s) de Spearman obtidos para análises em pares de elementos para cada túnel, nos triângulos inferiores das matrizes. Os valores de correlação superiores a 0,7, que indicam forte correlação, estão em negrito.

Nos triângulos superiores, apenas as correlações estatisticamente significativas estão apresentadas, em formato de elipses, sendo que quanto maior a excentricidade e quanto mais intensa for a coloração azul, mais fortes e positivas serão as correlações, de acordo com a legenda de cores da figura.

Nas diagonais principais, estão apresentadas as correlações iguais a 1, correspondentes a pares formados pelo mesmo elemento.

Os resultados obtidos evidenciam que os elementos terras raras (ETRs), U e Th formaram um grupo que apresentou altos coeficientes de correlação entre si, com valores superiores a 0,7, em geral. Os mais altos coeficientes de correlação foram encontrados entre os elementos La e Sm ($r_s = 0,966$, $p < 0,05$), no túnel JQ, e entre La e Ce ($r_s = 0,992$, $p < 0,05$), no túnel MM. Isso evidencia que esses elementos estão altamente relacionados no ambiente estudado e que têm provável origem comum, que é assumida como geológica natural.

Para o túnel JQ, destaca-se o elemento Sb, que está fortemente correlacionado aos elementos Zn ($r_s = 0,902$, $p < 0,05$), Ba ($r_s = 0,791$, $p < 0,05$) e Cs ($r_s = 0,695$, $p < 0,05$), indicando origem comum. O elemento Ba também está correlacionado, em menor grau, com os elementos Cr ($r_s = 0,607$, $p < 0,05$) e Co ($r_s = 0,477$, $p < 0,05$). O elemento Pb está correlacionado mais fortemente apenas com o elemento V ($r_s = 0,753$, $p < 0,05$), indicando que esses elementos podem provir da mesma fonte, que assumiu-se ser principalmente antrópica. O Co está fortemente

Figura 4.24 – Correlações (Spearman) entre pares de elementos – JQ

Fonte: elaborado pela autora. Dados processados no software PAST, versão 3. As elipses mostram apenas as correlações significativas.

Figura 4.25 – Correlações (Spearman) entre pares de elementos – MM

Fonte: elaborado pela autora. Dados processados no software PAST, versão 3. As elipses mostram apenas as correlações significativas.

correlacionado com o Fe ($r_s = 0,855$, $p < 0,05$) e o elemento Na não está fortemente positivamente correlacionado a nenhum elemento, o que pode indicar uma origem isolada para esse elemento.

Para o túnel MM, além do grupo formado pelos ETRs, U e Th, destacam-se os elementos Ba, Co, Sb, Zn, Cu e Cd, que possuem altas correlações entre si, todas superiores a 0,7. Pode-se atribuir essa alta correlação a uma origem comum, que assumiu-se ser mista (pois esses elementos também se correlacionam com o grupo dos ETRs, U e Th), com maior influência de uma componente antrópica.

É importante ressaltar que esses resultados de correlação não indicam uma relação causal entre as variáveis analisadas. No entanto, podem indicar que as fortes associações encontradas entre os elementos são resultado de uma origem comum nos ambientes amostrados. Para investigar essa possibilidade, foram realizadas análises fatoriais exploratórias, com extração de componentes principais.

4.8.8 Análise fatorial exploratória – extração de componentes principais

A análise fatorial exploratória com extração de componentes principais tem a intenção de “*reduzir um conjunto de dados a um tamanho mais manejável enquanto se retém o máximo da informação original possível*” (FIELD, 2009). De outra forma, visa reduzir o número de variáveis que respondem pela variância dos dados, de forma a facilitar análises.

A análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) encontra variáveis, chamadas de componentes, que são combinações lineares das variáveis originais e que são definidas de modo a responderem pela maior parcela possível da variância dos dados. Essa técnica estatística é frequentemente utilizada para identificar grupos ou agrupamentos de variáveis.

Neste estudo, a PCA foi aplicada aos dados de concentração de ambos os túneis para tentar identificar possíveis agrupamentos de elementos, ou confirmar os agrupamentos observados nas análises de correlação. Foi utilizada a matriz de correlações de Spearman e rotação varimax, com extração de cinco componentes principais para o túnel JQ e três para o túnel MM, de acordo com o critério de Kaiser. As medidas Kaiser-Meyer-Olkin indicaram adequação das amostras para a análise, com valores entre 0,6 e 0,7.

Os dados foram analisados por meio do pacote estatístico XLSTAT, versão 2018.5. Os Gráficos 4.23 e 4.25 apresentam as cargas (*loadings*) dos componentes extraídos após a rotação para cada elemento. Recomenda-se que a análise dos agrupamentos nas componentes seja feita levando-se em consideração apenas as cargas maiores que 0,4 (FIELD, 2009), embora esta não seja uma regra estrita.

Para o túnel Jânio Quadros, a primeira componente extraída responde por 36,9% da variância dos dados e apresenta as mais altas cargas para os elementos Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Th, U e Yb, elementos cuja origem é predominantemente geológica, natural. A componente 1 será então identificada como “Geológica/Natural”.

A segunda componente responde por 16,2% da variância total dos dados e apresenta mais altas cargas para os elementos Ba, Cs, Rb, Sb e Zn. Sabe-se que Ba, Sb e Zn são elementos associados a emissões advindas do desgaste de componentes de freios automotivos e de pneus, no caso do Zn, conforme já discutido anteriormente. Pode-se concluir, portanto, que, nessa componente, predominam elementos de origem diversa dos relacionados na componente 1, e que essa origem é predominantemente veicular. A presença do Rb e do Cs (elementos de origem predominantemente natural) nessa componente indicam uma parcela proveniente de ressuspensão de solos. A componente 2 será identificada como “Abrasão e desgaste veicular e ressuspensão de solos”.

A terceira componente responde por 9,3% da variância total dos dados e apresenta altas cargas para os elementos Pb, V e Ti. Chumbo e V são elementos associados à exaustão veicular, relacionados à combustão da gasolina e do diesel, derivados do petróleo (ALLOWAY; TREVORS, 2013; ANDRADE et al., 2012; SELIM; SPARKS, 2001). A presença do Ti nessa componente pode ser explicada por sua relação com o Pb na composição de tintas de demarcação viária. Portanto, a componente 3 será identificada como “Queima de combustíveis fósseis e tintas”.

A quarta componente responde por 13,6% da variância total dos dados e apresenta altas cargas para os elementos Co, Cr e Fe e uma carga menor para Zn²⁸. Esses elementos são característicos da composição e/ou do tratamento do aço e outras ligas metálicas, que podem ser provenientes do desgaste de peças e componentes veiculares, do desgaste das estruturas metálicas de revestimento das

²⁸ Zinco é utilizado em processos de galvanização de estruturas metálicas. Outros trabalhos já apontaram que uma das origens desse elemento no ambiente urbano é o desgaste dessas estruturas (HJORTENKRANS, 2008).

paredes do túnel JQ, ou mesmo da peneira utilizada no fracionamento granulométrico das amostras. Como, conforme será discutido, essa componente não apareceu na PCA realizada para o túnel MM, atribui-se a origem desses elementos às duas primeiras fontes citadas. Essa componente será identificada como “Aço e ligas metálicas”.

Gráfico 4.23 – Cargas por elemento por componente, após a rotação - JQ

Fonte: elaborado pela autora.

A quinta e última componente responde por 8,6% da variância total dos dados e apresenta as maiores cargas para os elementos Cd e Cu, indicando uma origem conjunta para esses elementos. Sabe-se que o Cu é componente de freios automotivos. No entanto, se essa fosse a sua proveniência no ambiente estudado seria esperado que ele se agrupasse na componente 2 – abrasão e desgaste veicular. De fato, os resultados obtidos para a associação entre Sb e Cd e Sb e Cu na análise de regressão com os fatores de enriquecimento já havia indicado relação fraca desses elementos com o desgaste de freios. Portanto, conclui-se que Cd e Cu são provenientes de uma mesma fonte, provavelmente relacionada ao tráfego veicular mas não totalmente identificada.

O Gráfico 4.24 sumariza as componentes extraídas e as porcentagens da variância total dos dados a que respondem, para o túnel Jânio Quadros.

Gráfico 4.24 – Porcentagem de variância dos dados explicada por componente principal – JQ

Fonte: elaborado pela autora.

Para o túnel Maria Maluf, foi feita a extração e três componentes principais, de acordo com o Gráfico 4.25. A primeira componente responde por 38,1% da variância total dos dados e apresentou as mais altas cargas para os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Sb e Zn. Com exceção do Eu e do Cs, os demais elementos são relacionados a emissões provenientes do desgaste de peças de freios e pneus e, portanto, essa componente será identificada como “Abrasão e desgaste veicular”.

A segunda componente responde por 34,9% da variância total dos dados e apresenta cargas mais altas para os elementos Ce, Cr, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Th, U e Yb, aos quais se pode atribuir origem geológica natural. O Cr é um elemento que também pode ter origem veicular nos ambientes urbanos, no entanto o cálculo do fator de enriquecimento demonstrou que, especialmente no túnel MM, ele não se encontra enriquecido. Portanto, acredita-se que sua origem seja natural. Sendo assim, a componente 2 será então identificada como “Geológica/Natural”.

Gráfico 4.25 – Cargas por elemento por componente, após a rotação – MM

Fonte: elaborado pela autora.

A terceira componente responde por 12,7% da variância total dos dados e apresenta cargas mais altas para os elementos Na, Rb, Pb, Ti e V. Como já discutido para o túnel JQ, Pb e V são elementos relacionados à combustão de derivados do petróleo e, portanto, indicam aportes advindos de fonte veicular. Os elementos Rb e Ti são de origem predominantemente natural, embora o Ti possa advir das tintas utilizadas para a demarcação viária, principalmente as de coloração branca. Tintas de demarcação viária também possuem Pb em sua composição²⁹, de forma que essa componente parece ser um misto de produtos da combustão da gasolina e do diesel (Pb e V) e de produtos advindos da abrasão de vias (Pb, Rb e Ti). O elemento Na apresentou correlação moderada com o elemento Ti na análise de correlações feita anteriormente, de forma que pode estar presente devido a alguma associação com o Ti, indicando alguma parcela de ressuspensão de partículas do solo (LAWRENCE et al., 2013; THORPE; HARRISON, 2008). Finalmente, a componente 3 será definida como “Combustíveis e ressuspensão de solos”.

O Gráfico 4.26 sumariza as componentes extraídas e as porcentagens da variância total dos dados a que respondem, para o túnel Maria Maluf.

Gráfico 4.26 – Porcentagem de variância dos dados explicada por componente principal – MM

Fonte: elaborado pela autora.

²⁹ Como exemplo, pode-se ver uma FISPQ (Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos) de uma marca de tintas de demarcação viária neste endereço: http://suprivias.com.br/adm/uploads/downloads/tinta-b-solvente-fispq_24.pdf. (Acesso em: 04 jul. 2018)

De forma geral, pode-se perceber que existe sempre uma componente de origem natural nas poeiras coletadas, que corresponde, basicamente, aos elementos constituintes do solo e que não são emitidos por atividades veiculares, e uma ou mais componentes diretamente ligadas à atividade veicular. Freios e pneus são os principais responsáveis pelo enriquecimento observado para os elementos Zn, Sb e Ba, três dos elementos mais enriquecidos no ambiente estudado, enquanto os processos de combustão de derivados do petróleo e as tintas de demarcação viária são responsáveis pelo enriquecimento de Pb.

Os resultados obtidos pela análise de componentes principais confirmam, em grande medida, os resultados obtidos pela análise de correlação e dos fatores de enriquecimento, aumentando a confiança sobre os resultados obtidos.

É importante ressaltar que as emissões provenientes da não exaustão veicular, ou seja, de desgastes e abrasão de componentes veiculares e ressuspensão de solos, são compostas prioritariamente por material particulado. BUKOWIECKI e colaboradores (2010) estimaram que a não exaustão é fonte de cerca de 60% de todo o MP_{10} emitido pelo tráfego veicular (BUKOWIECKI et al., 2010), que, conforme já abordado, é mais facilmente inalável devido a seu reduzido diâmetro aerodinâmico. Isso pode acarretar danos à saúde da população em geral, pois esse particulado mais fino é portador de metais potencialmente tóxicos, como apontam os resultados deste trabalho e de outros pesquisadores (PANT; HARRISON, 2013), o que torna essas emissões tão perigosas à saúde quanto as emissões provenientes da combustão (AMATO et al., 2014).

Além disso, estima-se que as emissões provenientes de não exaustão correspondam a quantidades que podem ser, eventualmente, superiores às advindas da exaustão veicular (AMATO et al., 2014; KETZEL et al., 2007; KUMAR et al., 2013; LAWRENCE et al., 2013). REXEIS e HAUSBERGER (2009), ao fazerem uma estimativa para as emissões provenientes de desgaste/abrasão e ressuspensão de solos, avaliaram que elas poderiam compor até 90% das emissões totais provenientes do tráfego veicular até o ano de 2020, já que medidas vêm sendo tomadas para o controle das emissões provenientes da exaustão, como a instalação de filtros e conversores catalíticos, mas não das provenientes da não exaustão (REXEIS; HAUSBERGER, 2009).

Estudos apontam, ainda, que a geração desse MP tem relação direta com a velocidade dos veículos, sendo que veículos se movendo com velocidades mais altas geram mais MP (GUSTAFSSON et al., 2009; KWAK et al., 2013).

Esses dados apontam para a necessidade do estudo dos processos e das condições que dão origem ao material particulado proveniente de não exaustão, visando o estabelecimento de políticas de controle e redução dessas emissões, que podem passar pela redução de velocidade máxima permitida para vias de alto fluxo de veículos.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram analisadas poeiras urbanas amostradas em três túneis da capital paulista: o túnel Jânio Quadros (JQ) e os túneis do Complexo Viário Maria Maluf (JQ). As coletas foram feitas nos períodos de verão e inverno de 2017 e abrangeram diferentes pontos dos túneis: pista de rodagem dos veículos e calçada para pedestres (JQ) e calçada para pedestres nos pontos de entrada e saída (MM). As amostras foram secas em laboratório e fracionadas em três frações granulométricas distintas: uma grossa, com granulometria < 2 mm, e duas finas, com granulometrias < 150 μ m e < 63 μ m.

Foram determinadas as concentrações elementares para 28 elementos constituintes das amostras, por análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS). Foram, ainda, determinadas as razões isotópicas de Pb e Zn, como forma de auxiliar na identificação das origens desses elementos no ambiente amostrado, e realizadas outras análises para caracterização física do material.

A análise estatística dos resultados indicou que há diferenças significativas entre as médias das concentrações dos elementos, principalmente de acordo com o túnel amostrado, sendo que o túnel JQ apresentou maiores médias para os elementos relacionados ao tráfego veicular, enquanto o túnel MM apresentou maiores médias para os elementos de origem natural/geológica. Além disso, as frações de granulometria mais fina, especialmente a < 63 μ m, apresentaram concentrações significativamente maiores que as frações grossas, para a maior parte dos elementos analisados, incluindo os de origem veicular, o que dá origem a preocupações com relação à saúde humana, visto que as frações mais finas são as mais facilmente inaláveis. A análise granulométrica indicou que as frações mais finas apresentam porcentagem de MP_{10} ou de diâmetro aerodinâmico inferior, o que acentua tais preocupações.

O cálculo dos fatores de enriquecimento demonstrou que os elementos associados ao tráfego veicular apresentaram enriquecimentos classificados como significativos ou muito altos, principalmente para os elementos Sb, Cu e Cd. O

resultado conjunto da análise de componentes principais, da análise de correlação e da análise de caracterização isotópica, demonstrou a presença, em ambos os túneis, de uma componente de origem notadamente geológica natural, que reuniu os elementos terras raras, U e Th, e de pelo menos uma componente de origem veicular, que relaciona elementos como Sb, Zn, Ba, V e Pb, resultado esperado dada a alta circulação veicular nos ambientes estudados. Pb e V são apontados como resultantes da queima de combustíveis fósseis; Pb e Ti como originários das tintas de demarcação viária; e Pb, ainda, como originário do desgaste de pneus. Sb, Ba e Zn como originários de freios; e Zn originário também do desgaste de estruturas de aço/metálicas e de pneus. Ainda, para os túneis do Complexo Viário Maria Maluf, obteve-se um indicativo mais claro de que o elemento Cu advém do desgaste de componentes automotivos, destacadamente os freios.

As análises de imageamento por MEV revelaram que as frações finas apresentam muitos fragmentos de borracha, corroborando a hipótese da presença de partículas provenientes do desgaste de pneus.

Conclui-se, portanto, que os ambientes estudados se encontram negativamente impactados pela ação antrópica, sendo a circulação veicular responsável pelo aporte de elementos potencialmente tóxicos e nocivos à saúde humana. As emissões veiculares têm, nas últimas décadas, sido alvo de programas governamentais de controle, o que é bastante positivo. No entanto, como as medidas propostas se destinam ao controle das emissões resultantes da combustão/exaustão, pouco ou nada contribuem para o abatimento das emissões provenientes da não exaustão – desgaste e abrasão de componentes veiculares (como freios e pneus), abrasão de superfícies asfálticas e ressuspensão de solos – o que impõe limitações práticas à redução das concentrações de material particulado (especialmente o fino) na atmosfera.

Assim, é de suma importância a realização de estudos que visem à mitigação desse tipo de emissão, que responde por parcelas muitas vezes superiores às creditadas aos processos de queima de combustíveis. São importantes, ainda, estudos sobre a reformulação da composição de freios, pneus e demais componentes, visando à substituição de compostos nocivos, como os de Sb, Cd, Zn e Cu, por compostos que cumpram a mesma função, mas que apresentem menor ou nenhuma toxicidade.

É importante ressaltar que a contaminação identificada nos túneis não se restringe a eles, pois, principalmente em megalópoles e em grandes centros, a circulação veicular é ampla e abrange a quase totalidade dos espaços urbanos, impactando o ambiente de maneira generalizada. Nesse sentido, são importantes iniciativas que visem à redução da frota veicular circulante, como o rodízio de veículos, e, de maneira mais consistente, o aumento de incentivos governamentais à redução da velocidade máxima permitida em vias de alto fluxo e à adoção do transporte público coletivo como principal meio de locomoção dos habitantes das grandes cidades, por meio de um tarifário mais acessível a todos os estratos da população e por meio da ampliação das malhas de transporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, K.; TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International*, v. 30, n. 8, p. 1009–1017, 2004.

ADACHI, K.; TAINOSHO, Y.; LI, X. D. Single particle characterization of size-fractionated road sediments. *Applied Geochemistry*, v. 20, p. 849–859, 2005.

AILEY, C. **Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: Um exemplo da cidade de São Paulo**. 2001. 102 p. Dissertação. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ALBARÈDE, F.; TELOUK, P.; BLICHERT-TOFT, J.; BOYET, M.; AGRANIER, A.; NELSON, B. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, n. 12, p. 2725–2744, 2004.

ALBUQUERQUE, T. T. A.; ANDRADE, M. DE F.; YNOUE, R. Y. Characterization of atmospheric aerosols in the city of São Paulo, Brazil: Comparisons between polluted and unpolluted periods. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 184, n. 2, p. 969–984, 2012.

ALLEN, J. O.; MAYO, P. R.; HUGHES, L. S.; SALMON, L. G.; CASS, G. R. Emissions of size-segregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott Tunnel. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 21, p. 4189–4197, 2001.

ALLIANCE TO END CHILDHOOD LEAD POISONING; ENVIRONMENTAL DEFENSE FUNDING. **The Global Dimensions of Lead Poisoning - an initial analysis**. Washington, DC: [s.n.].

ALLOWAY, B. J.; TREVORS, J. T. (Ed.). **Heavy metals in soils - trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. 3rd. ed. Reading: Springer, 2013.

ALMEIDA-SILVA, M.; CANHA, N.; FREITAS, M. C.; DUNG, H. M.; DIONÍSIO, I. Air pollution at an urban traffic tunnel in Lisbon, Portugal - an INAA study. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 69, n. 11, p. 1586–1591, 2011.

ALONSO, C. D.; MARTINS, M. H. R. B.; ROMANO, J.; GODINHO, R. São Paulo aerosol characterization study. ***Journal of the Air and Waste Management Association***, v. 47, n. 12, p. 1297–1300, 1997.

ALVES, C. A.; GOMES, J.; NUNES, T.; DUARTE, M.; CALVO, A.; CUSTÓDIO, D. PIO, C.; KARANASIOU, A.; QUEROL, X. Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. ***Atmospheric Research***, v. 153, p. 134–144, 2015.

AMATO, F.; CASSEE, FLEMMING R.; DENIER VAN DER GON, H. A.C.; GEHRIG, R.; GUSTAFSSON, M.; HAFNER, W.; HARRISON, R. M.; JOZWICKA, M.; KELLY, F. J.; MORENO, T.; PREVOT, A. S.H.; SCHAAP, M.; SUNYER, J.; QUEROL, X. Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. ***Journal of Hazardous Materials***, v. 275, p. 31–36, 2014.

ANDERSEN, S.; VETHE, O. Mobilisation of heavy metals during tunnel maintenance. ***Science of the Total Environment***, v. 146–147, n. 93, p. 479–483, 1994.

ANDRADE, M. F.; MIRANDA, R. M.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. ***Air Quality, Atmosphere and Health***, v. 5, n. 1, p. 79–88, 2012.

ARDITSOGLOU, A.; SAMARA, C. Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: A source identification and apportionment study. ***Chemosphere***, v. 59, n. 5, p. 669–678, 2005.

ASSIS, T.; NOGUEIRA, R.; ABREU-JUNIOR, C. H.; REYNALDO, L.; ALLEONI, F.; HE, Z.; SOARES, M. R.; VIEIRA, C. S.; GUSTAVO, L.; LESSA, F.; CAPRA, G. F. Backgrounds concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. ***Journal of Environmental Management***, v. 221, p. 10–19, 2018.

BABINSKI, M.; AILY, C.; RUIZ, I. R.; SATO, K. Pb isotopic signatures of the atmosphere of the São Paulo city, Brazil. ***Journal de Physique IV***, v. 107, n. May, p. 87–90, 2003.

BARBIERI, M. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. ***Journal of Geology & Geophysics***, v. 5, n. 1, 2016.

BARDELLI, F.; CATTARUZZA, E.; GONELLA, F.; RAMPAZZO, G.; VALOTTO, G. Characterization of road dust collected in Traforo del San Bernardo highway tunnel: Fe and Mn speciation. ***Atmospheric Environment***, v. 45, n. 35, p. 6459–6468, 2011.

BIASIOLI, M.; BARBERIS, R.; AJMONE-MARSAN, F. The influence of a large city on some soil properties and metals content. ***Science of the Total Environment***, v. 356, n. 1–3, p. 154–164, 2006.

BIRMILI, W.; ALLEN, A. G.; BARY, F.; HARRISON, R. M. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. ***Environmental Science and Technology***, v. 40, n. 4, p. 1144–1153, 2006.

BIZIUK, M.; ASTEL, K.; RAIŃSKA, E.; ŻUKOWSKA, J.; BODE, P.; FRONTASYEVA, M. V. Nuclear Activation Methods in the Estimation of Environmental Pollution and the Assessment of the Industrial Plant Impact on the Citizens of Gdansk (Poland). ***Analytical Letters***, v. 43, n. 7–8, p. 1242–1253, 2010.

BODE, P.; GREENBERG, R. R.; FERNANDES, E. A. N. Neutron Activation Analysis: A Primary (Ratio) Method to Determine SI-Traceable Values of Element Content in Complex Samples. ***CHIMIA***, v. 63, n. 10, p. 678–680, 2009.

BORGES, D. L. G.; HOLCOMBE, J. A. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. In: ***Encyclopedia of Analytical Chemistry***. [s.l.] JohnWiley & Sons, Ltd, 2017. p. 1–20.

BRAGA, A.; BÖHM, G.; PEREIRA, L.; SALDIVA, P. Poluição atmosférica e saúde humana. ***Revista USP***, v. 0, n. 51, p. 58–71, 2001.

BRITO, J.; RIZZO, L. V.; HERCKES, P.; VASCONCELLOS, P. C.; CAUMO, S. E. S. FORNARO, A.; YNOUE, R. Y.; ARTAXO, P.; ANDRADE, M. F. Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. ***Atmos. Chem. Phys***, v. 13, p. 12199–12213, 2013.

BUDIMAN, H.; KRISMASTUTI, F. S. H.; HAMIM, N. Estimation of measurement uncertainty in the determination of Fe content in powdered tonic food drink using graphite furnace atomic absorption spectrometry. v. 9, n. 2, p. 247–253, 2009.

BUKOWIEKI, N.; GEHIRG, R.; LIENEMANN, P.; HILL, M.; FIGI, R.; BUCHMANN, B.; FURGER, M.; RICHARD, A.; MOHR, C. PM10 emission factors of abrasion particles from road traffic (APART). **Swiss Association of Road and Transportation Experts (VSS)**, n. August 2009, p. 199, 2010.

CALDERÓN-GARCIDUEÑAS, L.; REED, W.; MARONPOT, R. R.; HENRÍQUEZ-ROLDÁN, C.; DELGADO-CHAVEZ, R.; CALDERÓN-GARCIDUEÑAS, A.; DRAGUSTINOVIS, I.; FRANCO-LIRA, M.; ARAGÓN-FLORES, M.; SOLT, A. C. ALTENBURG, M.; TORRES-JARDÓN, R.; SWENBERG, J. A. Brain Inflammation and Alzheimer's-Like Pathology in Individuals Exposed to Severe Air Pollution. **Toxicologic Pathology**, v. 32, n. 6, p. 650–658, 2004.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 29, p. 4889–4902, 2001.

CASTRO-LARRAGOITIA, J.; KRAMAR, U.; PUCHELT, H. 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosi/Mexico -Consequences for environment and geochemical exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 58, p. 81–91, 1997.

CET. Pesquisa de monitoramento da mobilidade: mobilidade no sistema viário principal: volume e velocidade - 2015. 208 p. São Paulo, 2017.

CETESB. **Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrânea**, 2014. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2013/12/VO-2014.pdf>>. Acesso em: 21 jul. 2018.

CETESB. **Emissões veiculares no estado de São Paulo: 2015**. Série Relatórios. São Paulo: 2016. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2017/11/EMISS%C3%95ES-VEICULARES_09_nov.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2018.

CETESB. **Plano de controle de poluição veicular: 2017-2019**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://veicular.cetesb.sp.gov.br/relatorios-e-publicacoes>>. Acesso em: 23 maio 2018.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo: 2016**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2018/05/relatorio-qualidade-ar-2017.pdf>>. Acesso em: 26 maio 2018.

CETESB. **Operação inverno - qualidade do ar**. São Paulo: 2017. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2018/02/relatorio-operacao-inverno-2017.pdf>>. Acesso em: 18 jul. 2018.

CHELLAM, S.; KULKARNI, P.; FRASER, M. P. Emissions of Organic Compounds and Trace Metals in Fine Particulate Matter from Motor Vehicles: A Tunnel Study in Houston, Texas. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 55, n. 1, p. 60–72, 2005.

CHRASTNÝ, V.; ŠILLEROVÁ, H.; VÍTKOVÁ, M.; FRANCOVÁ, A.; JEHLIČKA, J.; KOCOURKOVÁ, J.; ASPHOLM, P. E.; NILSSON, L. O.; BERGLEN, T. F.; JENSEN, H. K.B.; KOMÁREK, M. Unleaded gasoline as a significant source of Pb emissions in the Subarctic. **Chemosphere**, v. 193, p. 230–236, 2018.

CLOQUET, C.; CARIGNAN, J.; LIBOUREL, G. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 3, p. 574–587, 2006.

CONTRAN. **RESOLUÇÃO N° 396**, 2011.

COUNCELL, T. B.; DUCKENFIELD, K. U.; LANDA, E. R.; CALLENDER, E. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 15, p. 4206–4214, 2004.

COURSEY, J. S.; SCHWAB, D. J.; TSAI, J. J.; DRAGOSET, R. A. **Atomic Weights and Isotopic Compositions with Relative Atomic Masses**. Disponível em: <<https://www.nist.gov/pml/atomic-weights-and-isotopic-compositions-relative-atomic-masses>>. Acesso em: 5 jan. 2018.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray diffraction**. 3. ed. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley publishing company, Inc., 1956.

DE BOER, G. B. J.; DE WEERD, C.; THOENES, D.; GOOSSENS, H. W. J. Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer diffraction versus Mie scattering. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 4, n. 1–4, p. 14–19, 1987.

DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. **Neutron Activation Analysis**. v. 34 ed. England: John Wiley & Sons, Ltd., 1972.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. 60 p. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007.

DENATRAN. **Frota veicular por município e tipo**, 2017a. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/images/Estatistica/RENAVAM/2017/Novembro/Frota_Munic_Novembro_2017.xls>. Acesso em: 12 jan. 2018.

DENATRAN. **Frota de Veículos**. 2017. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/images/Estatistica/RENAVAM/2017/Junho/3_-_Combustivel_-_JUNHO_-_2017.xlsx>. Acesso em: 12 abr. 2018.

DIETRICH, K. N.; BERGER, O. G.; SUCCOP, P. A.; HAMMOND, P. B.; BORNSCHEIN, R. L. The developmental consequences of low to moderate prenatal and postnatal lead exposure: intellectual attainment in the Cincinnati lead study cohort following school entry. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 15, p. 37–44, 1993.

DONG, S.; OCHOA-GONZALEZ, R.; HARRISON, R. M.; GREEN, D.; NORTH, R. FOWLER, G.; WEISS, D. Isotopic signatures suggest important contributions from recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM10 in London, United Kingdom. **Atmospheric Environment**, v. 165, n. January 2018, p. 88–98, 2017.

DOUCET, F. J.; CARIGNAN, J. Atmospheric Pb isotopic composition and trace metal concentration as revealed by epiphytic lichens: An investigation related to two altitudinal sections in Eastern France. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 21, p. 3681–3690, 2001.

DUZGOREN-AYDIN, N. S.; WONG, C. S. C.; AYDIN, A.; SONG, Z.; YOU, M.; LI, X. D. Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou, SE China. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 28, n. 4, p. 375–391, 2006.

ELLISON, E. L. R.; BARWICK, V. J.; FARRANT, T. **Practical statistics for the analytical scientist - a bench guide**. 2nd. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009.

FEI, Q.; FEI, Q.; HONGBING, J.; QIAN, L.; XINYUE, G.; LEI, T.; JINGUO, F. Evaluation of trace elements and identification of pollution sources in particle size fractions of soil from iron ore areas along the Chao River. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 138, p. 33–49, 2014.

FIELD, A. **Descobrimdo a estatística usando o SPSS**. 2^a ed. São Paulo: ARTMED, 2009.

FIGUEIREDO, A. M. G.; NOGUEIRA, C. A.; SAIKI, M.; MILIAN, F. M.; DOMINGOS, M. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 1, p. 279–292, 2007a.

FIGUEIREDO, A. M. G.; CAMARGO, S. P.; PAVESE, A. C.; GUMIERO, F. C.; ENZWEILER, J.; SÍGOLO, J. B. Metal Assessment in Urban Park Soils in São Paulo. 1. Ibirapuera Park. 2007. **International Nuclear Atlantic Conference**. Anais do congresso. Santos: 2015.

FIGUEIREDO, A. M. G.; TOCCHINI, M.; SANTOS, T. F. S. Metals in playground soils of São Paulo city, Brazil. **Procedia Environmental Sciences**, v. 4, p. 303–309, 2011.

FOWLER, B. A. **Measuring lead exposure in infants, children, and other sensitive populations**. Washington: National Academy Press, 1993.

FUJIWARA, F.; REBAGLIATI, R. J.; MARRERO, J.; GÓMEZ, D.; SMICHOWSKI, P. Antimony as a traffic-related element in size-fractionated road dust samples collected in Buenos Aires. **Microchemical Journal**, v. 97, n. 1, p. 62–67, 2011.

GIOIA, S. M. C. L.; WEISS, D.; COLES, B.; ARNOLD, T.; BABINSKI, M. Accurate and precise zinc isotope ratio measurements in urban aerosols. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 24, p. 9776–9780, 2008.

GIOIA, S. M. C. L.; BABINSKI, M.; WEISS, D. J.; KERR, A. A. F. S. Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution sampling. **Atmospheric Research**, v. 98, n. 2–4, p. 478–485, 2010.

GIOIA, S. M. C. L.; BABINSKI, M.; WEISS, D. J.; SPIRO, B.; KERR, A. A. F. S.; VERÍSSIMO, T. G.; RUIZ, I.; PRATES, J. C.M. An isotopic study of atmospheric lead in a megacity after phasing out of leaded gasoline. **Atmospheric Environment**, v. 149, p. 70–83, 2017.

GRUBBS, F. E. Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 1–21, 1969.

GUNEY, M.; ONAY, T. T.; COPTY, N. K. Impact of overland traffic on heavy metal levels in highway dust and soils of Istanbul, Turkey. ***Environmental Monitoring and Assessment***, v. 164, n. 1–4, p. 101–110, 2010.

GUSTAFSSON, M.; BLOMQVIST, G.; GUDMUNDSSON, A.; DAHL, A.; JONSSON, P.; SWIETLICKI, E. Factors influencing PM₁₀ emissions from road pavement wear. ***Atmospheric Environment***, v. 43, n. 31, p. 4699–4702, 2009.

HANDLER, M.; PULS, C.; ZBIRAL, J.; MARR, I.; PUXBAUM, H.; LIMBECK, A. Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermühlen-Tunnel, Vienna. ***Atmospheric Environment***, v. 42, n. 9, p. 2173–2186, 2008.

HASELDEN, A.; CHRISTOFOROU, C.; SCHLAUTMAN, M. ***Characterization of airborne brake wear debris***. Final report, January 2005, p. 1–55, 2006.

HILDEMAN, L. M.; MARKOWSKI, G. R.; CASS, G. R. Chemical Composition of Emissions from Urban Sources of Fine Organic Aerosol. ***Environmental Science and Technology***, v. 25, n. 4, p. 744–759, 1991.

HJORTENKRANS, D. ***Road traffic metals – sources and emissions***. Dissertation. University of Kalmar, Sweden, 2008.

HJORTENKRANS, D. S. T.; BERGBÄCK, B. G.; HÄGGERUD, A. V. New metal emission patterns in road traffic environments. ***Environmental Monitoring and Assessment***, v. 117, n. 1–3, p. 85–98, 2006.

HJORTENKRANS, D. S. T.; BERGBÄCK, B. G.; HÄGGERUD, A. V. Metal emissions from brake linings and tires: Case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. ***Environmental Science and Technology***, v. 41, n. 15, p. 5224–5230, 2007.

HUANG, P.; SU, P.; CHEN, H.; HUANG, H.; TSAI, J.; HUANG, H. Childhood blood lead levels and intellectual development after ban of leaded gasoline in Taiwan: A 9-year prospective study. ***Environmental International***, v. 40, p. 88–96, 2012.

HULSKOTTE, J. H. J.; VAN DER GON, H. A. C. D.; VISSCHEDIJK, A. J. H.; SCHAAP, M. Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution. ***Water Science and Technology***, v. 56, n. 1, p. 223–231, 2007.

HUNG-LUNG, C.; YAO-SHENG, H. Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 26, p. 4014–4022, 2009.

IBGE. *Censo demográfico*, 2010. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 24 maio 2018.

IJIMA, A.; SATO, K.; YANO, K.; TAGO, H.; KATO, M.; KIMURA, H.; FURUTA, N. Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, v. 41, n. 23, p. 4908–4919, 2007.

INTERNATIONAL LEAD AND ZINC STUDY GROUP. *Lead and Zinc Statistics*. Disponível em: <<http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=2>>. Acesso em: 5 jan. 2017.

JIRIES, A. Vehicular contamination of dust in Amman, Jordan. *Environmentalist*, v. 23, n. 3, p. 205–210, 2003.

JOHNSON, C. M.; BEARD, B. L.; ALBARÈDE, F. Geochemistry of non-traditional stable isotopes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, v. 55, p. 1–24, 2004.

JOHNSTON, I. *UK company sells lead to last place on Earth where leaded petrol is legal*. Disponível em: <<http://www.independent.co.uk/environment/leaded-petrol-algeria-still-legal-innospec-cheshire-uk-sale-export-tetraethyl-lead-a7907196.html>>. Acesso em: 6 jan. 2018.

KETZEL, M.; OMSTEDT, G.; JOHANSSON, C.; DÜRING, I.; POHJOLA, M.; OETTL, D.; GIDHAGEN, L.; WÅHLIN, P.; LOHMEYER, A.; HAAKANA, M.; BERKOWICZ, R. Estimation and validation of PM_{2.5}/PM₁₀ exhaust and non-exhaust emission factors for practical street pollution modelling. *Atmospheric Environment*, v. 41, n. 40, p. 9370–9385, 2007.

KIM, Y.; FOOK, C.; NG, S.; CHUNG, Y.; KIM, H.; HONDA, Y.; GUO, Y. L.; Lim, Y.; CHEN, B.; PAGE, L. A.; HASHIZUME, M. Air pollution and suicide in 10 cities in northeast Asia: a time-stratified case-crossover analysis. *Environmental Health Perspectives*, v. 126, n. 3, p. 1–9, 2018.

KUMAR, P.; PIRJOLA, L.; KETZEL, M.; HARRISON, R. M. Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources - A review. *Atmospheric Environment*, v. 67, p. 252–277, 2013.

KWAK, J. H.; KIM, H.; LEE, J.; LEE, S. Characterization of non-exhaust coarse and fine particles from on-road driving and laboratory measurements. ***Science of the Total Environment***, v. 458–460, p. 273–282, 2013.

LADEN, F.; NEAS, L. M.; DOCKERY, D. W.; SCHWARTZ, J. Association of Fine Particulate Matter from Different Sources with Daily Mortality in Six U.S. Cities. ***Environmental Health Perspectives***, v. 108, n. 10, p. 941–947, 2000.

LANDRIGAN, P. J. The worldwide problem of lead in petrol. ***Bulletin of the World Health Organization***, v. 80, n. 10, p. 768, 2002.

LAWRENCE, S.; SOKHI, R.; RAVINDRA, K.; MAO, H.; PRAIN, H. D.; BULL, I. D. Source apportionment of traffic emissions of particulate matter using tunnel measurements. ***Atmospheric Environment***, v. 77, p. 548–557, 2013.

LAWRENCE, S.; SOKHI, R.; RAVINDRA, K. Quantification of vehicle fleet PM₁₀ particulate matter emission factors from exhaust and non-exhaust sources using tunnel measurement techniques. ***Environmental Pollution***, v. 210, p. 419–428, 2016.

LOUGH, G. C.; SCHAUER, J. J.; PARK, J.; SHAFER, M. M.; DEMINTER, J. T.; WEINSTEIN, J. P. Emissions of Metals Associated with Motor Vehicle Roadways. ***Environmental Science and Technology***, v. 39, n. 3, p. 826–836, 2005.

LOVEI, M. ***Phasing out lead from gasoline - worldwide experience and policy implications***. World Bank Technical Paper n. 397. Pollution Management Series. 1998.

MARÉCHAL, C. N.; NICOLAS, E.; DOUCHET, C.; ALBARÈDE, F. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. ***Geochemistry, Geophysics, Geosystems***, v. 1, n. 5, p. 1-15, 2000.

MASON, B. H.; MOORE, C. B. ***Principles of Geochemistry***. 4. ed. California: Willey, 1982.

MELAND, S.; HEIER, L. S.; SALBU, B.; TOLLEFSEN, K. E.; FARMEN, E.; ROSSELAND, B. O. Exposure of brown trout (*Salmo trutta* L.) to tunnel wash water runoff - Chemical characterisation and biological impact. ***Science of the Total Environment***, v. 408, n. 13, p. 2646–2656, 2010.

MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F.; FORNARO, A.; ASTOLFO, R.; ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. ***Air Quality, Atmosphere and Health***, v. 5, n. 1, p. 63–77, 2012.

MMA. PROCONVE - Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores. [s.d.].

MUCCIO, Z.; JACKSON, G. P. Isotope ratio mass spectrometry. ***Analyst***, v. 134, p. 213–222, 2008.

NAKAYAMA, K.; NAKAMURA, T. X-Ray fluorescence spectroscopy for geochemistry. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K (Ed.). ***Treatise on Geochemistry***. 2nd. ed. Princeton: Elsevier, 2014. p. 181–194.

NOWROUZI, M.; POURKHABBAZ, A. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere Reserve, Iran. ***Chemical Speciation and Bioavailability***, v. 26, n. 2, 2014.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. ***Nature***, v. 333, n. May, p. 134–139, 1988.

OCHOA-GONZALEZ, R.; STREKOPYTOV, S.; AMATO, F.; QUEROL, X.; RECHE, C.; WEISS, D. New Insights from Zinc and Copper Isotopic Compositions into the Sources of Atmospheric Particulate Matter from Two Major European Cities. ***Environmental Science and Technology***, v. 50, n. 18, p. 9816–9824, 2016.

OLIVEIRA, J. B.; BOUROTTE, C. ***Contaminação por elementos traço em ambientes urbanos: caracterização físico-química e mineralógica da poeira de rua e de solos adjacentes no campus Butantã-USP***. 48º Congresso Brasileiro de Geologia. Anais do congresso. Porto Alegre: 2016

OSTRO, B.; TOBIAS, A.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; AMATO, F.; PEY, J.; PÉREZ, N.; SUNYER, J. The effects of particulate matter sources on daily mortality: a case-crossover study of Barcelona, Spain. ***Environmental Health Perspectives***, v. 119, n. 12, p. 1781–1787, 2011.

OZAKI, H.; WATANABE, I.; KUNO, K. As, Sb and Hg distribution and pollution sources in the roadside soil and dust around Kamikochi, Chubu Sangaku National Park, Japan. ***Geochemical Journal***, v. 38, n. 5, p. 473–484, 2004.

PANIELLO, R. C.; DAY, J. M. D.; MOYNIER, F. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon. **Nature**, v. 490, n. 7420, p. 376–379, 2012.

PANT, P.; HARRISON, R. M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 78–97, 2013.

PARREIRA, P. S. **Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil**. Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada. Londrina: 2006. Disponível em: <<http://www.uel.br/grupos/gfna/metodoedxrf.pdf>>. Acesso em: 23 jul. 2018.

PATTERSON, C. C. Contaminated and natural lead environments of man. **Archives of Environmental Health**, v. 11, n. 5, p. 736–739, 1965.

PÉREZ-MARTÍNEZ, P. J.; MIRANDA, R. M.; NOGUEIRA, T.; GUARDANI, M. L. FORNARO, A.; YNOUE, R.; ANDRADE, M. F. Emission factors of air pollutants from vehicles measured inside road tunnels in São Paulo: case study comparison. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 8, p. 2155–2168, 2014.

PETROBRÁS. **Gasolina**. Disponível em: <<http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-embarcacoes/gasolina-embarcacao/gasolina>>. Acesso em: 6 jan. 2018.

PIO, C.; MIRANTE, F.; OLIVEIRA, C.; MATOS, M.; CASEIRO, A.; OLIVEIRA, C.; QUEROL, X.; ALVES, C.; MARTINS, N.; CERQUEIRA, M.; CAMÕES, F.; SILVA, H.; PLANA, F. Size-segregated chemical composition of aerosol emissions in an urban road tunnel in Portugal. **Atmospheric Environment**, v. 71, p. 15–25, 2013.

POPE, C. A.; BURNETT, R. T.; THUN, M. J.; CALLE, E. E.; KREWSKI, D.; ITO, K.; THURSTON, G. D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. **JAMA**, v. 287, n. 9, p. 1132–1141, 2002.

POPE, C. A.; DOCKERY, D. W. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 56, n. 6, p. 709–742, 2006.

PREFEITURA DE SÃO PAULO. **Localização dos túneis e passagens subterrâneas de São Paulo**. Disponível em:

<http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/obras/obras_viarias/tuneis/index.php?p=7890>. Acesso em: 3 fev. 2018.

RABINOWITZ, M. B.; WETHERILL, G. Identifying sources of lead contamination by stable isotope techniques. **Environmental Science & Technology**, v. 6, n. 8, p. 705–709, 1972.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. Intrinsic flaws of element enrichment factor in environmental geochemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 24, p. 5084–5091, 2000.

REXEIS, M.; HAUSBERGER, S. Trend of vehicle emission levels until 2020 - Prognosis based on current vehicle measurements and future emission legislation. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 31, p. 4689–4698, 2009.

RIBEIRO, A. P.; FIGUEIREDO, A. M. G.; TICIANELLI, R. B.; NAMMOURA-NETO, G. M.; SILVA, N. C.; KAKAZU, M. H.; ZAHN, G. Metals and semi-metals in street soils of São Paulo city, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 291, n. 1, p. 137–142, 26 jan. 2012.

RUDGE, J. F.; REYNOLDS, B. C.; BOURDON, B. The double spike toolbox. **Chemical Geology**, v. 265, n. 3–4, p. 420–431, 2009.

RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the Continental Crust. In: L., R. (Ed.). **Treatise on Geochemistry**. 3rd. ed. [s.l.] Elsevier, 2003. p. 659.

SALMA, I.; MAENHAUT, W. Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. **Environmental Pollution**, v. 143, n. 3, p. 479–488, 2006.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; YNOUE, R. Y; MARTINS, L. D.; ASTOLFO, R.; MIRANDA, R. M.; FREITAS, E. D.; BORGES, A. S.; FORNARO, A.; ANDRADE, M. F. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in São Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 149, p. 241–249, 2009.

SANTOS JUNIOR, D. A. M. **Emissões Veiculares em São Paulo: Quantificação de Fontes com Modelos Receptores e Caracterização do Material Carbonáceo**. 2015. 137 p. Dissertação. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SCHEUHAMMER, A. M.; NORRIS, S. L. ***A review of the environmental impacts of lead shotshell ammunition and lead fishing weights in Canada***. Occasional Paper Number 88, Canadian Wildlife Service. Quebec: 1995. Disponível em: <<http://publications.gc.ca/collections/Collection/CW69-1-88E.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

SCHLEMMER, G.; RADZIUK, B. ***Analytical graphite furnace atomic absorption spectrometry: a laboratory guide***. Berlin: Birkhäuser Verlag, 1999.

SCHOENE, B. U–Th–Pb Geochronology. In: HEINRICH HOLLAND; KARL TUREKIAN (Ed.). ***Treatise on Geochemistry***. 2nd. ed. Princeton: Elsevier, 2014. p. 341–378.

SELIM, H. M.; SPARKS, D. L. (Ed.). ***Heavy Metals Release in Soils***. Washington: Lewis Publishers, 2001.

SONG, F.; GAO, Y. Size distributions of trace elements associated with ambient particular matter in the affinity of a major highway in the New Jersey-New York metropolitan area. ***Atmospheric Environment***, v. 45, n. 37, p. 6714–6723, 2011.

SOUTO-OLIVEIRA, C. E. ***Avaliação da contribuição das fontes poluentes para a assinatura isotópica de Pb, Zn e Cu do aerossol atmosférico da cidade de São Paulo***. 2017. 186 p. Tese. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SOUTO-OLIVEIRA, C. E.; BABINSKI, M.; ARAÚJO, D. F.; ANDRADE, M. F. Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discrimination. ***Science of The Total Environment***, v. 626, p. 1350–1366, 2018.

SPADA, N.; BOZLAKER, A.; CHELLAM, S. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles. ***Analytica Chimica Acta***, v. 735, p. 1–8, 2012.

STERNBECK, J.; SJÖDIN, Å.; ANDRÉASSON, K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - Results from two tunnel studies. ***Atmospheric Environment***, v. 36, n. 30, p. 4735–4744, 2002.

STRAFFELINI, G.; CIUDIN, R.; CIOTTI, A.; GIALANELLA, S. Present knowledge and perspectives on the role of copper in brake materials and related environmental issues: a critical assessment. ***Environmental Pollution***, v. 207, p. 211-219, 2015.

SYSALOVA, J.; SZAKOVA, J. Mobility assessment and validation of toxic elements in tunnel dust samples—Subway and road using sequential chemical extraction and ICP - OES / GF AAS measurements. ***Environmental Research***, v. 101, p. 287–293, 2006.

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. The geochemical evolution of the continental crust. ***Reviews of Geophysics***, v. 33, n. 2, p. 241–265, 1995.

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. ***The continental crust: its composition and evolution***. 1. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985.

THORPE, A.; HARRISON, R. M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. ***Science of the Total Environment***, v. 400, n. 1–3, p. 270–282, 2008.

TOLEDO, G. I. F. M.; NARDOCCI, A. C. Traffic related air pollution and population health: a review about São Paulo (SP), Brazil. ***Revista Brasileira de Epidemiologia***, v. 14, n. 3, p. 445–54, 2011.

TRANSEL, M. A.; KIMMEL, R. O. ***Impacts of lead ammunition on wildlife, the environment, and human health – a literature review and implications for Minnesota***. Minnesota Department of Natural Resources, 2008.

VALOTTO, G.; RAMPAZZO, G.; VISIN, F.; GONELLA, F.; CATTARUZZA, E.; GLISENTI, A.; FORMENTON, G.; TIEPPO, P. Environmental and traffic-related parameters affecting road dust composition: A multi-technique approach applied to Venice area (Italy). ***Atmospheric Environment***, v. 122, p. 596–608, 2015.

VALOTTO, G.; ZANNONI, D.; RAMPAZZO, G.; VISIN, F.; FORMENTON, G.; GASPARELLO, A. Characterization and preliminary risk assessment of road dust collected in Venice airport (Italy). ***Journal of Geochemical Exploration***, v. 190, n. March, p. 142–153, 2018.

VARA-VELA, A.; ANDRADE, M. F.; KUMAR, P.; YNOUE, R. Y.; MUÑOZ, A. G.. Impact of vehicular emissions on the formation of fine particles in the Sao Paulo Metropolitan Area: A numerical study with the WRF-Chem model. ***Atmospheric Chemistry and Physics***, v. 16, n. 2, p. 777–797, 2016.

VARRICA, D.; DONGARRÀ, G.; SABATINO, G.; MONNA, F. Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy. ***Environmental Geology***, v. 44, p. 222–230, 2003.

VARRICA, D.; BARDELLI, F.; DONGARRÀ, G.; TAMBURRO, E. Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. ***Atmospheric Environment***, v. 64, p. 18–24, 2013.

VASCONCELLOS, E. A. ***Circular é preciso, viver não é preciso: a história do trânsito na cidade de São Paulo***. São Paulo: Annablume, 1999.

WANG, C. F.; CHANG, C. Y.; TSAI, S. F.; CHIANG, H. L. Characteristics of road dust from different sampling sites in northern Taiwan. ***Journal of the Air & Waste Management Association***, v. 55, n. 8, p. 1236–44, 2005.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, v. 59, n. 7, p. 1217–1232, 1995.

WHITE, W. M. ***Isotope Geochemistry***. Oxford: John Wiley & Sons, Inc., 2015.

WHO. ***Air quality guidelines - global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide***. 2005. Disponível em: <<http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/pre2009/air-quality-guidelines.-global-update-2005.-particulate-matter,-ozone,-nitrogen-dioxide-and-sulfur-dioxide>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

WISEMAN, C. L. S.; ZEREINI, F. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence. ***Science of the Total Environment***, v. 407, n. 8, p. 2493–2500, 2009.

ZAHN, G. S.; TICIANELLI, R. B.; LANGE, C. N.; DEBORAH, I. T. F. ***Uncertainty Analysis in Comparative NAA Applied To Geological and Biological Matrices***. International Nuclear Atlantic Conference. Anais do congresso. São Paulo: 2015.

ZHOU, J.; CAO, Z.; XIE, H.; XU, L. Digital micro-mirror device-based detector for particle-sizing instruments via Fraunhofer diffraction. ***Applied Optics***, v. 54, n. 18, p. 5842, 2015.

ZHU, X. K.; GUO, Y.; WILLIAMS, R. J. P.; O'NIONS, R. K.; MATTHEWS, A.; BELSHAW, N. S.; CANTERS, G. W.; DE WAAL, E. C.; WESER, U.; BURGESS, B.; K.; SALVATO, B. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. ***Earth and Planetary Science Letters***, v. 200, n. 1–2, p. 47–62, 2002.

ANEXO I – RELATÓRIO DE ANÁLISE DE EDXRF

comissão nacional de energia nuclear
instituto de pesquisas energéticas e nucleares
centro de química e meio ambiente – CQMA

01. Relatório nº: 138/17

02. RG da(s) Amostra(s): 1817/17 a 1820/17

03. São Paulo, 09 de Agosto de 2017.

RELATÓRIO DE ANÁLISE

04. Solicitante: Renata Mendes Nory / Ana Maria Figueiredo
05. Endereço: CRPq

06. Amostra: Resíduo do Túnel Jânio Quadros

07. Análise Solicitada: Semiquantitativa por EDXRF

08. Informações Complementares: -----

09. Data de Recebimento para Análise: 03/08/2017

10. Data da Realização da Análise: 08/08/2017

11. Laboratório: Laboratório de Fluorescência de Raios X
Responsável: Vera Lucia R. Salvador.; vsalvado@ipen.br; (11)31339352
Analista: Vera Lucia R. Salvador
Técnica analítica: Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia

12. Resultados:

Elemento / Composto	RG 1817/17 Teor (%)	RG 1818/17 Teor (%)	RG 1819/17 Teor (%)	RG 1820/17 Teor (%)
SiO ₂	61,4±0,6	63,4±0,6	43,5±0,4	59,0±0,6
Al ₂ O ₃	12,8±0,1	12,3±0,1	15,0±0,2	18,3±0,2
CaO	8,06±0,08	7,77±0,08	12,1±0,1	6,25±0,06
Fe ₂ O ₃	7,11±0,07	6,42±0,06	14,1±0,1	7,77±0,08
K ₂ O	3,54±0,04	3,34±0,03	3,40±0,03	3,68±0,04
SO ₃	2,78±0,03	2,26±0,02	5,52±0,06	1,61±0,02
TiO ₂	1,32±0,01	1,46±0,01	1,70±0,02	1,35±0,01
MgO	0,99±0,09	1,02±0,01	1,56±0,02	1,17±0,01
P ₂ O ₅	0,86±0,08	0,85±0,09	0,69±0,07	0,54±0,05
Cl	0,57±0,06	0,55±0,06	0,29±0,03	0,059±0,006
ZnO	0,20±0,02	0,19±0,02	1,48±0,01	0,16±0,02
CuO	0,11±0,01	0,12±0,01	0,20±0,02	0,040±0,004
MnO	0,094±0,009	0,080±0,008	0,18±0,02	0,12±0,01
ZrO ₂	0,068±0,007	0,070±0,007	0,070±0,007	0,082±0,008
SrO	0,055±0,006	0,053±0,005	0,077±0,008	0,050±0,005
Cr ₂ O ₃	0,029±0,003	0,058±0,006	0,073±0,007	0,021±0,002
Rb ₂ O	0,013±0,001	0,011±0,001	0,018±0,002	0,015±0,002
PbO	0,004±0,001	0,006±0,001	0,062±0,006	0,007±0,001

13. Comentários:

- Análise semiquantitativa. Método de Parâmetros Fundamentais. Ensaio não destrutivo. Os resultados são normalizados para 100 % e referem-se à média e o desvio padrão estimados para um nível de confiança de 95%.

18. CONFERIDO POR:

[Assinatura]
10-08-17

comissão nacional de energia nuclear
instituto de pesquisas energéticas e nucleares
centro de química e meio ambiente – CQMA

01. Relatório nº: 138/17

02. RG da(s) Amostra(s): 1817/17 a 1820/17

14. Cláusulas de Responsabilidade:

- A. Os resultados obtidos se referem somente ao material submetido ao ensaio.
- B. Não se admite qualquer responsabilidade referente à exatidão da amostragem, a menos que esta tenha sido efetuada mediante nossa própria supervisão. Salvo menção expressa, as amostras foram livremente selecionadas pelo solicitante.
- C. A reprodução deste relatório está autorizada em sua forma integral. A reprodução parcial só é permitida com a autorização expressa do CQMA.

15.

Vera Lucia R. Salvador
CRQ: 04203181
Laboratório

16.

Vera Lucia R. Salvador
CRQ: 04203181
Signatário Autorizado

17.

Marycel E. B. Cotrim
Centro de Química e Meio Ambiente
Gerente Adjunto

18. CONFERIDO POR:

10/10/17

ANEXO II – RELATÓRIOS DE ANÁLISE DE DIFRAÇÃO A LASER

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 μm - 500.00 μm / 100 Classes

Ref da amostra : Ver-calçada1
 Sample type : Fuligem
 Client : Ana Maria
 Comentários :
 Líquido : Water (eau)
 Agente dispersante : Pirofosfato de Sódio
 Operador : Marilene
 Empresa : IPEN
 Localização : CCTM
 Data : 15/12/2017 Hora : 16:05:47
 Índice med. : 790
 Database name : Granulog

Ultrassom : 60 s (+durante)
 Obscuration : 20 %
 Diâmetro a 10% : 13.29 μm
 Diâmetro a 50% : 34.64 μm
 Diâmetro a 90% : 62.59 μm
 Diâmetro médio : 36.57 μm
 Fraunhofer :
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60s/60s/1
 SOP name : Rotina Bomba Lenta

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Ref da amostra : Ver-calçada1
 Sample type : Fuligem
 Client : Ana Maria
 Comentários :
 Líquido : Water (eau)
 Agente dispersante : Pirofosfato de Sódio
 Operador : Marilene
 Empresa : IPEN
 Localização : CCTM
 Data : 15/12/2017 Hora : 16:05:47
 Índice med. : 790
 Database name : Granulog

Ultrassom : 60 s (+durante)
 Obscuration : 20 %
 Diâmetro a 10% : 13.29 µm
 Diâmetro a 50% : 34.64 µm
 Diâmetro a 90% : 62.59 µm
 Diâmetro médio : 36.57 µm
 Fraunhofer
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60s/60s/1
 SOP name : Rotina Bomba Lenta

Valores cumulados característicos					in volume / passante					
x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.02	0.06	0.07	0.18	0.35	0.44	0.46	0.48	0.50	0.55
q3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	0.62	0.69	0.76	0.84	0.93	1.01	1.19	1.38	1.57	1.76
q3	0.04	0.04	0.05	0.06	0.07	0.07	0.09	0.10	0.12	0.13
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30
Q3	1.95	2.13	2.31	2.48	2.65	2.81	2.96	3.10	3.23	3.43
q3	0.14	0.15	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.18
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
Q3	3.61	3.83	4.00	4.15	4.36	4.61	4.86	5.12	5.39	5.69
q3	0.17	0.17	0.19	0.18	0.20	0.20	0.22	0.24	0.27	0.32
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Q3	6.01	6.73	7.58	8.55	9.64	10.85	12.18	13.61	15.14	16.77
q3	0.36	0.44	0.58	0.72	0.88	1.05	1.24	1.43	1.63	1.84
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00
Q3	18.46	20.24	22.07	23.96	25.91	29.93	36.16	40.36	44.55	48.68
q3	2.02	2.24	2.42	2.62	2.83	3.11	3.55	3.93	4.19	4.40
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00
Q3	52.72	56.66	60.45	65.84	69.22	76.88	80.82	84.24	88.00	90.31
q3	4.56	4.70	4.77	4.81	4.80	4.69	4.36	4.01	3.52	3.05
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0
Q3	92.25	94.78	96.27	97.64	98.59	99.22	99.59	99.82	100.00	100.00
q3	2.69	2.24	1.75	1.37	1.01	0.71	0.44	0.29	0.10	0.00
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / µm Q3 : valor cumulativo / % q3 : density distribution

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 μm - 500.00 μm / 100 Classes

Ref da amostra : Inv-calçada1
 Sample type : Fuligem
 Client : Ana Maria
 Comentários :
 Líquido : Water (eau)
 Agente dispersante : Pirofosfato de Sódio
 Operador : Marilene
 Empresa : IPEN
 Localização : CCTM
 Data : 15/12/2017 Hora : 15:43:59
 Índice med. : 786
 Database name : Granulog

Ultrassom : 60 s (+durante)
 Obscuration : 17 %
 Diâmetro a 10% : 13.76 μm
 Diâmetro a 50% : 32.59 μm
 Diâmetro a 90% : 58.35 μm
 Diâmetro médio : 34.59 μm
 Fraunhofer
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60s/60s/1
 SOP name : Rotina Bomba Lenta

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Ref da amostra : Inv-calçada1
 Sample type : Fuligem
 Client : Ana Maria
 Comentários :
 Líquido : Water (eau)
 Agente dispersante : Pirofosfato de Sódio
 Operador : Marilene
 Empresa : IPEN
 Localização : CCTM
 Data : 15/12/2017 Hora : 15:43:59
 Índice med. : 786
 Database name : Granulog

Ultrasom : 60 s (+durante)
 Obscuration : 17 %
 Diâmetro a 10% : 13.76 µm
 Diâmetro a 50% : 32.59 µm
 Diâmetro a 90% : 58.35 µm
 Diâmetro médio : 34.59 µm
 Fraunhofer
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60s/60s/1
 SOP name : Rotina Bomba Lenta

Valores cumulados característicos

in volume / passante

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.06	0.11
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	0.18	0.25	0.32	0.40	0.47	0.55	0.72	0.88	1.05	1.21
q3	0.04	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30
Q3	1.38	1.53	1.68	1.83	1.97	2.10	2.23	2.35	2.48	2.65
q3	0.13	0.12	0.13	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.16	0.15
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
Q3	2.82	3.04	3.20	3.36	3.57	3.84	4.10	4.37	4.65	4.95
q3	0.16	0.17	0.18	0.19	0.20	0.22	0.23	0.25	0.28	0.32
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Q3	5.26	5.98	6.83	7.84	8.99	10.30	11.76	13.37	15.11	16.97
q3	0.35	0.44	0.57	0.75	0.93	1.14	1.36	1.61	1.85	2.10
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00
Q3	18.94	21.00	23.13	25.33	27.59	32.24	39.34	44.04	48.65	53.12
q3	2.35	2.59	2.81	3.05	3.27	3.59	4.04	4.39	4.60	4.75
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00
Q3	57.42	61.53	65.43	70.86	74.18	81.44	85.04	88.08	91.30	93.21
q3	4.85	4.90	4.90	4.84	4.70	4.44	3.98	3.56	3.01	2.52
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0
Q3	94.77	96.69	97.75	98.67	99.26	99.63	99.82	99.93	100.00	100.00
q3	2.16	1.69	1.25	0.92	0.63	0.42	0.23	0.14	0.04	0.00
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / µm Q3 : valor cumulativo / % q3 : density distribution

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 μm - 500.00 μm / 100 Classes

Ref da amostra : Ver-saida1
 Sample type : Fuligem
 Client : Ana Maria
 Comentários :
 Líquido : Water (eau)
 Agente dispersante : Pirofosfato de Sódio
 Operador : Marilene
 Empresa : IPEN
 Localização : CCTM
 Data : 15/12/2017 Hora : 15:54:21
 Índice med. : 788
 Database name : Granulog

Ultrassom : 60 s (+durante)
 Obscuration : 13 %
 Diâmetro a 10% : 7.22 μm
 Diâmetro a 50% : 29.63 μm
 Diâmetro a 90% : 57.34 μm
 Diâmetro médio : 31.34 μm
 Fraunhofer
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60s/60s/1
 SOP name : Rotina Bomba Lenta

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 μm - 500.00 μm / 100 Classes

Ref da amostra : Ver-saida1
 Sample type : Fuligem
 Client : Ana Maria
 Comentários :
 Líquido : Water (eau)
 Agente dispersante : Pirofosfato de Sódio
 Operador : Marilene
 Empresa : IPEN
 Localização : CCTM
 Data : 15/12/2017 Hora : 15:54:21
 Índice med. : 788
 Database name : Granulog

Ultrassom : 60 s (+durante)
 Obscuration : 13 %
 Diâmetro a 10% : 7.22 μm
 Diâmetro a 50% : 29.63 μm
 Diâmetro a 90% : 57.34 μm
 Diâmetro médio : 31.34 μm
 Fraunhofer
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60s/60s/1
 SOP name : Rotina Bomba Lenta

Valores cumulados característicos

in volume / passante

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.05	0.15	0.19	0.42	0.77	0.93	0.95	0.97	0.99	1.07
q3	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	0.04	0.01	0.01	0.01	0.04
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	1.16	1.27	1.40	1.53	1.67	1.81	2.13	2.47	2.82	3.18
q3	0.05	0.07	0.09	0.10	0.11	0.12	0.16	0.19	0.22	0.25
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30
Q3	3.53	3.89	4.24	4.57	4.90	5.22	5.52	5.82	6.10	6.51
q3	0.26	0.30	0.31	0.31	0.34	0.35	0.34	0.36	0.36	0.37
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
Q3	6.90	7.40	7.76	8.12	8.58	9.15	9.73	10.33	10.95	11.60
q3	0.38	0.39	0.41	0.43	0.44	0.47	0.51	0.57	0.63	0.70
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Q3	12.28	13.72	15.27	16.90	18.61	20.36	22.16	23.98	25.84	27.70
q3	0.78	0.90	1.07	1.23	1.40	1.55	1.71	1.85	2.02	2.14
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00
Q3	29.58	31.47	33.37	35.28	37.19	41.05	46.84	50.69	54.51	58.27
q3	2.29	2.42	2.56	2.70	2.82	3.04	3.36	3.67	3.89	4.08
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00
Q3	61.96	65.58	69.04	73.89	76.84	83.17	86.30	88.99	91.94	93.74
q3	4.24	4.40	4.43	4.41	4.27	3.95	3.53	3.21	2.81	2.42
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0
Q3	95.23	97.08	98.06	98.89	99.41	99.71	99.87	99.95	100.00	100.00
q3	2.11	1.67	1.18	0.85	0.56	0.34	0.19	0.10	0.03	0.00
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / μm Q3 : valor cumulativo / % q3 : density distribution

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 μm - 500.00 μm / 100 Classes

Ref da amostra : Inv-saida1
 Sample type : Fuligem
 Client : Ana Maria
 Comentários :
 Líquido : Water (eau)
 Agente dispersante : Pirofosfato de Sódio
 Operador : Marilene
 Empresa : IPEN
 Localização : CCTM
 Data : 15/12/2017 Hora : 15:32:19
 Índice med. : 784
 Database name : Granulog

Ultrasom : 60 s (+durante)
 Obscuration : 18 %
 Diâmetro a 10% : 8.13 μm
 Diâmetro a 50% : 31.05 μm
 Diâmetro a 90% : 60.07 μm
 Diâmetro médio : 33.03 μm
 Fraunhofer :
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60s/60s/1
 SOP name : Rotina Bomba Lenta

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Ref da amostra : Inv-saida1
 Sample type : Fuligem
 Client : Ana Maria
 Comentários :
 Líquido : Water (eau)
 Agente dispersante : Pirofosfato de Sódio
 Operador : Marilene
 Empresa : IPEN
 Localização : CCTM
 Data : 15/12/2017 Hora : 15:32:19
 Índice med. : 784
 Database name : Granulog

Ultrassom : 60 s (+durante)
 Obscuration : 18 %
 Diâmetro a 10% : 8.13 µm
 Diâmetro a 50% : 31.05 µm
 Diâmetro a 90% : 60.07 µm
 Diâmetro médio : 33.03 µm
 Fraunhofer
 Densidade/Fator : -----
 Superfície específica : -----
 Diluição automática : Não / Não
 Medida./Limp. : 60s/60s/1
 SOP name : Rotina Bomba Lenta

Valores cumulados característicos

in volume / passante

x	0.04	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Q3	0.07	0.19	0.25	0.53	0.95	1.14	1.14	1.14	1.14	1.20
q3	0.01	0.01	0.01	0.03	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03
x	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20
Q3	1.28	1.38	1.49	1.60	1.73	1.86	2.14	2.45	2.77	3.10
q3	0.04	0.06	0.08	0.08	0.11	0.12	0.14	0.17	0.20	0.23
x	2.40	2.60	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30
Q3	3.43	3.75	4.07	4.38	4.68	4.96	5.24	5.50	5.75	6.11
q3	0.25	0.26	0.28	0.29	0.31	0.30	0.32	0.32	0.32	0.33
x	4.60	5.00	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50
Q3	6.45	6.88	7.18	7.48	7.87	8.34	8.82	9.32	9.85	10.42
q3	0.33	0.34	0.34	0.36	0.37	0.39	0.42	0.48	0.54	0.62
x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Q3	11.02	12.32	13.76	15.30	16.92	18.60	20.33	22.10	23.90	25.71
q3	0.69	0.81	0.99	1.16	1.33	1.49	1.65	1.80	1.95	2.08
x	19.00	20.00	21.00	22.00	23.00	25.00	28.00	30.00	32.00	34.00
Q3	27.54	29.37	31.22	33.08	34.94	38.68	44.30	48.03	51.73	55.37
q3	2.22	2.34	2.49	2.62	2.75	2.94	3.25	3.55	3.76	3.94
x	36.00	38.00	40.00	43.00	45.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00
Q3	58.91	62.37	65.70	70.44	73.42	80.19	83.66	86.67	89.95	91.95
q3	4.06	4.20	4.26	4.30	4.30	4.22	3.91	3.59	3.12	2.69
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	112.0	125.0
Q3	93.62	95.77	97.01	98.14	98.91	99.41	99.70	99.87	100.00	100.00
q3	2.36	1.93	1.48	1.15	0.83	0.57	0.35	0.22	0.08	0.00
x	130.0	140.0	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	212.0	224.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	240.0	250.0	280.0	300.0	315.0	355.0	400.0	425.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / µm Q3 : valor cumulativo / % q3 : density distribution

APÊNDICE A – INCERTEZAS ASSOCIADAS À GFAAS

A.1 Identificação das fontes de incerteza

Para estimar as incertezas associadas ao processo de análise de absorção atômica eletrotérmica, é fundamental a identificação das fontes de incerteza. O diagrama de Ishikawa, a seguir, ilustra as fontes de incerteza que foram consideradas para as estimativas realizadas neste estudo.

Figura A.0.1 – Diagrama de Ishikawa: fontes de incerteza em GFAAS

Fonte: elaborada pela autora, em parceria com o Prof. Dr. Edson Gonçalves Moreira.

Detalhadamente, cada uma das fontes de incerteza englobou:

- **Absorbância:** repetibilidade das leituras obtidas pelo espectrômetro;
- **Preparação de soluções padrão:** foram estimadas as incertezas relativas ao preparo das soluções padrão, desde a solução original certificada – com sua respectiva incerteza informada em certificado – até a última solução diluída. Nesse cálculo, foram consideradas as incertezas referentes aos certificados da solução padrão, dos balões calibrados e das pipetas; a repetibilidade do analista e possíveis expansões volumétricas devidas à variação de temperatura;

- **Curva de calibração:** nesse estudo, a incerteza padrão relativa à curva de calibração foi estimada por meio da Equação A.1 (BUDIMAN; KRISMASTUTI; HAMIM, 2009; ELLISON; BARWICK; FARRANT, 2009)

$$u_C = \frac{S}{a} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{A}_0 - \bar{A})^2}{a^2 \times ((\sum_{i=1}^n (C_i \times C_i)) - ((\sum_{i=1}^n C_i)^2 / n))}} \quad (\text{A.1})$$

em que:

a = coeficiente angular da curva;

N = número de medidas de absorvância da amostra (em geral, 2);

n = número de pontos da curva de calibração (em geral, 5);

A_0 = média de N medidas da absorvância na amostra;

A = valor médio da absorvância dos diferentes padrões de calibração;

C_i = concentração do i -ésimo padrão de calibração;

A_i = absorvância do i -ésimo ponto da curva de calibração;

$\hat{A}_i$ = cada estimativa de A_i obtida por meio da equação da curva de calibração;

S = desvio padrão residual;

O desvio padrão residual (S), por sua vez, foi determinado pela Equação

A.2

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{A_i - \hat{A}_i}{n - 2} \right)^2} \quad (\text{A.2})$$

cujos parâmetros foram descritos anteriormente.

- **Massa da amostra:** a incerteza padrão referente à massa da amostra foi estimada considerando a repetibilidade, a resolução, a linearidade e a excentricidade da balança utilizada. Estes valores foram obtidos no certificado de calibração do aparelho;
- **Volume de amostra digerida:** nessa estimativa, foram consideradas as incertezas associadas ao volume das pipetas e frascos utilizados, bem como às possíveis expansões volumétricas devidas à variação de temperatura.

A.2 Determinação da incerteza final

Os valores finais das incertezas foram calculados por propagação das incertezas padrão relativas a cada uma das fontes de incerteza consideradas. A incerteza expandida final foi obtida multiplicando-se o valor da incerteza combinada por um fator de abrangência $k = 2$ (Equação A.3), que fornece resultados a um nível de confiança de 95%, aproximadamente.

$$U = u_c \times 2 \quad (A.3)$$

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**