



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

**Monitoração ambiental de metais do grupo da platina (Pt, Pd e Rh) em amostras de poeira (road dust) coletadas em vias com tráfego intenso de veículos na cidade de São Paulo**

**MARCOS ANTONIO HORTELLANI**

**Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:  
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis**

**São Paulo  
2019**

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

**Monitoração ambiental de metais do grupo da platina (Pt, Pd e Rh) em amostras de poeira (road dust) coletadas em vias com tráfego intenso de veículos na cidade de São Paulo**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**MARCOS ANTONIO HORTELLANI**

**Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis**

**São Paulo**  
**2019**

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

Como citar:

Hortellani, Marcos A. **Monitoração ambiental de metais do grupo da platina (Pt, Pd e Rh) em amostras de poeira (road dust) coletadas em vias com tráfego intenso de veículos na cidade de São Paulo**. 2019. 146 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <<http://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)

Hortellani, Marcos Antonio

Monitoração ambiental de metais do grupo da platina (Pt, Pd e Rh) em amostras de poeira (road dust) coletadas em vias com tráfego intenso de veículos na cidade de São Paulo / Marcos Antonio Hortellani; orientador Jorge Eduardo de Souza Sarkis.  
- - São Paulo, 2019.

146 p.

Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) - - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019

1. Elementos do grupo da platina. 2. Poeira de rua. 3. ICPMS. 4. Incerteza da medida. I. Sarkis, Jorge Eduardo de Souza, orient. II. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Autor:** Marcos Antonio hortellani

**Título:** Monitoração ambiental de metais do grupo da platina (Pt, Pd e Rh) em amostras de poeira (road dust) coletadas em vias com tráfego intenso de veículos na cidade de São Paulo

**Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Data:** 13/12/2019

### Comissão Julgadora

Prof.(a) Dr.(a): Jorge Eduardo de Souza Sarkis (Presidente/Orientador)

Instituição: CELAP-IPEN/CNEN

Prof.(a) Dr.(a): Ana Maria Graciano Figueiredo

Instituição: CERPq-IPEN/CNEN

Julgamento: Aprovado

Prof.(a) Dr.(a): Pérola de Castro Vasconcellos

Instituição: IQ-USP

Julgamento: Aprovado

Prof.(a) Dr.(a): Juliana Azevedo

Instituição: UNIFESP

Julgamento: Aprovado

## RESUMO

**Hortellani, Marcos H. Monitoração ambiental de metais do grupo da platina (Pt, Pd e Rh) em amostras de poeira (*road dust*) coletadas em vias com tráfego intenso de veículos na cidade de São Paulo.**

Na poeira acumulada nas ruas das cidades (“road dust”), encontra-se a presença de platina, paládio e ródio (Elementos do Grupo da Platina, os *EGPs*) liberados, devido aos desgastes com o uso, pelos catalisadores automobilísticos utilizados nos escapamentos, para controle das emissões de gases poluentes. Amostras de “road dust” de algumas das principais vias de tráfego intenso da cidade de São Paulo foram avaliadas quanto aos *EPGs* em 18 (dezoito) locais estrategicamente escolhidos e amostradas em 3 (três) campanhas de coleta (julho de 2008, julho - agosto de 2016 e julho de 2018). Para a realização deste trabalho foi utilizada metodologia para amostragem, preparação das amostras, digestão, separação dos interferentes da matriz por cromatográfica por troca iônica e a análise dos íons dos *EGPs* por espectrometria de massa com fonte de plasma, ICP-MS. A separação cromatográfica foi otimizada pelo acompanhamento da manutenção da razão isotópica natural, comprovando-se a eliminação dos íons interferentes durante a separação. A validação da metodologia proposta foi realizada utilizando-se os parâmetros de seletividade, efeito matriz, faixa de trabalho, linearidade, limites de detecção (*LD*) e de quantificação (*LQ*), precisão, exatidão e recuperação. Foi estimada a incerteza da medida, composta pela combinação da incerteza analítica e a incerteza de amostragem. Foi calculado o índice de poluição por metais, MPI, e o fator de enriquecimento, EF, dos *EGPs*. Nessas amostras foram quantificados os elementos nos intervalos: Pt (2,6 – 227 ng g<sup>-1</sup>), Pd (16,3 – 1875 ng g<sup>-1</sup>) e Rh (2,02 – 257 ng g<sup>-1</sup>). Os pontos de coleta das poeiras localizados na Av. da Consolação, na Av. Paulista e na Av. Rebouças, próximo às avenidas Consolação e Paulista, todas regiões com tráfego intenso e lento de veículos, apresentaram os valores mais elevados das concentrações dos *EGPs* e, portanto, também os

maiores índices de poluição, “metal pollution index” (MPI), e dos fatores de enriquecimento “EF”, evidenciando que esses *EGPs* são originários do desgaste dos catalisadores automotivos. Foram verificadas alterações nas razões entre os *EGPs* de 2008, 2016 e 2018, principalmente o aumento na concentração de paládio e diminuição na concentração da platina, diferenças essas ocorridas de acordo com as alterações feitas pela indústria automobilística nos catalisadores devido ao alto custo da platina.

Palavras-chave: Elementos do Grupo da Platina, platina, paládio, ródio, poeira de rua, ICPMS, incerteza da medida

## ABSTRACT

**Hortellani, Marcos H. Environmental monitoring of metals from platinum group elements (Pt, Pd e Rh), in road dust samples collected in high traffic routes of the São Paulo city**

The presence of platinum, palladium and rhodium (Platinum Group Elements, *PGEs*) in the road dust comes from the direct release of the automobile catalysts used in the exhausts, to control pollutant gas emissions, due abrasion. Road dust samples from some of the main highways from São Paulo city were evaluated in 18 (eighteen) strategically chosen locations and sampled in 3 (three) collection campaigns (July 2008, July - August 2016 and July 2018). To perform this work, methodology was used for sampling, sample preparation, digestion, separation of matrix interferences by ion exchange chromatography and analysis of the *PGEs* by mass spectrometry, ICP-MS. The chromatographic separation was optimized by monitoring the maintenance of the natural isotope ratio, proving the elimination of the interfering ions during the separation. The validation of the proposed methodology was performed using the parameters of selectivity, matrix effect, working range, linearity, limits of detection (*LD*) and quantification (*LQ*), precision, accuracy and recovery. The measurement uncertainty, compounded by the combination of analytical uncertainty and sampling uncertainty, was estimated. The metal pollution index, MPI, and the enrichment factor, EF, of the *PGEs* were calculated. In these samples the range quantified of the elements were: Pt (2.6 - 227 ng g<sup>-1</sup>), Pd (16.3 - 1875 ng g<sup>-1</sup>) and Rh (2.02 - 257 ng g<sup>-1</sup>). The dust collection points located on Av. Consolação, Av. Paulista and Av. Rebouças close to Consolação and Paulista avenues, all regions with intense and slow vehicle traffic, presented the highest values of *PGEs* and therefore, also the highest metal pollution index (MPI) and enrichment factors (EF), showing that these *PGEs* originate from the wear of automotive catalysts. Changes in the *PGEs* ratios were observed between the road dust samples from 2008, 2016 and 2018, mainly the increase in the palladium concentration and decrease in the platinum

concentration. Differences that occurred according to the changes made by the automotive industry in the catalysts due to the high cost of platinum.

Key words: Platinum group elements, platinum, palladium, rhodium, road dust, ICPMS, measurement uncertainty



## *Agradecimentos:*

*Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) pela oportunidade de realização deste trabalho;*

*Ao Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis, pela orientação, pela oportunidade da realização deste trabalho, pelos ensinamentos, discussões e correções.*

*A Dra. Maria Cristina Tessari Zampieri pela ajuda com a incerteza de amostragem.*

*Aos amigos de Laboratório desde a época da realização do meu mestrado, que até hoje fazem parte da minha vida, por estarem sempre prontos pra ouvirem nossos problemas e ajudarem no que for preciso, comprovando a importância de se ter amigos, Ana Paula Lima, Elisa Kayo Shibuya, Helena Miho Shiromatso, Irene Tomiyoshi Bona, João Ulrich, Maurício Hiromitu Kakazu (in memoriam), Mônica Campos, Marcelo Leite Dias e aos amigos mais recentes, da realização desse doutorado, Mariana Ayumi, Bianca Pirillo e Maurício Campos.*

*À Tânia Grigoletto, por tudo, e aos meus filhos Fabrício e Fernando.*

*A todos que de alguma maneira, contribuíram para a realização desse trabalho.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem por MEV de Superfícies das camadas porosas ( <i>washcoat</i> ) de três amostras de conversor catalítico automotivo, com diferentes níveis de comprometimento: A = novo, B e C com <i>washcoat</i> danificados.	17
Figura 2 - Localização dos Pontos de coleta em vias da cidade de São Paulo	39
Figura 3 - Forno de Micro-ondas MARS 6 do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica (LCQI - IPEN)	40
Figura 4 - Coluna Poly Prep de 12 mL	41
Figura 5 - ICPMS Nexion 300D da Perkin Elmer, instalado no LCQI - IPEN	42
Figura 6 - Esquema do sistema de ICP-MS utilizado na detecção e quantificação dos <i>EGPs</i> .	42
Figura 7 - Defletor quadrupolo removendo material não ionizado	43
Figura 8 - Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento que contribuem para a incerteza das medições, composta pela incerteza analítica e incerteza de amostragem, para análise dos <i>EGPs</i> por ICP-MS, nas amostras de “road dust”.	44
Figura 9 - Evaporação de 10 mL da solução das amostras em bequers de Teflon	47
Figura 10 - Colunas Poly prep com 3,5 mL de resina Dowex 50WX8, 200-400 mesh	49
Figura 11 - Diagrama de causa e efeito das fontes de incertezas associadas nas determinações das concentrações dos <i>EGPs</i> por ICP-MS.	55
Figura 12 - Esquema de coleta planejado e utilizado para a avaliação da incerteza da medição e amostragem.	61
Figura 13 - Exemplo de caixa de bigodes com as estatísticas que ela representa, com valores outliers e extremos.	64
Figura 14 - Curva de eluição para a Platina, Pt.	66
Figura 15 - Curva de eluição para o Ródio, Rh.	66
Figura 16 - Curva de eluição para o Paládio, Pd.	67
Figura 17 - Contribuição das incertezas analíticas combinadas envolvidas na determinação da concentração de Rh (a), Pt (b) e Pd (c).	74
Figura 18 - Contribuição das incertezas padrão ( $S_{medida}$ ), analítica ( $S_{analítico}$ ) e de amostragem ( $u_{amostragemEPG}$ ), na incerteza da medição da concentração dos <i>EGPs</i> .	79
Figura 19 – Caixa de bigodes, BoxPlot, para Pd, Pt e Rh nas quatro amostras do ano de 2012.	84
Figura 20 - Razão entre La/Ce, para todas as amostras de “road dust” coletadas.	88

Figura 21 - Dendograma obtido para as variáveis <i>EGPs</i> , das amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018.	89
Figura 22 - Dendograma obtido para as amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018 (ano-ponto de coleta), usando o método Ward, para todos <i>EGPs</i> .	91
Figura 23 – Caixa de bigodes, comparando a razão Pt/Pd (2008, 2016 e 2018) nas amostras de “road dust”.	92
Figura 24 – Caixa de bigodes, Box Plot, comparando a razão Pd/Rh (2008, 2016 e 2018) nas amostras de “road dust”	93
Figura 25 – Caixa de bigodes, Box Plot, comparando a razão Pt/Rh (2008, 2016 e 2018) nas amostras de “road dust”	94
Figura 26 - Gráfico de evolução das emissões da maior parte dos poluentes, no período de 2006 a 2017 (CETESB, 2018).	95
Figura 27 - Gráfico ternário mostrando a alteração na relação entre os <i>EGPs</i> em amostras de “road dust” coletadas em 2008.	98
Figura 28 - Gráfico ternário mostrando a alteração na relação entre os <i>EGPs</i> em amostras de “road dust” coletadas em 2016	99
Figura 29 - Gráfico ternário mostrando a proporção entre os <i>EGPs</i> em amostras de “road dust” coletadas em 2018 (a) e entre as 3 coletas de 2008, 2016 e 2018 (b).	100
Figura 30 - Gráfico ternário mostrando a proporção entre os <i>EGPs</i> em amostras (M) de solos coletadas em 2002 por MORCELLI et al. (2005), em amostras (R) de solos em 2008 por RIBEIRO et al. (2012), 3 materiais de referência certificados (SRM 2556, SRM 2557 e BCR723) e nesse trabalho em 2018.	101
Figura 31 - Gráfico ternário mostrando a proporção média entre os <i>EGPs</i> em amostras de solos coletadas em 2002 por MORCELLI et al. (2005), em 2008 por RIBEIRO et al. (2012), em três materiais de referência certificados (SRM 2556, SRM 2557 e BCR723) e nas 3 coletas de “road dust” desse trabalho (2008, 2016 e 2018).	103
Figura 32 - Gráfico ternário 3D mostrando a proporção média entre os <i>EGPs</i> em amostras de solos coletadas em 2002 por MORCELLI et al. (2005), em 2008 por RIBEIRO et al. (2012), em três materiais de referência certificados (SRM 2556, SRM 2557 e BCR723) e nas 3 coletas desse trabalho (2008, 2016 e 2018).	104
Figura 33 - Gráfico de barra com as concentrações ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ ) nas amostras de solos coletadas em 2002 e 2008 e de “road dust” coletadas em 2008.	106
Figura 34 - Gráfico ternário mostrando as proporções de cada um dos três <i>EGPs</i> (soma total = 100%), em amostras “road dust” coletadas em outros países (outros trabalhos) e nesse trabalho, em 2008, 2016 e 2018, na cidade de São Paulo.	112

- Figura 35 - Proporção de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma dos 3 *EGPs* = 100%, nas amostras de “road dust” desse e de outros trabalhos e as linhas de tendência. 113
- Figura 36: Proporção de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma dos 3 *EGPs* = 100%, nas amostras de “road dust” desse trabalho. 115
- Figura 37 - Gráfico 3D usando as proporções dos 3 *EGPs*, soma total dos *EGPs* = 100%, em amostras “road dust” coletadas nesse trabalho na cidade de São Paulo, em 2008, 2016 e 2018 e em outros países (publicados na literatura). 116
- Figura 38 - “MPI” médio das 3 coletas para os pontos, em ordem decrescente. 118
- Figura 39 – Proporções entre os MPIs dos 18 pontos da coleta realizada em 2008 representados no mapa da cidade de São Paulo, com relação ao MPI máximo no Ponto 13-Av Consolação (191) e ao mínimo no Ponto 17-Ipen (6). 120
- Figura 40 - Proporções entre os MPIs dos 18 pontos da coleta realizada em 2016, representados no mapa da cidade de São Paulo, com o MPI máximo no Ponto 14 (385) e mínimo no Ponto 17 (5). 121
- Figura 41 - Proporções entre os MPIs dos 18 pontos da coleta realizada em 2018, representados no mapa da cidade de São Paulo, com o MPI máximo no Ponto 12 (478) e mínimo no Ponto 17 (6). 122
- Figura 42 – *EF* médio para Pd, Pt e Rh nas 3 coletas realizadas 123
- Figura 43 – Caixa de bigodes, BoxPlot, resumindo os resultados do fator de enriquecimento (*EF*) para os *EGPs* veiculares para cada ano de coleta. 126

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Interferências espectrais na determinação dos <i>EGPs</i> por ICP-MS. (GOMEZ et al., 2000) .....	35
Tabela 2 - Coordenadas geográficas dos pontos de coletas das amostras de “road dust” em 2008, 2016 e 2018. ....	38
Tabela 3 - Razão isotópica entre os valores da abundância natural e os valores experimentais dos elementos Pt e Pd em 3 materiais de referência certificados.....	67
Tabela 4 - Resultados da Pt, Pd e Rh em três materiais de referência certificados, SRM 2556, SRM 2557 e BCR723 após a digestão com água- regia usando dois procedimentos de digestão (Micro-ondas x Ultrassom)...	69
Tabela 5 - Recuperação, referente à média de 3 ensaios de Pt, Pd e Rh .....	71
Tabela 6 - Recuperação, referente à média $\pm$ desvio padrão de 3 ensaios de um material de referência certificado, SRM 2709 <sub>a</sub> da Soil de San Joaquin, para Ce, La, Pr, Nd e Sm.....	72
Tabela 7 - Concentrações, incertezas padrões analítica e as contribuições das grandezas de entrada envolvidas na quantificação dos <i>EGPs</i> . ....	73
Tabela 8 - Concentrações obtidas para duas determinações para o Pd ( $\text{ng g}^{-1}$ ) para cada uma das amostras de “road dust” coletadas em 6 posições em torno do ponto de amostragem P-13. Diferença absoluta entre as duplicatas (D), média ( $\chi_i$ ) e diferença relativa ( $d_i$ ). ....	76
Tabela 9 - Concentrações obtidas para duas determinações para o Pt ( $\text{ng g}^{-1}$ ) para cada uma das amostras de “road dust” coletadas em 6 posições em torno do ponto de amostragem P-13. Diferença absoluta entre as duplicatas (D), média ( $\chi_i$ ) e diferença relativa ( $d_i$ ). ....	77
Tabela 10 - Concentrações obtidas para duas determinações do Rh ( $\text{ng g}^{-1}$ ) para cada uma das amostras de “road dust” coletadas em 6 posições em torno do ponto de amostragem P-13. Diferença absoluta entre as duplicatas (D), média ( $\chi_i$ ) e diferença relativa ( $d_i$ ). ....	78
Tabela 11 - Comparação de incertezas padrões de amostragens para Pt, Pd e Rh desse trabalho (“road dust”) com as encontradas por ZAMPIERI (2017), em folhas.....	80
Tabela 12 - Concentração dos <i>EGPs</i> em $\text{ng g}^{-1}$ , com as incertezas expandidas das medidas, nas amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018, MPI (índice de poluição para os <i>EGPs</i> ) e a média $\pm$ desvio padrão, para todos os locais amostrados. ....	83

Tabela 13 – Quatro coletas em um mesmo ponto com intervalo de uma semana entre as coletas, embaixo da Ponte Cidade Universitária em 2012.....	84
Tabela 14 - Média das razões entre Pt/Pd, Pd/Rh e Rh/Pt para todos os pontos das coletas de 2008, 2012, 2016 e 2018.....	85
Tabela 15 - Concentração de Ce, La, Pr e Nd em $\mu\text{g g}^{-1}$ , com as incertezas expandidas das medidas, nas amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018, e a média $\pm$ desvio padrão para todos os locais amostrados. ...	86
Tabela 16 - Concentração de Sm em $\mu\text{g g}^{-1}$ , com as incertezas expandidas das medidas, nas amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018, e a média $\pm$ desvio padrão para todos os locais amostrados.....	87
Tabela 17 – Concentração média em $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de amostras de solos coletadas em 2002 e 2008 e de amostras de Road dust coletadas em 2008, na cidade de São Paulo. ....	105
Tabela 18 - Concentrações ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) médias <sup>(a)</sup> , intervalos <sup>(b)</sup> e médias com desvios padrões <sup>(c)</sup> para Pt, Pd e Rh, em amostras de “road dust” desse e de outros trabalhos. ....	108
Tabela 19 – Razões Pt/Pd, Pt/Rh e Pd/Rh da média dos EGPs de amostras de “road dust”, desse e outros trabalhos desde 1994 até 2018.....	109
Tabela 20 - MPI calculado para os 18 pontos das 3 coletas.....	117
Tabela 21 – <i>EF</i> calculado para Pd, Pt e Rh, nas 3 coletas .....	123
Tabela 22 - Comparação dos valores dos EF (fator de enriquecimento) dos <i>EPGs</i> desse trabalho com os valores encontrados em “road dust” e túnel “dust” por SPADA et al. (2012), em Houston, Texas. ....	127

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	Veículos automotores na cidade de São Paulo, emissão de gases, poluição e conversor catalítico	14
1.2	Objetivos	18
1.3	Justificativa	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO da literatura</b>	<b>19</b>
2.1	Platina, paládio e ródio (EGPs): toxicidade e biodisponibilidade	19
2.2	EGPs: presença no material particulado na atmosfera, emissão veicular e determinação em vários materiais	23
2.3	Presença de outros elementos metálicos em poeiras de ruas	26
2.4	Determinação dos elementos do grupo da platina (EGPs)	29
2.4.1	Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP- MS)	31
2.4.2	Interferências na determinação dos EGPs com ICP-MS	32
2.4.3	Generalidades da determinação dos EGPs com ICP-MS, utilização de padrão interno, diluição isotópica e uso da Célula de Reação Dinâmica	34
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>37</b>
3.1	Área de estudo	37
3.2	Amostragem	37
3.3	Técnica Analítica	40
3.3.1	Extração/digestão do “road dust” em forno de micro-ondas	40
3.3.2	Cromatografia de troca iônica	41
3.3.3	Determinação dos EGPs por espectrometria de massas ICP-MS	41
3.4	Etapas envolvidas no procedimento analítico	43
3.5	Instrumentação, reagentes e padrões	45
3.5.1	Instrumentação	45
3.5.2	Reagentes e Padrões	45

3.6	Procedimento Químico.....	46
3.6.1	Digestão ácida em forno de microondas .....	46
3.6.2	Extração assistida por Ultrassom .....	47
3.6.3	Separação cromatográfica .....	48
3.6.4	Análise dos <i>EGPs</i> (Pt, Pd e Rh) por ICP-QMS.....	49
3.7	Validação do procedimento analítico .....	50
3.7.1	Validação da metodologia .....	50
3.7.2	Incerteza nas medições analíticas .....	50
3.7.3	Seletividade e especificidade .....	52
3.7.4	Limites de detecção e quantificação .....	52
3.7.5	Recuperação.....	53
3.7.6	Cálculo da incerteza nas medições químicas .....	54
3.7.7	Estimativa da incerteza analítica .....	54
3.7.8	Incerteza da amostragem nas medições químicas .....	60
3.8	Índice de poluição dos <i>EGPs</i> (MPI), nas amostras de “road dust” .....	61
3.9	Fator de enriquecimento (EF) .....	62
3.10	Tratamento estatístico dos dados.....	63
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>65</b>
4.1	Curva de eluição dos <i>EGPs</i> .....	65
4.2	Determinação dos <i>EGPs</i> .....	68
4.2.1	Digestão das amostras .....	68
4.3	Validação da Metodologia.....	70
4.3.1	Seletividade e efeito matriz.....	70
4.3.2	Limites de detecção ( <i>LD</i> ) e quantificação ( <i>LQ</i> ).....	70
4.3.3	Recuperação .....	70
4.4	Incerteza nas medições químicas.....	72
4.4.1	Estimativa da Incerteza analítica .....	73
4.4.2	Estimativa da Incerteza de amostragem .....	75



4.5	Resultado das análises .....	80
4.6	Análises estatísticas dos dados, utilizando o programa SPSS.....	89
4.6.1	Análises de clusters hierárquicos (HCA) .....	89
4.6.2	Razões das concentrações dos <i>EGPs</i> .....	92
4.7	Avaliação do aumento da concentração de Pd nos catalisadores automotivos .....	94
4.8	Comparação dos <i>EGPs</i> nas amostras de 2008, 2016 e 2018 nos catalisadores automotivos.....	97
4.8.1	Comparação dos resultados médios dos <i>EGPs</i> das amostras desse trabalho com as de solo coletadas em São Paulo-SP em outros trabalhos. ....	101
4.8.2	Comparação dos resultados médios dos <i>EGPs</i> das amostras de “road dust” desse trabalho com amostras de solo coletadas na cidade de São Paulo de outros dois trabalhos.....	102
4.8.3	Comparação dos resultados médios dos <i>EGPs</i> das amostras de “road dust” desse trabalho com as coletadas em outros países.....	107
4.9	Cálculo do índice de poluição dos <i>EGPs</i> ou “ <i>Metal Pollution Index</i> ” (MPI).....	117
4.10	Cálculo do fator de enriquecimento ( <i>EF</i> ).....	122
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>129</b>
<b>6</b>	<b>Referências Bibliográficas: .....</b>	<b>132</b>
	<b>ANEXO I .....</b>	<b>143</b>
	PRECIPITAÇÃO DE CHUVA NA CIDADE DE SÃO PAULO: .....	143

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Veículos automotores na cidade de São Paulo, emissão de gases, poluição e conversor catalítico

As regiões metropolitanas possuem na atmosfera uma complexa mistura de aerossóis (material particulado) e gases emitidos principalmente por veículos automotores e por indústrias. Assim, nas amostras de poeiras coletadas nas ruas de grandes cidades, como São Paulo, pode-se encontrar elementos metálicos provenientes de fontes naturais ou fontes antropogênicas (de atividades industriais e de poluentes gerados pelos veículos automotivos, entre outros).

A frota automobilística só da cidade de São Paulo, contabilizava em outubro de 2016, cerca de 7,8 milhões de veículos e em setembro de 2018, cerca de 8,2 milhões. Desse total, 5,7 milhões (2018) são relativos a automóveis. A frota brasileira era de cerca de 99,7 milhões. (DENATRAN, 2018).

No Brasil, a preocupação com o controle da poluição no ar gerada pelos automóveis, iniciou-se com a resolução nº 018/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) com a criação do Programa de Controle de Poluição causada por Veículos automotores (PROCONVE). Gradualmente foram lançadas novas fases, com exigência de limites de emissões cada vez menores, sempre valendo para a frota nova, obrigando a adoção de diferentes soluções tecnológicas pelas montadoras. A colocação de conversores catalíticos nos escapamentos dos automóveis começou a ser obrigatória nos carros novos em 1992, contribuindo muito para a melhoria da qualidade do ar desde então (a eficiência de conversão atualmente é maior de 95%).

A primeira Lei Federal que estabeleceu os limites de emissão para veículos novos e regulamentou a obrigatoriedade do conversor catalítico (além do percentual de álcool na gasolina) foi a de nº 8723 de 28 de outubro de 1993. Nos últimos vinte anos, a regulamentação ficou cada vez mais rígida. Os catalisadores foram sendo alterados, por resoluções legislativas, e instalados em todos os veículos novos. Atualmente toda a nova frota nacional de veículos leves possui conversor catalítico de gases. Os limites das concentrações dos gases nas emissões dos veículos variam com o ano de fabricação e o tipo do veículo.

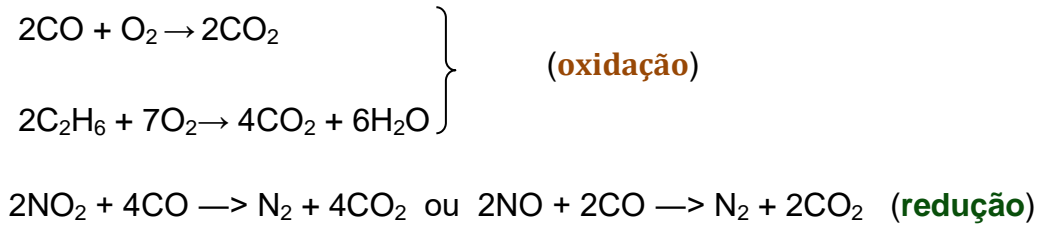
Desde 1976, nos EUA, Canadá e Japão, e mais tarde em outros países, os conversores catalíticos contendo Pt e/ou Pd e/ou Rh já são usados no sistema de escape dos carros movidos a gasolina com a finalidade de diminuir significativamente a poluição do ar urbano dos gases tóxicos  $\text{NO}_x$ , CO e hidrocarbonetos (BARBANTE, 2001).

Apesar das medidas tomadas pelas montadoras de veículos para tornar a combustão nos motores mais eficiente e menos poluente, como a injeção eletrônica, por exemplo, a melhoria da qualidade dos combustíveis (eliminação do chumbo e a redução da quantidade de enxofre) e a adição de álcool à gasolina, a queima dos combustíveis nunca é total e sempre produz gases nocivos à saúde. Por isso, houve a necessidade de se desenvolver um tratamento dos gases emitidos pelos motores antes do escape para a atmosfera e a solução foi fazer com que esses gases sejam modificados ao passar por um conversor catalítico instalado nos escapamentos dos veículos, a fim de serem reduzidos ou oxidados, transformando-os em gases não nocivos à saúde.

Os gases expelidos pelo motor de explosão a gasolina, além do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e da água produzidos em uma combustão completa, são também constituídos de poluentes como: monóxido de carbono (CO) da queima não estequiométrica do combustível, hidrocarbonetos (HC) da sobra da combustão da gasolina, óxidos nitrosos formados nas altas temperaturas do motor em quantidade que depende da relação ar/combustível (formação principalmente de monóxido de nitrogênio (NO) e cerca de 2% de  $\text{NO}_2$ , ambos indicados simplesmente como  $\text{NO}_x$ ), o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) em pequena quantidade, se tiver enxofre presente no combustível, e material particulado. As emissões dos poluentes do veículo a gasolina variam entre 0,1 - 6% para o CO, 500 - 5000 ppm para os HC, 100 - 4000 ppm para o  $\text{NO}_x$  e quantidades pequenas de material particulado (OYAMA, 2010).

Atualmente são empregados nos veículos a gasolina (e, também, nos flex) o conversor catalítico de três vias, que utilizam pequenas quantidades de elementos de metais nobres como platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh), os *PGEs* (*Platinum Group Elements*) ou *EGPs* (Elementos do Grupo da Platina). Já foi experimentado o emprego de conversores catalíticos usando Pt, Pd e molibdênio

(Mo) nos carros a álcool. Abaixo estão exemplos das reações de oxidações ou de redução que transformam os poluentes:



As catálises no conversor ocorrem quando os gases circulam por uma superfície reticular (tipo uma colmeia) geralmente cerâmica (de cordierita:  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  e alumina:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou metálica (mais cara, de aço inox e uma camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de grande área superficial. As reações químicas (reação gás-sólido) ocorrem na superfície da camada porosa (*washcoat*) que contém os metais nobres: Pt e Rh ou Pt e Pd. Essa camada possui espessura que varia de 10 a 150  $\mu\text{m}$ . Na primeira etapa por onde passam os gases, os metais disponibilizados na superfície de alumina são a Pt e o Rh, que são responsáveis pela redução dos óxidos nitrosos a gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Na segunda etapa, os metais são a Pt e o Pd, que são responsáveis pela oxidação do CO e dos hidrocarbonetos a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Existem outros elementos metálicos na composição da superfície catalítica, como o óxido misto de cério (Ce) e zircônio (Zr), cuja função é a de fornecer o oxigênio necessário às oxidações dos gases, além de lantânio (La), estrôncio (Sr) e bário (Ba), que auxiliam na retenção de impurezas e estabilização da alumina (HECK, 2001, SILVA, 2009).

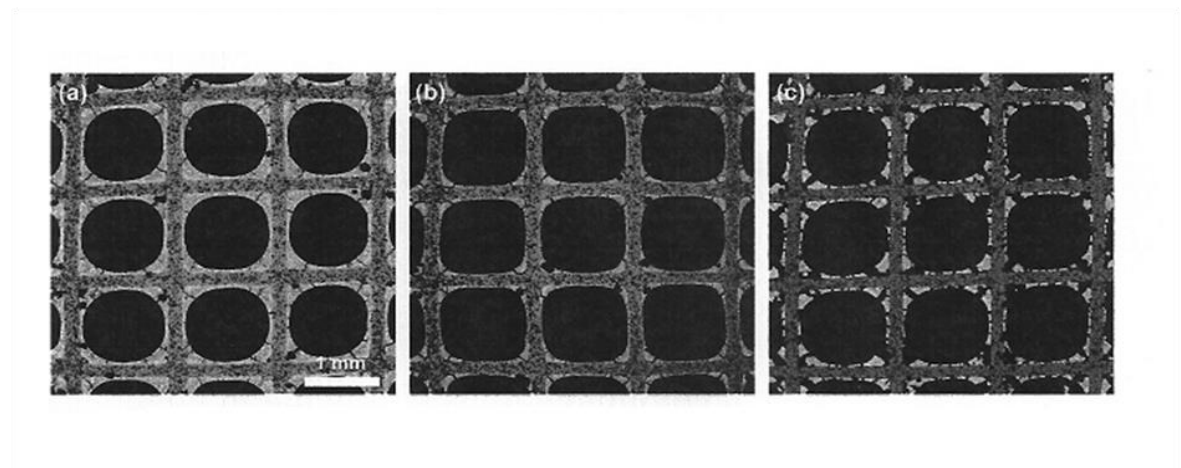
Os metais nobres podem ser incorporados na camada porosa (*washcoat*) por várias técnicas, como impregnação, adsorção, troca iônica, deposição e precipitação, coprecipitação e método sol-gel. Um exemplo de composição de um conversor catalítico é o que possui uma distribuição de metais nobres de 50 a 100  $\text{g ft}^{-3}$ , ou seja, 1,765 a 3,53  $\text{g cm}^{-3}$ , com proporção de 5Pd/1Rh (SILVA, 2009).

Os catalisadores sólidos que proporcionam as reações químicas nos gases emitidos pelo veículo, transformando-os, não são consumidos nas reações, porém sofrem avarias ao longo do tempo devido às altas temperaturas, à contaminação química (bloqueio físico por óleos lubrificantes, aditivos e reações

com enxofre), à má conservação do motor e às ações mecânicas (como abrasão e quebra por choques), diminuindo o desempenho por desativação térmica, química e/ou mecânica que podem acabar comprometendo sua durabilidade ou até levando à perda total (GUIMARÃES, 2012). Portanto, eles contribuem muito para a melhoria da qualidade do ar, mas são um problema adicional de contaminação ambiental pela emissão de *EGPs* e outros elementos constituintes.

Aspectos microestruturais foram determinados, com microscopia eletrônica de varredura (MEV), por Gomes e Augusto (GOMES, 2012), de três catalisadores automotivos comerciais, de um mesmo fabricante com diferentes graus de uso, um novo e dois exaustos em diferentes condições, estando com diferentes comprometimentos de funcionamento. As ilustrações no trabalho (Figura 1) mostram nitidamente uma notável diminuição da área de *washcoat* nos catalisadores usados.

**Figura 1** - Imagem por MEV de Superfícies das camadas porosas (*washcoat*) de três amostras de conversor catalítico automotivo, com diferentes níveis de comprometimento: A = novo, B e C com *washcoat* danificados.



Fonte: GOMES, 2012

## 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é efetuar a monitoração ambiental da presença de elementos do grupo da platina, Pd, Pt e Rh, denominados *EGPs*, provenientes dos desgastes dos catalisadores dos escapamentos de veículos automotores, em amostras de poeiras de rua, “road dust”, coletadas em 18 pontos e em sete ruas de tráfego intenso da cidade de São Paulo em 3 períodos diferentes (2008, 2016 e 2018). Desenvolver metodologia para amostragem, preparação das amostras, digestão, separação dos interferentes da matriz por cromatográfica por troca iônica e a determinação dos *EGPs* por espectrometria de massas com fonte de plasma, ICP-MS. Validar a metodologia proposta pelos estudos da seletividade, efeito de matriz, faixa de trabalho, linearidade, limites de detecção (*LD*) e quantificação (*LQ*), precisão, exatidão e recuperação. Estimar a incerteza da medida, composta pela combinação da incerteza analítica e a incerteza de amostragem, e, também, o índice de poluição metálica dos *EGPs*, MPI, e o fator de enriquecimento, EF, dos *EGPs*.

Determinar os elementos Ce e La, que também fazem parte dos catalisadores automobilísticos, assim como Nd, Pr e Sm que não fazem parte dos catalisadores automobilísticos. Utilizar as razões entre esses lantanídeos para se identificar a origem desses elementos nas amostras de “road dust”.

## 1.3 Justificativa

A cidade de São Paulo, a maior cidade da América do Sul, com aproximadamente 12,3 milhões de habitantes (IBGE, 2019), possui escassas informações sobre o comportamento e distribuição dos *EGPs* em amostras ambientais. Com essas análises se obterá dados inéditos sobre a presença desses elementos nessas amostras, com uma avaliação temporal da taxa de variação da emissão entre os *EGPs* pelos catalisadores e a relação com a variação da composição dos catalisadores nesse período, contribuindo para a formação de banco de dados históricos das concentrações de *EGPs* presentes nessas poeiras, “road dust”.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Platina, paládio e ródio (EGPs): toxicidade e biodisponibilidade

Os elementos considerados do grupo da platina (os *EGPs*) são seis: além da platina (Pt), o paládio (Pd), o ródio (Rh), o rutênio (Ru), o ósmio (Os) e o irídio (Ir). Apenas a Pt e o Pd são encontrados puros na natureza, os outros são encontrados em ligas, geralmente com a Pt ou com o ouro (Au). Até há pouco tempo, os *EGPs* eram considerados elementos pouco reativos, mas atualmente se sabe que sob determinadas condições eles podem ser bastante reativos e solúveis.

A platina, antes considerada não tóxica, pode agora ser considerada tóxica se estiver como clorocomplexo, pois sais halogenados de Pt são solúveis e podem causar rinoconjuntivite, asma e urticária de contato, como ocorreu com trabalhadores de refinarias de metais preciosos e de produções de catalisadores (KALAVROUZOTIS e KOUKOULAKIS, 2009). Platina metálica é utilizada em prótese dentária e jóias, e é considerada não alergênica. Ao contrário do Pd metálico, que pode causar dermatite de contato quando houver reação cruzada com a Pt. O Pd pode ser considerado cancerígeno, apesar de cloreto de paládio ser empregado em tratamento de tuberculose, neste caso sem muitos efeitos secundários. O ródio metálico mancha a pele.

Os *EGPs* ligados aos conversores catalíticos dos automóveis (Pt, Pd e Rh) são emitidos ou na forma de nanopartículas ou como parte do revestimento sobre as quais os *EGPs* estão ligados nos conversores (RAVINDRA et al., 2004; WHITELEY e MURRAY, 2003 e 2005). Estão predominantemente nas formas metálicas e foram inicialmente consideradas inertes e ambientalmente não reativas.

Em geral, o Pd é mais biodisponível e tem maior solubilidade do que a Pt e do Rh (JARVIS et al., 2001; MOLDOVAN et al., 2001). Formas solúveis de Pt podem se acumular nas plantas (VERSTRAETE et al., 1998) e animais, entrando na cadeia alimentar.

O uso cada vez maior dos *EGPs* nos automóveis pode causar uma ampla dispersão no ambiente desses elementos (BARBANTE et. al., 2001). Pela análise de Pt, Pd e Rh em neve recente e gelo antigo na Groenlândia, BARBANTE et. al. (2001) encontram concentrações desses metais em neve, datada de meados da década de 90, aproximadamente 40 a 20 vezes maior do que no gelo datado de 7000 anos atrás. Segundo os autores, o fato de esse aumento ser observado longe das áreas povoadas, em locais de alta altitude, indica que agora existe uma contaminação em larga escala da troposfera do Hemisfério Norte pelos *EGPs*.

As partículas dos *EGPs* emitidas pelos conversores catalíticos possuem uma porcentagem biodisponível. Os efeitos tóxicos da Pt (II), da Pt (V) e do Pd (II) a nível celular podem ser comparados aos efeitos do Cd (II) e Cr (VI), ou até maiores, diferentemente do Rh, que tem baixo potencial tóxico. (KALAVROUZIOS e KOUKOULAKIS, 2009). O ródio na forma elementar é considerado inofensivo e não desempenha nenhum papel biológico. (BIRKE et. al., 2018).

A biodisponibilidade da Pt de origem de catalisador automotivo depende dos agentes complexantes no solo (por exemplo: ácido húmico, trifosfato, pirofosfato) (LUSTIG et al., 1996).

Os *EGPs* dos conversores catalíticos contribuem para o aumento do teor desses elementos presentes no meio ambiente e podem ser encontrados nas poeiras das ruas (*road dust*), nos solos e nas plantas de locais próximos ao tráfego de veículos automotores. Desde o início do emprego destes catalisadores nos veículos, houve um aumento de *EGPs* no meio ambiente e a necessidade de suas determinações nas amostras ambientais (HECK e FARRAUTO, 2001). Esses metais nobres podem ser espécies alergênicas e/ou cancerígenas quando inalados pelos seres humanos como material particulado. Nas células de bactérias e de mamíferos, complexos de coordenação da Pt são considerados



genotóxicos<sup>1</sup> e cancerígenos. O mesmo não acontece com alguns complexos do Pd (GEBEL et al., 1997).

KALAVROUZOTIS e KOUKOULAKIS, (2009), fizeram uma revisão bibliográfica em 2009 sobre o impacto ambiental dos elementos do grupo da Pt (*EGPs*), mostrando o vínculo do aumento do número de veículos com conversores catalíticos com o aumento da distribuição dos *EGPs* na natureza, devido ao transporte do material particulado por grandes distâncias.

Os *EGPs* permeiam na rede pluvial subterrânea e, potencialmente, podem chegar aos rios e mares, contaminando os seres aquáticos e toda a cadeia alimentar. Após décadas do uso dos catalisadores nos veículos deverá haver bioacumulação<sup>2</sup> e biomagnificação<sup>3</sup> dos *EGPs* distribuídos na natureza. As poeiras nas vias de tráfego de veículos são constituídas da deposição atmosférica, erosão dos solos (intemperismo) e ressuspensão, além de material antropogênico, por isso, algumas de suas características refletem a acumulação de material diretamente emitido ou desgastado dos veículos.

O material particulado, principalmente as partículas com tamanho < 10 µm (PM<sub>10</sub>), pode ser inalado e entrar facilmente no pulmão causando infecções (como gripe, asma, bronquite, alergias) aumentando as despesas com saúde e diminuindo a produtividade. Além disso, causam danos ao solo, plantas, água (rios, lagos) e animais (GOUVEIA, 2017).

Uma avaliação de risco para a saúde pela presença dos elementos do grupo da platina no ar emitidos a partir de catalisadores automotivos foi feita por MERGET e ROSNER (2001), na Alemanha. A concentração encontrada do elemento Pt no ar de ruas foi da ordem de 4 pg m<sup>-3</sup> e de 112 pg m<sup>-3</sup> em autoestradas com tráfego intenso. Quanto às concentrações de Pt encontradas em amostras de poeira sólida, foram: para as recolhidas próximo às auto-estradas

---

<sup>1</sup> Genotóxico: termo usado para definir agente físico, químico ou biológico que causa efeitos tóxicos e genotóxicos, sobre o material genético. São agentes que têm facilidade para interagir com o DNA, e não são, necessariamente, prejudiciais à saúde, mas podem ser potencialmente mutagênicos e/ou podem contribuir para a formação de tumores malignos.

<sup>2</sup> Bioacumulação: aumento da concentração de compostos químicos em organismos que vivem num ambiente contaminado.

<sup>3</sup> Biomagnificação: É o aumento da concentração de uma substância nos organismos vivos, à medida que percorre a cadeia alimentar e passa a se acumular no nível trófico mais elevado.

de 308  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , para locais nas cidades de 257  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , para os estacionamentos de 189  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e nos túneis rodoviários de 141  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , sendo que este último foi questionado como ter sido subestimado.

De acordo com RAUCH et al. (2002), os efeitos tóxicos de EGP's em humanos não foram determinados sob condições ambientais aonde as concentrações são geralmente baixas. Esses efeitos têm sido observados em estudos médicos e ocupacionais em que a exposição aos EGP's foi alta MERGET e ROSNER (2001).

A urina de 310 crianças, com idade entre 6 e 10 anos, de escolas na região urbana e subúrbios de Roma, foram avaliadas quanto à exposição aos elementos do grupo da platina (CAROLI et al., 2001). Os valores médios encontrados de concentração desses metais na urina foram (em  $\text{ng g}^{-1}$  de creatinina):  $7,5 \pm 5,4$  para o Pd,  $0,9 \pm 1,1$  para a Pt e  $8,5 \pm 8,0$  para Rh. As concentrações na urina de Pd e Rh, mas não a da Pt, foram associadas fortemente com a densidade de tráfego na área de residência das crianças.

MOLDOVAN et al., (2001) estudaram a bioacumulação dos elementos Pt, Pd e Rh (EGP's) em um tipo de crustáceo de água doce (*Asellus Aquaticus*) de um ecossistema natural (sedimentos do rio Mölndal em Göteborg, Suécia) e de um viveiro em laboratório, com solução com os metais de interesse e com material de conversor catalítico. O crustáceo estudado é detritívoro (se alimenta de restos orgânicos) e são encontrados em águas poluídas organicamente, especialmente na vizinhança de emissários de esgoto. Encontraram Pt, Pd e Rh nos crustáceos recolhidos no rio. Quanto maior a concentração dos EGP's nos sedimentos e maior o tempo de contato, maior foi a bioacumulação.

ZIMMERMAN et.al. (2017), estudaram a toxicidade da Pt, do Pd e do Rh, usando soluções desses metais em meio aquático. Utilizaram Dáfnias, ou pulga d'água (de acordo com OECD guideline 2002). Observaram que a toxicidade decresce na ordem de Pd > Pt >>Rh. Encontraram como valores letais para 50% dos indivíduos,  $\text{CL}_{50}(48\text{h})$ , as concentrações de 14  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o Pd, de 157  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a Pt e de 56800  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o Rh.

WISEMAN (2018) evidenciou que os EGP's são bioacessíveis para os pulmões humanos, efetuando a extração com fluido pulmonar dos EGP's de

amostras reais de road dust. Encontrou a maior % de bioacessibilidade para a platina (16%), seguida para o ródio (14%) e para o paládio (3,4%).

GÓMEZ et al. (2002) analisaram, em cidades europeias (1999-2000), amostras de material particulado do ar, de poeira de ruas, de casca de árvores e de gramas. Os resultados obtidos indicaram níveis de *EGPs* significativamente maiores em locais onde há tráfego de veículos, em comparação com as zonas rurais ou não poluídas investigadas. Mas os autores concluem que estão em teor pelo menos três vezes menor dos níveis para os quais, teoricamente, podem ocorrer efeitos adversos à saúde (cerca de  $100 \text{ ng m}^{-3}$ ). Um dos resultados encontrados foi a variação da concentração média de Pt na poeira do eixo de um ventilador do túnel de uma estrada (na cidade de Styria, Áustria), em duas datas na década de 90, com um aumento, em 4 anos, de  $55 \pm 8 \text{ ng g}^{-1}$  para  $81 \pm 6 \text{ ng g}^{-1}$ .

Três tipos diferentes de catalisador foram estudados durante o uso em veículos à gasolina e a diesel por 80.000 km (considerada a vida útil do conversor), tanto quanto à quantidade dos *EGPs* emitidos como quanto à fração solúvel destes, relevante à bioacumulação (MOLDOVAN et al., 2002). As análises de 1280 amostras, subdivididas em dois grupos pela quilometragem dos carros (0 km e entre 30.000 a 80.000 km). Até 30.000km a emissão de *EGPs* é bem superior a aquelas que ocorrem após essa quilometragem e até os 80.000km a desativação do catalisador é pequena. Encontraram que 10% da platina emitida foram solúveis na solução ácida e encontraram maior solubilidade do que o esperado para o Pd e o Rh. O catalisador com Pt, usado no motor a diesel emitiu mais este elemento do que os dos veículos a gasolina. A fração solúvel é cerca de 40% para a emissão total de Pd e, também, cerca de 40% para a emissão total de Rh (MOLDOVAN et al., 2002).

## **2.2 *EGPs*: presença no material particulado na atmosfera, emissão veicular e determinação em vários materiais**

MERGET e ROSNER (2001) citam a caracterização dos teores das emissões de Pt pelos catalisadores automotivos sob diferentes condições de operações, em diferentes cenários, por meio de estudos com dinamômetro. Na cidade, com velocidades menores dos automóveis e anda e para, em  $60 \text{ ng km}^{-1}$ .

Em túneis, com velocidade constante de 80 Km h<sup>-1</sup>, em 20 ng km<sup>-1</sup>. Em autoestradas, com velocidade constante de 130km h<sup>-1</sup>, em 140 ng km<sup>-1</sup>.

GÓMEZ et al., (2001) analisaram o conteúdo de Pt e Rh emitidos pelos automóveis monitorando a atmosfera de Madrid por um ano em diferentes locais. Partículas menores de 10 µm foram coletadas por 48 horas. Concluem que os conteúdos de Pt e de Rh emitidos dependem da densidade do tráfego do dia e, também, da velocidade média da via.

RAVINDRA et al. (2004), apresentam uma revisão da literatura até 2004, em que mostra que a concentração dos metais *EGPs* foi aumentando de forma significativa nas últimas décadas, em diversos ambientes e matrizes, como: partículas no ar, solo, poeira de estrada, vegetação próxima às rodovias, rio, ambiente costeiro e oceânico. Portanto, há necessidade de se estudar a longo prazo o efeito na saúde humana da exposição crônica a compostos de Pt mesmo em baixos níveis.

MORCELLI et al. (2005), fizeram uma avaliação de *EGPs* em amostras de solo, coletadas em 2002 nas margens da rodovia dos Bandeirantes-São Paulo-SP. Os cinco pontos das coletas estavam distanciados um do outro por cerca de 7 Km, do quilômetro 31 ao 53 da rodovia. Em cada um desses pontos, foram coletadas amostras de solo com distâncias de 0,4; 1,4; 2,4; 3,4, 4,4 e 5,4 metros da pista. O resultado desse trabalho mostrou a redução da concentração dos *EGPs* com o distanciamento da estrada. Quando os resultados foram comparados com trabalhos anteriores, a razão de Pt/Pd aparece menor. Concluiu que os resultados estavam de acordo com a redução de platina nos catalisadores automotivos, já implementada na época.

SILVA et al. (2007) caracterizaram qualitativa e quantitativamente os metais associados às partículas emitidas pela exaustão de veículos automotivos, a gasolina (motor com ciclo Otto, de ignição por centelha) e a diesel (motor com ignição por compressão). Simulou as mesmas condições enfrentadas no movimento dos motores em trânsito normal. Foram encontrados diversos elementos metálicos provenientes de impurezas nos combustíveis, dos óleos lubrificantes e dos materiais que compõem as diversas peças dos veículos. A emissão dos elementos do grupo da platina está relacionada com a potência do

motor (menor para 1.6 do que para 1.8), da idade do catalisador (emissão maior para os mais novos), da velocidade desenvolvida e da qualidade do combustível. Quanto à concentração de material particulado fino ( $PM_{10}$ , isto é, diâmetro  $\leq 10 \mu m$ ) emitido pelos veículos foi de 70% quando utilizavam gasolina, de 65% quando álcool e de 83% quando diesel.

WICHMANN et al., (2007) monitoraram as emissões e acumulação de *EGPs* pela comparação de dados analíticos obtidos em amostras de solo e de poeira, amostradas próximo às estradas com grande movimento de veículos em 1999 e nos mesmos locais em 2005, na área urbana de Braunschweig, Alemanha. Foi encontrado nesse período um fator de aumento da concentração dos *EGPs* de 2,1 a 8,9 vezes, tendo obtido até aumento com um fator de 15 vezes onde há tráfego pesado ( $261 \mu g kg^{-1}$  para a Pt,  $124 \mu g kg^{-1}$  para o Pd e  $38,9 \mu g kg^{-1}$  para o Rh). Onde os veículos trafegam com velocidades maiores, as concentrações dos *EGPs* nos solos foram menores daqueles presentes nos solos quando as velocidades dos veículos são menores.

SUTHERLAND et al, (2007) investigaram os *EGPs* em 33 amostras de sedimentos depositados em estradas, em duas bacias hidrográficas urbanas (Manoa e Palolo), ilha de Oahu, Honolulu, Hawaii. As concentrações médias encontradas de Rh, Pd e Pt em ruas residenciais foram, respectivamente: 64, 105 e  $506 ng g^{-1}$ . Pela grandeza das razões dos pares Pt/Pd, Pt/Rh e Pd/Rh pôde-se verificar uma forte correlação entre os elementos, e os valores 400 vezes maiores do que a linha de base, sendo, portanto, provenientes dos veículos automotores. Em outro trabalho, (SUTHERLAND et al, 2008) investigaram Pd, Pt, Rh e Ir nas frações  $< 63 \mu m$  em 12 amostras de sedimentos de estradas na bacia hidrográfica urbana Nuuanu, Honolulu, na mesma ilha do Hawaii, e apontaram a necessidade de análise também das frações menos finas dos sedimentos, para as concentrações dos *EGPs* nos sedimentos não serem subestimadas.

A determinação dos *EGPs* e ainda a especiação entre a Pt (II) e a Pt (IV) da platina solúvel, ambas também presentes nas poeiras como sais solúveis (ZISCKA et al., 2002; NISCHWITZ et. al., 2003; NISCHWITZ et. al., 2004; PRICHARD et al., 2008;), pode ser feita com técnicas hifenizadas (isto é, diferentes técnicas instrumentais acopladas), como a cromatografia líquida com a detecção por absorção em UV, a HPLC-UV (high performance liquid

chromatography), ou com a espectrometria de massas HPLC-ICP-MS, que permitem a obtenção de informações variadas provenientes de diferentes respostas.

RIBEIRO et al. (2012) fizeram a primeira avaliação na cidade de São Paulo da distribuição dos *EGPs* em 110 amostras de solos (fração superficial de 0 a 5 cm de profundidade) em 36 pontos adjacentes a sete principais avenidas de tráfego intenso. Os autores concluíram que as concentrações de Pd, Pt e Rh nos solos são diretamente influenciadas pela densidade do tráfego e que dependem da distância que se localizam em relação à pista de veículos.

### **2.3 Presença de outros elementos metálicos em poeiras de ruas**

As partículas que constituem a poeira nas ruas são provenientes de partículas do solo local e de águas de escoamento, além das antropogênicas (como as dos materiais particulados atmosférico das indústrias, das construções, da poeira doméstica e dos poluentes gerados por veículos, tanto dos conversores catalíticos como do desgaste natural do motor, da roda, dos pneus, breques, embreagens, etc.). Vários elementos metálicos nas poeiras de ruas são associados ao tráfego de veículos e às atividades industriais, como os *EGPs* (Pt, Pd, e Rh) e os mais comuns na natureza, como Fe, Pb, Zn, Ni, Cu, Cd, Mn, Al, Mg, Ca, Zr, Ce, etc.

SILVA et al. (2008) determinaram por ICP-MS os elementos Cd, Ce, Cu, La, Mo, Ni, Pb, Pd, Rh, Sb e Sn em amostras de material particulado (PM<sub>10</sub>) em suspensão no ar, recolhido em filtro de fibra de vidro na região metropolitana do Rio de Janeiro. Os resultados sugeriram que a fonte mais importante de poluição ambiental nos locais estudados foi o tráfego de veículos e que a presença de Mo, Pd e Rh vem da poluição causada pela erosão e deterioração dos conversores catalíticos automotivos.

SMICHOWSKI et al. (2008) apresentaram uma revisão sobre a quantificação, por diversas técnicas, dos elementos relacionados ao tráfego de veículos como Pb, Pd, Pt, Rh e Sb em aerossóis atmosféricos, em poeiras de rua, em solos, em gramas, em plantas que crescem perto de rodovias, em sedimentos de rios e ainda outras matrizes. Estudaram os *EGPs* em neve polar e alpina,

encontrando clara evidência do impacto global no meio ambiente, e a bioacumulação desses elementos em microrganismos aquáticos que são importantes na cadeia alimentar.

THORPE e HARRISON, (2008) apresentaram uma revisão sobre partículas emitidas pelo tráfego de veículos que não sejam provenientes da exaustão, como pelo uso dos breques, dos pneus, da abrasão etc.

YANG et al., (2010), mediram as propriedades magnéticas de 97 amostras de poeiras de estradas, com diferentes densidades de tráfego, e de campos ao redor do East Lake em Wuhan, China, e compararam com os resultados das análises químicas de metais pesados nas amostras, com a finalidade de mapear as fontes de poluição. As correlações entre os parâmetros magnéticos e as concentrações dos elementos nas diferentes intensidades de tráfegos de veículos e as distâncias para as regiões industriais, indicaram que Cu, Ni e Fe, provenientes de partículas magnéticas maiores, tinham origem no tráfego de veículos. Já o Pb, presente em partículas menores, era proveniente de emissões industriais. Assim, concluem que medições magnéticas das poeiras podem servir como uma ferramenta complementar para mapear a poluição por metais pesados.

YETIMOĞLU e ERCAN (2008), analisaram os metais Pb, Zn, Ni, Cd e Cu em 56 amostras de poeira recolhidas em uma autoestrada de Istambul, Turquia, entre 2003 e 2004. A análise dos resultados indicou que Pb, Zn, Cd, Ni e Cu originavam-se principalmente de fontes antropogênicas.

Em amostras de poeira de rua recolhidas em Luanda Angola (FERREIRA-BAPTISTA e DE MIGUEL, 2005), foram analisadas partículas <100 µm (facilmente ressuspensas e que podem ser inaladas). Os elementos determinados foram: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn. Luanda não possui importantes fontes de emissões industriais e de queima de combustíveis fósseis para aquecimento doméstico, como no hemisfério norte. Estabelecem os elementos Pb-Cd-Sb-Cu, e em menor extensão Ba-Cr-Zn, como provenientes de fontes antropogênicas.

Amostras de poeiras coletadas em ruas de Baoji, no noroeste da China (XINWEI LU et al., 2009), foram analisadas quanto ao teor dos metais Cu, Pb, Zn, Mn e Ni. O nível de contaminação dos metais pesados foi estudado com base no índice de geoacumulação, fator de enriquecimento (EF), índice de poluição (IP) e índice de poluição integrado (IPI). Os resultados indicaram que as poeiras das ruas de Baoji têm concentrações elevadas de metais como um todo, em comparação com o solo chinês.

FUJIWARA et al., (2011) estudaram elementos metálicos relacionados com a poluição do ar nas poeiras de ruas e em cascas de árvores em três áreas de Buenos Aires (Argentina). Determinaram dez elementos: Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn por ICP-OES nas frações peneiradas das poeiras < 50µm. Uma análise baseada nos perfis das concentrações, ou nos fatores de enriquecimento, mostrou que os elementos diferenciavam mais nas cascas das árvores dependendo do lugar, do que o pó das estradas que sofre um certo grau de mistura nas superfícies das ruas.

WEI et al., (2009) analisaram os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Mn, Be, Co, Zn e U em 169 amostras de poeiras recolhidas de áreas urbanas de Urumqi, no noroeste da China, em agosto de 2007, para investigar a distribuição espacial e o nível da contaminação das ruas pelos metais pesados. Identificaram o mesmo padrão de distribuição para os elementos Cr, Cu, Pb e Zn e os associaram às estradas de tráfegos intensos.

JOSHI et al., (2009) realizaram estudos com as poeiras de ruas coletadas uma vez por semana por 6 meses, em três locais diferentes em Singapura (área residencial, comercial e industrial) e processadas em laboratório para determinar a concentração de 13 elementos (Al, As, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn) por ICP-MS. Foram observadas variações consideráveis das concentrações dos elementos encontradas entre os locais amostrados e no mesmo local ao longo de um período de tempo.

ORDÓÑEZ et al., (2003) estudaram a presença de 27 elementos em 112 amostras de poeiras de ruas e 40 de solos de Avilés (Astúrias, Espanha). Dois tipos de influência antrópica foram detectados: o primeiro, e mais importante, relacionado à atividade metalúrgica e ao transporte de matérias-primas para as



indústrias locais. O segundo, relacionado com as emissões do tráfego de veículos, como fonte importante de contaminação por chumbo em áreas com alta densidade veicular.

MARÍN et al., (2011) estudaram a determinação de As, Pb, Cd, Hg e Cr em amostras de poeira de rua recolhidas em regiões de alta, média e leve atividade humana da cidade de Badajoz (sudoeste da Espanha). Compararam os resultados com os de análises de materiais particulados no ar (PM<sub>10</sub>) encontrados na monitoração rotineira da qualidade do ar da cidade. A análise estatística por cluster agrupou as amostras de acordo com as influências ou das atividades de tráfego de veículos ou de construção ou demolição.

SPADA et al. (2012) determinaram 45 elementos (os *EGPs* após separação com resina catônica) em poeiras de estradas e túneis de Houston, Texas, usando célula de reação dinâmica em espectrômetro de massa quadrupolo (DRC-Q-ICP-MS). Devido às interferências isobáricas e sobreposições espectrais de espécies poliatômicas dos metais emitidos antropogenicamente, desenvolveram um método analítico para medir simultaneamente elementos *EGPs*, lantanídeos e de transição, a fim de caracterizar a composição das poeiras de estradas e túneis urbanos, por Espectrometria de Massa usando Célula de Reação Dinâmica (DRC-q-ICP-MS).

#### **2.4 Determinação dos elementos do grupo da platina (*EGPs*)**

As composições dos conversores catalíticos quanto aos *EGPs* não são constantes nem sempre estão nas mesmas proporções, variando conforme o fabricante e com a evolução deles com o tempo, assim, para se fazer o mapeamento da poluição, não podemos determinar só um elemento que o constitui, como a Pt, mas devemos determinar também os outros, como o Pd e o Rh.

O material de referência “road dust”, **BCR-723**, foi uma iniciativa de ZISCHKA et al. (2002), para obter um padrão certificado de poeira de rua de nível internacional. Cerca de 150 kg de poeira aderida nas paredes do duto de ventilação foi recolhido no túnel Tanzenberg (Styria, Áustria) com uma vassoura e um aspirador de pó. Após secagem, pré-tratamento (moagem, peneiramento,

homogeneização), testes de homogeneidade e estabilidade, duas amostras foram distribuídas para dezoito laboratórios de países participantes da união europeia, que fizeram seis determinações independentes em cada amostra para cada elemento (Pd, Pt e Rh). Cada laboratório empregou o seu próprio método. As concentrações médias obtidas, em massa seca, combinadas com as incertezas totais são: Rh =  $12,8 \pm 1,3 \text{ ng g}^{-1}$  (9%), Pd =  $6,1 \pm 1,9 \text{ ng g}^{-1}$  (30%), e Pt =  $81,3 \pm 2,5 \text{ ng g}^{-1}$  (4%).

Nas amostras ambientais é necessária a seleção de uma técnica analítica apropriada para a determinação dos metais Pt, Pd e Rh (*EGPs*) em baixas concentrações e em matrizes complexas, cujos conteúdos possuem componentes variados, muitas vezes desconhecidos. Por isso, na maioria das vezes, os métodos são precedidos de algum tipo de separação da matriz e/ou pré-concentração dos metais de interesse. Algumas das técnicas analíticas usadas em determinações dos *EGPs* relatadas na literatura são:

- Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) após separação e pré-concentração (GHASEMINEZHAD et al., 2009; OJEDA e ROJAS, 2006; MOHAMMADI et al., 2010, MOHAMMADI et al., 2011),
- Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite após um sistema de pré-concentração on-line ou por coluna de resina aniônica usando injeção em fluxo (Su et al., 2001; BOCH et al., 2002) ou de um agente complexante (N,N-diethyl-N'-benzoylthiourea) e eluição com etanol, com injeção em fluxo diretamente no forno de grafite (LIMBECK et al., 2003).
- Análise por Ativação com nêutrons após pré-concentração por troca aniônica (DAI et al., 2001; PROBST et al., 2001).
- Voltametria após complexação com dimetilglioxima (GEOGIEVA e PIHLAR, 1997) ou separação seletiva por troca iônica e eluição com solução acidificada de tiouréia (PARASKEVAS, M. et al., 2011).
- Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido acoplado (ICP-OES) após separação e concentração por troca iônica (KOVACHEVA e DJINGOVA, 2002), ou sem separação, mas com limites de detecções da ordem de  $1000 \text{ ng g}^{-1}$  (PETROVA et al., 2010).
- A determinação por Espectrometria de Massa com fonte de plasma (ICP-MS) é o mais empregado. Podendo ser usado com separação de matriz (GOMES et al., 2003; LEŚNIEWSKA et al., 2006) ou sem separação dos *EGPs* da matriz, neste caso fazendo-se correções

matemáticas devido às interferências isobáricas, principalmente de íons poliatômicos (MOLDOVAN, 2001; NIEMELÄ, 2004).

Esta última técnica, o ICP-MS é uma das técnicas empregadas para a determinação rotineira de *EGPs* em amostras ambientais, como amostras de “road dust” a níveis de ultra traços. Foi a técnica a utilizada neste trabalho e está descrita mais detalhadamente nos itens a seguir.

#### **2.4.1 Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS)**

A Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma, (ICP-MS) é uma técnica analítica que possui ótima sensibilidade, seletividade (resolução da razão massa/carga), exatidão, precisão e rapidez de resposta. Íons positivos, atômicos ou moleculares, dos mais simples aos mais complexos, são gerados no plasma de argônio produzido por indução magnética e o espectrômetro de massa separa-os de acordo com a razão massa/carga de cada um. Métodos utilizando ICP-MS para a determinação de elementos traços apresentam espectros simples, ampla faixa de concentração e excelente limite de detecção, chegando a  $0,001\mu\text{g L}^{-1}$  (0,001ppb ou 1 ppt).

Na Espectrometria de Massa, a amostra solubilizada é introduzida por meio de uma bomba peristáltica em um nebulizador e na câmara de spray, onde as moléculas, em aerossol, são introduzidas nas altas temperaturas do plasma de argônio e ionizadas positivamente, formando uma mistura de íons, fragmentos moleculares não dissociados, átomos e partículas não volatilizadas. Esse feixe de partículas incide no orifício de um cone de amostragem que direciona o feixe para outro cone chamado *skimmer*. Em seguida, saindo do *skimmer*, o feixe incide em um sistema de lentes eletrostáticas (também positivas, que repelem os íons do feixe da amostra) que ajuda a colimar o feixe de íons positivos e a focalizá-lo dentro da fenda do espectrômetro. As outras partículas, não ionizadas, ficam sobre o *skimmer* ou antes dele. O feixe de íons positivos é direcionado para o defletor, que pode ser um analisador magnético ou um analisador quadrupolo.

No sistema quadrupolo, o mais usado, os íons são submetidos a um campo magnético, cuja força pode ser variada pela mudança dos potenciais de radiofrequência das quatro hastes, de onde os íons emergem em trajetórias

diferentes em função de suas diferentes razões massa/carga, sendo que pelo eixo central das quatro hastes do quadrupolo, em determinado intervalo de tempo, ocorre apenas a passagem de íons positivos de uma determinada massa. O sistema quadrupolo funciona como um filtro separador de massa. Os íons de mesma massa são detectados por detectores multiplicadores de elétrons.

Espectrômetros de massa quadrupolos típicos (ICP-QMS) possuem resoluções entre 0,7-1,0 unidade de massa (uma), que é suficiente para a maioria das aplicações de rotina. No entanto, existem alguns casos em que esta resolução não é suficiente para separar sobreposições de íons moleculares ou interferências isobáricas no isótopo de interesse. Sabe-se, também, que a contribuição de interferência de sinais no analito é, além do meio da amostra, muito dependente do modelo do instrumento utilizado e do método de introdução da amostra, e que as condições podem mudar bastante no decorrer de um dia de trabalho, mesmo sob condições rigorosas das repetições.

#### **2.4.2 Interferências na determinação dos *EGPs* com ICP-MS**

Nas matrizes ambientais e geológicas, as vantagens do uso do ICP-MS na determinação dos *EGPs* são: os limites de detecção extremamente baixos, como são necessários, a capacidade multielementar e o amplo intervalo de alcance. Porém, os íons podem sofrer interferências não espectrais e espectrais dos maiores constituintes das amostras, na maioria das vezes de composições complexas desconhecidas. As eliminações das interferências podem ser feitas, principalmente, por duas estratégias: correções matemáticas ou separação química da matriz.

Na literatura encontram-se métodos nos quais são necessários a aplicação de correções matemáticas (GÓMES et al., 2002; GÓMES et al., 2003; SIMITCHIEV et al., 2008; KANITSAR et al., 2003), ou o uso da diluição isotópica (GÓMES et al., 2003; DJINGOVA et al., 2003) e/ou o uso de separações/pré-concentrações químicas. As separações utilizadas são: fusão com sulfeto de níquel (MORCELLI, 2005, WICHMANN et al., 2007) e/ou co-precipitação com telúrio (GÓMEZ et al., 2003; QI et al., 2004; MORCELLI, 2005), resinas de troca iônica (SPADA et al., 2012; LEŚNIEWSKA et al., 2006; KANITSAR et al., 2003, HANN et al., 2001), complexação (c et al., 2003; HANN et al., 2001; FANG et al.,

2006), extração líquido-líquido (MEERAVALI e JIANG, 2008), métodos on-line de detecção (KOELLENSPERGER et al., 2000; HANN et al., 2001; FANG et al., 2006; NISCHWITZ, et. al., 2003). Mais recentemente, a célula dinâmica de reação (DRC), com introdução de gás amônia (NH<sub>3</sub>), foi empregada para redução das interferências (SPADA et al., 2012; KAN e TANNER, 2004). A técnica alternativa de amostragem que emprega feixe de luz de alta potência que atinge a superfície de um material sólido (*Laser Ablation*) também foi estudada (BOULYGA e HEUMANN, 2005; MOTELICA - HEINO et al., 2001).

GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ (2004) revisou e comparou quanto às interferências os diferentes procedimentos aplicados antes de determinações por técnicas espectrométricas de Pt e Pd em amostras ambientais (nível de ng g<sup>-1</sup>) e industriais (nível de µg g<sup>-1</sup>). Discutiu os principais problemas que ocorrem durante a análise, quanto à preparação das amostras e armazenamento, e relaciona 173 bibliografia.

SIMITCHIEV et al. (2008), indicam o emprego de uma lixiviação prévia das amostras de poeira de ruas com ácido clorídrico 0,35 mol L<sup>-1</sup>, para a separação de interferentes facilmente solúveis (SUTHERLAND e TACK, 2008) dos elementos do grupo da platina (que não são lixiviados) e, assim, obter uma relativa pré-concentração dos *EGPs*, facilitando a detecção.

As interferências entre as espécies iônicas podem ser removidas por métodos que empregam resinas de troca iônica, aniônica ou catiônica. A separação é baseada no fato dos *EGPs* formarem clorocomplexos aniônicos altamente estáveis, enquanto a maioria dos metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos, forma clorocomplexo aniônico fraco ou catiônico estável. Assim, pode-se usar para separação da matriz pelo uso de resinas de troca aniônica fortemente básica (alta afinidade dos clorocomplexos dos *EGPs*) ou resinas catiônicas (pela baixa afinidade destes). A discussão da escolha entre resina aniônica e catiônica persiste na literatura com aparente preferência pela resina catiônica (SPADA et al., 2012; LEŚNIEWSKA et al., 2006). Na determinação do Pd pode haver problema no uso de resinas catiônicas devido à não separação de Zr e Mo, que formam óxidos interferentes nos isótopos de Pd (HANN et al., 2001). A platina e o paládio em soluções possuem uma química

complexa de compostos de coordenações que variam conforme a concentração dos íons cloreto e acidez do meio (LEŚNIEWSKA et al., 2006).

### 2.4.3 Generalidades da determinação dos *EGPs* com ICP-MS, utilização de padrão interno, diluição isotópica e uso da Célula de Reação Dinâmica

Os isótopos estáveis dos *EGPs*, empregados nas análises por ICP-MS de interesse neste trabalho, determinados ao nível de ppb ( $\text{ng g}^{-1}$ ), são: da platina, a  $^{195}\text{Pt}$ , que também é o isótopo mais abundante, e a  $^{194}\text{Pt}$ , a  $^{196}\text{Pt}$  e a  $^{198}\text{Pt}$ ; do paládio, o  $^{105}\text{Pd}$ , o  $^{108}\text{Pd}$  e o  $^{106}\text{Pd}$ ; do ródio, o  $^{103}\text{Rh}$ , sendo este último um elemento monoisotópico.

As interferências podem ser suprimidas pelo emprego de um **padrão interno**, pelo emprego de adição padrão, de diluição isotópica ou de separação da matriz. O uso de um padrão interno compensa os desvios de sinais que também podem mudar durante o andamento das análises diárias mesmo sob rigorosos controles das condições experimentais. Escolhe-se um elemento que não está presente na composição da matriz, ou está em quantidade pequena, e que tenha massa e potencial de ionização semelhante ao elemento analisado. Os elementos  $^{115}\text{In}$ ,  $^{191}\text{Ir}$  ou  $^{197}\text{Au}$  são utilizados, na maioria dos casos dos *EGPs*, como padrão interno para correções de interferências.

As interferências espectrais que ocorrem na espectrometria de massa são entre isótopos ou íons moleculares com mesma massa do isótopo de interesse. Na avaliação dos *EGPs* ambientais pode-se esperar interferências espectrais dos elementos Pb, Sr, Rb, Hf, Y, Mo, Cd, Zr e Cu, e seus compostos poliatômicos, conforme as relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Interferências espectrais na determinação dos *EGPs* por ICP-MS. (GOMEZ et al., 2000)

Analito	Possíveis espécies interferentes
$^{194}\text{Pt}$	$\text{Hf} (^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+)$
$^{195}\text{Pt}$	$\text{Hf} (^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+)$
$^{103}\text{Rh}$	$\text{Cu} (^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+)$ , $\text{Pb} (^{206}\text{Pb}^{2+})$ , $\text{Sr} (^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+)$ , $\text{Zn} (^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+, ^{66}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+, ^{36}\text{Ar}^{67}\text{Zn}^+)$ e $\text{Rb} (^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^+)$
$^{105}\text{Pd}$	$\text{Cu} (^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+)$ , $\text{Y} (^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+)$ , $\text{Sr} (^{88}\text{Sr}^{17}\text{O}^+, ^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+)$ , $\text{Rb} (^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}^+)$ , $\text{Zn} (^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+)$
$^{106}\text{Pd}$	$\text{Zn} (^{40}\text{Ar}^{66}\text{Zn}^+)$ , $\text{Zr} (^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+)$ , $\text{Y} (^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^1\text{H}^+)$ e $\text{Cd} (^{106}\text{Cd}^+)$
$^{108}\text{Pd}$	$\text{Mo} (^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+)$ , $\text{Cd} (^{108}\text{Cd}^+)$ , $\text{Zn} (^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+)$ e $\text{Zr} (^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+)$

A contribuição das interferências espectrais no sinal analítico também depende muito do instrumento e do modo de introdução da amostra. Apesar das baixas concentrações esperadas para os *EGPs* nas amostras de poeira das ruas e da complexidade da matriz, pode-se obter menor interferência entre os elementos escolhendo-se o isótopo e a resolução apropriados para a análise por ICP-MS. O efeito da interferência pode ser corrigido por correção matemática usando o método de adição padrão do interferente, como para a análise de Pt e Rh por ICP-QMS, em que se aplica satisfatoriamente correções matemáticas baseadas nas razões dos sinais espectrais. Para o Pd, não é possível só correção matemática, sendo necessária sempre a sua separação ou pré-concentração. (GOMEZ et al., 2000).

Um fator importante que afeta a formação de íons óxidos, poliatômicos e íons duplamente carregados é a quantidade de água que passa pelo sistema de nebulização. Quanto maior a quantidade de água, maior a população dos íons  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  e  $\text{H}^+$  no plasma, os quais podem se combinar com outros átomos produzindo íons poliatômicos. Interferências devido ao oxigênio podem ser diminuídas com o emprego de um nebulizador ultrassônico (a solução amostra cai sobre uma

membrana que vibra produzindo a desagregação em gotículas que serão transportadas por um fluxo de Ar ao plasma). O nebulizador pode ser acoplado a uma unidade dessolvadora para diminuir a quantidade de solvente que alcança o plasma. Um sistema de dessolvatação pode utilizar vaporização e resfriamento (condensação dos solventes) ou membranas que separam vapor de água (como uma membrana de Teflon hidrofóbica) (GINÉ,1999).

A diluição isotópica é uma técnica usada para a superação de efeito matriz, pela adição de uma quantidade conhecida ( $m_{sp}$ ) de um composto enriquecido em determinado isótopo estável ou radioativo (elemento traçador ou *spike*), com composição isotópica diferente daquela do elemento na amostra. Com o ICP-MS fazemos medidas precisas e exatas das *razões isotópicas (IR)* dos elementos e das alterações provocadas pela adição de um isótopo. A aplicação da diluição isotópica é interessante principalmente devido à quantificação absoluta obtida pela diferença de massas. Os resultados não são afetados pelas variações de fatores que ocorrem durante o procedimento, além de não ser necessário aferir o volume final das amostras. Quando se emprega alguns procedimentos nas preparações das amostras como co-precipitação, separação por troca iônica, secagem, etc., a adição do material isotopicamente enriquecido à amostra no início age como um padrão interno do analito a ser determinado, minimizando os erros analíticos no caso de ocorrer perdas durante as etapas de manipulação (GINÉ,1999).

Qualquer elemento que possua dois isótopos naturais, preferencialmente sem interferências, pode ser determinado por ID-ICP-MS. Até elementos monoisotópicos podem ser determinados quando se utiliza como *spike* um radioisótopo de longa vida. Um requisito para não haver erro nas análises é o equilíbrio entre o traçador e a amostra, devendo ser quimicamente equivalentes para não formarem espécies químicas diferentes. Sabendo-se as frações atômicas dos isótopos na amostra e no traçador, a massa adicionada do traçador, a razão da massa atômica do elemento e a do traçador e o volume da amostra, determinando-se a razão isotópica pelo ICP-MS, calcula-se a concentração do elemento de interesse na amostra. (KLINKENBERG et al., 1996)

Na última década, os equipamentos de ICP-MS foram acrescidos de uma Célula de Reação Dinâmica (*DRC- Dynamic Reaction Cell*) que pode ser



utilizada para diminuir efeitos interferentes, principalmente dos íons poliatômicos formados com o Ar. A célula contém um multipolo no compartimento fechado com uma entrada de gás. A vazão do gás introduzido na *DRC* deve ser controlada com precisão. Nestas células, promove-se a reação em fase gasosa entre íons, moléculas polares e não polares. (SPADA et al., 2012; GINÉ,1999).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Área de estudo**

Foram realizadas coletas de 18 amostras de poeira de rua, em vias principais com tráfego intenso da cidade de São Paulo no período de julho a agosto de 2016 após períodos de pelo menos 10 dias sem chuva. Também foram realizadas outras coletas no período de 15 a 30 de julho de 2018 após períodos de mais de 30 dias sem chuva, **ANEXO I** (INMET, 2019). Anteriormente, foram realizadas amostragens nesses mesmos 18 pontos em julho de 2008. Em 2012, foram feitas quatro amostragens em um mesmo local, com diferença de uma semana entre cada coleta, (agosto-setembro), em um período em que ficou mais de 30 dias sem chuva, (INMET, 2019) em um ponto, localizado na Marginal Pinheiros, embaixo da ponte Cidade Universitária. A amostra 17 (estacionamento CLA-IPEN) é de uma região com pouca circulação de veículos, apenas dos funcionários locais.

#### **3.2 Amostragem**

Na Tabela 2 apresentam-se as localizações (latitude sul, longitude oeste) dos pontos de coleta das amostras de poeiras de ruas efetuados na cidade de São Paulo. A Figura 2 mostra as localizações das coletas no mapa.

As coletas foram feitas com o emprego de vassoura e uma pá, em uma área aproximada de 1 m<sup>2</sup> (0,3x3 m) nas sarjetas das vias nos pontos identificados (Tabela 2) e as poeiras foram armazenadas em sacos plásticos.

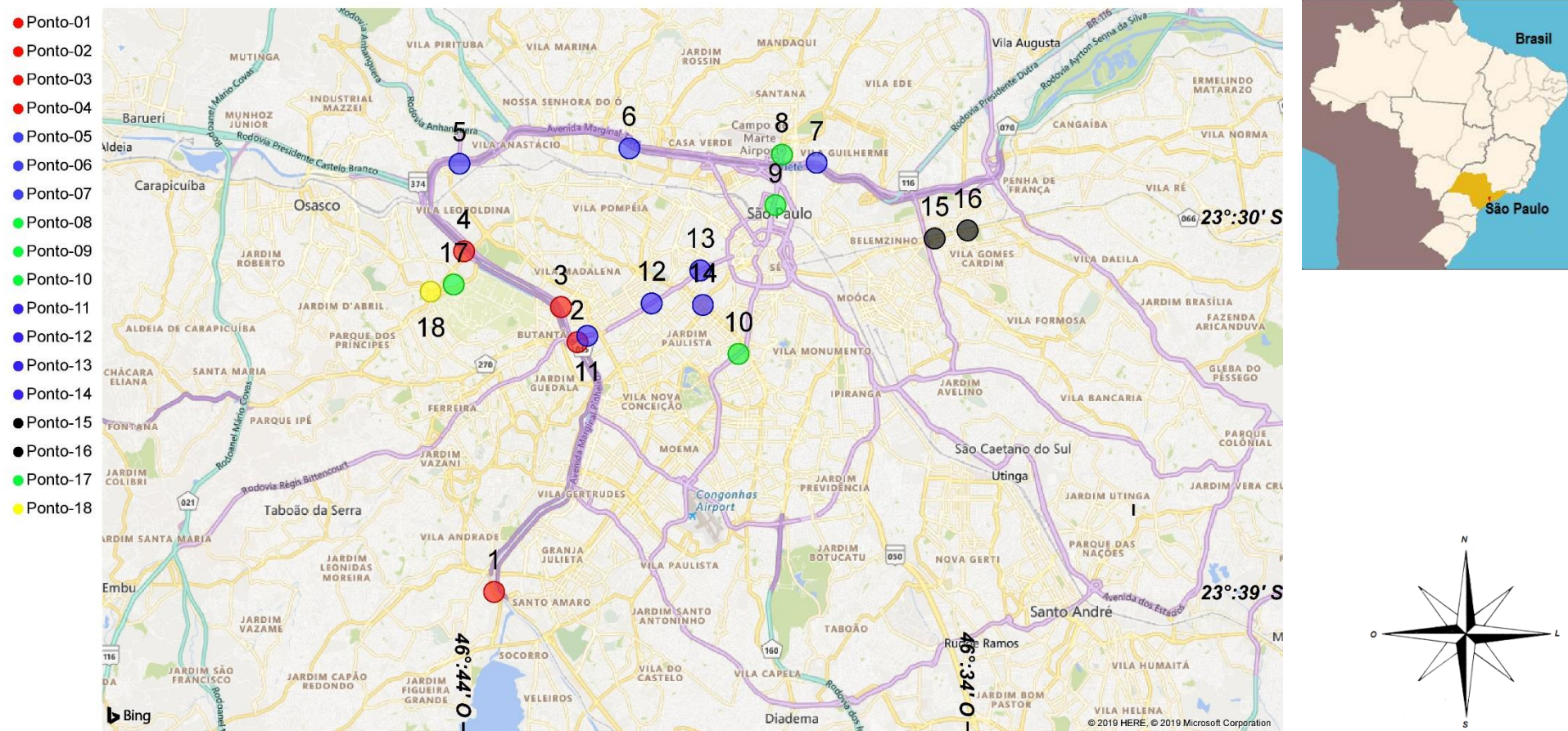
No laboratório, as amostras foram secas em estufas a temperatura de 60±5 °C, foram peneiradas e as porções <100 µm foram destinadas às análises. Essa granulometria representam a fração que pode ser facilmente ressuspensa,

podendo ser inalada pelo nariz e boca durante a respiração (FERREIRA-BAPTISTA, 2005).

Tabela 2 - Coordenadas geográficas dos pontos de coletas das amostras de “road dust” em 2008, 2016 e 2018.

	<b>Pontos de coleta</b>	<b>Latitude (S)</b>	<b>Longitude (O)</b>
<b>AM-1</b>	Marginal Pinheiros (Guido Caloy)	23° : 39' : 1"	46° : 43' : 35"
<b>AM-2</b>	Marginal Pinheiros x Eldorado	23° : 34' : 24"	46° : 41' : 54"
<b>AM-3</b>	Marginal Pinheiros x CETESB	23° : 33' : 45"	46° : 42' : 14"
<b>AM-4</b>	Marginal Pinheiros (Leroy)	23° : 32' : 43"	46° : 44' : 11"
<b>AM-5</b>	Marginal Tietê x Pq Vilas Boas	23° : 31' : 6"	46° : 44' : 17"
<b>AM-6</b>	Marginal Tietê (Leroy)	23° : 30' : 49"	46° : 40' : 51"
<b>AM-7</b>	Marginal Tietê (Center Norte)	23° : 31' : 5"	46° : 37' : 4"
<b>AM-8</b>	Praça Heróis da FAB	23° : 30' : 56"	46° : 37' : 46"
<b>AM-9</b>	Av Tiradentes	23° : 31' : 52"	46° : 37' : 54"
<b>AM-10</b>	Av. 23 x Pç Pres. Gamal Abdel Nasser	23° : 34' : 37"	46° : 38' : 39"
<b>AM-11</b>	Av. Rebouças (Shopping Eldorado)	23° : 34' : 17"	46° : 41' : 42"
<b>AM-12</b>	Av. Rebouças X Oscar Freire	23° : 33' : 41"	46° : 40' : 24"
<b>AM-13</b>	Rua da Consolação nº 1660 (Cemitério)	23° : 33' : 4,4"	46° : 39' : 25"
<b>AM-14</b>	Av Paulista (Parque Trianon)	23° : 33' : 4,6"	46° : 39' : 24"
<b>AM-15</b>	Radial Leste- Metro Tatuapé	23° : 32' : 29"	46° : 34' : 41"
<b>AM-16</b>	Radial Leste (Metrô Carrão)	23° : 32' : 20"	46° : 34' : 1"
<b>AM-17</b>	IPEN (estacionamento CLA)	23° : 33' : 38"	46° : 44' : 22"
<b>AM-18</b>	Av. Jaguaré- próximo ao Extra-sentido marginal Pinheiros	23° : 33' : 28"	46° : 44' : 52"

**Figura 2 - Localização dos Pontos de coleta em vias da cidade de São Paulo**



Fonte: autor da tese usando Power BI

*Marginal Pinheiros: P-1, P-2, P3 e P4 Marginal Tietê: P-5, P-6 e P-7; AV. Santo Dumont: P-8; Av Tiradentes: P-9; Av. 23 de Maio:P-10; Av Rebouças: P-11 e P-12; Av. Consolação: P-13; Av. Paulista: P-14; Av. Radial Leste: P-15 e P-16; Ipen: P-17; Av. Jaguaré: P-1*

### 3.3 Técnica Analítica

#### 3.3.1 Extração/digestão do “road dust” em forno de micro-ondas

Foram testadas duas metodologias de digestão/lixiviação, com ultrassom e com forno de micro-ondas. Esta última foi escolhida por apresentar melhores taxas de recuperação para os *EGPs*.

Na metodologia por forno de Micro-ondas as amostras foram digeridas utilizando-se um procedimento similar a SPADA et al. (2012), em um forno de Micro-ondas do modelo MARS 6, da CEM Corporation, Figura 3.

Após a secagem, peneiramento, separação da porção com 100 $\mu$ m, a massa obtida foi quarteada para se ter uma massa total da amostra de 2 a 3 g. Estas massas foram moídas e digeridas/lixiviadas com água régia no forno de micro-ondas. Em seguida as soluções amostras foram secas e retomadas com HCl 0,5M.

**Figura 3** - Forno de Micro-ondas MARS 6 do Laboratório de Caracterização Química e Isotópica (LCQI - IPEN)



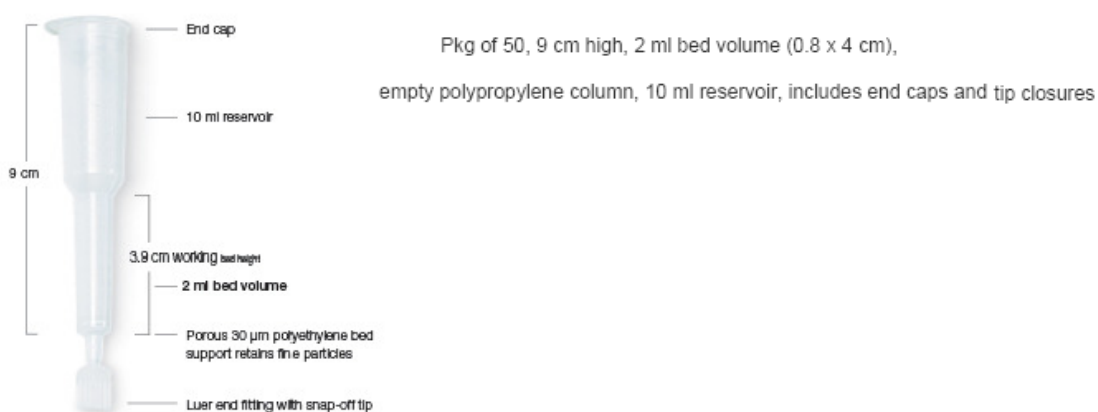
Fonte: autor da tese.

### 3.3.2 Cromatografia de troca iônica

As espécies interferentes foram removidas das soluções amostras, retomadas com HCl 0,5M, por cromatografia utilizando-se resina de troca iônica catiônica Dowex 50WX8, 200-400 mesh, contidas em colunas Poly Prep de 12 mL (Figura 4). A resina não retém os *EPGs* que estão na solução como clorocomplexos aniônicos fortes.

Figura 4 - Coluna Poly Prep de 12 mL

#### Poly-Prep Chromatography Columns #731-1550



Fonte: Catálogo Poly -Prep

### 3.3.3 Determinação dos *EGPS* por espectrometria de massas ICP-MS

Após a escolha do método de dissolução por micro-ondas e da separação da matriz dos *EGPs* por cromatografia com resina catiônica, as determinações dos elementos Pt, Rh e Pd nas poeiras das ruas foram feitas utilizando-se um ICP-MS Nexion 300D (Figura 5), instalado no LCQI – IPEN. Os elementos Ce, La, Pr, Nd e Sm também foram determinados nas dissoluções das amostras sem a separação por cromatografia de troca iônica.

Apresenta-se na Figura 6 o esquema de funcionamento do ICP-MS.

Figura 5 – ICP-MS Nexion 300D da Perkin Elmer, instalado no LCQI - IPEN



Fonte: autor da tese.

Figura 6 - Esquema do sistema de ICP-MS utilizado na detecção e quantificação dos *EGPs*.

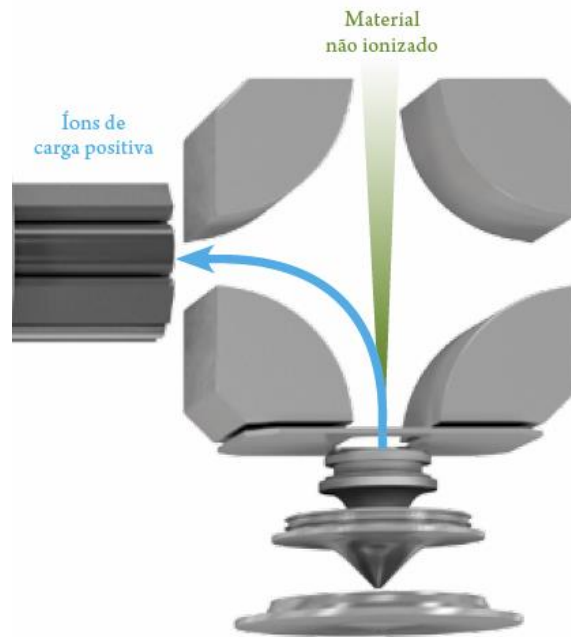


Fonte: Perkin Elmer

As Figuras 6 e 7 apresentam o esquema de funcionamento do ICP-MS, onde podemos observar que os íons gerados na fonte de plasma, antes de

entrarem na célula universal, são direcionados da região do Defletor quadrupolo, onde as espécies neutras e fótons são removidas, diminuindo a quantidade de interferentes e aumentando a estabilidade do sinal.

Figura 7 - Defletor quadrupolo removendo material não ionizado

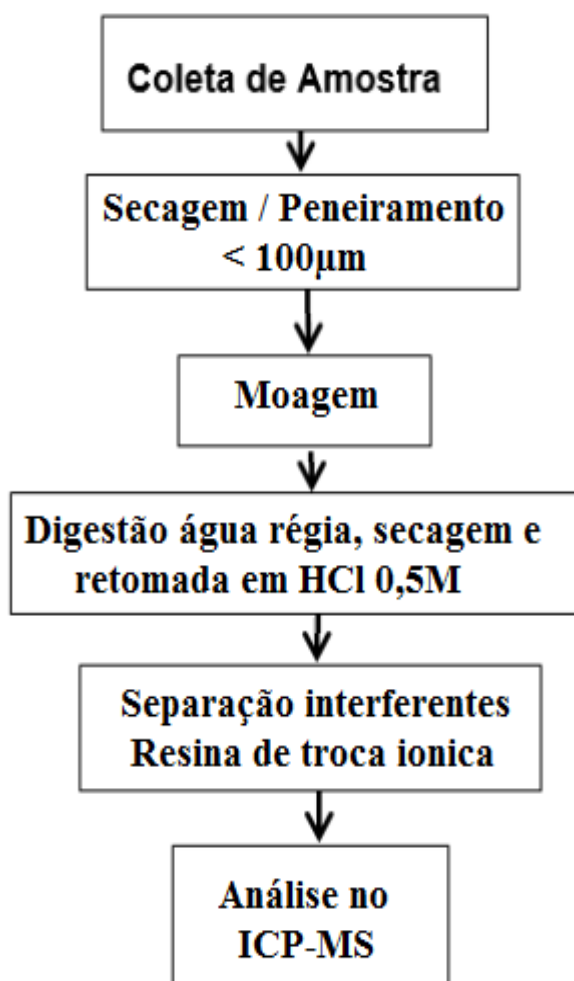


Fonte: Perkins Elmer

### 3.4 Etapas envolvidas no procedimento analítico

A quantificação dos *EGPs* em “road dust” pode ser representado basicamente pelas etapas mostradas no fluxograma da Figura 8.

**Figura 8** - Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento que contribuem para a incerteza das medições, composta pela incerteza analítica e incerteza de amostragem, para análise dos *EGPs* por ICP-MS, nas amostras de “road dust”.



Fonte: autor da tese

A seguir, serão descritas a instrumentação; reagentes e soluções utilizados nos procedimentos químicos; a amostragem; os estudos de otimização do procedimento químico para a quantificação dos *EGPs* em “road dust”; os ensaios para a validação da metodologia e a estimativa da incerteza do método analítico desenvolvido.



### 3.5 Instrumentação, reagentes e padrões

#### 3.5.1 Instrumentação

- Forno de Micro-ondas MARS 6 da CEM Corporation), Matthews, NC
- Espectrômetro com fonte de Plasma Nexion 300D-ICP-MS da Perkin Elmer

#### 3.5.2 Reagentes e Padrões

Os reagentes e os padrões utilizados no procedimento foram:

- Ácido nítrico P.A. e ácido clorídrico P.A., ambos da *Merck* e destilados, para produzir ácido nítrico concentrado sub-boiling e HCl 10M sub-boiling.
- **BCR-723- Road Dust** - Material de referência certificado pela BCR
- **SRM-2556 – Used auto catalyst** - Material de referência certificado pelo NIST.
- **SRM-2557 – Used auto catalyst** - Material de referência certificado pelo NIST.
- **SRM 2709<sub>a</sub>** de Soil de San Joaquin - Material de referência certificado pelo NIST.
- Resina de troca iônica catiônica, Dowex 50WX8, 200-400 mesh
- Solução padrão de 1000 µg g<sup>-1</sup> dos elementos estudados da Spex

### 3.6 Procedimento Químico

Para a determinação e quantificação dos *EGPs* nas amostras de “road dust”, fez-se a execução e otimização de cada etapa, descritas nos itens a seguir.

#### 3.6.1 Digestão ácida em forno de microondas

Foram pesados 400 mg, das porções secas e peneiradas das poeiras com tamanho <100 µm, para cada amostra e para o padrão certificado BCR 723-road dust. Para os materiais de referência SRMs 2556 e 2557 foram pesados 100 mg. Essas massas foram colocadas em tubos de PTFE X press de 55 mL, nos quais foram adicionados 8 mL de água-régia. Aguardou-se 5 minutos e os tubos foram fechados e levados para o micro-ondas. A digestão foi feita usando a tecnologia One-touch, que determina automaticamente todos os parâmetros, ajustando a potência entre 1030-1800W, a rampa de temperatura em 20 minutos até atingir 190°C e permanência nessa temperatura por mais 20 minutos. A temperatura no interior dos tubos de PTFE foi monitorada e controlada individualmente com um sensor de Infravermelho

Após o resfriamento, o conteúdo do tubo Xpress foi transferido para tubos de centrífuga de 30 mL (amostras e BCR) e de 50 mL (SRMs 2556 e 2557) e avolumados até 20 e 40 mL, respectivamente, com água ultrapura (Milli-Q®) com resistividade de 18 MΩ cm a 25°C.

As análises de Ce, La, Pr, Nd e Sm foram realizadas diretamente em parte dessa solução sobrenadante, após a decantação dos resíduos no tubo e diluições.

Para as análises dos *EGPs*, uma alíquota de 10 foi evaporada, até quase a secura, em chapa aquecedora por volta de 80° C, em béqueres de Teflon (Figura 9). Os resíduos resultantes foram dissolvidos com 2 mL de HCl sub boiling concentrado e aquecido novamente até quase a secura. Esse tratamento foi repetido mais 2 vezes para a remoção satisfatória do HNO<sub>3</sub>. O resíduo resultante foi dissolvido com 10 mL de HCL 0,5M, estando esta solução pronta para o procedimento de separação cromatográfica usando colunas de troca iônica.

**Figura 9** - Evaporação de 10 mL da solução das amostras em béqueres de Teflon



### 3.6.2 Extração assistida por Ultrassom

Foram pesados 400 mg para cada amostra e para o padrão certificado BCR 723-road dust. Para os materiais de referência SRMs 2556 e 2557 foram pesados 100 mg. Essas massas foram colocadas em tubos de centrífuga de 50 mL, aos quais foram adicionados 8 mL de água-régia. Os tubos foram sonificados com aquecimento a 65°C por 35 min., usando procedimento similar a RIBEIRO et. al.(2012). As amostras foram centrifugadas (rpm = 3.000, por 10min.). E o sobrenadante foi transferido para outro tubo de centrífuga de 50mL e diluídas com H<sub>2</sub>O ultrapura a 20mL para o material BCR e a 40mL para os SRMs. Para a análise dos *EGPs*, 10 mL dessa solução foram evaporadas em béqueres de Teflon, em chapa elétrica a ~80°C até quase a secura. O resíduo resultante foi dissolvido com 2mL de HCl concentrado e aquecido novamente até quase a secura. Este tratamento foi repetido por mais duas vezes para a completa

remoção do HNO<sub>3</sub>. O resíduo final foi dissolvido em 15 mL 0.5M HCl antes de ser submetido à troca catiônica.

### 3.6.3 Separação cromatográfica

As espécies interferentes foram removidas quimicamente por cromatografia em colunas utilizando-se resina de troca iônica catiônica Dowex 50WX8, 200-400 mesh, contidas em colunas Poly Prep de 12 mL (Figura 10).

Antes do uso, toda a resina é lavada e, após o uso, regenerada com um procedimento similar a SPADA et al. (2012). Foram colocadas 100g de resina em um frasco de polipropileno (Nalgon) de 1000 ml e procedeu-se a uma sequência de lavagens com ultrasonificação, cada uma com duração de 20 minutos: com água ultrapura por 3 vezes, com uma mistura de HCl 30% (v/v): HF 1% (v/v) por 1 vez, com HCL 4M por 6 vezes, com água ultrapura por 2 vezes e HCl 0,5M por 2 vezes.

Antes de iniciar a etapa analítica, as colunas que serão preenchidas com a resina limpa e em HCl 0,5 M, são descontaminadas, deixando-as 'overnight' em Extran neutro 5% e depois em ácido nítrico 10%. Então são enxaguadas 3 vezes com água de baixa condutância (18 MΩ) e secas à temperatura ambiente em capelas de fluxo laminar.

Inicialmente a coluna é preenchida com 3,5 mL da resina catiônica e equilibrada com 10 mL de HCl 0,5M. A seguir, 2 g das soluções em HCL 0,5M resultantes do processo de digestão das amostras foram percoladas pela resina. As colunas com resina foram colocadas na balança, tarada e a massa de 2g de amostra foi adicionada. O eluente foi coletado em outro tubo de centrífuga de 15 mL, previamente tarado, com um fluxo de 0,2 mL/min. Após a amostra passar pela coluna, foram adicionados a ela mais 2 mL de HCl 0,5 M, para lavar a resina, recolhendo-os no mesmo tubo, onde posteriormente foi adicionado 0,5 g de uma solução com 5 µg Kg<sup>-1</sup> de In, usado com o padrão interno, e o volume foi completado com HCl 0,5M até completar 5 g. Os tubos foram agitados por 30 segundos em um vortex, para a completa homogeneização. A seguir as amostras foram encaminhadas para análise no ICP-MS.

**Figura 10** - Colunas Poly prep com 3,5 mL de resina Dowex 50WX8, 200-400 mesh



#### **3.6.4 Análise dos *EGPs* (Pt, Pd e Rh) por ICP-QMS**

Para os elementos Pt e Pd, que são poli isotópicos, foram monitorados pelo menos 3 isótopos, comparando-se com o resultado apresentado pelo material de referência certificado. Os isótopos com a menor interferência isobárica ou poliatômica foram escolhidos para a determinação dos *EGPs*.

Ao se ligar o ICP-MS, antes de iniciar as análises é preciso fazer a otimização do equipamento, “Daily optimization”, usando um padrão múltiplo Nexlon Setup solution contendo  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  dos elementos Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb, e U em  $\text{HNO}_3$  1%(v/v). Para passar no teste diário é necessário a obtenção dos seguintes valores: Formação de óxidos de Ce ( $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+ \leq 0,035$ ) e íons de dupla carga ( $^{70}\text{Ce}^{++} / ^{140}\text{Ce} \leq 0,035$ ). Esses valores devem ser minimizados pelo ajuste do fluxo do gás nebulizador. As lentes e a voltagem devem ser ajustadas automaticamente para maximizar a contagem dos íons, até alcançar as contagens de  $^9\text{Be} > 3000$ ,  $^{24}\text{Mg} > 20000$ ,  $^{114}\text{In} > 50000$ , e  $^{238}\text{U} > 40000$  cps.

A calibração foi feita com padrões multi elementares de Pt, Pd, e Rh e os elementos interferentes (Y, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Pb e Hf) também foram monitorados.

## **3.7 Validação do procedimento analítico**

### **3.7.1 Validação da metodologia**

Validar um método analítico consiste em assegurar que as medições químicas obtidas por este método são confiáveis, inequívocas e podem ser utilizadas com segurança na interpretação das amostras em estudo. Com esta finalidade, as características de desempenho do método analítico devem ser submetidas a um conjunto de verificações e seus resultados documentados para comprovar, a nível internacional, a sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade.

Agências reguladoras, nacionais e internacionais, disponibilizam guias de orientação para elaborar um processo de validação com evidências objetivas de que o método e o sistema utilizados são adequados para a aplicação proposta (INMETRO, 2018). Portanto, a validação de método analítico é importante para se obter uma correta avaliação da distribuição dos *EGPs* em vias principais, com tráfego intenso, da cidade de São Paulo.

O estabelecimento do procedimento de validação é um desafio na rotina de um laboratório devido às restrições de tempo, custo e instrumental. A validação de um método pode ser realizada utilizando os parâmetros de seletividade, efeito matriz, faixa de trabalho, linearidade, limite de detecção (*LD*), limite de quantificação (*LQ*), precisão, exatidão e recuperação, seguindo os guias de orientação disponibilizados pelo (INMETRO, 2018).

### **3.7.2 Incerteza nas medições analíticas**

A incerteza de medição é definida no Vocabulário Internacional de Metrologia (INMETRO, 2018) como “Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas”.

A incerteza da medição, em geral, é proveniente de muitas fontes, tais como: amostragem, digestão incompleta, efeito matriz e interferências, condições

ambientais, incertezas de massas e equipamentos volumétricos, valores de referência, entre outras (EURACHEM, 2012).

Para a estimativa da Incerteza da medição neste trabalho, a incerteza de amostragem,  $S_{\text{medição}}$ , foi determinada com um dos meios mais práticos para isso, o modelo empírico replicado em um nível. (GRØN et al., 2007).

A incerteza da medição ao quadrado é igual a soma das incertezas analíticas ao quadrado com a da amostragem, ao quadrado.

Portanto, pode-se estimar a incerteza da amostragem após a estimativa da incerteza analítica e a incerteza da medição.

Para facilitar a compreensão da estimativa de incerteza analítica, alguns termos de incerteza são definidos a seguir:

- Incerteza padrão ( $u_i$ ) é representada pelo desvio padrão estimado (pela variância). Pode-se determinar a incerteza padrão relativa dividindo-se o valor obtido da incerteza pelo valor da variável;
- Incerteza padrão combinada ( $u_c$ ) é quando se utiliza o método da raiz quadrada da soma dos quadrados da incerteza padrão de todos os componentes;
- Incerteza expandida ( $U$ ) é quando a incerteza padrão combinada é multiplicada por uma constante ( $k$ ) que depende do nível de confiança. Foi usado  $K=2$ , para se obter **95%** de confiança do valor medido e este estar nesse intervalo definido pela incerteza expandida.

Os seguintes passos para se obter as incertezas associadas à metodologia analítica usada, foram:

- Descrição das etapas envolvidas em fluxograma (Figura 8);
- Relação das variáveis utilizadas para o cálculo do valor final obtido (mensurando);
- Formação da chamada "espinha de peixe", ou seja, um diagrama causa e efeito com a identificação das fontes de incerteza;
- Quantificação das várias incertezas associadas;
- Cálculo das incertezas dos resultados (incerteza global).

### **3.7.3 Seletividade e especificidade**

Um método seletivo é capaz de fornecer resultados de vários elementos e garantir que os resultados apresentados são exclusivos de cada elemento, mesmo em amostras complexas (INMETRO, 2018).

O método específico é capaz de fornecer resultado inequívoco de um único elemento, em amostras contendo interferentes. (INMETRO, 2018).

Para se avaliar a seletividade e a especificidade foram feitas análises de amostras e materiais de referência certificado com o método em estudo.

### **3.7.4 Limites de detecção e quantificação**

Os limites de detecção (*LD*) e de quantificação (*LQ*) estão relacionados à sensibilidade do método.

Limite de detecção (*LD*) de um procedimento analítico individual é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob as condições estabelecidas para o ensaio. O limite de detecção para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra. Portanto, é fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção.

Existem diversos modos de se calcular o limite de detecção. Nesse trabalho, o *LD* foi estimado pelo desvio padrão do branco com adição da menor concentração aceitável dos analitos (Pt, Rh e Pd), com 99% de confiança (INMETRO, 2018).

O limite de quantificação (*LQ*) de um procedimento analítico individual é a menor quantidade dos analitos na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Também existem diversos modos de se calcular o limite de quantificação. Nesse trabalho, o *LQ* foi estimado com 10 vezes do desvio padrão do branco (INMETRO, 2018).



Os cálculos dos limites de detecção (*LD*) e quantificação (*LQ*) foram obtidas das medidas dos 7 (sete) brancos de amostragem, preparados com a adição de menor concentração de Pt, de Rh e de Pd. (INMETRO, 2018).

Nesse caso, com análise de 7 alíquotas, tem-se 6 graus de liberdade de uma matriz de branco da amostra. Para esses graus de liberdade, o valor de *t* unilateral para 99% de confiança é 3,143. O *LD* será igual a 3,143 vezes o desvio padrão do branco amostral.

A equação utilizada para calcular o *LD* foi:

$$LD = 0 + t_{(n-1,1-\alpha)} \times (s) \quad \text{Equação 1}$$

Onde: *t* = 3,143 (6 graus de liberdade (n-1) e 99% de confiança);

*s* = desvio padrão das 7 (sete) medidas da solução de calibração de menor concentração do composto.

O limite de quantificação (*LQ*), foi calculado com a equação 2

$$LQ = 0 + 10 \times s \quad \text{Equação 2}$$

Onde: *s* = desvio padrão amostral dos 7 (sete) brancos da amostra com adição de menor concentração do analito.

A IUPAC propõe o valor “10” como valor padrão da equação 2 (INMETRO, 2018).

### 3.7.5 Recuperação

A recuperação (*R*) do elemento no método pode ser estimada pela quantificação do elemento nos materiais de referência submetido a todas as etapas do método proposto (INMETRO, 2018).

A recuperação percentual dos compostos foi calculada por:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{valor obtido}}{\text{valor certificado}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

### 3.7.6 Cálculo da incerteza nas medições químicas

A incerteza da medição tem a contribuição de ambas incertezas, a analítica e a de amostragem. A parte randômica da incerteza é descrita pelo desvio padrão. Para se determinar a parte randômica da incerteza, deve-se repetir a análise de amostras obtidas em mesmo local. A  $S_{medida}$  é obtida da variação dos resultados entre as amostras e a  $S_{analítica}$  pode ser obtida da variação entre análises repetidas da mesma amostra. (GRON et al., 2007)

O desvio padrão da medida ao quadrado,  $S^2_{medida}$ , é dado pela soma do quadrado da incerteza padrão analítica com o quadrado de incerteza padrão de amostragem, equação 4.

$$S^2_{medida} = S^2_{amostragem} + S^2_{analítico} \quad \text{Equação 4}$$

### 3.7.7 Estimativa da incerteza analítica

Os cálculos da estimativa das incertezas analítica nas concentrações dos *EGPs* quantificados (*grandezas de saída*), nas amostras de “road dust”, foram baseados nas orientações do Guia EURACHEM (2012) e da tese de ULRICH, 2011.

As *grandezas de saída* foram determinadas por ICP-MS seguindo o procedimento da Figura 10 e calculadas pela equação 5, que apresenta a sua relação com as *grandezas de entrada* (fontes de incertezas).

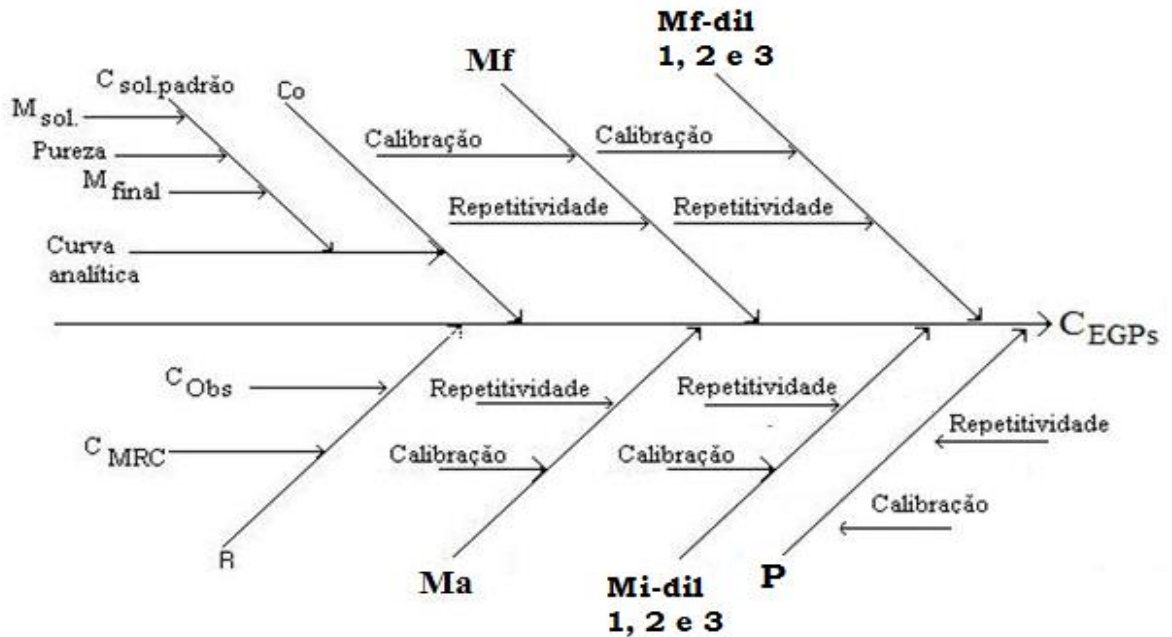
$$C_F = C_0 \frac{m_f}{m \times R} \times 1000 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:  $C_F$ =concentração do elemento na amostra em  $\text{ng L}^{-1}$ ,  
 $C_0$ =concentração do composto na alíquota analisada em  $\text{ng L}^{-1}$ ,  
 $m_f$ =massa final da solução de análise em mL,  
 $m$  = massa inicial da amostra em mL.

As fontes de incertezas analíticas (*grandezas de entrada*) são a concentração do elemento na alíquota analisada ( $C_0$ ), a curva analítica, a recuperação (R), a massa (M) final e a inicial da amostra e as massas das

diluições. Essas fontes são identificadas pela equação 5 e são apresentadas no diagrama de causa e efeito apresentado na Figura 11, onde as ramificações da linha principal são as causas que controlam os resultados das concentrações dos *EGPs* ( $C_{EGPs}$ ).

Figura 11 - Diagrama de causa e efeito das fontes de incertezas associadas nas determinações das concentrações dos *EGPs* por ICP-MS.



Fonte: autor da tese.

### 3.7.7.1 Incertezas associada à concentração ( $C_0$ ) dos *EGPs* na alíquota analisada

Nesta etapa, as grandezas de entrada foram associadas à preparação da solução estoque individual de padrões, solução de trabalho mista de padrões, às sucessivas diluições para a obtenção das soluções de calibração e às respectivas concentrações obtidas como resposta do equipamento.

Todas as amostras foram preparadas em triplicatas e cada preparação analisada 3 (três) vez. As soluções de calibração, da curva analítica, foram também analisadas 3 (três) vezes.

A incerteza da concentração do composto na alíquota analisada foi calculada pela equação 5.

$$u(C_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(C_0 - \bar{c})^2}{Q_{xx}}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:  $u(C_0)$  = incerteza associada à determinação da concentração do composto na alíquota analisada;

$B_1$  = coeficiente angular da função calibração;

$n$  = número de medições para determinar  $C_0$ ;

$m$  = número total de medições das curvas analíticas;

$C_0$  = concentração do composto na alíquota analisada ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ );

$S$  = desvio padrão residual, dada por:

$$S = \sqrt{\sum_{j=1}^m \frac{(A_j - (B_0 + B_1 C_1))^2}{m-2}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:  $A_j$  = área do composto em cada solução de calibração da curva analítica;

$B_0$  = coeficiente linear da função calibração;

$C_1$  = concentração real do composto em cada solução de calibração da curva analítica;

$Q_{xx}$  = somatória dada por:

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^m (C_j - \bar{c})^2 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:  $C_j$  = concentração medida do composto em cada solução de calibração da curva analítica, e

$\bar{c}$  = valor médio da concentração do composto nas soluções de calibração.

### 3.7.7.2 Incerteza associada às diluições dos padrões utilizados na curva de calibração

As soluções de calibração foram preparadas a partir de diluições sucessivas das soluções de trabalho contendo Pt, Pd e Rh, que por sua vez foram preparadas a partir das soluções estoque individual dos padrões de Pt, Pd e Rh (1000 ppm).

As Incertezas combinadas das preparações das soluções estoques Individuais dos padrões isotópicos de Pt, Pd e Rh, estão relacionadas na equação 9 conforme o diagrama da Figura 10.

Inicialmente uma solução de 10 ppm é preparada a partir da solução padrão estoque de 1000 ppm.

$$u_{estoque} = C_{estoque} \sqrt{\left(\frac{u_{pad}}{C_{pad}}\right)^2 + \left(\frac{u_{mp}}{m_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{mf}}{m_f}\right)^2} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:  $C_{Sol.Estoq.}$  = concentração calculada da solução estoque individual do padrão (10  $\mu\text{g g}^{-1}$ );

$u_{pad}$  = incerteza da pureza do padrão informada no certificado;

$C_{pad}$  = concentração da solução padrão informada no certificado;

$u_{mp}$  = Incerteza da massa padrão pesada (g);

$m_p$  = massa da solução padrão pesada (g);

$u_{mf}$  = incerteza da massa final da solução padrão preparada (g);

$m_f$  = massa final da solução padrão preparada.

A partir dessa primeira diluição da solução estoque (10ppm), preparam-se mais 3 diluições, 100  $\text{ng g}^{-1}$ , 20  $\text{ng g}^{-1}$  e 2  $\text{ng g}^{-1}$ , que serão utilizadas na preparação da curva de calibração. As estimativas das incertezas dessas soluções foram avaliadas com as equações 10,11 e 12, respectivamente

Para a solução com 100  $\text{ng g}^{-1}$  temos utilizamos a equação 10:

$$u_{C_{dil_{10}}} = C_{dil_{100}} \times \sqrt{\left(\frac{u_{C_{100}}}{C_{100}}\right)^2 + \left(\frac{u_{mp}}{m_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{mf}}{m_f}\right)^2} \quad \text{Equação 10}$$

Para a solução com 20  $\text{ng g}^{-1}$  temos utilizamos a equação 11:

$$u_{C_{dil_{20}}} = C_{dil_{20}} \times \sqrt{\left(\frac{u_{C_{100}}}{C_{100}}\right)^2 + \left(\frac{u_{mp}}{m_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{mf}}{m_f}\right)^2} \quad \text{Equação 11}$$

Para a solução com 2  $\text{ng g}^{-1}$  temos utilizamos a equação 12:

$$u_{C_{dil_{2}}} = C_{dil_{2}} \times \sqrt{\left(\frac{u_{C_{20}}}{C_{20}}\right)^2 + \left(\frac{u_{mp}}{m_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{mf}}{m_f}\right)^2} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

$C_{dil\_100}$ ,  $C_{dil\_20}$  e  $C_{dil\_2}$  = as soluções padrões com 100, 20 e 2 ng g<sup>-1</sup> do EGP

$u_{mp}$  e  $u_{mf}$  = incerteza da massa do padrão usado e incerteza da massa final

$m_p$  e  $m_f$  = massas do padrão usado e massa final

### 3.7.7.3 Incerteza da Precisão, associada à resposta do equipamento

A incerteza da repetitividade da análise foi calculada pela equação 13:

$$u_{precisão} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:  $S$  = desvio padrão da repetição das medições de um padrão da curva de calibração;

$n$  = número de leituras realizadas.

### 3.7.7.4 Incerteza associada à recuperação do método

A incerteza associada à recuperação dos EGPs ( $\mu(R)$ ) no procedimento proposto foi calculada pelas equações 14 e 15. A solução inicial preparada com o MRC tem sua incerteza estimada com base nos dados da incerteza apresentada no certificado e na incerteza da massa final da solução preparada.

$$u_{solução} = C_{Sol} \sqrt{\left(\frac{u_{MRC}}{C_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{mMRC}}{m_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{mf}}{m_f}\right)^2} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

$C_{Sol}$  = concentração calculada da solução do MCR;

$u_{MRC}$  = incerteza de cada EGP no MCR, informação do certificado;

$C_{MRC}$  = concentração de cada EGP no MCR, informação do certificado;

$u_{mMRC}$  = incerteza da massa do MCR pesada na solução;

$m_{MRC}$  = massa do MCR pesada na solução;

$u_{mf}$  = incerteza da massa final da solução preparada com o MCR;

A estimativa da incerteza da recuperação,  $u_{R_m}$ , é obtida de acordo com a equação 15:

$$u_{R_m} = R_m \sqrt{\left(\frac{\mu_{C_{R_m}}}{C_{R_m}}\right)^2 + \frac{(s_{Obs})^2}{n \times (C_{Obs})^2}} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

$R_m$  = valor da taxa recuperação do composto obtido ( $C_{observada}/C_{certificada}$ ),

$u(C_{Real})$  = incerteza da concentração da solução do EGP preparada,

$C_{R_m}$  = concentração real do MRC preparado;

$S_{obs}$  = desvio padrão dos resultados das análises em replicadas do MRC

$C_{obs}$  = concentração obtida da análise do MRC

$n$  = número de replicadas

### 3.7.7.5 Incerteza associada a massa final e inicial da amostra

A massa inicial de amostra, medida em balança semianalítica, foi de 0,2 – 0,5g e a massa final para análise, medida com balança semianalítica, foi de 20g. Assim, os componentes das incertezas associadas à massa inicial ( $u(m_i)$ ) e à massa final ( $u(m_f)$ ) foram combinadas para fornecer a incerteza padrão combinada da massa, conforme a equação 16.

$$u_{(m)} = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

$u_1$  = incerteza da balança fornecida pelo certificado de calibração;

$u_2$  = desvio padrão obtido do gráfico de controle da balança (repetitividade).

### 3.7.7.6 Incerteza combinada e expandida do procedimento analítico

Neste trabalho, a relação entre as *grandezas de saída* ( $C_F$ ) e as *grandezas de entrada* (fontes de incertezas) é apresentada na Equação 5. Portanto, a incerteza combinada das ( $C_F$ ) foi estimada pela equação 17.

$$u_{C_{EGP}} = C_{EGP} \times \sqrt{\left(\frac{u(C_0)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(Sol_{200ppb})}{Sol_{200ppb}}\right)^2 + \left(\frac{u(Sol_{20ppb})}{Sol_{20ppb}}\right)^2 + \left(\frac{u(Sol_{2ppb})}{Sol_{2ppb}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{rec})}{P_{rec}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{amostra})}{m_{amostra}}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2}$$

**Equação 17**

A incerteza expandida ( $U$ ) do procedimento analítico foi obtida multiplicando-se a incerteza combinada da concentração do composto ( $u(C_F)$ ) por um fator de abrangência ( $k$ ). Para esse trabalho, foi admitido um nível de confiança de 95 % e um valor de  $k$  igual a 2. Assim, a incerteza expandida foi calculada pela equação 18.

$$U = u(C_F) \times 2$$

**Equação 18**

Portanto, a concentração dos elementos com a incerteza associada ( $k=2$ , com 95 % de confiança) foi dada pela equação 19:

$$C_F = (X \pm U) \quad \mu\text{g g}^{-1}$$

**Equação 19**

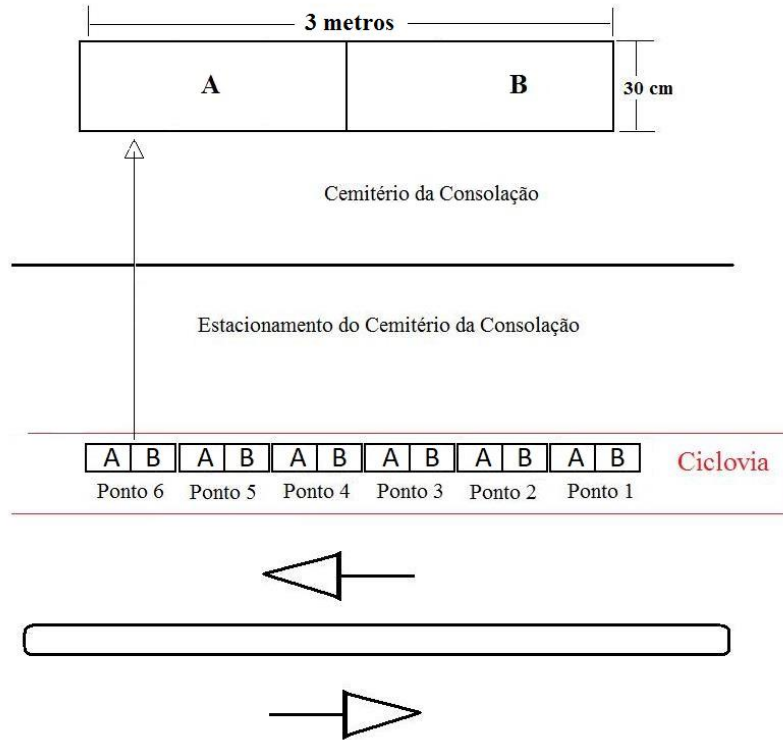
### 3.7.8 Incerteza da amostragem nas medições químicas

Nesse trabalho, na coleta realizada em julho de 2018, foi escolhido um ponto de coleta, Ponto-13 (Cemitério da Consolação), para representar a população amostrada. Nesse ponto foram feitas as coletas necessárias para a avaliação da incerteza de amostragem. A escolha desse ponto, foi devido ao fato de ser um dos locais com um dos maiores valores encontrados de *EGPs* na coleta realizada anteriormente em 2008 e 2016, e, também, por ser um local aonde encontramos poucas dificuldades nas coletas anteriores. Na Figura 12, mostra-se o esquema planejado para as 6 coletas para a avaliação da incerteza de amostragem (RAMSEY e ELLISON, 2007; ZAMPIERI, 2017).



**Figura 12** - Esquema de coleta planejado e utilizado para a avaliação da incerteza da medição e amostragem.

Fonte: autor da tese.



### 3.8 Índice de poluição dos *EGPs* (MPI), nas amostras de “road dust”

Foram feitos estudos do índice de poluição dos *EGPs*, MPI, que é um modelo matemático, aplicado para se poder comparar o conteúdo dos 3 *EGPs* juntos em um único resultado. O MPI foi adaptado do índice de poluição metálica usado inicialmente por USERO et. al. (1996) em moluscos, também em trabalhos com sedimentos (OKAFOR E.C. e OPUENE, K. (2007); HORTELLANI et. al. (2013) e é calculado de acordo com a equação 20.

$$MPI = (C_{Pd} \times C_{Pt} \times C_{Rh})^{1/3} \quad \text{Equação 20}$$

Onde:  $C_{Pd}$  = concentração em  $ng\ g^{-1}$  do paládio

$C_{Pt}$  = concentração em  $ng\ g^{-1}$  da platina

$C_{Rh}$  = concentração em  $ng\ g^{-1}$  do ródio

Foram calculados os MPIs para os 18 pontos nas 3 campanhas de coletas (2008, 2016 e 2018).

### 3.9 Fator de enriquecimento (EF)

O fator de enriquecimento, ou “Enrichment Factor”, (*EF*) é a razão, entre as razões da concentração de um elemento de estudo ( $C_{EGP}$ ) e a concentração de um elemento normalizador ( $C_{norm}$ ), na amostra e em um local não impactado ou considerado natural (valores de referência). Nesse trabalho, utilizamos como valores de referência os valores médios da crosta terrestre do trabalho de WEDEPOHL (1995). O elemento normalizador deve ser facilmente determinado, estar presente em concentração de traços, ter origem geológica natural, ser estável e não ter fonte de contaminação. A fórmula utilizada para o cálculo está na equação 21.

O *EF* foi proposto por BUAT-MENARD (1979), e largamente utilizado para avaliar o enriquecimento antrópico de determinados elementos. SPADA et. al. (2012), utilizou esses cálculos no trabalho em que avaliou o enriquecimento dos *EGPs* em amostra de “road dust” coletadas em Houston, Texas.

$$EF = \frac{(C_{EPG}/C_{norm})_{amostra}}{(C_{EPG}/C_{norm})_{referência}} \quad \text{Equação 21}$$

As cinco categorias propostas por SUTHERLAND (2000) para enquadramento do *EF* são:

- $EF < 2$ , baixo enriquecimento, indicativo de baixa poluição ou não poluído;
- $2 < EF < 5$ , enriquecimento moderado, indicativo de poluição moderada;
- $5 < EF < 20$ , enriquecimento significativo; indicativo de sinal significativo de poluição;
- $20 < EF < 40$ , enriquecimento muito alto; indicativo de sinal muito forte de poluição;
- $EF > 40$ , enriquecimento extremamente alto, indicativo de sinal extremo de poluição.

### 3.10 Tratamento estatístico dos dados

O **software SPSS** (Statistical Package for Social Science), utilizado para análise de dados em ciências sociais e psicologia, é também empregado para analisar a homogeneidade de dados científicos em um determinado estudo. É um método fácil e rápido para organizar um conjunto de dados em grupos que possuem alguma similaridade, indicando a proximidade ou o distanciamento dos resultados. O programa foi disponibilizado pela USP usando seu IP (VPN-USP).

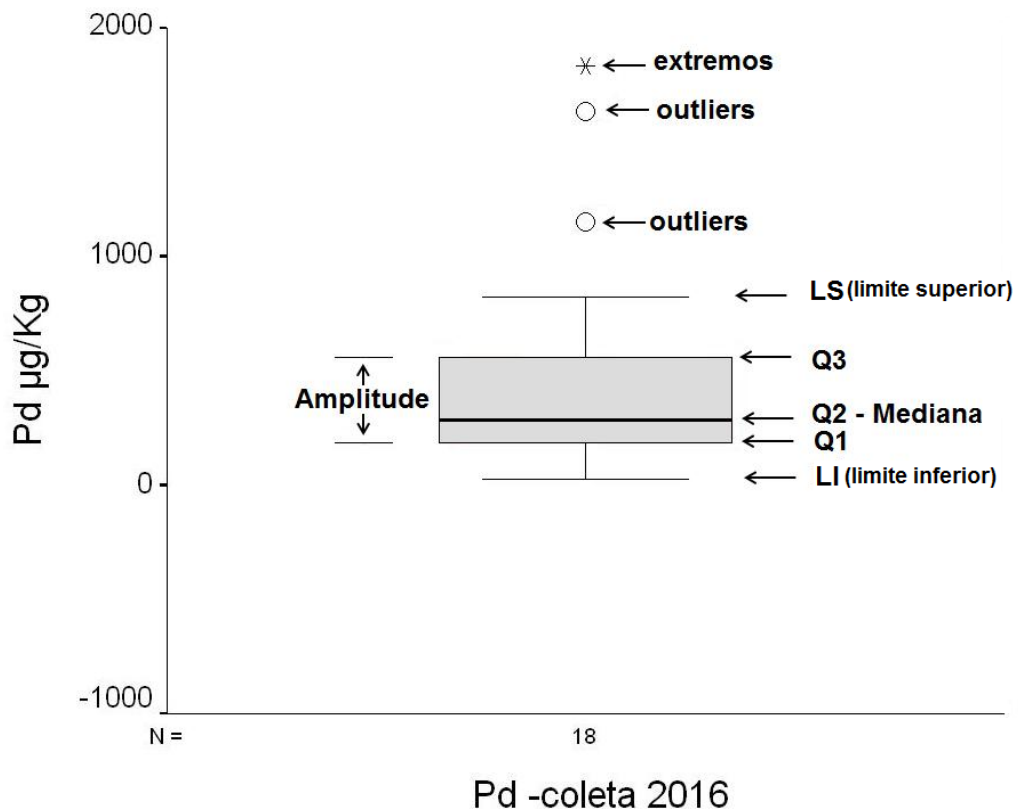
Com o **SPSS**, foram feitos **dendogramas** em análises de grupos hierárquicos (Hierarchical Clusters Analysis), usando o método Ward, para todos *EGPs*, sem a normalização dos dados originais. A distância euclidiana ao quadrado foi usada para a medida da distância.

Com o **SPSS**, também foi usado o método de **caixa de bigodes**, “Box Plot”, que é uma ferramenta estatística para interpretação dos dados. É utilizado como um método para verificar a distribuição dos resultados, fornecendo informações sobre as dispersões, a amplitude (máximo e mínimo), a simetria ou assimetria do conjunto de dados e a presença de pontos discrepantes (“outliers” e/ou extremos). O conjunto de observações é ordenado em ordem crescente, e a distribuição dos valores são divididos em quatro partes iguais, assim cada parte representa 1/4 da amostra ou população, os quartis.

Em uma caixa de bigodes, são apresentadas 5 estatísticas (representadas por linhas, os bigodes): o limite inferior (LI); o primeiro quartil (Q1), linha que deixa 25% das observações abaixo e 75% acima; o segundo quartil, linha central, que representa a mediana (Q2), linha que deixa 50% das observações abaixo e 50% das observações acima; o terceiro quartil (Q3), linha que deixa 75% das observações abaixo e 25% acima; e o limite superior (LS).

A Figura 13 mostra um exemplo de caixa de bigodes desenhada com as estatísticas das 5 linhas e com valores discrepantes (outliers e extremos).

**Figura 13** - Exemplo de caixa de bigodes com as estatísticas que ela representa, com valores outliers e extremos.



A dispersão dos dados é representada pela amplitude da caixa, entre a linha do primeiro quartil (Q1) e a linha do terceiro quartil (Q3), contendo 50% do total dos dados. Quanto maior for à amplitude, maior será a variação dos dados.

Uma distribuição simétrica teria a mediana no centro da caixa. Se a mediana for próxima ao Q1, os dados são positivamente assimétricos. Se a mediana for próxima ao Q3, os dados são negativamente assimétricos.

Os outliers e extremos, aparecem como pontos fora da amplitude das caixas do gráfico. Os outliers, representados por círculos vazios, são os valores que se encontram abaixo do LI até o intervalo:  $LI - 1,5 \times (Q3 - Q1)$  ou acima do LS até o intervalo:  $LS + 1,5 \times (Q3 - Q1)$ . Os extremos, representados por asteriscos, são os valores que se encontram fora dos intervalos: abaixo de  $[LI - 1,5 \times (Q3 - Q1)]$  e acima de  $[LS + 1,5 \times (Q3 - Q1)]$ .

Com esse tipo de apresentação, pode-se verificar as alterações entre as razões dos *EGPs* nos períodos das três coletas, assim como identificar amostras com razões atípicas (outliers) e extremas.

O software **Origin** foi utilizado para a preparação de **diagramas, ou gráficos, ternários**, para comparação dos resultados obtidos nesse trabalho com alguns apresentados na literatura: em amostras de “road dust” em outros países e em amostras de solo coletadas também na cidade de São Paulo. Esse tipo de gráfico foi empregado, também, para verificar as variações nas proporções das concentrações dos *EGPs* nas 3 campanhas de coletas desse trabalho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

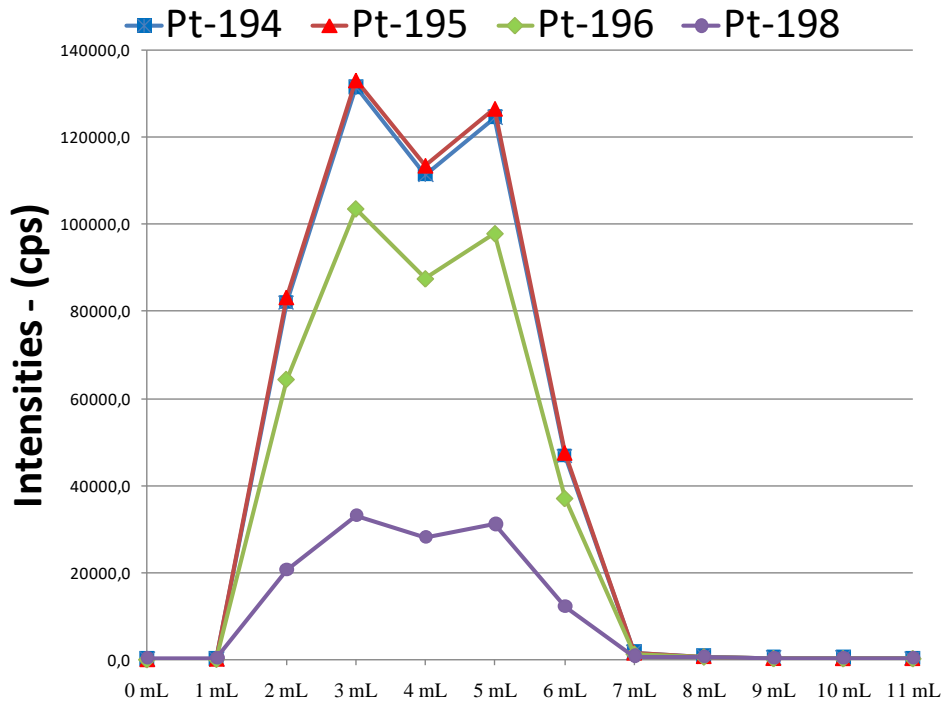
### 4.1 Curva de eluição dos *EGPs*

Foi preparado um padrão sintético, simulando as concentrações do MCR 723, “road dust” já dissolvido e pronto para a análise, em HCl 0,5 M, contendo 10 ppb ( $10 \text{ ng.g}^{-1}$ ) de cada um dos *EGPs*, Pt, Pd e Rh, mais todos os elementos interferentes e ainda alguns macro constituintes, para se verificar o ponto de saturação da resina, quando a separação dos interferentes perde a eficiência. Foi adicionado 5 mL desse padrão misto na coluna contendo 3,5 mL de resina. Após a passagem dos 5 mL do padrão, foram passados mais 6 mL de HCl 0,5M. Foram recolhidas 11 frações de 1 mL cada.

A seguir são apresentadas as curvas de eluições dos *EGPs* obtidas das colunas cromatográficas de troca iônica catiônica nas Figuras 14, 15 e 16.

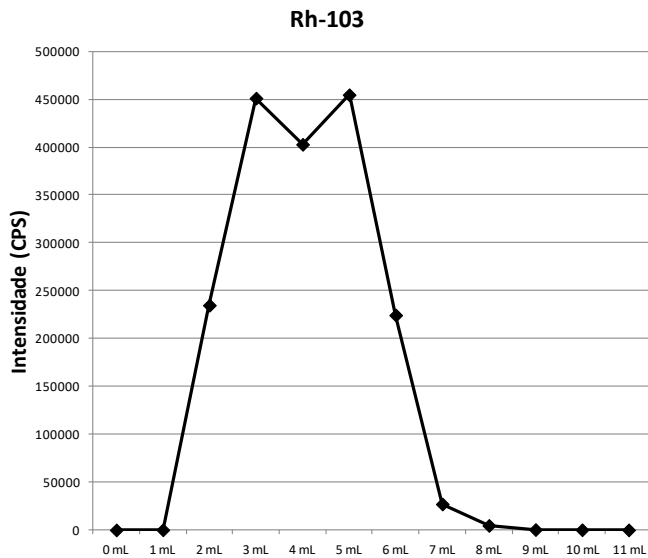
As Figuras 14 e 15 mostram a eficiência da separação dos interferentes espectrais para Pt e Rh, respectivamente, com eluição de aproximadamente 7 mL em HCl 0,5M para a Pt e 8 mL para o Rh. Mesmo continuando-se a eluição até 11 mL, não tivemos problemas com íons interferentes. Entretanto, para o paládio, Figura 16, apenas o isótopo  $^{105}\text{Pd}$  mostrou uma separação efetiva dos interferentes espectrais, comprovado pela recuperação entre 79-80 % no material de referência certificado (BCR-723). Portanto, o isótopo de  $^{105}\text{Pd}$  é o mais recomendado para a determinação do paládio, nessas condições, nas amostras de “road dust”.

Figura 14 - Curva de eluição para a Platina, Pt.



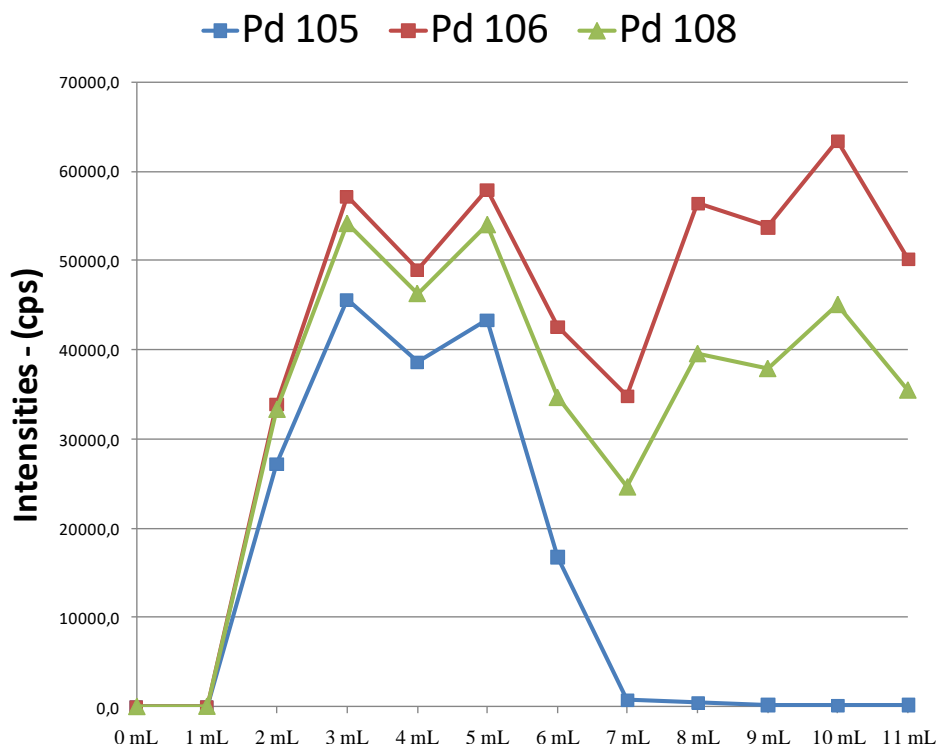
Fonte: Autor da Tese

Figura 15 - Curva de eluição para o Ródio, Rh.



Fonte: Autor da Tese

**Figura 16** - Curva de eluição para o Paládio, Pd.



Fonte: Autor da Tese

A eliminação das interferências espectrais também foi monitorada pela medida dos valores da razão isotópica, como mostra a Tabela 3.

**Tabela 3** - Razão isotópica entre os valores da abundância natural e os valores experimentais dos elementos Pt e Pd em 3 materiais de referência certificados.

Razão	Abundância Natural	Extração por Ultrassom			Digestão por micro-ondas		
		SRM		BCR 723	SRM		BCR 723
		2556	2557		2556	2557	
$^{194}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97	0,98
$^{194}\text{Pt}/^{196}\text{Pt}$	1,30	1,31	1,30	1,21	1,29	1,29	1,25
$^{195}\text{Pt}/^{196}\text{Pt}$	1,34	1,33	1,33	1,23	1,32	1,33	1,27
$^{194}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$	4,57	4,15	4,35	<b>0,14</b>	4,23	4,39	<b>0,19</b>
$^{105}\text{Pd}/^{106}\text{Pd}$	0,82	0,82	0,83	<b>0,04</b>	0,82	0,81	<b>0,05</b>
$^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$	0,84	0,83	0,82	<b>0,05</b>	0,84	0,82	<b>0,05</b>

Na Tabela 3, verifica-se, obtenção de similaridade entre a razão isotópica, da Pt e do Pd, dos valores experimentais com a da abundância natural para dois dos materiais de referência certificados, Used Auto catalyst (SRM 2556 e SRM 2557). Entretanto, para o MCR “road dust” (BCR-723), nos testes iniciais

quando se passavam 5 mL de solução de amostra pela coluna cromatográfica, como se obteve os dados da Tabela 3, houve diferenças entre as razões isotópicas naturais e experimentais:  $^{194}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$ ,  $^{105}\text{Pd}/^{106}\text{Pd}$  e  $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$ . Estes resultados mostraram que a separação dos interferentes espectrais não foram efetivas para o  $^{198}\text{Pt}$  e para o  $^{105}\text{Pd}$  nesse MCR.

Alterou-se, então, o volume de solução de amostra que se passa pela coluna cromatográfica de 5 para 2 mL. Assim, a separação passou a ser efetiva para os isótopos  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$  e  $^{104}\text{Pd}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$ , para as amostras, entretanto para o MCR-723, apenas as razões entre os isótopos da platina se igualaram com a razão natural. Para o paládio, ainda apareceram pequenas distorções nas razões, sendo mais indicado analisar o  $^{105}\text{Pd}$ . Esse fato pode ter ocorrido devido à baixa concentração de Pd nesse material certificado. Outro problema que foi contornado pela redução do volume da solução amostra para apenas 2 mL, foi a eliminação da interferência causada pelo molibdênio na solução encaminhada para a análise no ICP-MS. O molibdênio interfere na intensidade do padrão interno, ( $^{115}\text{Mo-O}$  com abundância de 0,03%), aumentando a sua intensidade e, portanto, diminuindo a concentração dos *EGPs*, além de interferir com o  $^{108}\text{Pd}$  ( $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$ ).

## 4.2 Determinação dos *EGPs*

### 4.2.1 Digestão das amostras

Os resultados para avaliarmos as opções para digestão/lixiviação, com micro-ondas ou com banho de ultrassom, são mostrados na Tabela 4. Por meio desses dados, pode-se ver a efetiva separação dos íons interferentes pela resina de troca iônica após a digestão/lixiviação por água-régia, uma vez que foram obtidas concentrações semelhantes para os elementos analisados por meio de isótopos diferentes e houve, também, a manutenção dos valores das razões isotópicas naturais (Tabela 3)

Pela Tabela 4, observa-se que, devido à melhor recuperação para o Rh, a digestão por micro-ondas (92,4 e 94,1 % de recuperação para os SRM-2556 e 2557, respectivamente e 74% para o BCR) foi mais efetiva do que a



extração ácida por ultrassom (66 e 62,4 % para os SRM-2556 e 2557, respectivamente e 66% para o BCR).

Tabela 4 - Resultados da Pt, Pd e Rh em três materiais de referência certificados, SRM 2556, SRM 2557 e BCR723 após a digestão com água-regia usando dois procedimentos de digestão (Micro-ondas x Ultrassom)

Digestão	Ultrassom		Micro-ondas		Valores certificados
	Isótopo Analisado	$\mu\text{g g}^{-1}$ <sup>a</sup>	% Recuperação	$\mu\text{g g}^{-1}$ <sup>a</sup>	
					<b>SRM 2556</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
<sup>194</sup> Pt	722,9 ± 5,4	<b>104</b>	734,4 ± 0,5	<b>105</b>	697,4 ± 2,3
<sup>195</sup> Pt	715,5 ± 7,8	<b>103</b>	731,5 ± 8,2	<b>105</b>	
<sup>196</sup> Pt	713 ± 11	<b>102</b>	735,0 ± 6,4	<b>105</b>	
<sup>198</sup> Pt	744,4 ± 8,7	<b>107</b>	736 ± 13	<b>106</b>	
<sup>103</sup> Rh	33,8 ± 0,4	<b>66</b>	47,3 ± 0,8	<b>92,4</b>	51,2 ± 0,5
<sup>105</sup> Pd	271,8 ± 3,1	<b>83</b>	288,6 ± 3,7	<b>89</b>	326,0 ± 1,6
<sup>106</sup> Pd	267,9 ± 2,0	<b>82</b>	283,4 ± 2,4	<b>87</b>	
<sup>108</sup> Pd	237,8 ± 1,8	<b>73</b>	251,2 ± 2,1	<b>77</b>	
					<b>SRM 2557</b> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
<sup>194</sup> Pt	1108 ± 13	<b>98</b>	1235 ± 13	<b>109</b>	1131 ± 11
<sup>195</sup> Pt	1102 ± 6	<b>97</b>	1241 ± 16	<b>110</b>	
<sup>196</sup> Pt	1104 ± 15	<b>98</b>	1238 ± 16	<b>109</b>	
<sup>198</sup> Pt	1101 ± 12	<b>97</b>	1218 ± 13	<b>108</b>	
<sup>103</sup> Rh	84,3 ± 0,8	<b>62,4</b>	127,2 ± 1,1	<b>94,1</b>	135,1 ± 1,9
<sup>105</sup> Pd	190,4 ± 1,3	<b>82</b>	208,5 ± 2,7	<b>90</b>	233,2 ± 19
<sup>106</sup> Pd	186,4 ± 3,3	<b>80</b>	208,8 ± 3,5	<b>90</b>	
<sup>108</sup> Pd	168,5 ± 3,3	<b>73</b>	185,9 ± 1,9	<b>80</b>	
					<b>BCR-723</b> ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )
	( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )		
<sup>194</sup> Pt	62,8 ± 0,7	<b>77</b>	58,9 ± 0,2	<b>72</b>	81,3 ± 2,5
<sup>195</sup> Pt	62,1 ± 0,2	<b>76</b>	58,3 ± 0,2	<b>72</b>	
<sup>196</sup> Pt	67,0 ± 1,1	<b>82</b>	60,8 ± 1,0	<b>75</b>	
<sup>103</sup> Rh	8,5 ± 0,2	<b>66</b>	9,4 ± 0,2	<b>74</b>	12,8 ± 1,3
<sup>105</sup> Pd	4,9 ± 1,1	<b>80</b>	4,8 ± 0,6	<b>79</b>	6,1 ± 1,9

<sup>a</sup> = Os resultados mostram a concentração total do elemento analisado e não a concentração isotópica, (Média ± desvio padrão, n=3),

### **4.3 Validação da Metodologia**

#### **4.3.1 Seletividade e efeito matriz**

O método desenvolvido, possui alta seletividade, como pode ser constatado, na Tabela 3, pela comparação dos valores obtidos para as diferentes razões isotópicas dos elementos.

As porcentagens de recuperações obtidas, Tabela 4, utilizando o procedimento por digestão por microondas, variaram entre 80 -110 %, para os dois materiais de referência de catalisadores usados, SRM 2556 e SRM 2557. Para o BCR 723 (road dust) as recuperações variaram de 72 – 79 %, indicando que a detecção por espectrometria de massas foi altamente seletiva sem identificação falsa dos elementos analisados.

#### **4.3.2 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)**

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o método estabelecido foram determinados de acordo com as equações 1 e 2 (INMETRO, 2018), sendo que sete soluções em branco foram preparadas seguindo o mesmo procedimento usado na preparação das amostras e nos 3 materiais de referência certificados.

Foi adicionado  $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$  de Pt, Pd e Rh em cada um dos 7 brancos, devido ao fato dos brancos apresentarem zero ou valores negativos de leitura. Os LDs obtidos foram: 0,03; 0,01 e 0,04  $\text{ng g}^{-1}$  para Pt, Rh e Pd respectivamente, enquanto os limites de quantificação LQ foram: 0,10, 0,06 e 0,13 para Pt, Rh e Pd respectivamente.

#### **4.3.3 Recuperação**

O estudo da recuperação foi realizado com 3 (três) ensaios dos 3 materiais de referência já citados. Os valores da média obtida para os EGP's nos ensaios são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Recuperação, referente à média de 3 ensaios de Pt, Pd e Rh

<b>Materiais de referência certificados</b>	<b>Valor certificado</b>	<b>Valor obtido</b>	<b>% R</b>
<b>SRM 2556-Pt (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	697,4 $\pm$ 2,3	735,0 $\pm$ 6,4	<b>105</b>
<b>SRM 2557-Pt (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	1131 $\pm$ 11	1238 $\pm$ 16	<b>109</b>
<b>BCR-723- Pt (<math>\mu\text{g kg}^{-1}</math>)</b>	81,3 $\pm$ 2,5	60,8 $\pm$ 1,0	<b>75</b>
<b>SRM 2556-Pd(<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	326,0 $\pm$ 1,6	288,6 $\pm$ 3,7	<b>89</b>
<b>SRM 2557- Pd (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	233,2 $\pm$ 1,9	208,5 $\pm$ 2,7	<b>90</b>
<b>BCR-723- Pd (<math>\mu\text{g kg}^{-1}</math>)</b>	6,1 $\pm$ 1,9	4,8 $\pm$ 0,6	<b>79</b>
<b>SRM 2556-Rh (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	51,2 $\pm$ 0,5	47,3 $\pm$ 0,8	<b>92</b>
<b>SRM 2557- Rh (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	135,1 $\pm$ 1,9	127,2 $\pm$ 1,1	<b>94</b>
<b>BCR-723- Rh (<math>\mu\text{g kg}^{-1}</math>)</b>	12,8 $\pm$ 1,3	9,4 $\pm$ 0,2	<b>74</b>

Os valores de recuperação obtidos encontraram-se na faixa de 74% a 109%, para os três elementos, o que indica uma adequada recuperação do método analítico desenvolvido. Os outros parâmetros de desempenho, como o *LD*, o *LQ* e a seletividade, ficaram dentro de intervalo satisfatório. Portanto, os 3 *EGPs* podem ser quantificados pela metodologia desenvolvida neste trabalho.

O estudo da recuperação de Ce, La, Pr, Nd e Sm foi realizado com 3 (três) determinações no material de referência SRM 2709<sub>a</sub> da Soil de San Joaquin. Os valores desse material de referência são certificados para Ce e La e apenas informativos para Nd e Sm. Os valores relacionados para esses elementos e das médias dos valores obtidos (com os desvios padrões) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Recuperação, referente à média  $\pm$  desvio padrão de 3 ensaios de um material de referência certificado, SRM 2709<sub>a</sub> da Soil de San Joaquin, para Ce, La, Pr, Nd e Sm.

TR	Valor certificado (ou informativo*) SRM 2709 <sub>a</sub> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valor determinado Nesse trabalho ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Recuperação (%)
<b>Ce</b>	42 $\pm$ 1	33,51 $\pm$ 0,45	<b>80</b>
<b>La*</b>	(23)	17,48 $\pm$ 0,12	<b>76</b>
<b>Nd*</b>	(19)	15,03 $\pm$ 0,17	<b>79</b>
<b>Pr</b>	na	3,9 $\pm$ 0,2	--
<b>Sm</b>	(3,8)	3,42 $\pm$ 0,012	<b>90</b>

A porcentagem de recuperação variou de 76 a 90% para os elementos Ce, La, Nd e Sm do SRM 2709 (Tabela 6). A maior recuperação foi para o Sm (90%). O método de digestão utilizado não é capaz de extrair totalmente os elementos de terras raras de silicatos, portanto, quanto menor a recuperação, maior a associação do elemento com esses silicatos presentes no solo ou no “road dust” (SILVA et. al., 2016).

Para o praseodímio (Pr) não há nem valor informativo no certificado de análise do SRM 2709<sub>a</sub>. Entretanto, o resultado obtido (3,9  $\pm$  0,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) foi bem próximo ao resultado obtido por SILVA et. al. (2016) com a análise desse mesmo material certificado (3,8  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

#### 4.4 Incerteza nas medições químicas

A incerteza da medição tem a contribuição de ambas incertezas, a analítica e a de amostragem. A parte randômica da incerteza é descrita pelo desvio padrão. O desvio padrão da medida ao quadrado,  $S^2_{medida}$ , é dado pela soma do quadrado da incerteza padrão analítica e do quadrado de incerteza padrão de amostragem, equação 4.

#### 4.4.1 Estimativa da Incerteza analítica

A incerteza analítica expandida (U) na faixa média de concentração da curva analítica dos *EGPs* quantificados, foi estimada entre 4,48 para a Pt, e 10,4% para o Rh, da concentração encontrada. Os resultados são apresentados na Tabela 7

A incerteza expandida para cada um dos *EGPs* foi calculada admitindo-se um nível de confiança de 95% e indicando um fator de abrangência K igual a 2.

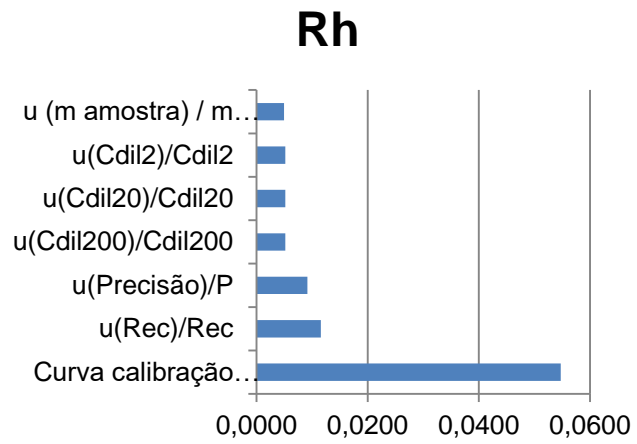
Na Tabela 7, são apresentadas as incertezas expandidas (U) e as incertezas relativas combinadas ( $\mu$ ) das contribuições das grandezas de entrada: concentração do composto encontrada na alíquota analisada ( $C_0$ ); precisão (P), recuperação do EGP no método (R), diluições do padrão utilizadas na preparação da curva de calibração (Dil-3, Dil-2 e Dil-1) e massa da amostra. Foram calculadas pela utilização das equações de 6 a 18.

Tabela 7 - Concentrações, incertezas padrões analítica e as contribuições das grandezas de entrada envolvidas na quantificação dos *EGPs*.

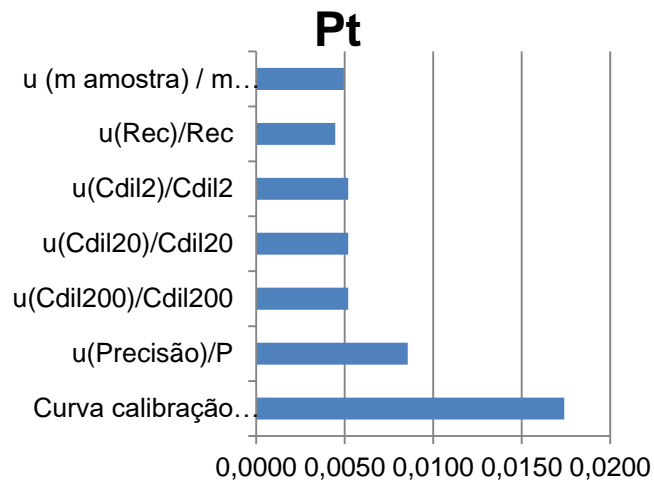
Elemento	Conc. obtida ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	( $C_0$ )	(P)	(R)	(Dil-3)	(Dil-2)	(Dil-1)	Massa Amostra (g)	$u_{am}$	% $u_{anal.}$	% U
Pt	717,13	0,0174	0,0086	0,0045	0,0052	0,0052	0,0052	0,005	<b>16,1</b>	<b>2,25</b>	4,50
Pd	288,60	0,0339	0,0104	0,0074	0,0052	0,0052	0,0052	0,005	<b>10,7</b>	<b>3,69</b>	7,39
Rh	47,30	0,0457	0,0092	0,0116	0,0052	0,0052	0,0052	0,005	<b>2,67</b>	<b>5,64</b>	11,3

As contribuições das incertezas analíticas nas determinações dos *EGPs* podem ser visualizadas na Figura 17.

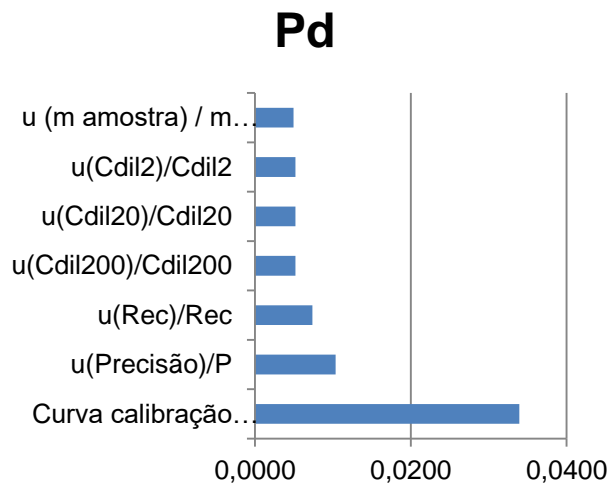
**Figura 17** - Contribuição das incertezas analíticas combinadas envolvidas na determinação da concentração de Rh (a), Pt (b) e Pd (c).



(a)



(b)



(c)

Observa-se que as incertezas combinadas de maior influência na incerteza expandida são duas, a incerteza associada à curva analítica ( $\mu(C_0)$ ) e a incerteza associada à recuperação ( $\mu(R)$ ) para o Rh. Para o Pd e a Pt, é a incerteza associada à curva analítica e a incerteza associada à precisão. Esse resultado é coerente pois essas incertezas estão relacionadas com as concentrações e a resposta do equipamento.

#### 4.4.2 Estimativa da Incerteza de amostragem

Para a estimativa da incerteza de amostragem, foi utilizado o modelo empírico de repetição em um nível, GRON et al. (2007), aonde se estima a incerteza  $S_{medida}$ . Para isso, foram feitas duas determinações para os *EGPs* para cada uma das amostras de “road dust” coletadas em 6 posições em torno do ponto de amostragem P-13, localizado na av. da Consolação, de acordo com o esquema de coleta planejado para esse trabalho (Figura 12).

A  $S_{amostragem}$  é representada pela equação 4, ou, com o seu rearranjo, pela equação 22, sendo, portanto, determinada pela raiz quadrada da diferença entre a incerteza padrão da medida ao quadrado menos a incerteza padrão analítica ao quadrado:

$$S_{amostragem} = \sqrt{S_{medida}^2 - S_{analítico}^2} \quad \text{Equação 22}$$

As Tabelas 8, 9 e 10, mostram a estimativa das incertezas expandidas da amostragem obtidas para os *EGPs*.

Tabela 8 - Concentrações obtidas para duas determinações para o Pd (ng g<sup>-1</sup>) para cada uma das amostras de “road dust” coletadas em 6 posições em torno do ponto de amostragem P-13. Diferença absoluta entre as duplicatas (D), média ( $\bar{x}_i$ ) e diferença relativa (d<sub>i</sub>).

Pontos (n=6)	Amostra A Pd	Amostra B Pd	Diferença absoluta	Média	Diferença relativa
	$x_{i1}$ (ng g <sup>-1</sup> )	$x_{i2}$ (ng g <sup>-1</sup> )	$D_i =  x_{i1} - x_{i2} $ (ng g <sup>-1</sup> )	$\bar{x}_i = \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2}$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
P13-1	422,64	510,35	87,71	466,49	0,19
P13-2	358,89	582,73	223,84	470,81	0,48
P13-3	446,8	410,0	36,80	428,37	0,09
P13-4	297,95	368,20	70,25	333,07	0,21
P13-5	305,86	334,86	29,01	320,36	0,09
P13-6	721,39	657,28	64,11	689,34	0,09
				$\sum d_i$	1,14
Média da diferença relativa			$\bar{d} = \sum \frac{d_i}{n} = \frac{1,14}{6}$		0,191
Desvio padrão relativo, RSD, da medida ( $S_{medida}$ )			$RSD = \frac{100 \times \bar{d}}{1,128^*} = \frac{0,191 \times 100}{1,128} = 16,9 \%$		

\*Fator estatístico para análise em duplicatas (GRON et al., 2007)

De acordo com os dados da Tabela 8, temos a incerteza padrão da medição para o Pd,  $S_{medida} = 16,9 \%$ . Com a incerteza padrão analítica para a Pd  $S_{analítico} = 3,69 \%$ , estimada no item (4.4.1.). Substituindo esses valores na equação 22, temos a incerteza padrão de amostragem para o Pd,  $S_{amostragem}$ .

O  $S_{amostragem}$  que corresponde à incerteza padrão de amostragem para o Pd foi de:

$$u_{amostragem}^{Pd} = 16,5 \%$$

A incerteza expandida foi calculada multiplicando-se a incerteza padrão da amostragem para o Pd por K=2, para 95% de confiança. Portanto, a incerteza expandida para o Pd é:

$$U_{amostragem}^{Pd} = 33,0 \%$$



Tabela 9 - Concentrações obtidas para duas determinações para o Pt (ng g<sup>-1</sup>) para cada uma das amostras de “road dust” coletadas em 6 posições em torno do ponto de amostragem P-13. Diferença absoluta entre as duplicatas (D), média ( $\bar{x}_i$ ) e diferença relativa ( $d_i$ ).

Pontos (n=6)	Amostra A Pt	Amostra B Pt	Valor absoluto da diferença, D, entre cada duplicata	Média entre as 2 medidas em cada duplicata	Diferença relativa
	$x_{i1}$ (ng g <sup>-1</sup> )	$x_{i2}$ (ng g <sup>-1</sup> )	$D_i =  x_{i1} - x_{i2} $ (ng g <sup>-1</sup> )	$\bar{x}_i = \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2}$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
P13-1	45,45	51,42	5,97	48,43	0,12
P13-2	72,853	94,985	22,13	83,92	0,26
P13-3	40,07	27,50	12,57	33,79	0,37
P13-4	31,28	38,42	7,13	34,85	0,20
P13-5	40,03	56,64	16,61	48,34	0,34
P13-6	52,06	51,38	0,69	51,72	0,01
				$\sum d_i$	1,32
Média da diferença relativa			$\bar{d} = \sum \frac{d_i}{n} = \frac{1,32}{6}$		0,220
Desvio padrão relativo, RSD, da medida ( $S_{medida}$ )			$RSD = \frac{100 \times \bar{d}}{1,128^*} = \frac{100 \times 0,220}{1,128} = 19,5 \%$		

\*Fator estatístico para análise em duplicatas (GRON et al., 2007)

De acordo com os dados da Tabela 9 temos a incerteza padrão da medição para a Pt,  $S_{medida} = 19,5 \%$ . Com a incerteza padrão analítica para a Pt  $S_{analítico} = 2,25$ , estimada no item (4.4.1.). Substituindo esses valores na equação 22, temos a incerteza padrão de amostragem para o Pt,  $S_{amostragem}$ .

O  $S_{amostragem}$ , corresponde à incerteza padrão de amostragem para o Pt:

$$u_{amostragem}^{Pt} = 19,4$$

Multiplicando-se a incerteza padrão da amostragem para a Pt por K=2, para 95% de confiança. Chegamos à incerteza expandida da amostragem para o Pt:

$$U_{amostragem}^{Pt} = 38,7 \%$$

Tabela 10 - Concentrações obtidas para duas determinações do Rh ( $\text{ng g}^{-1}$ ) para cada uma das amostras de “road dust” coletadas em 6 posições em torno do ponto de amostragem P-13. Diferença absoluta entre as duplicatas (D), média ( $\bar{x}_i$ ) e diferença relativa ( $d_i$ ).

Pontos (n=6)	Amostra A Rh	Amostra B Rh	Valor absoluto da diferença, D, entre cada duplicata	Média entre as 2 medidas em cada duplicata	Diferença relativa
	$\chi_{i1}$ ( $\text{ng g}^{-1}$ )	$\chi_{i2}$ ( $\text{ng g}^{-1}$ )	$D_i =  \chi_{i1} - \chi_{i2} $ ( $\text{ng g}^{-1}$ )	$\bar{\chi}_i = \frac{(\chi_{i1} + \chi_{i2})}{2}$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{\chi}_i}$
P13-1	71,225	79,744	8,52	75,48	0,11
P13-2	67,122	88,764	21,64	77,94	0,28
P13-3	52,248	62,869	10,62	57,56	0,18
P13-4	55,355	58,095	2,74	56,72	0,05
P13-5	48,963	59,663	10,70	54,31	0,20
P13-6	71,844	72,943	1,10	72,39	0,02
				$\sum d_i$	0,84
Média da diferença relativa			$\bar{d} = \sum \frac{d_i}{n} = \frac{0,84}{6}$		0,14
Desvio padrão relativo, RSD, da medida ( $S_{\text{medida}}$ )			$RSD = \frac{100 \times \bar{d}}{1,128^*} = \frac{100 \times 0,14}{1,128} = 12,3 \%$		

\*Fator estatístico para análise em duplicatas (GRON et al., 2007)

De acordo com os dados da Tabela 10 temos a incerteza padrão da medição para a Rh,  $S_{\text{medida}} = 12,3 \%$ . Com a incerteza padrão analítica para o Rh de  $S_{\text{analítico}} = 5,64 \%$ , estimada no item (4.4.1.). Substituindo esses valores na equação 22, temos a incerteza padrão de amostragem para o Pd,  $S_{\text{amostragem}}$ .

O  $S_{\text{amostragem}}$ , corresponde à incerteza padrão de amostragem para o Rh:

$$u_{\text{amostragem}}^{\text{Rh}} = 10,9 \%$$

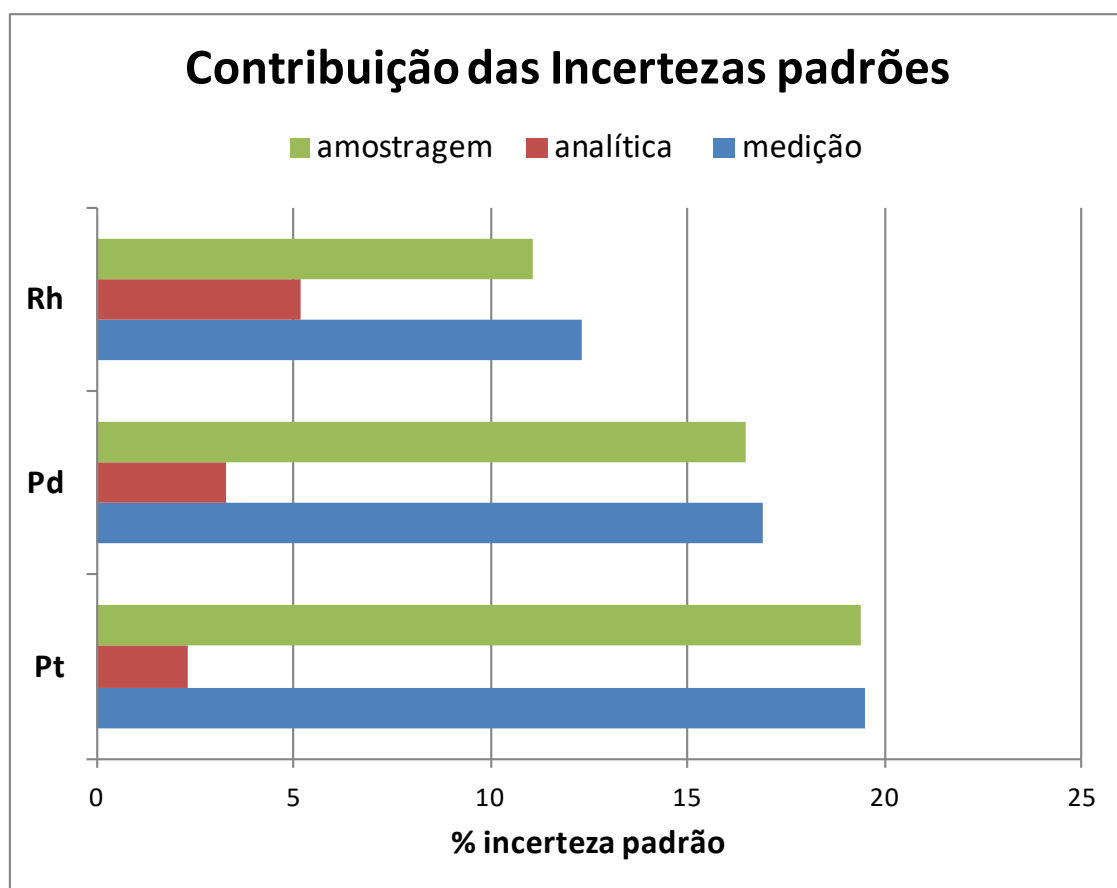
Multiplicando-se a incerteza padrão da amostragem para a Pt por K=2, para 95% de confiança. Chegamos à incerteza expandida da amostragem para o Rh:

$$U_{\text{amostragem}}^{\text{Rh}} = 21,9 \%$$

Portanto, as incertezas expandidas da amostragem obtidas para os EGP<sub>s</sub>, foram: Pd=33,2%, Pt=38,7% e Rh=22,3% da concentração encontrada.

As contribuições das incertezas padrões analíticas e de amostragem, dos EGP<sub>s</sub>, combinadas na incerteza expandida, podem ser visualizadas na Figura 18.

**Figura 18** - Contribuição das incertezas padrão ( $S_{medida}$ ), analítica ( $S_{analítico}$ ) e de amostragem ( $u_{amostragem}^{EPG}$ ), na incerteza da medição da concentração dos EGP<sub>s</sub>.



A Figura 18 mostra que a Pt apresentou a menor incerteza analítica e maior incerteza de amostragem. O Rh foi o que apresentou a maior incerteza analítica e o que apresentou a menor incerteza de amostragem, portanto, a menor incerteza de medição, devido ao fato de que a incerteza de amostragem corresponde a 90% para o Rh, 99% para a Pt e 98% para o Pd da incerteza da medida.

Para uma comparação de incertezas padrões de amostragens entre dois trabalhos, a Tabela 11 mostra as incertezas de amostragem encontradas nas determinações de Pt, Pd e Rh nesse trabalho com “road dust” e no de ZAMPIERI (2017) com folhas.

Tabela 11 - Comparação de incertezas padrões de amostragens para Pt, Pd e Rh desse trabalho (“road dust”) com as encontradas por ZAMPIERI (2017), em folhas.

<b>Elementos</b>	<b>Incerteza padrão de amostragem</b>	
	“road dust” desse trabalho	Folhas ZAMPIERI (2017)
<b>Pd</b>	16,5	57
<b>Pt</b>	19,4	24
<b>Rh</b>	10,9	27

Verifica-se que as incertezas de amostragem nas folhas apresentam valores 3,5; 1,2 e 2,5 vezes superior às incertezas de amostragem apresentadas para as amostras de “road dust” para o Pd, Pt e Rh respectivamente. Segundo GRØN et al. (2007), esses resultados são porque a heterogeneidade (efeito randômico) é uma das contribuições dominantes para a precisão da incerteza de amostragem. A deposição sêca da poluição em folhas é considerada pela autora, muito heterogênea de folha para folha (ZAMPIERI, 2017), sendo cada amostragem correspondente a uma única folha que é totalmente processada. Já as amostras de “road dust” são coletadas de uma área aproximada de 0,9 m<sup>2</sup> (3 x 0,3m), e são feitos procedimentos de quarteamento, peneiramento e ainda uma moagem final que diminui a granulometria, aumentando a homogeneidade das amostras.

#### **4.5 Resultado das análises**

A avaliação dos parâmetros de validação e incertezas da metodologia aqui proposta para a identificação e a quantificação dos *EGPs* nas amostras de “road dust”, da cidade de São Paulo, possibilitou o levantamento de dados ambientais inéditos sobre a contaminação e distribuição dos *EGPs* nas amostras.

Pode-se, também, fazer comparação entre os resultados obtidos em 18 “road dust” amostradas em 2 períodos bem distintos, 08/2008 e 08/2016 e em seguida, após 2 anos, em julho de 2018, este último período, quando a cidade de São Paulo permaneceu mais de 30 dias sem chuva. Os resultados obtidos para Platina (Pt), Paládio (Pd) e Ródio (Rh) são apresentados na Tabela 12.

Os resultados referem-se às médias das concentrações de 3 (três) leituras, acompanhada do valor da incerteza da medição expandida (analítica + amostragem).

Os pontos 12, 13 e 14 da coleta de 2016 e pontos 12 e 10 de 2018, que pertencem: à área da Praça Pres. Gamal Abdel Nasser (10) na av. 23 de Maio, da Av. Rebouças x Oscar Freire (12), Av. Consolação (cemitério) (13) e Av. Paulista (Trianon) (14), foram as regiões que apresentaram os valores mais elevados das concentração dos *EGPs*. Na coleta de 2008, a amostra da região da Praça Pres. Gamal Abdel Nasser (10) e a da Av. Consolação (13) novamente, apresentaram os maiores níveis de *EGPs*.

Também foi observado que a média de todos os pontos na coleta de 2018 teve um aumento, com relação a 2016, de 27% para o Paládio e 24% para o Ródio, com um decréscimo de 7% para a Platina. Na coleta de 2016, com relação a 2008, houve um aumento médio de cerca de 90% para o Paládio e cerca de 50% para o Rh, com uma redução de 13% para a Platina. A razão média de Pd/Pt em 2018 foi de 12, em 2016 foi de 8, praticamente o dobro da observada em 2008, aproximadamente 4. Esses resultados estão de acordo com o fato de que a indústria automobilística vem reduzindo o teor de Pt e aumentando o de Pd nos catalisadores automotivos a partir do ano 2000, devido ao aumento do preço da Pt nos últimos anos (BIRKE et al., 2018).

Podemos fazer também a comparação entre os valores das simples somas das médias dos 3 *EGPs* (Pd+Pt+Rh) nas amostras coletadas em cada período (2008, 2016 e 2018). Em 2008 a soma ficou em 386 ng g<sup>-1</sup> (268+79+39) (Tabela 12). No ano de 2016 em 633 ng g<sup>-1</sup> (505+69+59) e no de 2018 em 777 ng g<sup>-1</sup> (640+64+73). Verifica-se um aumento na concentração média das amostras coletadas em 2016 de aproximadamente 64% com relação às de 2008 (8% por ano). As amostras de 2018, apresentaram um aumento na concentração média dos *EGPs* de 100% em relação às amostras de 2008 (10% por ano). Esses

aumentos na concentração dos *EGPs* estão de acordo com a proporção do aumento da frota de veículos que utilizam catalisadores na cidade de São Paulo, a qual aumentou nesse período cerca de 3% ao ano. Em 2018 o aumento na concentração média dos *EGPs* foi de 23% com relação às amostras de 2016 (11% por ano), superior ao aumento médio entre 2008 e 2016 (8% ao ano) e próximo ao aumento médio entre 2008 e 2018 (10% ao ano). Ressalva-se que pode ter havido uma influência da amostragem uma vez que todas as amostras, em 2018, foram coletadas após um período de estiagem no mínimo de 30 dias sem a ocorrência de chuva na cidade de São Paulo (**ANEXO-1**).

Na tabela 12, também estão relacionados os índices de poluição dos *EGPs* (MPI) nos 18 pontos nas 3 campanhas de coletas em 2008, 2016 e 2018, de acordo com a equação 20 (item 3.9.).

Tabela 12 - Concentração dos EGP's em ng g<sup>-1</sup>, com as incertezas expandidas das medidas, nas amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018, MPI (índice de poluição para os EGP's) e a média ± desvio padrão, para todos os locais amostrados.

Pontos/ Locais	Amostragem 2008				Amostragem 2016				Amostragem 2018			
	Pd	Pt	Rh	MPI	Pd	Pt	Rh	MPI	Pd	Pt	Rh	MPI
	ng/g	ng/g	ng/g		ng/g	ng/g	ng/g		ng/g	ng/g	ng/g	
1-Guido Caloy-MP	104 ± 35	30 ± 12	23,4 ± 5,8	42	233 ± 79	125 ± 49	29,6 ± 7,3	95	110 ± 37	12,4 ± 4,8	13,8 ± 3,4	27
2-Eld.-MP	292 ± 99	69 ± 27	60 ± 15	107	124 ± 42	13,5 ± 5,3	14,1 ± 3,5	29	591 ± 200	30 ± 12	61 ± 15	103
3-CETESB-MP	354 ± 120	28 ± 11	46 ± 11	77	161 ± 54	26 ± 10	17,5 ± 4,3	42	376 ± 127	41 ± 16	44 ± 11	88
4-Leroy-MP	20,6 ± 7,0	11,9 ± 4,6	4,0 ± 1,0	10	264 ± 89	40 ± 16	30,6 ± 7,5	69	478 ± 162	45 ± 17	73 ± 18	116
5-Pq Vil. Boas MT	31 ± 11	65 ± 26	19,0 ± 4,7	34	289 ± 98	56 ± 22	35,1 ± 8,6	83	377 ± 128	48 ± 19	51 ± 12	97
6-Leroy-MT	44 ± 15	13,9 ± 5,4	6,3 ± 1,6	16	173 ± 59	20,4 ± 8,0	19,2 ± 4,7	41	434 ± 147	33 ± 13	47 ± 12	87
7- Cent. Norte-MT	94 ± 32	30 ± 12	16,0 ± 3,9	36	241 ± 82	29 ± 11	25,2 ± 6,2	56	806 ± 272	54 ± 21	73 ± 18	148
8-P Heróis da FAB	264 ± 89	109 ± 43	52 ± 13	114	184 ± 62	41 ± 16	23,2 ± 5,7	56	498 ± 168	33 ± 13	41 ± 10	88
9-Av Tiradentes	412 ± 139	104 ± 40	65 ± 16	141	309 ± 104	27 ± 11	38,1 ± 9,4	69	865 ± 292	139 ± 54	111 ± 27	237
10- Av23- Pç Pres Gamal A. Nasser	1034 ± 350	88 ± 34	46 ± 11	161	557 ± 188	63 ± 25	75 ± 19	139	1087 ± 367	91 ± 35	108 ± 27	220
11-Reb. Eldor	224 ± 76	165 ± 64	31,3 ± 7,7	105	275 ± 93	164 ± 64	60 ± 15	139	491 ± 166	33 ± 13	41 ± 10	88
12- Reb.-OscFreire	351 ± 119	94 ± 37	52 ± 13	120	1147 ± 388	191 ± 75	129 ± 32	305	<b>1875 ± 634</b>	<b>227 ± 89</b>	<b>257 ± 63</b>	478
13-Av Consolação	480 ± 162	171 ± 67	85 ± 21	191	1633 ± 552	134 ± 52	192 ± 47	347	446 ± 151	57 ± 22	56 ± 14	113
14-Av. Paulista	263 ± 89	95 ± 37	50 ± 12	108	1832 ± 619	162 ± 63	192 ± 47	385	572 ± 196	50 ± 20	49 ± 12	112
15-M Tatuapé	183 ± 62	149 ± 58	52 ± 13	112	819 ± 277	56 ± 22	77 ± 19	153	387 ± 131	31 ± 12	50 ± 12	84
16-M Carrão	525 ± 177	156 ± 61	77 ± 19	184	423 ± 143	59 ± 23	61 ± 15	115	1169 ± 395	131 ± 51	125 ± 31	267
17-Ipen	<b>16,3 ± 5,5</b>	5,5 ± 2,1	2,39 ± 0,59	6	22,5 ± 7,6	<b>2,6 ± 1,0</b>	<b>2,02 ± 0,50</b>	5	22,3 ± 7,5	2,8 ± 1,1	2,78 ± 0,68	6
18-Jaguará	136 ± 46	43 ± 17	21,7 ± 5,3	50	398 ± 135	35 ± 14	37,5 ± 9,2	81	942 ± 318	99 ± 39	113 ± 28	219
Média ± Des Pd	268 ± 248	79 ± 55	39 ± 25	90	505 ± 521	69 ± 58	59 ± 57	123	640 ± 433	64 ± 55	73 ± 57	143

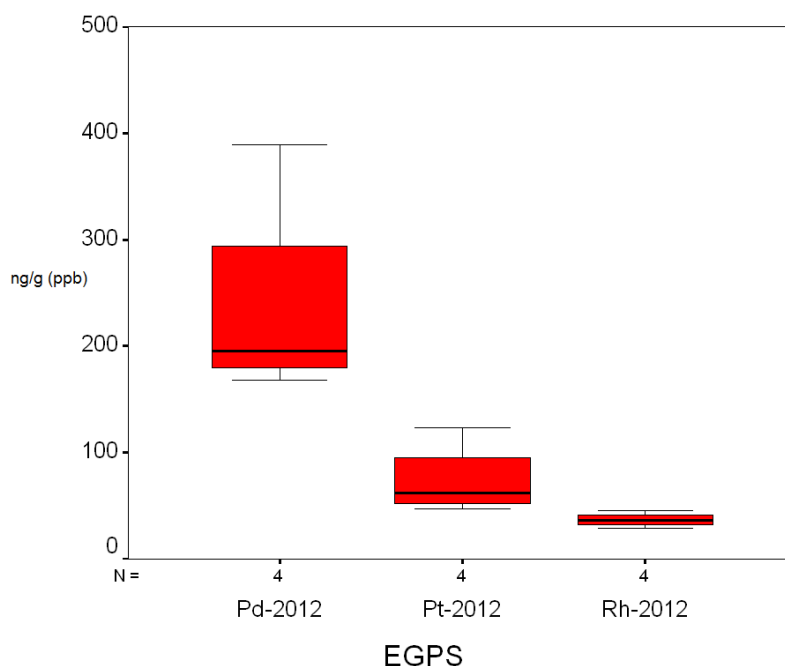
A Tabela 13 mostra os resultados das 4 amostras coletadas em 2012, no mesmo local, com diferença de uma semana entre cada coleta, em um período sem chuva (agosto-setembro), **ANEXO I**, (INMET, 2019), em um local próximo ao ponto P-3, na Marginal Pinheiros, embaixo da ponte Cidade Universitária.

Tabela 13 – Quatro coletas em um mesmo ponto com intervalo de uma semana entre as coletas, embaixo da Ponte Cidade Universitária em 2012

<b>Coletas/2012</b>	<b>Pd (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pt (ng g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rh (ng g<sup>-1</sup>)</b>
14/08-Semana-1	192 ± 63	67 ± 26	35,5 ± 7,8
21/08-Semana-2	199 ± 66	123 ± 47	28,8 ± 6,3
28/08-Semana-3	168 ± 55	47 ± 18	37,0 ± 8,1
04/09-Semana-4	389 ± 128	58 ± 22	45,2 ± 9,9
Média ± desvio	237 ± 102	74 ± 34	37 ± 7

A Figura 19 mostra a comparação entre os teores de Pt, Pd e Rh nas 4 amostras de “road dust” coletadas em 2012 no mesmo local. Pela caixa de bigodes, BoxPlot, verifica-se que a maior variação na concentração entre as 4 coletas consecutivas e no mesmo local, foi para o Pd que apresentou a maior amplitude para a caixa de bigodes, e a menor variação ocorreu para o Rh, que apresentou a caixa de bigodes com a menor amplitude. Esse fato também explica o menor valor da incerteza de amostragem, Figura 19, encontrada para o Rh em relação aos outros *EGPs*.

**Figura 19** – Caixa de bigodes, BoxPlot, para Pd, Pt e Rh nas quatro amostras do ano de 2012.





Na Tabela 14, estão as razões médias entre Pt/Pd, Pd/Rh e Pt/Rh das amostragens feitas em 2008, 2012, 2016 e 2018.

Tabela 14 - Média das razões entre Pt/Pd, Pd/Rh e Rh/Pt para todos os pontos das coletas de 2008, 2012, 2016 e 2018.

Ano	N° de Amostras	Pd (ng g <sup>-1</sup> )	Pt (ng g <sup>-1</sup> )	Rh (ng g <sup>-1</sup> )	Pt/Pd	Pd/Rh	Pt/Rh
2008	18	268	79	39	0,3	6,9	2,0
2012	4	237	74	36,6	0,3	6,5	2,0
2016	18	505	69	59	0,1	8,6	1,2
2018	18	640	64	73	0,1	8,8	0,9

A Tabela 14, mostra que as razões Pt/Pd=0,3 e Pt/Rh=2, não sofreram alterações entre as amostras coletadas em 2008 e 2012, sugerindo que nesse período não ocorreram alterações significativas nas proporções dos *EGPs* utilizadas nos catalisadores automotivos. Entretanto, ocorreu uma redução na razão Pt/Pd=0,1, para as amostras coletadas em 2016 e 2018.

A razão Pt/Rh foi reduzida para 1,2 em 2016 e para 0,9 em 2018. Isso evidencia que ocorreu uma redução ainda maior na concentração de Pt com relação aos outros *EGPs*.

Na tabela 15, mostram-se os resultados de alguns elementos de terras raras, Ce, La, Nd e Pr, determinados nas amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018. Na tabela 16 apresentam-se os resultados do Sm nas mesmas amostras. Os resultados referem-se às médias das concentrações de 3 (três) leituras, acompanhada do valor da incerteza da medição expandida, que inclui tanto a incerteza analítica como a de amostragem.

Nessas duas tabelas, verifica-se que não ocorreram alterações significativas nas concentrações de Ce, La, Pr, Nd e Sm, entre as 3 campanhas de coletas. Esse fato sugere que a ocorrência desses elementos na poeira “road dust” da cidade de São Paulo têm origem geológica natural.

Tabela 15 - Concentração de Ce, La, Pr e Nd em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com as incertezas expandidas das medidas, nas amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018, e a média  $\pm$  desvio padrão para todos os locais amostrados.

Pontos/ Locais	Amostragem 2008				Amostragem 2016				Amostragem 2018			
	Ce	La	Pr	Nd	Ce	La	Pr	Nd	Ce	La	Pr	Nd
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
<b>1-Guido Caloy</b>	95 $\pm$ 33	51 $\pm$ 17	11,3 $\pm$ 3,8	40 $\pm$ 14	149 $\pm$ 51	78 $\pm$ 26	17,6 $\pm$ 5,9	63 $\pm$ 22	56 $\pm$ 19	28,0 $\pm$ 9,4	5,8 $\pm$ 1,9	21,7 $\pm$ 7,4
<b>2-Eld.-MP</b>	102 $\pm$ 35	50 $\pm$ 17	11,8 $\pm$ 3,9	42 $\pm$ 14	94 $\pm$ 32	51 $\pm$ 17	10,5 $\pm$ 3,5	38 $\pm$ 13	100 $\pm$ 34	48 $\pm$ 16	10,8 $\pm$ 3,6	40 $\pm$ 14
<b>3-CETESB-MP</b>	81 $\pm$ 28	48 $\pm$ 16	9,2 $\pm$ 3,1	34 $\pm$ 12	85 $\pm$ 29	46 $\pm$ 15	9,4 $\pm$ 3,2	34 $\pm$ 12	103 $\pm$ 35	52 $\pm$ 17	11,8 $\pm$ 4,0	43 $\pm$ 15
<b>4-Leroy-MP</b>	130 $\pm$ 45	66 $\pm$ 22	16,2 $\pm$ 5,4	61 $\pm$ 21	87 $\pm$ 30	47 $\pm$ 16	10,1 $\pm$ 3,4	38 $\pm$ 13	86 $\pm$ 29	45 $\pm$ 15	10,1 $\pm$ 3,4	37 $\pm$ 13
<b>5-Pq Vil. Boas MT</b>	103 $\pm$ 35	55 $\pm$ 18	11,9 $\pm$ 4,0	44 $\pm$ 15	95 $\pm$ 32	50 $\pm$ 17	10,6 $\pm$ 3,6	39 $\pm$ 13	78 $\pm$ 27	38 $\pm$ 13	8,4 $\pm$ 2,8	31 $\pm$ 11
<b>6-Leroy-MT</b>	65 $\pm$ 22	34 $\pm$ 11	7,4 $\pm$ 2,5	27,8 $\pm$ 9,5	80 $\pm$ 27	42 $\pm$ 14	8,8 $\pm$ 2,9	33 $\pm$ 11	93 $\pm$ 32	45 $\pm$ 15	9,9 $\pm$ 3,3	37 $\pm$ 13
<b>7- Cent. Norte-MT</b>	76 $\pm$ 26	39 $\pm$ 13	8,7 $\pm$ 2,9	32 $\pm$ 11	85 $\pm$ 29	48 $\pm$ 16	9,1 $\pm$ 3,1	34 $\pm$ 12	87 $\pm$ 30	40 $\pm$ 13	9,3 $\pm$ 3,1	34 $\pm$ 12
<b>8-P Heróis da FAB</b>	185 $\pm$ 63	88 $\pm$ 29	21,3 $\pm$ 7,1	78 $\pm$ 27	81 $\pm$ 28	41 $\pm$ 14	9,1 $\pm$ 3,0	34 $\pm$ 12	84 $\pm$ 29	48 $\pm$ 16	9,3 $\pm$ 3,1	34 $\pm$ 12
<b>9-Av Tiradentes</b>	124 $\pm$ 42	58 $\pm$ 19	13,5 $\pm$ 4,5	48 $\pm$ 17	122 $\pm$ 42	62 $\pm$ 21	13,2 $\pm$ 4,4	48 $\pm$ 16	99 $\pm$ 34	49 $\pm$ 16	10,7 $\pm$ 3,6	38 $\pm$ 13
<b>10- Av23- Pç Pres Gamal A. Nasser</b>	104 $\pm$ 36	50 $\pm$ 17	11,4 $\pm$ 3,8	41 $\pm$ 14	100 $\pm$ 34	49 $\pm$ 16	11,3 $\pm$ 3,8	41 $\pm$ 14	80 $\pm$ 27	39 $\pm$ 13	7,9 $\pm$ 2,7	30 $\pm$ 10
<b>11-Reb. Eldor</b>	131 $\pm$ 45	67 $\pm$ 22	15,3 $\pm$ 5,1	54 $\pm$ 18	123 $\pm$ 42	66 $\pm$ 22	13,2 $\pm$ 4,4	48 $\pm$ 17	80 $\pm$ 27	40 $\pm$ 13	8,5 $\pm$ 2,9	31 $\pm$ 11
<b>12- Reb.-OscFreire</b>	93 $\pm$ 32	46 $\pm$ 15	10,2 $\pm$ 3,4	36 $\pm$ 12	96 $\pm$ 33	48 $\pm$ 16	10,1 $\pm$ 3,4	36 $\pm$ 12	116 $\pm$ 40	54 $\pm$ 18	11,9 $\pm$ 4,0	43 $\pm$ 15
<b>13-Av Consolação</b>	100 $\pm$ 34	46 $\pm$ 15	10,7 $\pm$ 3,6	39 $\pm$ 13	136 $\pm$ 46	63 $\pm$ 21	14,6 $\pm$ 4,9	54 $\pm$ 19	192 $\pm$ 66	98 $\pm$ 33	23,5 $\pm$ 7,9	81 $\pm$ 28
<b>14-Av. Paulista</b>	118 $\pm$ 40	57 $\pm$ 19	13,3 $\pm$ 4,4	47 $\pm$ 16	113 $\pm$ 39	53 $\pm$ 18	12,0 $\pm$ 4,0	44 $\pm$ 15	54 $\pm$ 19	28,4 $\pm$ 9,5	4,7 $\pm$ 1,6	18,2 $\pm$ 6,2
<b>15-Metrô Tatuapé</b>	114 $\pm$ 39	54 $\pm$ 18	12,8 $\pm$ 4,3	46 $\pm$ 16	126 $\pm$ 43	63 $\pm$ 21	13,9 $\pm$ 4,7	51 $\pm$ 17	73 $\pm$ 25	36 $\pm$ 12	7,0 $\pm$ 2,4	25,8 $\pm$ 8,8
<b>16-Metrô Carrão</b>	96 $\pm$ 33	46 $\pm$ 15	9,9 $\pm$ 3,3	36 $\pm$ 12	91 $\pm$ 31	45 $\pm$ 15	9,8 $\pm$ 3,3	36 $\pm$ 12	85 $\pm$ 29	40 $\pm$ 30	9,2 $\pm$ 3,1	34 $\pm$ 12
<b>17-Ipen</b>	150 $\pm$ 51	75 $\pm$ 25	17,2 $\pm$ 5,8	62 $\pm$ 21	113 $\pm$ 38	57 $\pm$ 19	11,0 $\pm$ 3,7	38 $\pm$ 13	142 $\pm$ 49	79 $\pm$ 26	16,2 $\pm$ 5,4	57 $\pm$ 20
<b>18-Jaguapé</b>	115 $\pm$ 39	56 $\pm$ 19	13,4 $\pm$ 4,5	49 $\pm$ 17	78 $\pm$ 27	40 $\pm$ 13	8,8 $\pm$ 2,9	33 $\pm$ 11	100 $\pm$ 34	47 $\pm$ 16	10,6 $\pm$ 3,6	39 $\pm$ 13
<b>Média <math>\pm</math> Desv. Pad.</b>	110 $\pm$ 28	55 $\pm$ 13	12,5 $\pm$ 3,4	42 $\pm$ 12	103 $\pm$ 35	53 $\pm$ 13	11,3 $\pm$ 2,4	41,2 $\pm$ 8,6	95 $\pm$ 32	47 $\pm$ 17	10,3 $\pm$ 4,1	38 $\pm$ 14

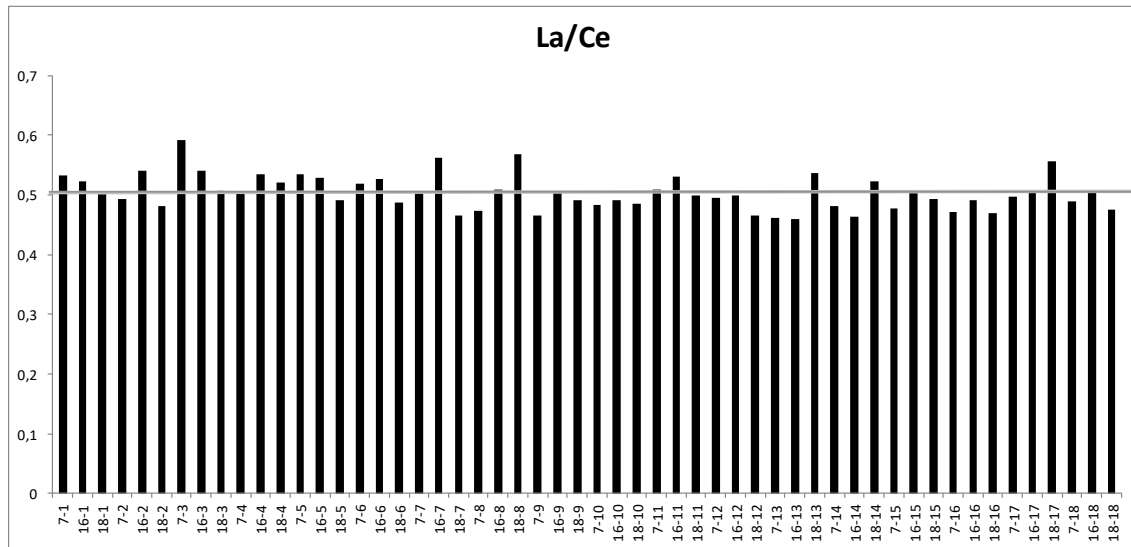
Tabela 16 - Concentração de Sm em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com as incertezas expandidas das medidas, nas amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018, e a média  $\pm$  desvio padrão para todos os locais amostrados.

Pontos/ Locais	Amostragem 2008	Amostragem 2016	Amostragem 2018
	Sm	Sm	Sm
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
<b>1-Guido Caloy</b>	7,1 $\pm$ 2,1	10,8 $\pm$ 3,2	3,7 $\pm$ 1,1
<b>2-Eld.-MP</b>	6,6 $\pm$ 2,0	6,5 $\pm$ 2,0	6,8 $\pm$ 2,0
<b>3-CETESB-MP</b>	5,4 $\pm$ 1,6	5,8 $\pm$ 1,7	7,5 $\pm$ 2,2
<b>4-Leroy-MP</b>	11,0 $\pm$ 3,3	6,5 $\pm$ 2,0	6,4 $\pm$ 1,9
<b>5-Pq Vil. Boas MT</b>	7,5 $\pm$ 2,3	6,8 $\pm$ 2,0	5,4 $\pm$ 1,6
<b>6-Leroy-MT</b>	4,8 $\pm$ 1,4	5,8 $\pm$ 1,7	6,5 $\pm$ 1,9
<b>7- Shopping Center Norte-MT</b>	5,4 $\pm$ 1,6	6,0 $\pm$ 1,8	5,8 $\pm$ 1,7
<b>8-Praça Heróis da FAB</b>	13,9 $\pm$ 4,2	5,7 $\pm$ 1,7	5,3 $\pm$ 1,6
<b>9-Av Tiradentes</b>	8,4 $\pm$ 2,5	8,0 $\pm$ 2,4	6,4 $\pm$ 1,9
<b>10- Av23- Pç Pres Gamal A. Nasser</b>	9,2 $\pm$ 2,1	6,9 $\pm$ 2,1	4,9 $\pm$ 1,5
<b>11-Reb. Shopping Eldorado</b>	9,2 $\pm$ 2,8	8,4 $\pm$ 2,5	5,1 $\pm$ 1,5
<b>12- Reb.-Oscar Freire</b>	6,1 $\pm$ 1,8	5,8 $\pm$ 1,7	6,8 $\pm$ 2,0
<b>13-Av Consolação</b>	6,8 $\pm$ 2,0	9,2 $\pm$ 2,8	14,3 $\pm$ 4,3
<b>14-Av. Paulista</b>	8,2 $\pm$ 2,5	7,3 $\pm$ 2,1	2,66 $\pm$ 0,80
<b>15-Metrô Tatuapé</b>	8,0 $\pm$ 2,4	8,5 $\pm$ 2,5	4,0 $\pm$ 1,2
<b>16-Metrô Carrão</b>	5,8 $\pm$ 1,8	5,8 $\pm$ 1,7	5,5 $\pm$ 1,6
<b>17-Ipen</b>	11,1 $\pm$ 3,3	5,8 $\pm$ 1,7	9,7 $\pm$ 2,9
<b>18-Av Jaguaré</b>	7,5 $\pm$ 2,3	5,4 $\pm$ 1,6	6,1 $\pm$ 1,8
<b>Média <math>\pm</math> Desv. Pad.</b>	7,8 $\pm$ 2,3	6,9 $\pm$ 1,5	6,3 $\pm$ 2,5

Para confirmar a origem natural desses elementos, foram calculadas as razões da assinatura lantanídea. A Figura 20 representa a razão La/Ce. Como se observa pouca variação entre todos os valores dessas razões para todas as amostragens desse trabalho, isto sugere uma única fonte como origem delas. A razão média de La/Ce encontrada nesse trabalho foi de 0,50, bem similar à razão encontrada na superfície da crosta terrestre, que é de 0,49, segundo WEDEPOHL (1995), e de 0,48 em amostras de “road dust” coletas em um túnel em Houston, Texas, SPADA et. al. (2012). O valor encontrado (0,50) ficou um pouco abaixo do material de referência de catalisador de automóvel SRM 2556, que é de 0,7, como citado por KULKARNI et. al. (2006.), o qual

também reporta o valor de 4,3 para catalisadores usados em refinaria de petróleo, valor bastante diferente da razão aqui encontrada.

**Figura 20** - Razão entre La/Ce, para todas as amostras de “road dust” coletadas.



Fonte= autor da tese

A confirmação da origem geológica natural das terras raras estudadas foi facilmente obtida pela comparação das razões médias entre La/Pr, La/Nd e La/Sm, para todas as amostras coletadas. Os valores encontrados nesse trabalho, para essas razões, foram de 4,6, 1,26 e 7,5, respectivamente. Esses valores apresentaram correspondência com as razões dessas terras raras presentes na crosta terrestre (4,89, 1,28 e 6,9, respectivamente) citados por WEDEPOHL (1995). No artigo de SPADA et. al., (2012) os valores obtidos para essas razões foram 5,7, 1,4 e 6,9, respectivamente. Entretanto, comparando-se essas razões com as encontradas no material de referência de catalisador de automóvel SRM 2556 (9,4, 2,9 e 201 respectivamente) observa-se diferença significativa (KULKARNI et. Al.,2006).

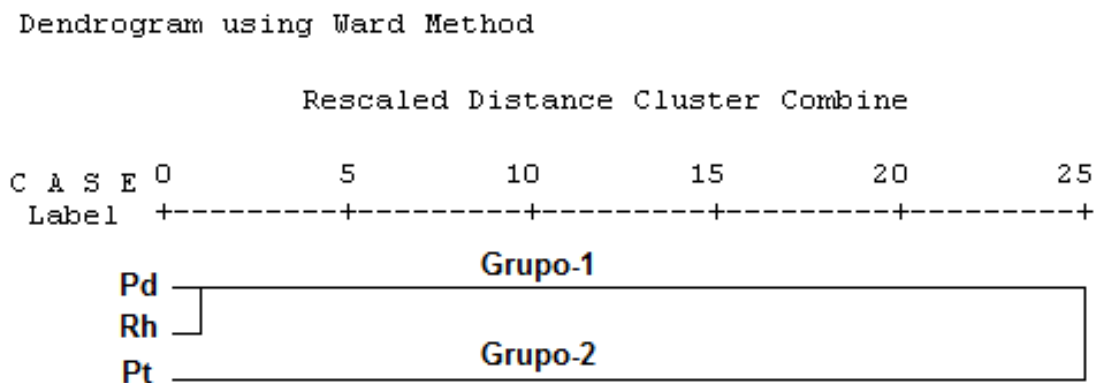
#### 4.6 Análises estatísticas dos dados, utilizando o programa SPSS.

Os resultados das análises estatísticas efetuadas com o programa SPSS estão relacionados a seguir, com os arranjos geométricos obtidos em cada estudo de agrupamento dos dados e com a discussão do significado dessa classificação.

##### 4.6.1 Análises de clusters hierárquicos (HCA)

Na Figura 21, é mostrado o dendograma relativo à similaridade entre as variáveis, Pt, Pd e Rh. Os ramos verticais correspondem às variáveis e os números no eixo dos x indicam o índice de similaridade, numa escala que vai de 0 (identidade) a 25 (máxima dissimilaridade entre essas variáveis).

**Figura 21** - Dendograma obtido para as variáveis *EGPs*, das amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018.



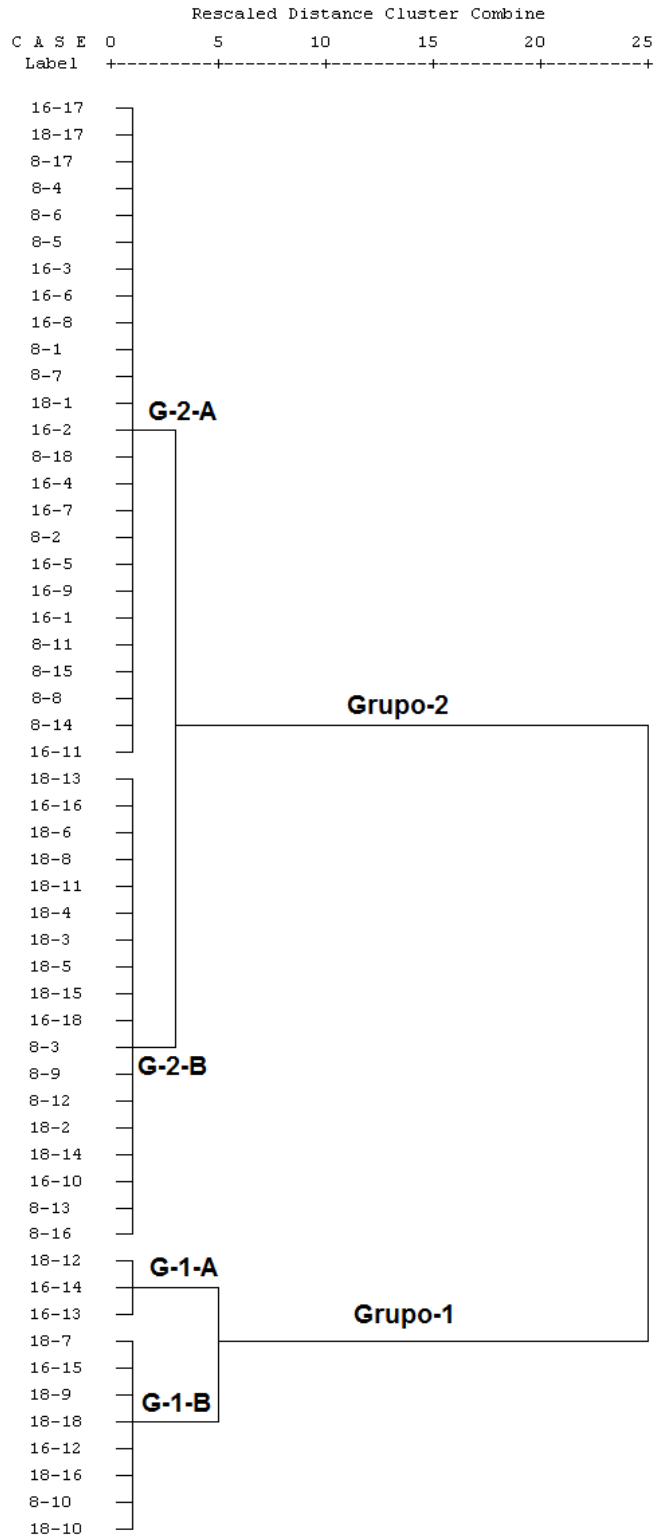
Podemos observar a formação de dois grupos separados pela máxima dissimilaridade. O grupo 1 é formado pelos *EGPs* Pd e Rh, com bastante similaridade entre eles, por apresentarem um comportamento similar em todas as três coletas (2008, 2016, 2018), quando as suas concentrações

apresentaram um certo aumento no decorrer dos anos, sem alterar a razão entre eles. O grupo 2 é formado apenas pela Pt, que apresentou uma redução na concentração no decorrer dos anos, alterando também sua razão entre o Pd e o Rh.

Na Figura 22, é mostrado o dendograma relativo às concentrações dos *EGPs* em todas as amostras de “road dust” coletadas em 2008, 2016 e 2018. Nessa figura podemos observar que as amostras foram inicialmente divididas em 2 grupos com a máxima dissimilaridade entre a concentração dos *EGPs*.

A caracterização desses grupos foi feita pela média de cada um dos *EGPs* analisados. Observou-se que o grupo 1 (contendo 11 amostras), no final da Figura 22, apresentou a concentração média para Pd, Pt e Rh, respectivamente de 4,4; 2,2 e 3,7 vezes superiores à concentração desses elementos no Grupo 2 (contendo 43 amostras). Isto sugere que o grupo 1 compreende as amostras de “road dust” mais críticas em relação à contaminação por *EGPs*. Esse grupo 1 ainda foi dividido em outros dois grupos bem similares. O grupo 1-A contendo 3 amostras, 18-12 (Rebouças – Oscar Freire), 16-14 (av. Paulista) e 16-13 (Consolação – cemitério) regiões que apresentaram as maiores concentrações de *EGPs*, sendo a concentração média de Pd, Pt e Rh, respectivamente, 1,7; 1,6 e 1,9 vezes superior a esses elementos no Grupo-1-B. O grupo 2 foi dividido em dois subgrupos bem similares, de acordo com a concentração de *EGPs* nas amostras. O grupo-2-B (contendo 18 amostras), apresentou a concentração média de Pd, Pt e Rh, respectivamente, 2,8; 1,1 e 2,2 vezes superior a esses elementos no Grupo-2-A (contendo 25 amostras). Também podemos observar que, no início da Figura 19, aparecem às amostras 8-17, 16-17 e 18-17 (Ipen-Estacionamento-CLA), pertencentes ao grupo-2-A, que foram as amostras com as menores concentrações de *EGPs*, as quais foram selecionadas como branco de amostragem.

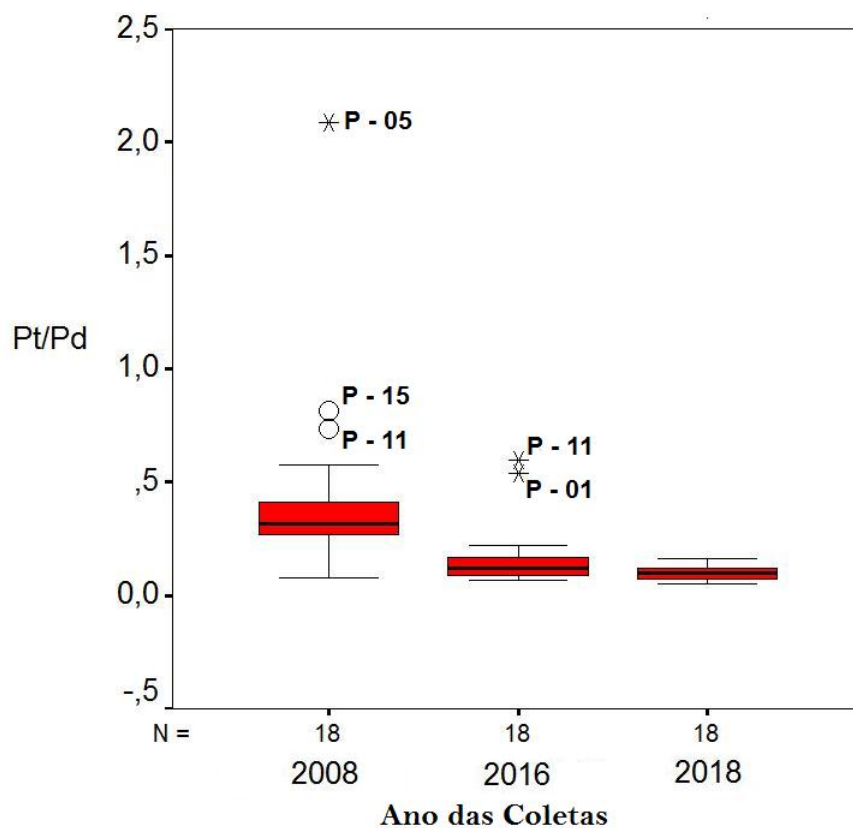
**Figura 22** - Dendrograma obtido para as amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018 (ano-ponto de coleta), usando o método Ward, para todos EGPs.



#### 4.6.2 Razões das concentrações dos *EGPs*

O método da caixa de bigodes, Box Plot, foi usado para confirmar as alterações entre as razões nas concentrações dos *EGPs* nas amostras ao longo dos anos. As Figuras 23, 24 e 25 mostram a comparação entre as razões Pt/Pd, Pd/Rh e Pt/Rh, respectivamente, nas amostras de “road dust” coletadas em 2008, 2016, e 2018.

**Figura 23** – Caixa de bigodes, comparando a razão Pt/Pd (2008, 2016 e 2018) nas amostras de “road dust”.

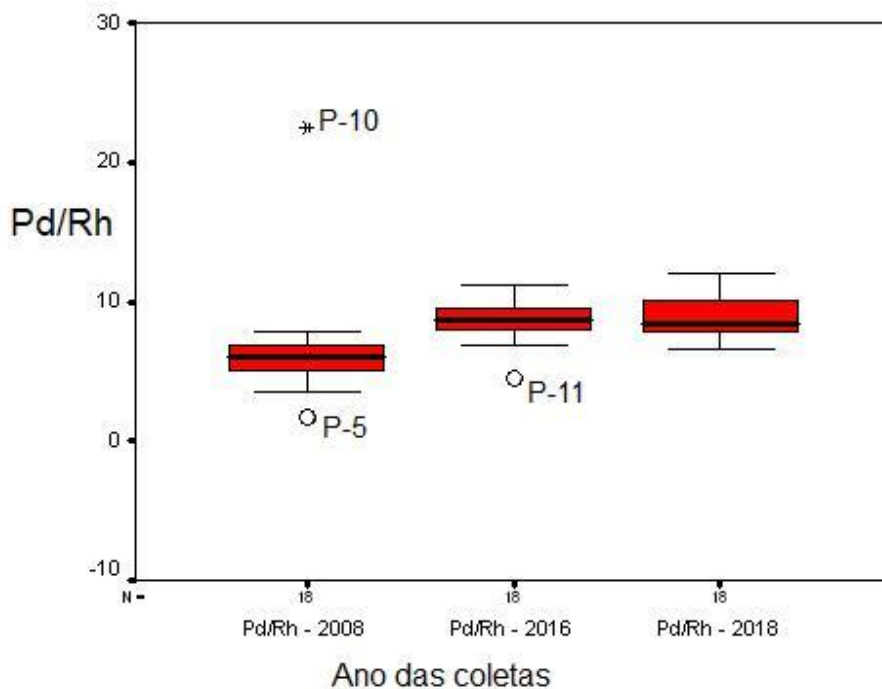


Na Figura 23, analisando-se as disposições das razões, observa-se claramente a diminuição da concentração de Pt e um aumento na concentração de Pd entre 2008, 2016 e 2018. A mediana para as amostras de 2008 é bem superior às de 2016 e 2018. Não ocorre sobreposição, “overlap”, entre as caixas de 2008 e de 2016, já entre as caixas de 2016 e 2018 há um



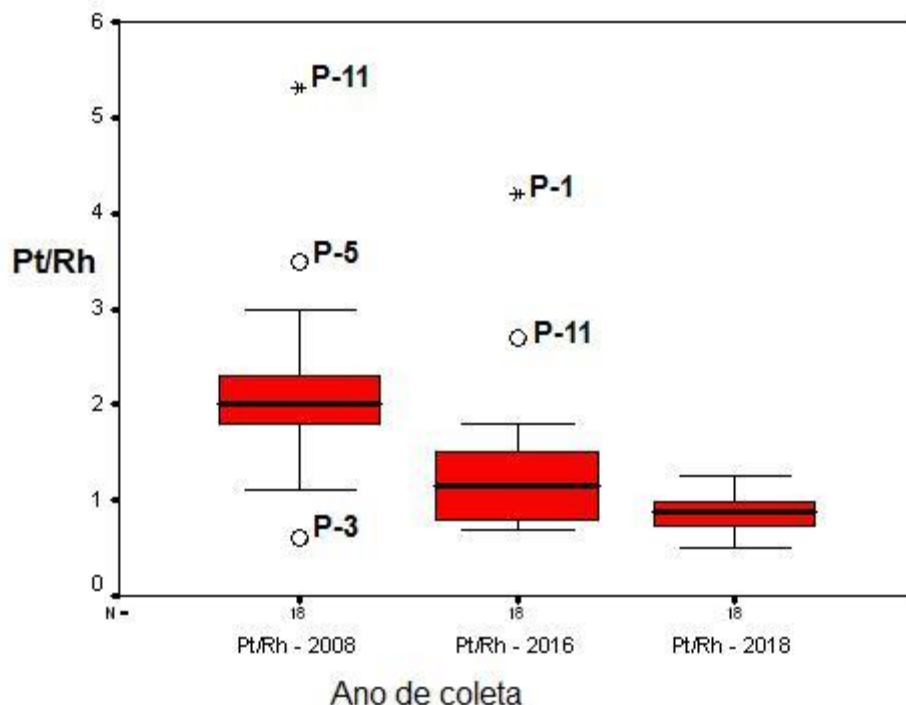
certo “overlap”, porém, em 2018, podemos verificar uma pequena diminuição na concentração de Pt. Em 2008, obtivemos as maiores variações nas razões Pt/Pd, correspondendo à maior amplitude da caixa, 2 pontos fora (“outliers”) (P-11 e P-15) e um ponto extremo (P-05). As menores variações nas razões Pt/Pd foram encontradas nas amostras coletadas em 2018. Esses resultados confirmam a alteração nos catalisadores automotivos, que vem ocorrendo nos últimos anos com o aumento na concentração de Pd e Rh e a diminuição de Pt devido ao seu alto custo.

**Figura 24** – Caixa de bigodes, Box Plot, comparando a razão Pd/Rh (2008, 2016 e 2018) nas amostras de “road dust”



Na Figura 24, nota-se claramente que ocorreu um aumento na razão Pd/Rh, indicando que houve um aumento tanto na concentração de Pd como na de Rh entre 2008 e 2016. Já entre 2016 e 2018, a razão ficou praticamente constante. Entretanto, podemos verificar uma maior amplitude da caixa de 2018 em relação a de 2016, o que sugere um pequeno aumento nas concentrações de Pd e Rh.

**Figura 25** – Caixa de bigodes, Box Plot, comparando a razão Pt/Rh (2008, 2016 e 2018) nas amostras de “road dust”



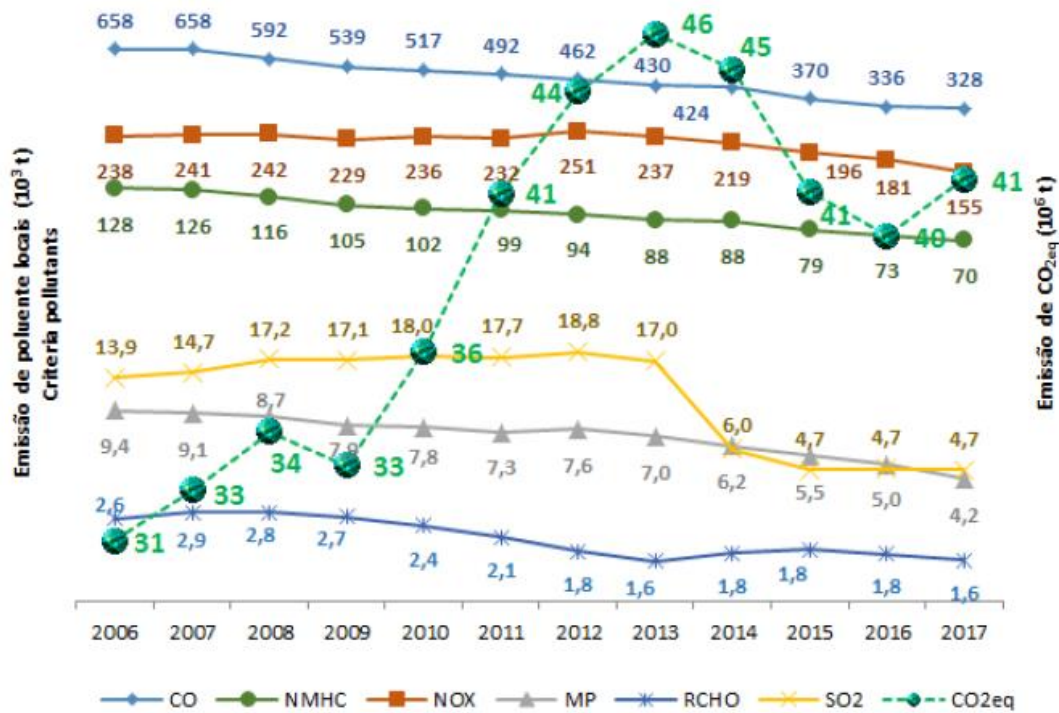
Na Figura 25, apresenta-se a ocorrência de uma redução na razão entre Pt/Rh, 2008 > 2016 > 2018. Até mesmo entre 2016 e 2018 observamos uma razoável redução nessa razão, com a mediana de 2018 bem abaixo da mediana de 2016. Observa-se também uma menor amplitude na caixa de 2018 e ainda sem ponto “outliers” ou extremos, o que sugere uma estabilização dessas razões. Estes dados confirmam novamente a alteração, já citada, na composição dos catalisadores automotivos.

#### **4.7 Avaliação do aumento da concentração de Pd nos catalisadores automotivos**

O resultado dessa redução no teor de platina e aumento na concentração de paládio e ródio, nos catalisadores automotivos, pode ser discutido, utilizando-se dados de alguns trabalhos: da CETESB (2018), WISEMAN et. al. (2018), MOLDOVAN et al. (2002) e ZIMMERMAN et.al. (2017).

A Figura 26 reproduz o gráfico de evolução das emissões automotivas no período de 2006 a 2017 apresentado no Relatório da CETESB, Emissões Veiculares no Estado de São Paulo 2017 (CETESB, 2018), que mostra os parâmetros inventariados. Os seguintes poluentes foram inventariados: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx), hidrocarbonetos não metano (NMHC), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), aldeídos (RCHO) e material particulado (MP).

**Figura 26** - Gráfico de evolução das emissões da maior parte dos poluentes, no período de 2006 a 2017 (CETESB, 2018).



Fonte: CETESB, 2018

Na Figura 26, pode-se observar uma redução nas emissões de CO, NOx, NMHC, que são os compostos catalisados, enquanto que os gases do efeito estufa, CO<sub>2</sub>, produzido pelos catalisadores, cresceu, em parte, devido ao aumento do consumo de gasolina em detrimento ao consumo de etanol nos veículos *flex-fuel* (CETESB, 2018). Outra importante constatação desse relatório é que, embora as emissões estejam decrescendo, a qualidade do ar nas grandes cidades apresenta níveis de concentração de ozônio e de MP

(material particulado, incluindo do “road dust”) que prejudicam a saúde das populações expostas.

Baseando-se nesse Relatório da CETESB (2018), sugere-se que a redução da Pt não alterou a eficiência dos catalisadores, comprovado pelo decréscimo das emissões de CO, NO<sub>x</sub> e NMHC, mesmo com o aumento da frota de automóveis. Portanto, essa redução da Pt parece ter sido uma excelente decisão econômica.

No entanto, o aumento no teor de Pd nos catalisadores só seria uma boa decisão para a saúde pública se nos basearmos apenas no trabalho realizado por WISEMAN et. al. (2018), que estudaram a bioacessibilidade dos *EGPs* pelos pulmões humanos, com fluido pulmonar, e encontrou a maior % de bioacessibilidade para a platina (16%), seguida pelo Rh (14%) e por último (3,4%) para o paládio.

Entretanto, MOLDOVAN et al. (2002) relataram que a fração solúvel encontrada na emissão dos *EGPs* dos escapamentos de automóveis é cerca de 10% da emissão total de Pt, cerca de 40% para a emissão total de Pd e cerca de 40% para a emissão total de Rh. Com isso teríamos mais Pd nos ambientes aquáticos do que Pt.

Em outro trabalho, ZIMMERMAN et.al. (2017), foi também observada que a ordem da toxicidade é Pd > Pt, quando estudaram a toxicidade da Pt, do Pd e do Rh para *Dáfnias* (pulga d'água) em meio aquático. Com valores da concentração letal de 50%(48h), de 14 µg L<sup>-1</sup> para o Pd, 157 µg L<sup>-1</sup> para a Pt e de 56800 µg L<sup>-1</sup> para o Rh. Portanto, esse aumento na concentração de Pd seria mais nocivo ao meio ambiente.

Outro trabalho interessante foi o realizado por CAROLI et. al. (2001), analisando a urina de 310 crianças de escolas na região urbana e subúrbios de Roma, quanto à exposição aos *EGPs*. Verificaram que apenas o Pd e o Rh, estavam associados fortemente com a densidade de tráfego na área de residência das crianças. Os autores sugerem ligar esse fato ao aumento da concentração de Pd e diminuição da platina nos catalisadores automotivos. No entanto, deixaram a baixa concentração de Pt sob suspeita, para novos estudos, pois esses resultados podem sugerir que a Pt foi pouco metabolizada pelo organismo das crianças, ao contrário do Pd e do Rh.

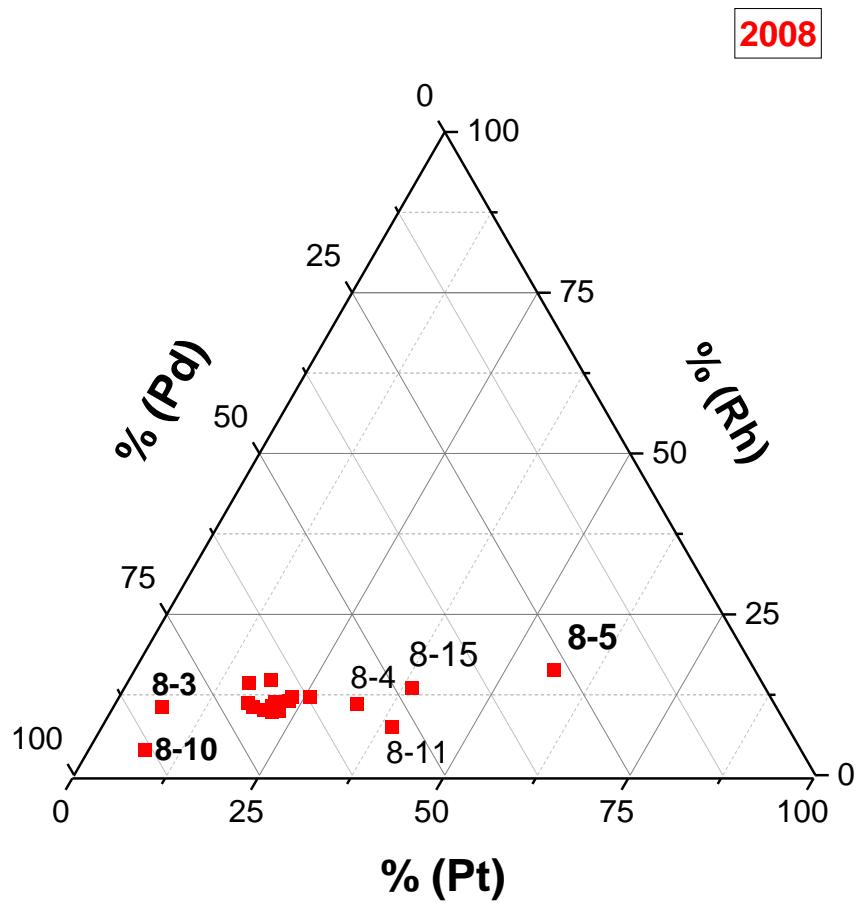
Baseando-se nesses trabalhos, fica evidente que a redução da Pt não alterou a eficiência dos catalisadores, porém, essa redução da Pt pode ter sido uma excelente decisão econômica, entretanto, pode não ser tão boa para a saúde das populações expostas, já que compostos de Pd podem ser mais nocivos à saúde e mais biodisponível do que a Pt.

#### **4.8 Comparação dos *EGPs* nas amostras de 2008, 2016 e 2018 nos catalisadores automotivos**

As Figuras 27, 28 e 29(a) representam os gráficos ternários para cada ano de coleta, individualmente, realizadas em 2008, 2016 e 2018, respectivamente, e a Figura 28(b) agrupa os pontos dos três anos de coletas. Por meio desses gráficos visualizam-se bem as disposições das amostras quanto às proporções de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma total das concentrações dos três *EGPs* = 100.

Pela Figura 27, verificamos que para a coleta de 2008 ocorreu maior dispersão em relação às proporções dos *EGPs*, o que sugere que ainda estávamos em uma fase de transição na alteração das concentrações dos *EGPs* nos catalisadores. De acordo com o relatório da CETESB (2008), a idade média da frota na cidade de São Paulo é de 9,7 anos. Portanto, uma das possibilidades dessa época, é que a frota de veículos da cidade ainda podia ter carros com 8 a 10 anos de fabricação que possuíam catalisadores com teor mais elevado de Platina, como também veículos novos com teor de platina já reduzido.

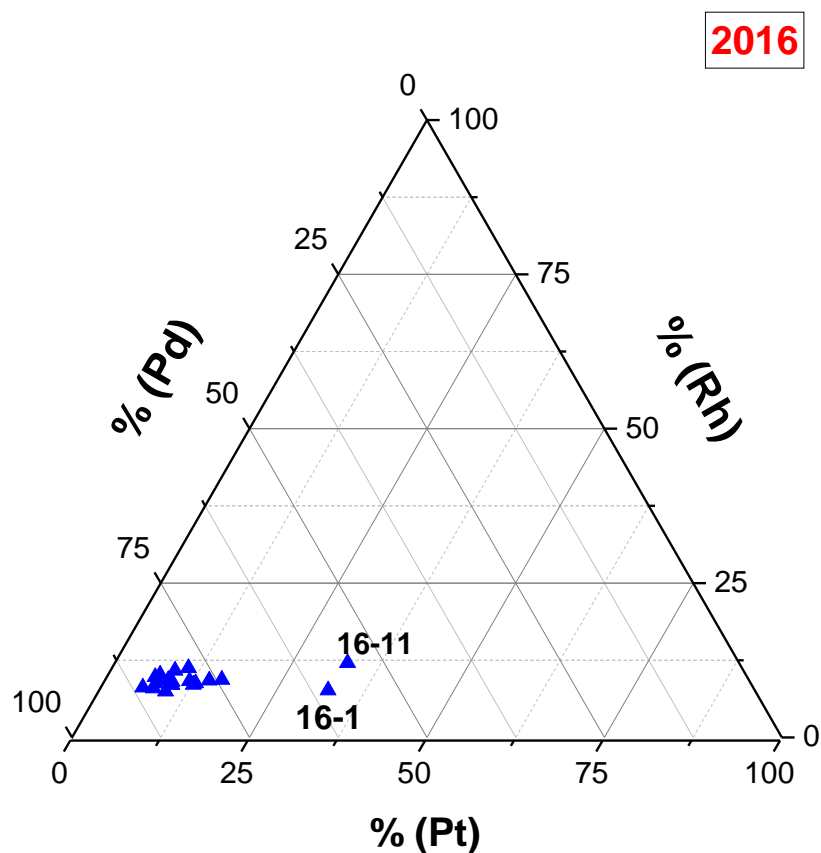
**Figura 27** - Gráfico ternário mostrando a alteração na relação entre os *EGPs* em amostras de “road dust” coletadas em 2008.



Fonte: Autor da Tese

Por outro lado, as amostras coletadas em 2016, Figura 28, apresentaram apenas 2 pontos (amostra 11- Rebouças Eldorado e amostra 1 – Guido Caloi) próximos às amostras coletadas em 2008.

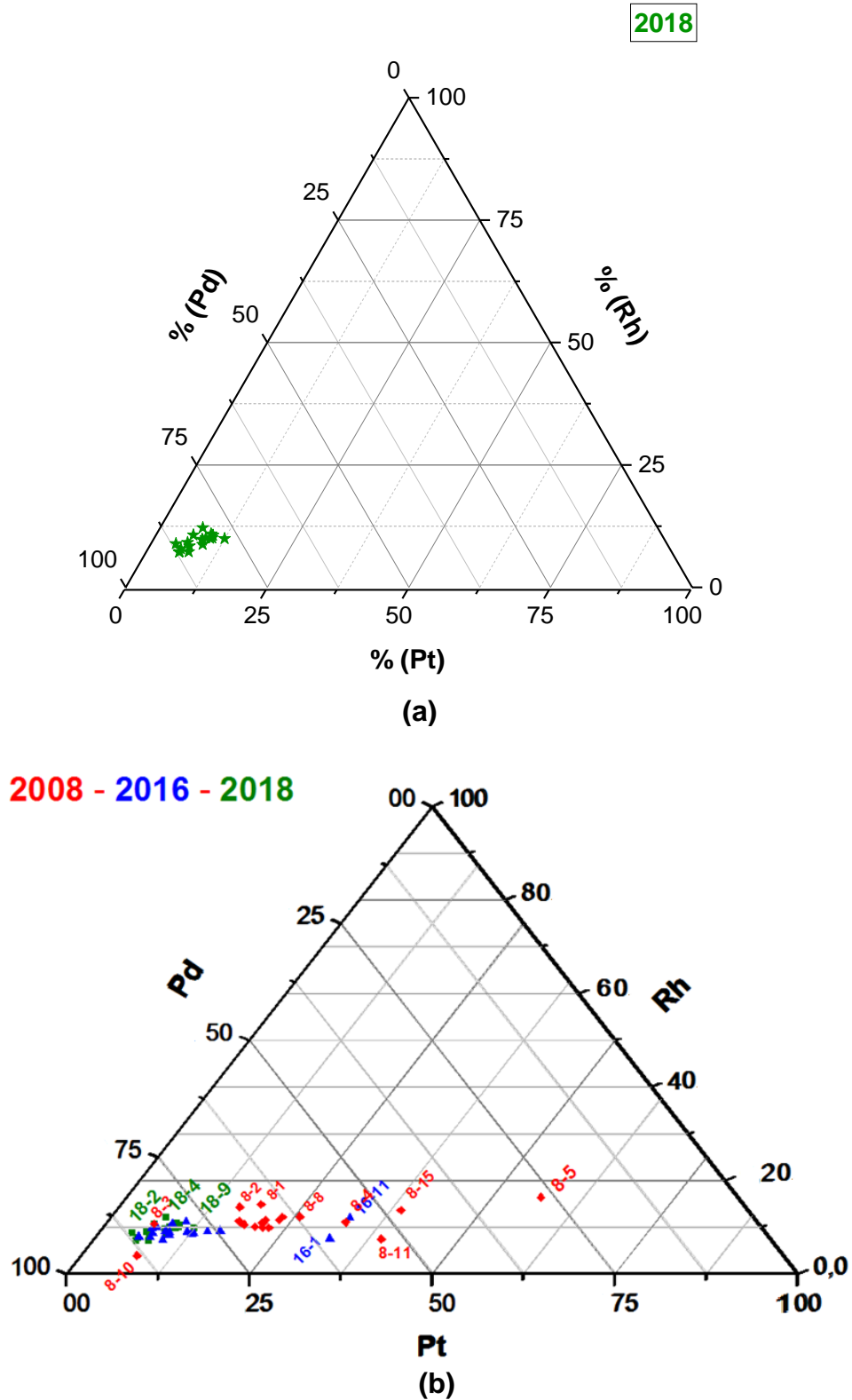
**Figura 28** - Gráfico ternário mostrando a alteração na relação entre os *EGPs* em amostras de “road dust” coletadas em 2016



Fonte: Autor da Tese

Já nas amostras coletadas em 2018, Figura 29(a), os pontos de coleta se apresentaram agrupados, sugerindo uma estabilização na redução da Pt e aumento na concentração de Pd. Os pontos possuem pouca dispersão e se localizam bem próximos à maioria das amostras coletadas em 2016, com exceção de 2 pontos (16-1 e 16-11), que ficaram próximos à maioria das amostras coletadas em 2008, Figura 29(b). Esses dados também estão de acordo com as alterações na composição dos catalisadores utilizados pela indústria automobilística com o passar dos anos, redução do teor de platina a partir de 2000. (BIRKE, 2018)

**Figura 29** - Gráfico ternário mostrando a proporção entre os *EGPs* em amostras de “road dust” coletadas em 2018 (a) e entre as 3 coletas de 2008, 2016 e 2018 (b).



Fonte: Autor da Tese

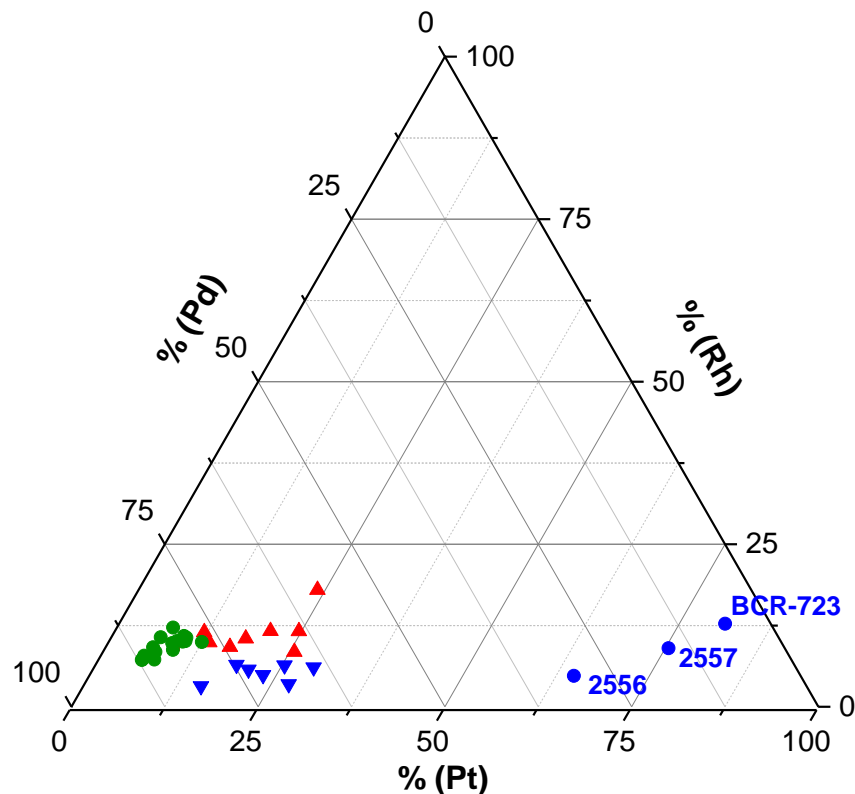


#### 4.8.1 Comparação dos resultados médios dos *EGPs* das amostras desse trabalho com as de solo coletadas em São Paulo-SP em outros trabalhos.

Os resultados obtidos para as amostras “road dust” deste trabalho, coletadas em 2008, 2016, 2018 e 3 os materiais de referência certificados (SRM 2556, SRM 2557 e BCR723), foram plotados em um gráfico ternário (Figura 30) e comparados com os resultados dos *EGPs* dos trabalhos: MORCELLI et. al. (2005), que utilizou amostras (M) de solos coletadas em 2002, e RIBEIRO et al. (2012) que utilizou amostras (R) de solos coletadas em 2008.

**Figura 30** - Gráfico ternário mostrando a proporção entre os *EGPs* em amostras (M) de solos coletadas em 2002 por MORCELLI et al. (2005), em amostras (R) de solos em 2008 por RIBEIRO et al. (2012), 3 materiais de referência certificados (SRM 2556, SRM 2557 e BCR723) e nesse trabalho em 2018.

#### Morcelli-Ribeiro-2018(road dust)



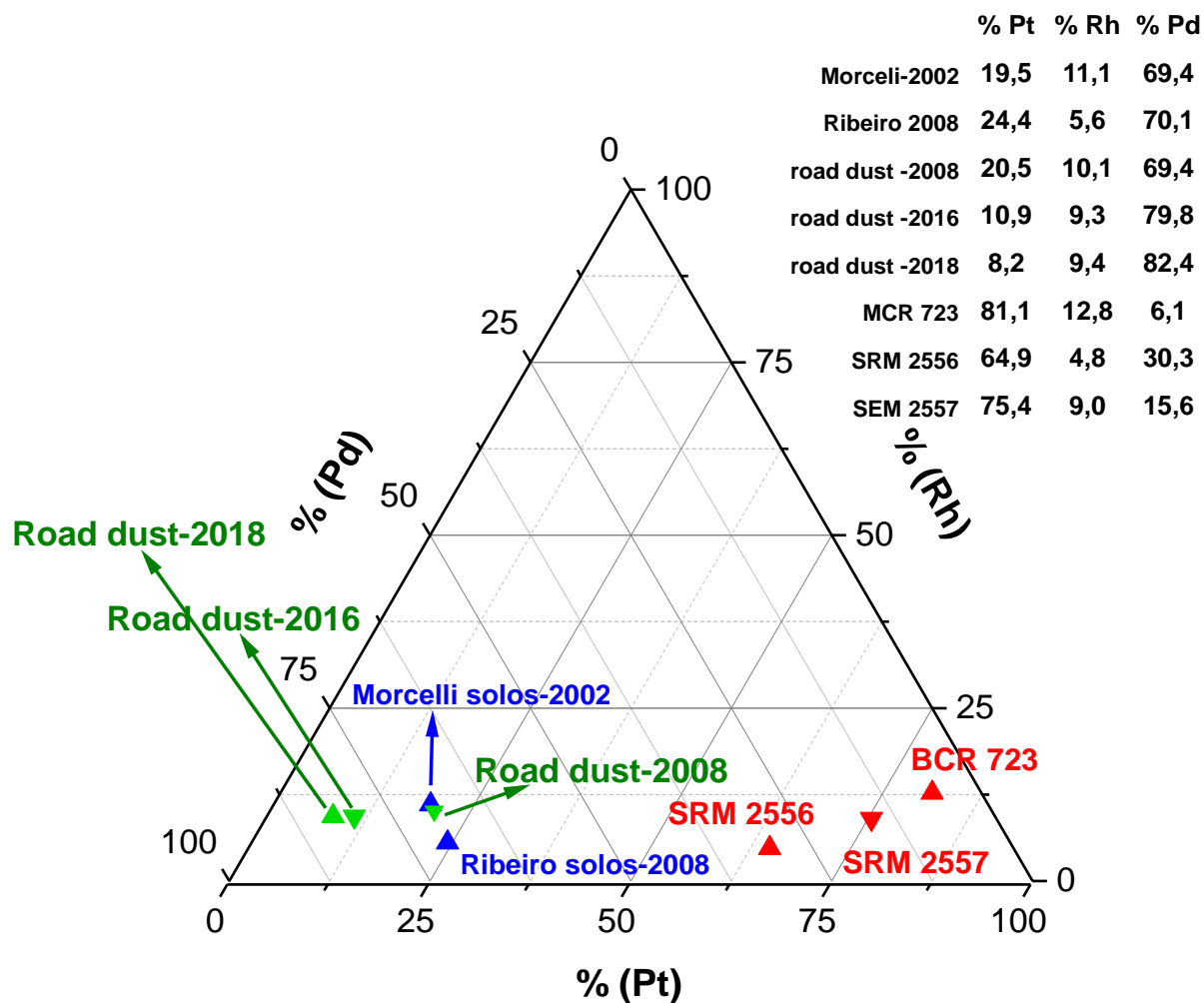
Fonte: Autor da Tese

Analisando-se a Figura 30, verifica-se que a concentração de Platina diminuiu e a de Paládio aumentou nas amostras coletadas nesse trabalho em 2018, com relação às amostras coletadas em 2002 por MORCELLI, (2005) e às amostras de solo coletadas em 2008 por RIBEIRO (2012). Entretanto, todas as amostras ficaram distanciadas dos materiais de referência, produzidos na época na qual a composição dos catalisadores usados pela indústria automotiva apresentava composição em torno de 1,89 g/kg de platina, 0,29 g/kg de paládio, além de 0,10 g/kg de ródio (SHELEF, 2000).

#### **4.8.2 Comparação dos resultados médios dos *EGPs* das amostras de “road dust” desse trabalho com amostras de solo coletadas na cidade de São Paulo de outros dois trabalhos.**

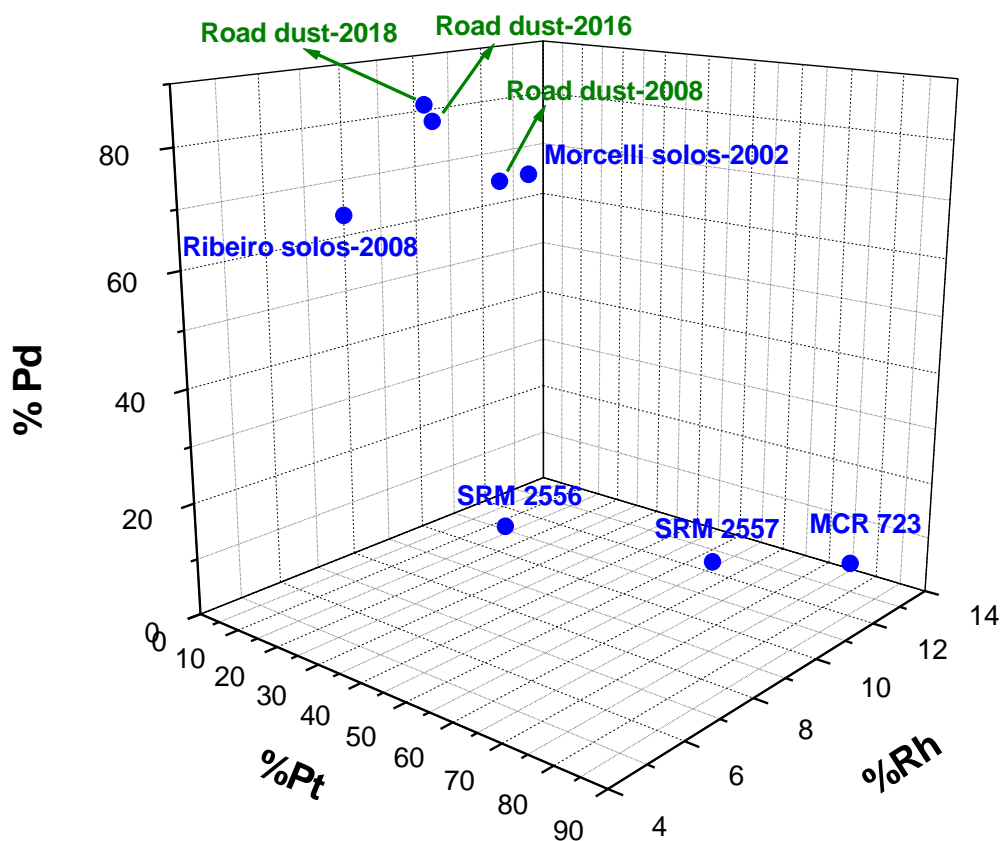
As proporções médias de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma total dos três *EGPs* = 100% nas amostras de “road dust” coletadas em 2008, 2016, 2018 desse trabalho e em três materiais de referência certificados (SRM 2556, SRM 2557 e BCR723), foram plotadas em um gráfico ternário (Figura 31) juntas com os resultados das médias dos *EGPs* de outros dois trabalhos com amostras de solos, coletadas na cidade de São Paulo, em 2002 por MORCELLI et. al. (2005) e outro em 2008 por RIBEIRO et al. (2012). A tabela com os dados calculados pelo programa computacional Origin derivados das concentrações médias de cada um dos *EGPs*, está inserida na própria Figura 30. As proporções dos *EGPs* do gráfico ternário, também foram plotadas em um Gráfico 3D (Figura 32).

**Figura 31** - Gráfico ternário mostrando a proporção média entre os *EGPs* em amostras de solos coletadas em 2002 por MORCELLI et al. (2005), em 2008 por RIBEIRO et al. (2012), em três materiais de referência certificados (SRM 2556, SRM 2557 e BCR723) e nas 3 coletas de “road dust” desse trabalho (2008, 2016 e 2018).



Fonte: Autor da Tese

**Figura 32** - Gráfico ternário 3D mostrando a proporção média entre os *EGPs* em amostras de solos coletadas em 2002 por MORCELLI et al. (2005), em 2008 por RIBEIRO et al. (2012), em três materiais de referência certificados (SRM 2556, SRM 2557 e BCR723) e nas 3 coletas desse trabalho (2008, 2016 e 2018).



Fonte: Autor da Tese

Analisando-se a Figura 31, verifica-se que a proporção de Pt, Pd e Rh da média das amostras de “road dust” desse trabalho, coletadas em 2008, (Pt=20,5%, Rh= 11,1% e Pd=69,4%), ficaram bastante próximas das amostras coletadas em 2002 por MORCELLI et.al (2005) (Pt=19,5%, Rh= 10,1% e Pd=69,4) e das amostras de solo coletadas em 2008 por RIBEIRO t.al (2012) (Pt=24,4%, Rh= 5,6% e Pd=70,1).

A Figura 32 mostra as amostras de solo coletadas em 2008 um pouco afastadas das amostras de “road dust” coletadas também em 2008. Isso ocorreu devido à diferença na proporção de Rh, 5,6% nas amostras de solo e 10,1% nas amostras de “road dust”.

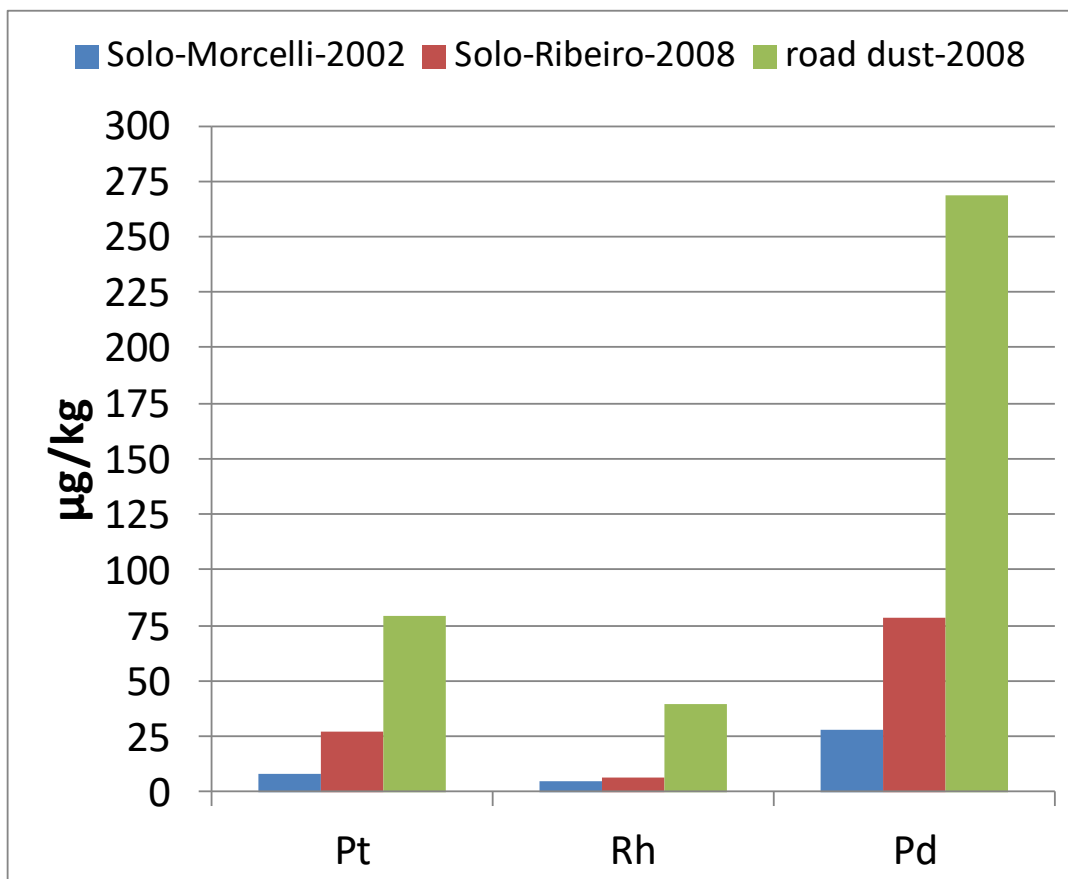
A Tabela 17 relaciona as concentrações médias, em  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ , das amostras de solo coletadas em 2002, 2008 dos trabalhos já citados e das amostras de “road dust” em 2008 desse trabalho, assim como quantas vezes os valores nas “road dust” são maiores do que os encontrados nos solos e em ambos. As concentrações estão representadas na Figura 33 em um gráfico de barras.

Tabela 17 – Concentração média em  $\mu\text{g Kg}^{-1}$  de amostras de solos coletadas em 2002 e 2008 e de amostras de Road dust coletadas em 2008, na cidade de São Paulo.

Amostras, ano de coleta	$\mu\text{g Kg}^{-1}$		
	Pt	Rh	Pd
A: “road dust”, 2008	79,00	39,00	268,00
B: MORCELLI et. al., 2002	7,85	4,45	27,86
A maior que B (vezes)	10	9	10
A: “road dust”, 2008	79,00	39,00	268,00
C: RIBEIRO et.al., 2008	27,24	6,20	78,23
A maior que C (vezes)	3	6	3
C: RIBEIRO et.al., 2008	27,24	6,20	78,23
B: MORCELLI et. al., 2002	7,85	4,45	27,86
C maior que B (vezes)	3	1,4	3

Se considerarmos as proporções dos *EGPs* relativos à média dos resultados das amostras de solos coletadas por MORCELLI et. al. (2005) em 2002, por RIBEIRO et. al. (2012) em 2008 e nas “road dust” em 2008, nota-se que elas são bem próximas, como já foi dito. Entretanto, pela Tabela 17 (Figura 33), verifica-se que as concentrações dos *EGPs* nas amostras de solo coletadas em 2008 tiveram um aumento sobre as coletadas em 2002 de 3, 1,4 e 3 vezes para Pt, Rh e Pd, respectivamente. As amostras de “road dust” coletadas em 2008 apresentaram um aumento médio de 3 vezes na concentração de Pt e de Pd, e 6 vezes na de Rh sobre as amostras de solo coletadas em 2008. As amostras de “road dust” coletadas em 2008 apresentaram um aumento médio de 10 vezes na concentração de Pt e de Pd, e de 9 vezes na de Rh, sobre as amostras de solo coletadas em 2002. Com esses resultados, não foi identificada uma maior mobilidade do Pd com relação a Pt na natureza, como o citado e observado por SPADA et. al. (2012).

**Figura 33** - Gráfico de barra com as concentrações ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ ) nas amostras de solos coletadas em 2002 e 2008 e de “road dust” coletadas em 2008.



Analisando-se esses resultados e os do item anterior nas outras cidades, também podemos concluir que os catalisadores automotivos utilizados nos veículos da cidade de São Paulo, no ano de 2002, já utilizavam proporção bem inferior de Pt aos utilizados na Europa, Canadá, Estados Unidos e em algumas cidades da China.

#### **4.8.3 Comparação dos resultados médios dos *EGPs* das amostras de “road dust” desse trabalho com as coletadas em outros países**

Os resultados obtidos para a média dos *EGPs* nas amostras de “road dust” desse trabalho (em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) foram comparados com resultados médios apresentados em outros trabalhos (outros países), Tabela 18, aonde estão também alguns intervalos dos resultados obtidos para diversas amostras nos diferentes trabalhos. Na Tabela 19 estão as razões Pt/Pd, Pt/Rh e Pd/Rh da média dos *EGPs* encontrados nesse e em outros trabalhos da literatura, desde o ano de 1998 até 2018.

Analisando-se as Tabelas 18 e 19, verifica-se que as amostras de “road dust” coletadas na cidade de Gotemburgo, na Suécia em 1998, por MOTELICA-HEINO et al. (2001), já estavam impactadas com a presença dos *EGPs*, em relação às amostras coletadas em 1994, que estavam livres de *EGPs* por serem de antes do início da obrigatoriedade da utilização dos catalisadores automotivos imposto pela União Europeia em 1993.

Essas amostras coletadas em 1998 apresentaram a maior média da razão Pt/Pd (2,9), ficando isolada das demais cidades. Nessas amostras, também foi encontrada a maior proporção de Rh (25%) em relação ao Pd (19%), características dos primeiros catalisadores utilizados pela indústria automobilística. Calculando-se a proporção de Rh em relação à soma total dos três *EGPs* para os outros trabalhos, ela fica no intervalo de 5 a 13%.

Tabela 18 - Concentrações ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) médias<sup>(a)</sup>, intervalos<sup>(b)</sup> e médias com desvios padrões<sup>(c)</sup> para Pt, Pd e Rh, em amostras de “road dust” desse e de outros trabalhos.

Local	Ano da coleta	Fração ( $\mu\text{m}$ )	EGPs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )			Referência
			Pt	Pd	Rh	
Gotemburgo, Suécia	1998	< 63	<sup>(c)</sup> 195 ± 17	<sup>(c)</sup> 68 ± 5	<sup>(c)</sup> 90 ± 11	MOTELICA-HEINO,2001
Madri, Espanha	1998 -1999	<63	<sup>(b)</sup> 31 – 2252 <sup>(a)</sup> 317	NA	<sup>(b)</sup> 11 – 182 <sup>(a)</sup> 74	GÓMEZ, 2001
Honolulu, Havaí (n=12)	2002	< 63	<sup>(b)</sup> 4,1 – 173,8 <sup>(c)</sup> 51,8 ± 53	<sup>(b)</sup> 1,7- 101 <sup>(c)</sup> 29 ± 32	<sup>(b)</sup> 0,24–15,8 <sup>(c)</sup> 5,2 ± 5,1	SUTHERLAND et. al.,2008
Perth, Austrália	2002	< 63	<sup>(b)</sup> 53,8 – 419,4 <sup>(a)</sup> 200	<sup>(b)</sup> 58,2 – 440,5 <sup>(a)</sup> 199	<sup>(b)</sup> 8,8 - 91.4 <sup>(a)</sup> 41	WHITELEY E MURRAY, 2003
Delta do Rio Pérola, 3 principais cidades, China (n=34)	2007-2008	< 150	<sup>(b)</sup> 4,7 - 187	<sup>(b)</sup> 12,4 - 554	<sup>(b)</sup> 1 - 53	QI, 2011
Guangzhou, China (n=35)	2009	< 63	<sup>(a)</sup> 68	<sup>(a)</sup> 93	<sup>(a)</sup> 24	ZHONG et al., 2012
Pequim, China(n=151)	2010	< 63	<sup>(a)</sup> 28	<sup>(a)</sup> 55	<sup>(a)</sup> 9,8	GAO et. al., 2012
Budapest e Seul, Coreia do Sul (n=8)	2010	< 75	<sup>(a)</sup> 36 <sup>(a)</sup> 66	<sup>(a)</sup> 50 <sup>(a)</sup> 102	NA NA	SAGER et.al., 2015
Viena, Áustria (n=4)	2011	< 500	<sup>(b)</sup> 205 - 1445	<sup>(b)</sup> 201- 1230	NA	NISCHKAUER, 2015
Houston, Texas (n=4)	2012	<63	<sup>(b)</sup> 35 - 131	<sup>(b)</sup> 10 - 88	<sup>(b)</sup> 6 - 8	SPADA et. al., 2012
	2012-Túnel		<sup>(c)</sup> 529 ± 130	<sup>(c)</sup> 770 ± 208	<sup>(c)</sup> 158 ± 52	
Taiwan (n=2)	2012-AM-1	<100	<sup>(a)</sup> 148	<sup>(a)</sup> 485	<sup>(a)</sup> 32,2	HSU et. al., 2013
	2012-AM-2		<sup>(a)</sup> 30,2	<sup>(a)</sup> 381	<sup>(a)</sup> 21,1	
Toronto, Canada (n=32)	2015	< 10	<sup>(b)</sup> 44 - 67	<sup>(b)</sup> 68 - 107	<sup>(b)</sup> 9,0 -14	WISEMAN, 2018
New Castle, Inglaterra (n=9)	2014	< 250	<sup>(a)</sup> 36	<sup>(a)</sup> 80	<sup>(a)</sup> 18	OKORIE et.al., 2015
São Paulo, Brasil (n=18)	2008	< 100	<sup>(b)</sup> 5,5 – 171 <sup>(a)</sup> 79	<sup>(b)</sup> 16,3 – 1034 <sup>(a)</sup> 268	<sup>(b)</sup> 2,4 – 85 <sup>(a)</sup> 39	Esse Trabalho
São Paulo, Brasil (n=18)	2016	< 100	<sup>(b)</sup> 2,6 – 191 <sup>(a)</sup> 69	<sup>(b)</sup> 22,5 – 1832 <sup>(a)</sup> 505	<sup>(b)</sup> 2,0 – 192 <sup>(a)</sup> 59	Esse Trabalho
São Paulo, Brasil (n=18)	2018	< 100	<sup>(b)</sup> 2,8 – 227 <sup>(a)</sup> 64	<sup>(b)</sup> 22,3 – 1875 <sup>(a)</sup> 640	<sup>(b)</sup> 2,8 – 257 <sup>(a)</sup> 73	Esse Trabalho

NA: não analisado; n= n° de amostras



Tabela 19 – Razões Pt/Pd, Pt/Rh e Pd/Rh da média dos EGPs de amostras de “road dust”, desse e outros trabalhos desde 1994 até 2018.

Local	Ano da coleta	Pt/Pd	Pt/Rh	Pd/Rh	Referência
Gotemburgo, Suécia	1998	2,9	2,2	0,8	MOTELICA-HEINO, 2001
Madri, Espanha	1998-1999	XX	4,2	XX	GÓMEZ, 2001
Honolulu, Havaí	2002	1,8	10,0	5,6	SUTHERLAND et. al., 2008
Perth, Austrália	2002	1,0	4,9	4,9	WHITELEY E MURRAY, 2003
Delta do Rio Pérola, 3 cidades, China	2007-2008	0,3	3,5	10	QI et. al., 2011
Guangzhou, China	2009	0,7	2,8	3,9	ZHONG et al., 2012
Pequim, China	2010	0,5	2,9	5,6	GAO et. al., 2012
Budapest	2010	0,7	XX	XX	SAGER et.al., 2015
Seul, Coréia do Sul	2010	0,6	XX	XX	
Viena, Áustria	2011	1,2	XX	XX	NISCHKAUER, 2015
Houston, Texas	2012	1,5 - 3	16,4	11	SPADA te al., 2012
	2012-Túnel	0,7	3,3	4,9	
Taiwan (n=2)	2012-AM-1	0,3	4,6	14	HSU et. al., 2013
	2012-AM-2	0,1	1,4	18	
Toronto, Canadá	2015	0,6	4,8	7,6	WISEMAN, 2018
New Castle, Inglaterra	2014	0,5	2,1	4,4	OKORIE et.al., 2015
São Paulo, Brasil	2008	0,3	2,0	6,9	Esse Trabalho
São Paulo, Brasil	2016	0,1	1,2	8,6	Esse Trabalho
São Paulo, Brasil	2018	0,1	0,9	9	Esse Trabalho

Além dessas amostras de “road dust” coletadas em 1998 em Gotemburgo (MOTELICA-HEINO et. al., 2001), encontra-se concentração de Pt superior à concentração de Pd também em: amostras coletadas no Havaí em 2002 (Pt/Pd = 1,8) por SUTHERLAND et. al. (2008); amostras de “road dust” coletadas em Houston Texas em 2012 (Pt/Pd = 1,5) por SPADA et. al. (2012) e amostras coletadas em Viena em 2011 (Pt/Pd = 1,2) por NISCHKAUER et. al. (2015).

Na Tabela 19 verifica-se que a mesma proporção entre Pt e Pd (45% para ambos), da soma total dos *EGPs* (Pt/Pd = 1,0), foi encontrada em amostras de “road dust” coletadas em 2002 em Perth, Austrália, por WHITELEY e MURRAY (2003).

Na Tabela 19, outras razões Pt/Pd nos resultados são verificadas. Razão no intervalo de 0,5 a 0,7 foram encontradas: em Guangzhou, China, 2009 (0,7) por ZHONG et al. (2012); em Pequim, China, 2010 (0,5) por GAO et. al. (2012); em Seul, Coreia do Sul, Ásia, 2010 (0,6) e em Budapeste, Hungria, Europa, 2010 (0,7), ambas por SAGER et.al. (2015); em New Castle, Inglaterra, Europa, 2014 (0,5) por OKORIE et.al. (2015); em Houston, Texas, USA em poeira de túnel, em 2012 (0,7) por SPADA et. al. (2012) e em Toronto, Canadá, na fração inalável de “road dust”, 2015 (0,6) por WISEMAN (2018). Esses valores indicam que o Pd foi usado em maior quantidade do que a Pt nos últimos anos nos catalisadores automotivos.

No trabalho apresentado por SPADA et. al. (2012), a razão média Pt/Pd para as amostras de poeira do túnel coletadas em Houston, Texas, estavam de acordo com a razão encontrada (0,7) no conversor catalítico utilizado na época, da Engelhard Co., enquanto que as amostras coletadas da calha do túnel e as outras “road dust”, Tabela 19, apresentaram uma relação Pt/Pd >1 (1,5–3,5), possivelmente, segundo o autor, devido à maior mobilidade do Pd comparado com a Pt.

Entretanto, verifica-se que em São Paulo, nesse trabalho, já foi encontrada uma razão bem inferior de Pt/Pd (0,3) nas amostras de “road dust”

coletadas em 2008, o que indica ainda uma maior concentração de Pd em relação a concentração de Pt (Tabela 19).

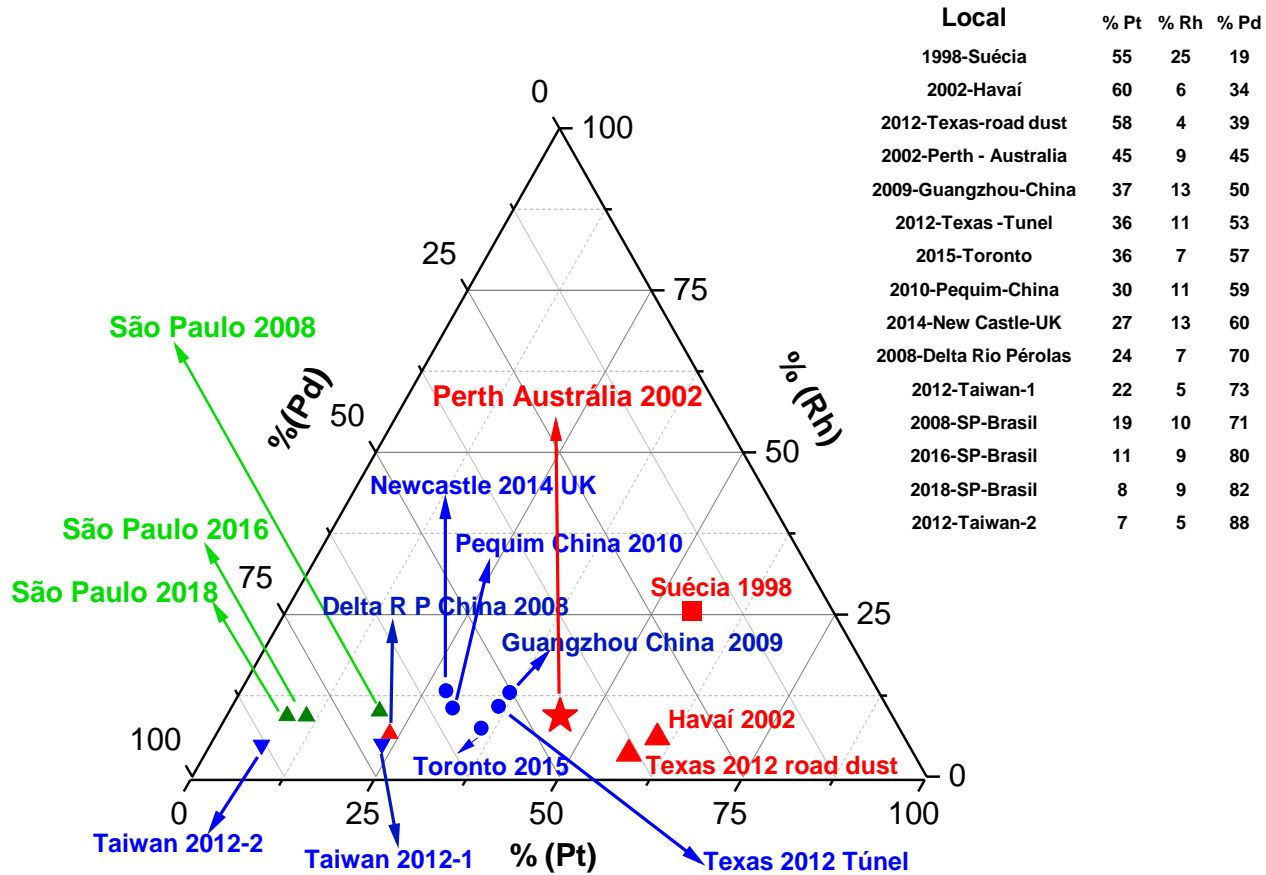
O resultado da razão Pt/Pd média, desse trabalho em 2008 (Pt/Pd = 0,3), foi idêntico ao encontrado por QI et.al. (2011), em amostras de “road dust” coletadas também em 2008, frações < 150 µm, em 3 das principais cidades do delta do rio Pérola na China, incluindo Hong Kong (Pt/Pd = 0,3). Também foi encontrada a mesma razão (Pt/Pd = 0,3) em uma amostra de “road dust”, na fração < 100 µm, coletada em Taiwan, em 2012 (AM-1) por HSU et. al. (2013).

Nas amostras desse trabalho, coletadas em São Paulo em 2016 e em 2018, o resultado da média das razões de Pt/Pd foi de 0,1, Tabela 19. A Figura 33, o que mostra uma quantidade ainda maior de Pd (> 80%), e uma menor proporção de Pt (< 12%), em relação à soma total dos 3 *EGPs*. Esses resultados foram próximos aos encontrados em outra amostra coletada em Taiwan, em 2012 (AM-2), por HSU et. al. (2013).

As proporções médias de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma total dos três *EGPs* = 100% nas amostras de “road dust” coletadas em outros países (outros trabalhos) e nesse trabalho, em 2008, 2016 e 2018, podem ser representadas em um gráfico ternário (Figura 34). A tabela com os dados calculados pelo programa computacional Origin, derivados das concentrações médias de cada um dos *EGPs*, está inserida na própria Figura 34. Os trabalhos que não apresentaram resultados para os três *EGPs* (Pt, Rh e Pd) não foram utilizados para a preparação do gráfico ternário. As proporções podem também ser representadas em um gráfico de barras aonde se pode traçar a linha de tendência (Figura 34).

Na Figura 34, a média das amostras da cidade de Perth, Austrália, que se posiciona em 45% no eixo referente à Pt e ao Pd, que corresponde à razão Pt/Pd=1, está representada por uma estrela vermelha. As cidades com maior concentração de Pt em relação ao Pd estão em vermelho e se posicionam à direita da cidade de Perth-Austrália (Figura 34), enquanto as cidades posicionadas à esquerda, com legenda em azul e verde (SP-Brasil), apresentam maior concentração de Pd com relação à Pt (quanto mais à esquerda maior a concentração de Pd com relação a Pt).

**Figura 34** - Gráfico ternário mostrando as proporções de cada um dos três *EGPs* (soma total = 100%), em amostras “road dust” coletadas em outros países (outros trabalhos) e nesse trabalho, em 2008, 2016 e 2018, na cidade de São Paulo.

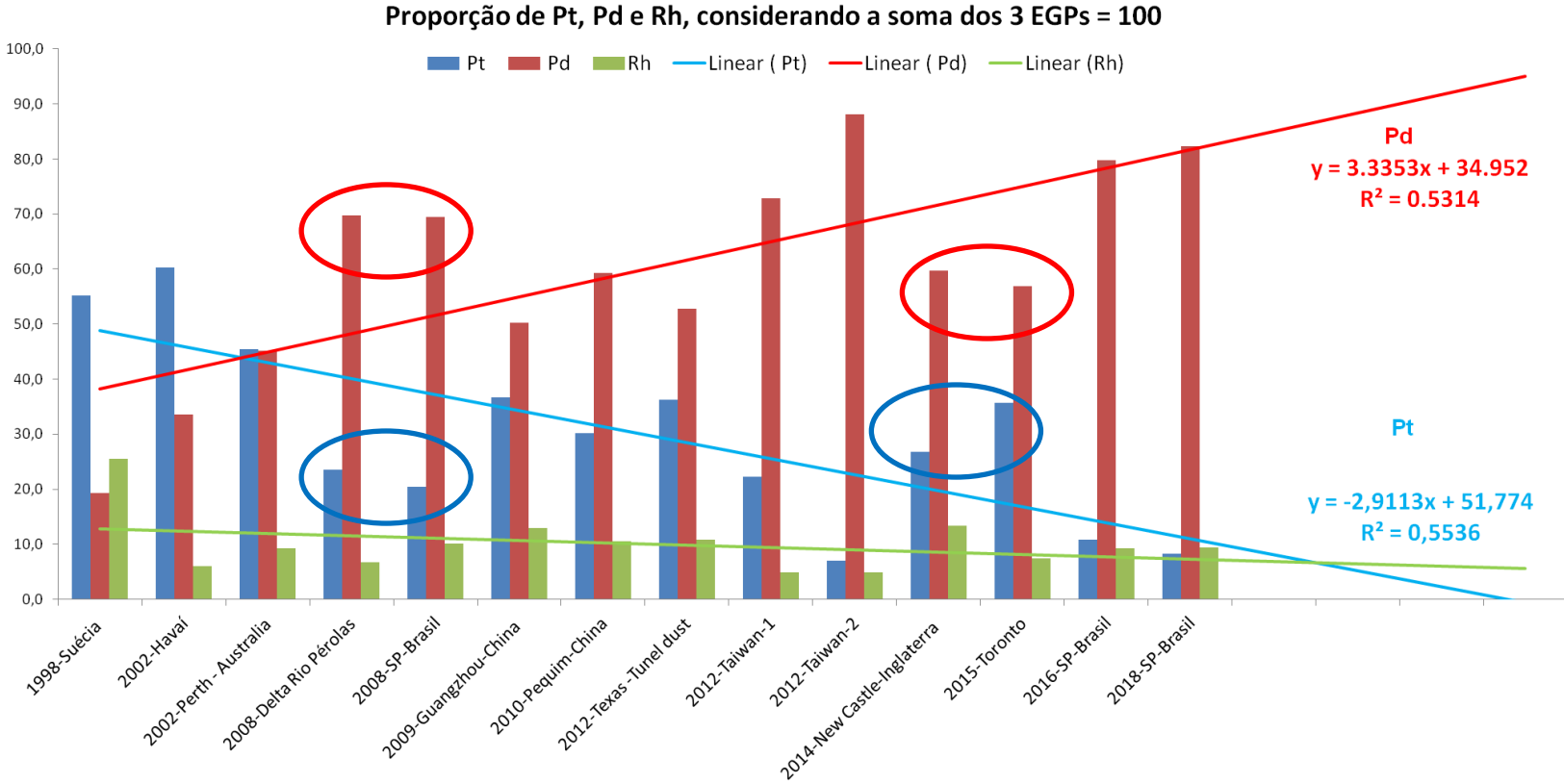


Fonte: Autor da Tese

As comparações das proporções dos *EGPs* nas amostras de “road dust”, que refletem as composições dos catalisadores, com trabalhos já publicados são dificultadas devido às variações legislativas, econômicas e técnicas nos diferentes países (SPADA et. al., 2012).

Na Figura 35 tem-se um gráfico de barras para comparação das proporções de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma dos 3 *EGPs* = 100%, nas amostras de “road dust” deste e de outros trabalhos publicados. A figura mostra uma tendência mundial na redução da utilização do uso da Pt e aumento na proporção de Pd ao longo dos anos.

**Figura 35** - Proporção de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma dos 3 EGP's = 100%, nas amostras de "road dust" desse e de outros trabalhos e as linhas de tendência.



Fonte: Autor da Tese

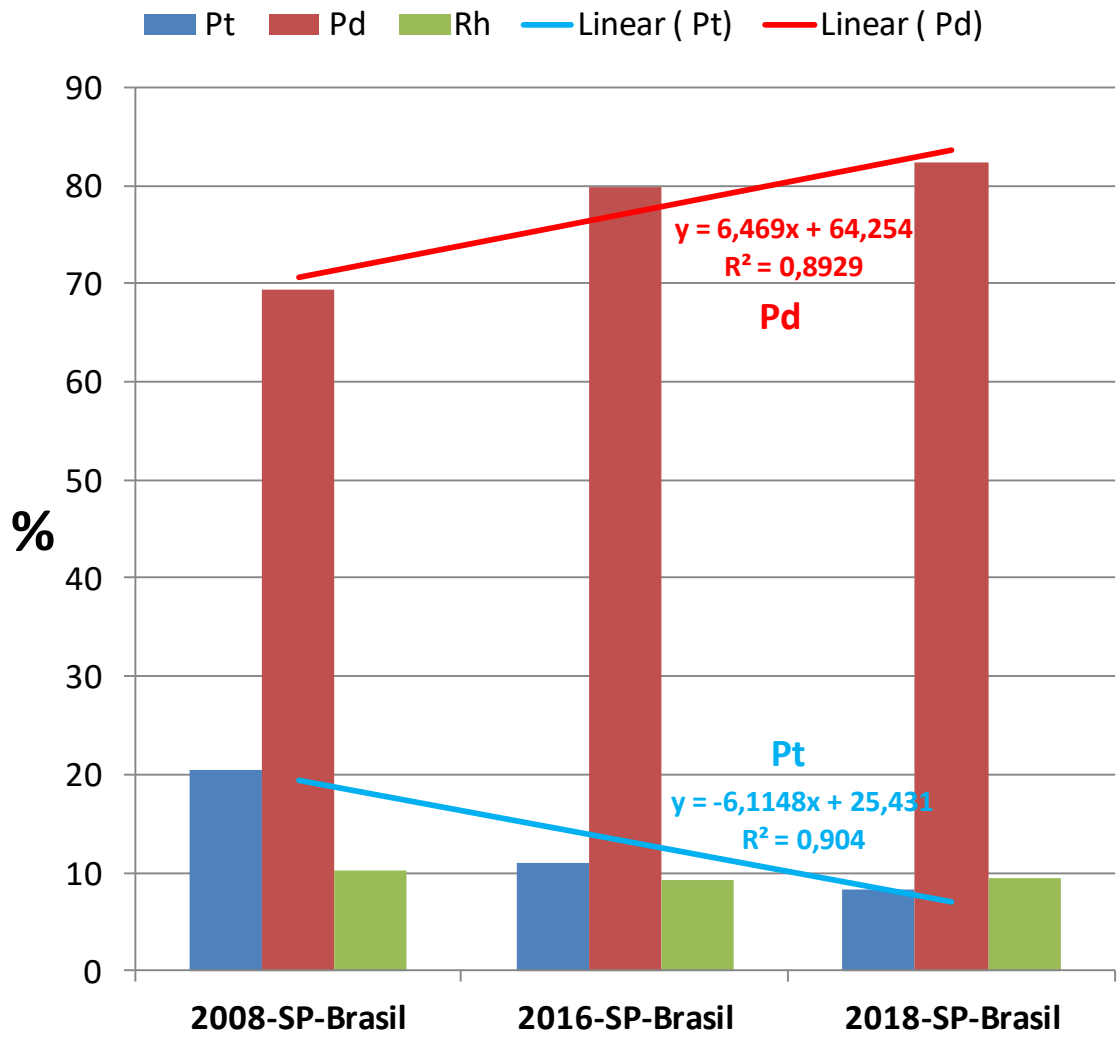
Entretanto, verifica-se que as amostras de poeira de São Paulo 2008 e China-Delta do Rio das Pérolas 2008, já apresentaram proporções de Pd maiores e de Pt menores às amostras coletadas em Guangzhou (China), em Pequim (China) e Texas-USA) (em 2009, 2010 e 2012, respectivamente), na Inglaterra (New Castle, 2014) e em Toronto (Canadá, 2015).

Na Figura 36 estão as proporções de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma dos 3 *EGPs* = 100%, apenas nas amostras deste trabalho. Verifica-se que, desde o início da avaliação das amostras de “road dust” em 2008, a proporção encontrada de Pd em relação aos 3 *EGPs* foi acima de 70%, estando acima das proporções de Pd (50 – 60%) encontradas em cidades da Europa, do Canadá, dos USA, de Pequim e da China (Guangzhou) entre 2009 e 2015. Por outro lado, a proporção de Pd (71%) das amostras em São Paulo de 2008 ficou bem próxima da proporção de Pd (70%) encontrada em amostras coletadas por QI et. al. (2011) em 3 das principais cidades do delta do rio das Pérolas, na China em 2008, assim como da proporção de Pd (73%) encontrada em uma amostra coletada em Taiwan em 2012 por HSU et. al. (2013).

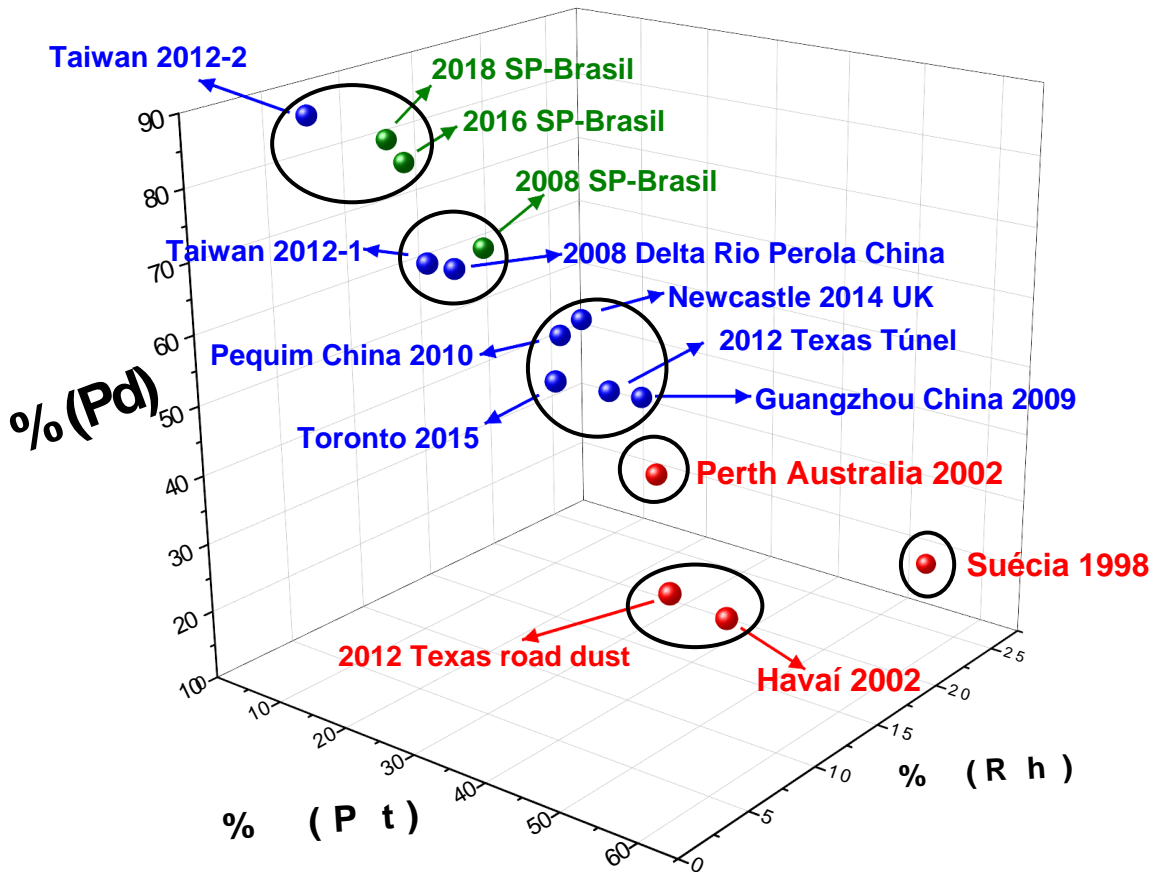
Nas coletas realizadas em São Paulo em 2016 e 2018, os resultados indicaram aumento, em relação a 2008, na proporção de Pd (80 e 82 %) em relação aos 3 *EGPs*, Figura 36, na qual podemos observar também decréscimo na % de Pt. Esses resultados ficaram próximos às proporções de Pd (88%) encontradas em amostras coletadas em Taiwan em 2012 por HSU et. al. (2013).

Foi construído um Gráfico 3D com as proporções de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma total dos 3 *EGPs* = 100%, com os resultados desse trabalho e de várias publicações da literatura (Figura 37), abrangendo um período de 1998 até 2018.

**Figura 36:** Proporção de Pt, Pd e Rh, considerando-se a soma dos 3 *EGPs* = 100%, nas amostras de “road dust” desse trabalho.



**Figura 37** - Gráfico 3D usando as proporções dos 3 *EGPs*, soma total dos *EGPs* = 100%, em amostras “road dust” coletadas nesse trabalho na cidade de São Paulo, em 2008, 2016 e 2018 e em outros países (publicados na literatura).



Fonte: Autor da Tese

A distribuição dos pontos na Figura 37, sugere a existência de pelo menos 6 tipos diferentes de catalisadores automotivos com diferentes proporções dos *EGPs* nas amostras de “road dust” em diferentes cidades pelo mundo, no período de 1998 a 2018, agrupados pelos círculos. Sugere também que os catalisadores utilizados em São Paulo - 2008, apresentaram bastante semelhança com os utilizados no Delta do Rio das Pérolas na China-2008 e, também, em Taiwan-2012-1.



#### 4.9 Cálculo do índice de poluição dos *EGPs* ou “*Metal Pollution Index*” (MPI)

O índice de poluição dos *EGPs*, MPI, equação 20 (item 3.9), foi aplicado para comparar os conteúdos de Pt, Pd e Rh entre as 18 amostras de “road dust”, amostradas nas 3 campanhas de coletas, 2008, 2016 e 2018.

Na Tabela 20, observa-se que a contaminação do “road dust” pelos *EGPs* foi aumentando no decorrer dos anos, 2008<2016<2018, devido ao aumento encontrado no MPI médio de 90 em 2008 para 123 em 2016 e 143 em 2018.

Tabela 20 - MPI calculado para os 18 pontos das 3 coletas

	<b>2008</b>	<b>2016</b>	<b>2018</b>
Ponto-01-Marg. Pinheiros -Guido Caloy	42	95	27
Ponto-02-Marg. Pinheiros-Eldorado	107	29	103
Ponto-03-Marg. Pinheiros-Cetesb	77	42	88
Ponto-04-Marg. Pinheiros-Leroy	10	69	116
Ponto-05- Marg. Tietê -Vilas Boas	34	83	97
Ponto-06-Marg. Tietê -Leroy	16	41	87
Ponto-07 Marg Tietê-Shopping Center Norte	36	56	148
Ponto-08 - Av. Santos Dumont	114	56	88
Ponto-09-Av. Tiradentes	141	69	<b>237</b>
Ponto-10- Av. 23 x Pç Pres. Gamal Abdel Nasser	161	139	<b>220</b>
Ponto-11-Rebouças-Eldorado	105	139	88
Ponto-12-Rebouças-	120	<b>305</b>	<b>478</b>
Ponto-13 Consolação	<b>191</b>	<b>347</b>	113
Ponto-14-Paulista-Trianon	108	<b>385</b>	112
Ponto-15-RL-Metrô Tatuapé-Melo Freire	112	153	84
Ponto-16-RL-Metrô Carrão- Melo Freire	<b>184</b>	115	<b>267</b>
Ponto-17-IPEN-CELAP	6,0	4,9	5,5
Ponto-18-av Jaguaré	50	81	<b>219</b>
Média	<b>90</b>	<b>123</b>	<b>143</b>

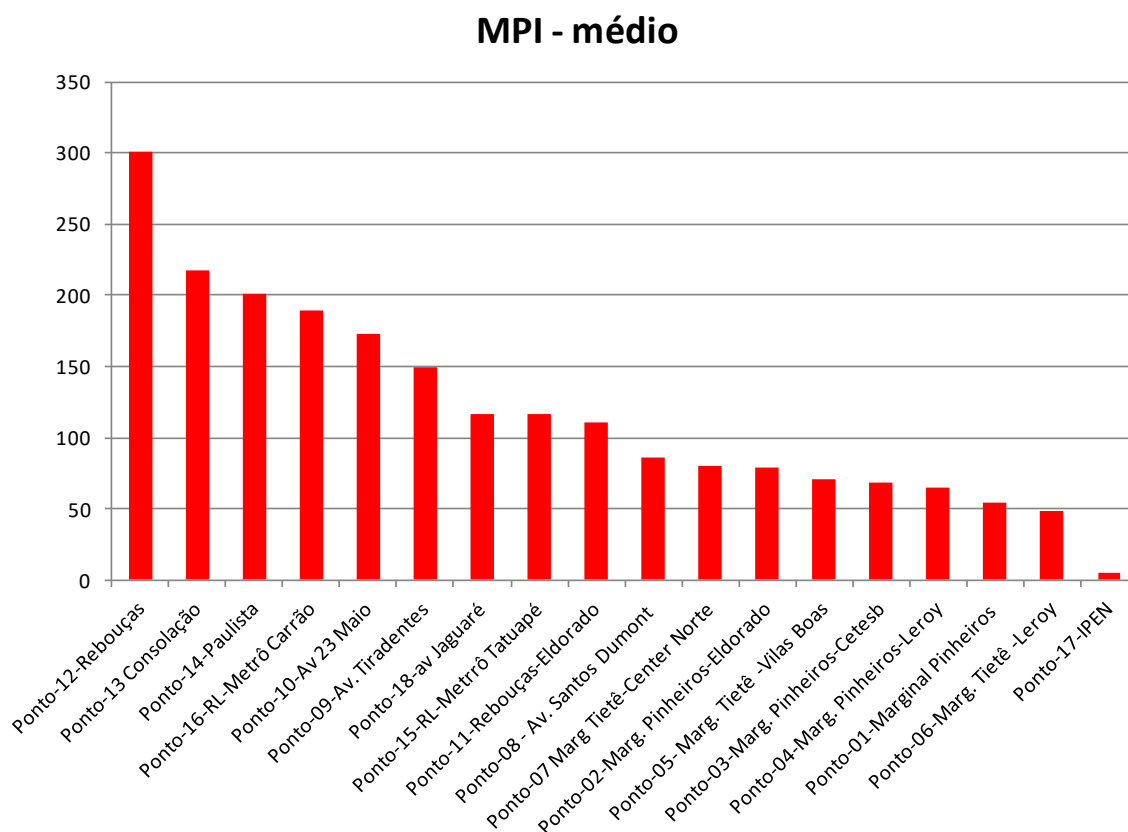
Os pontos localizados na Av. Rebouças x R. Oscar Freire (ponto 12) nas coletas de 2016 e 2018, na Av. da Consolação na coleta de 2016 (Ponto-13) e na Av. Paulista (Ponto -14) na coleta de 2016, todos localizados próximos as avenidas Consolação e Paulista, apresentaram os valores mais elevados quanto ao índice de poluição dos *EGPs* (MPI > 300).

Os pontos 9 (Av. Tiradentes), 10 (Av. 23 de Maio), 16 (Metrô Carrão-Radial Leste) e 18 (Av Jaguaré) na coleta de 2018 também apresentaram um elevado índice de poluição dos *EGPs* (MPI > 200).

Por outro lado, observa-se também na Tabela 19, que o ponto 17 (Estacionamento do IPEN), nas 3 coletas, apresentou os menores índices de poluição (MPI = 6, 5 e 6 em 2008, 2016 e 2018 respectivamente), confirmando a escolha apropriada desse local como branco de amostragem.

Na Figura 38 apresenta-se o MPI médio para os pontos nas 3 coletas, em ordem decrescente. Nela, pode-se observar que o ponto 12, da Av. Rebouças x R. Oscar Freire, foi o de maior MPI (300), e o ponto 17-Ipen apresentou o menor MPI (5,5), como já foi comentado.

**Figura 38** - “MPI” médio das 3 coletas para os pontos, em ordem decrescente.



Fonte: Autor da Tese

Esses resultados também mostram que as amostras de “road dust” das ruas centrais da cidade de São Paulo, com velocidades máximas permitidas de 40

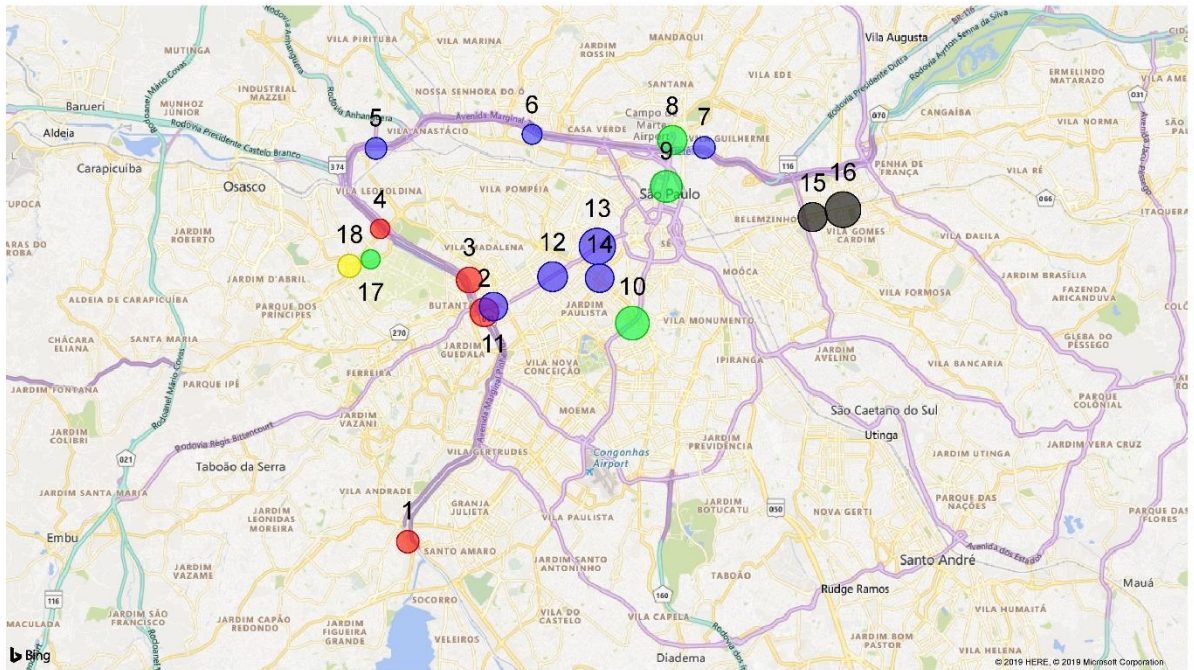
ou 50 km/hora e com características de anda e para frequentes (sinais), se encontram mais impactadas pela presença dos *EGPs* do que as amostras de outras ruas mais afastadas do centro, como as marginais Tiete e Pinheiros com velocidades máximas permitidas maiores, de 90 km/hora. Esse fato está de acordo com o reportado por WICHMANN et al., (2007) que detectaram, na Alemanha, concentrações menores de *EGPs* em solos da faixa central de avenida onde os veículos circulam com uma velocidade constante (de 50 km h<sup>-1</sup>): 88,9 µg kg<sup>-1</sup> para Pt, 77,8 µg kg<sup>-1</sup> para Pd e 17,6 µg kg<sup>-1</sup> para Rh. Por outro lado, em ruas centrais e movimentadas com tráfego de anda e para, foram determinadas concentrações maiores dos *EGPs* no solo: 261 µg kg<sup>-1</sup> para Pt, 124 µg kg<sup>-1</sup> para Pd e 38,9 µg kg<sup>-1</sup> para Rh.

No trabalho de MERGET e ROSNER (2001), verificaram as emissões de Pt pelos catalisadores automotivos sob diferentes condições de operações, por meio de estudos com dinamômetro em diferentes cenários. Na cidade, com velocidades menores dos automóveis e trânsito de anda e para, as emissões de Pt foram de 60 ng km<sup>-1</sup>. Com velocidade constante de 80 km h<sup>-1</sup>, as emissões foram de 20 ng km<sup>-1</sup>. Em autoestradas, com velocidade constante de 130km h<sup>-1</sup>, as emissões aumentaram e foram de 140 ng km<sup>-1</sup>.

Nas Figuras 39, 40 e 41 mostram-se, respectivamente, as representações dos MPI das amostras coletadas em 2008, 2016 e 2018 no mapa da cidade de São Paulo. O tamanho dos pontos é proporcional aos valores encontrados, representados nos pontos das coletas. Observando-se o tamanho dos círculos nesses três mapas, verifica-se o aumento do MPI entre as coletas de 2008, 2016 e 2018.

Na Figura 39, observa-se que os pontos 13 (Av. da Consolação) e 16 (Metro Carrão, Av. Melo Freire RL) aparecem com os maiores círculos, representando os MPI de 191 e 184, respectivamente. Nessas avenidas, a velocidade Máxima permitida é de 50 km/hora e situação de anda e para, frequente.

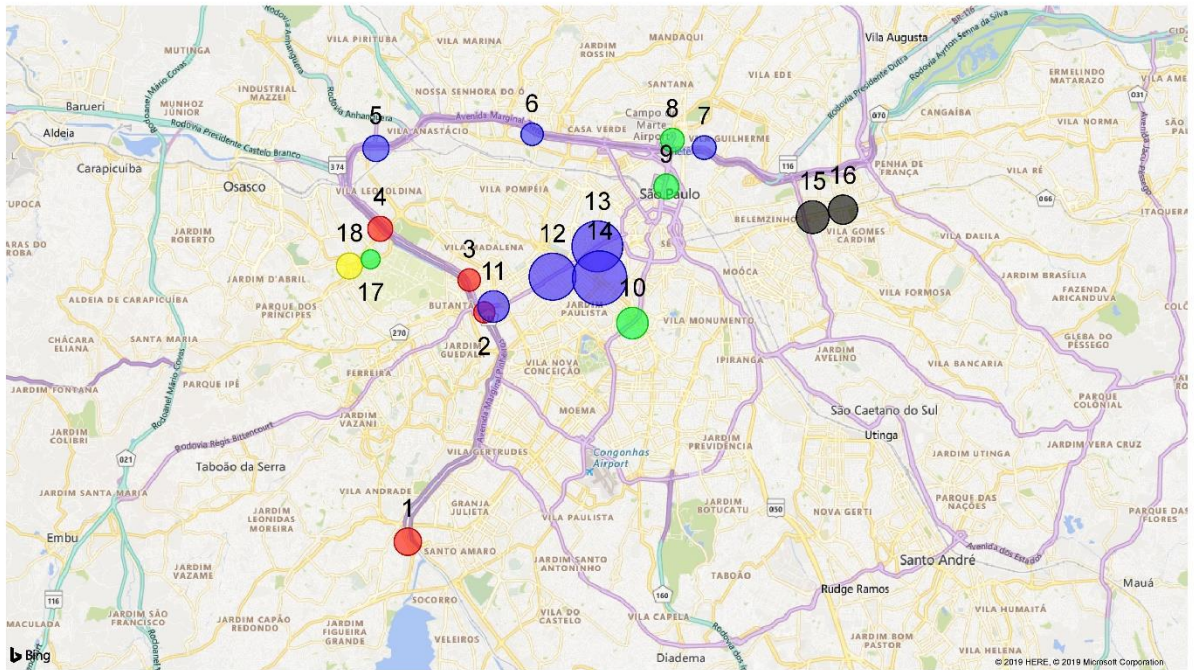
**Figura 39** – Proporções entre os MPIs dos 18 pontos da coleta realizada em 2008 representados no mapa da cidade de São Paulo, com relação ao MPI máximo no Ponto 13-Av Consolação (191) e ao mínimo no Ponto 17-Ipen (6).



Fonte: Autor da Tese usando Microsoft Power BI

Na Figura 40, com os MPIs das amostras coletadas em 2016, verifica-se que os pontos 14 (Av. Paulista), 13 (Av. da Consolação), 12 (Av. Rebouças x Oscar Freire) apresentaram os maiores valores de MPI, 385, 347 e 305, respectivamente. Essas avenidas possuem tráfego com característica anda e para frequente.

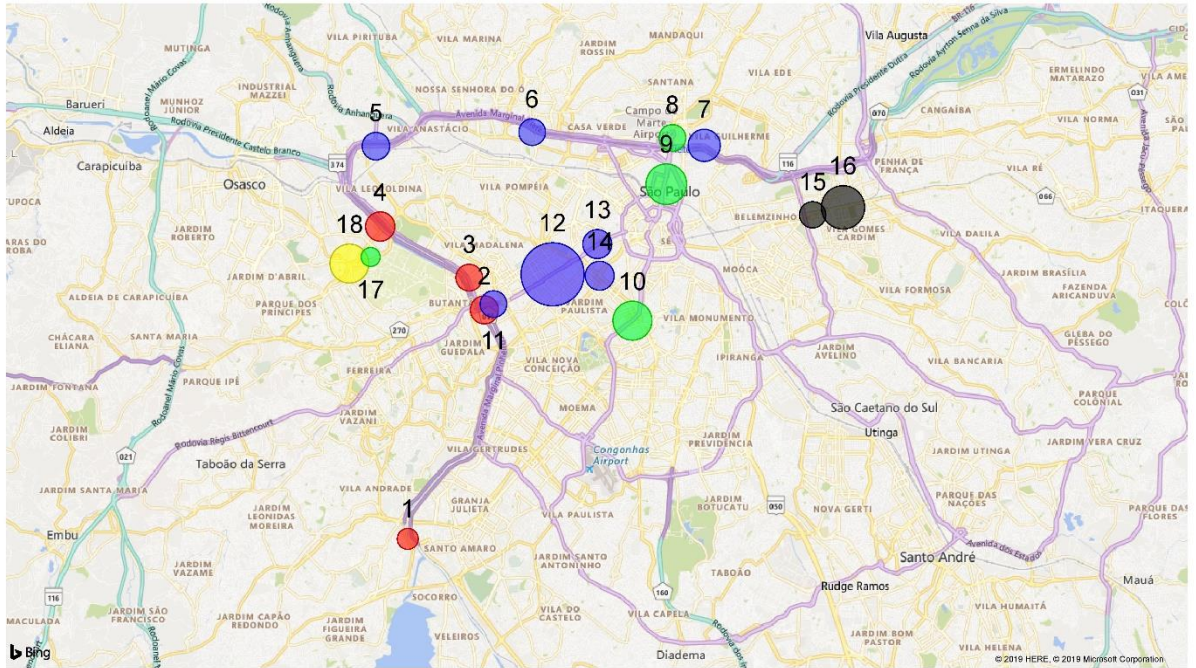
**Figura 40** - Proporções entre os MPIs dos 18 pontos da coleta realizada em 2016, representados no mapa da cidade de São Paulo, com o MPI máximo no Ponto 14 (385) e mínimo no Ponto 17 (5).



Fonte: Autor da Tese usando Microsoft Power BI

Na Figura 41, com os MPIs das amostras coletadas em 2018, os pontos: 12 (Av. Rebouças x Oscar Freire); 16 (RL-Metrô Carrão- Melo Freire); 9 (Av Tiradentes) e 10 (Av. 23 de Maio), apresentaram os maiores valores de MPI, 478, 385, 237 e 305, respectivamente. Essas avenidas possuem velocidades máximas permitidas de 40 ou 50 km/hora e, também, possuem tráfego com característica anda e para frequente.

**Figura 41** - Proporções entre os MPis dos 18 pontos da coleta realizada em 2018, representados no mapa da cidade de São Paulo, com o MPI máximo no Ponto 12 (478) e mínimo no Ponto 17 (6).



Fonte: Autor da Tese usando Microsoft Power BI

#### 4.10 Cálculo do fator de enriquecimento (*EF*)

Utilizou-se Samário (*Sm*) como elemento normalizador. Os valores de referência da crosta terrestre utilizados para o cálculo dos *EFs* foram: 5,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  (ppm) para o *Sm*, 0,4  $\text{ng g}^{-1}$  (ppb) para a *Pt*, 0,4  $\text{ng g}^{-1}$  (ppb) para o *Pd* e 0,06  $\text{ng g}^{-1}$  (ppb) para o *Rh*, de acordo com o trabalho do WEDEPOHL (1995). Os fatores de enriquecimento, calculados de acordo com a equação 21, estão na tabela 21.

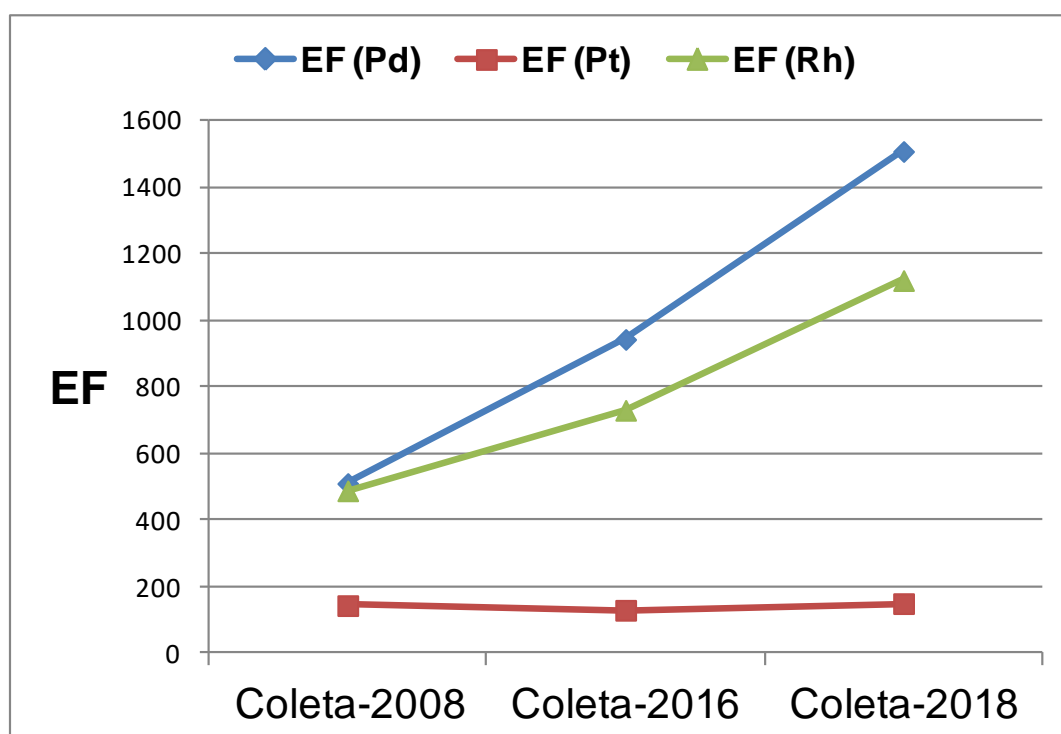
Na tabela 21, verifica-se que a maior parte dos pontos das 3 coletas realizadas apresentou *EF* > 40, um enriquecimento extremamente alto, indicativo de um sinal extremo de poluição dos *EGPs*, conforme as categorias propostas por SUTHERLAND (2000) para enquadramento do *EF* (item 3.13, pág.64).

Na Figura 42, apresentamos o gráfico dos *EFs* médio para *Pd*, *Pt* e *Rh* nas 3 coletas realizadas.

Tabela 21 – EF calculado para Pd, Pt e Rh, nas 3 coletas

Pontos	EF (Pd)			EF (Pt)			EF (Rh)		
	2008	2016	2018	2008	2016	2018	2008	2016	2018
P-1	196	287	399	56	154	45	293	243	332
P-2	583	251	1147	138	27	59	802	191	788
P-3	869	366	665	69	60	72	745	266	523
P-4	25	535	988	14	81	93	32	414	999
P-5	55	566	933	115	109	119	222	458	834
P-6	121	395	888	38	47	67	117	292	641
P-7	231	535	1831	74	64	124	262,0	373	1110
P-8	252	429	1241	104	95	83	329,6	361	685
P-9	647	513	<b>1786</b>	163	46	288	683,4	422	1526
P-10	<b>1994</b>	1064	<b>2933</b>	170	121	244	590,1	960	<b>1952</b>
P-11	324	435	1267	238	259	86	300,6	636	707
P-12	759	<b>2640</b>	<b>3637</b>	203	<b>440</b>	<b>441</b>	755,1	<b>1976</b>	<b>3322</b>
P-13	935	<b>2345</b>	413	<b>333</b>	192	53	<b>1098</b>	<b>1835</b>	348
P-14	426	<b>3302</b>	2851	154	292	251	535	<b>2305</b>	1615
P-15	303	1284	1268	247	88	101	576	808	1091
P-16	1190	974	2823	354	135	317	1158	937	<b>2008</b>
P-17	19	51	30	7	6	4	19	31	25
P-18	240	977	<b>2035</b>	75	87	214	255	615	1628
Média	<b>509</b>	<b>942</b>	<b>1507</b>	<b>142</b>	<b>128</b>	<b>148</b>	<b>487</b>	<b>729</b>	<b>1119</b>

Figura 42 – EF médio para Pd, Pt e Rh nas 3 coletas realizadas



Fonte: Autor da Tese

Na Figura 42, verifica-se que o EF para a Platina apresentou uma pequena redução entre 2008 e 2016, ficando praticamente estável entre 2016 e 2018, apenas com um discreto aumento. O EF para o paládio apresentou um aumento constante entre 2008, 2016 e 2018, enquanto o EF para o ródio apresentou um aumento mais acentuado entre 2016 e 2018 do que entre 2008 e 2016. Esses fatos sugerem que além do aumento do paládio que vem ocorrendo de forma constante desde 2008, o ródio também apresentou um aumento mais significativo nos últimos 2 anos, quando a concentração média do ródio superou a concentração média de platina, como mostra os valores médios das razões entre Rh/Pt, que foram de 0,5, 0,9 e 1,1 respectivamente para 2008, 2016 e 2018.

Na Tabela 21, verifica-se que para o Paládio, na coleta de 2008, o ponto localizado na Av. 23 de Maio (Ponto 10) apresentou o maior valor de *EF* (**1994**). Na coleta de 2016 os pontos: na Av. Rebouças x R. Oscar Freire (12), na Av. da Consolação (13) e na Av. Paulista (14), apresentaram os maiores *EF* (**2640, 2345 e 3302**, respectivamente). Na coleta de 2018, os pontos: na Av. Tiradentes (9), na Av 23 de Maio (10) e o na Av. Rebouças x R. Oscar Freire (12), apresentaram os maiores *EF* (**1786, 2933 e 3637**, respectivamente). A análise temporal sugere um enriquecimento extremamente alto, indicando sinal de aumento da poluição pelo Pd no “road dust”.

No ponto 17 (Estacionamento do IPEN), nas 3 coletas, o paládio apresentou os menores *EF* (19, 51 e 30 em 2008, 2016 e 2018, respectivamente) representando aumento mínimo comparado com o enriquecimento alto para o restante dos pontos. Comparando-se o  $EF^{Pd}$  médio das 3 coletas, **509, 942 e 1507** (2008, 2016 e 2018, respectivamente), encontra-se, claramente, um aumento do *EF* para o Pd, de acordo com o aumento da frota de veículos e as alterações na proporção dos *EGPs* ao longo dos anos nos catalisadores automotivos.

Para a platina, o ponto de coleta localizado na Av. da Consolação (13) em 2008 apresentou o maior *EF* (**333**). Na Av. Rebouças x R. Oscar Freire (12), nas coletas de 2016 e 2018, o ponto apresentou *EF* de 440 e 441, respectivamente. Entretanto, esses valores são menores aos *EFs* máximos encontrados para o paládio. Os valores de *EF* médio para a platina apresentaram uma pequena redução entre as coletas de 2008 para as de 2016, apresentando



um discreto aumento nas coletas de 2018, (Figura 42), o que está de acordo com a redução da concentração de platina nos catalisadores a partir do ano 2000.

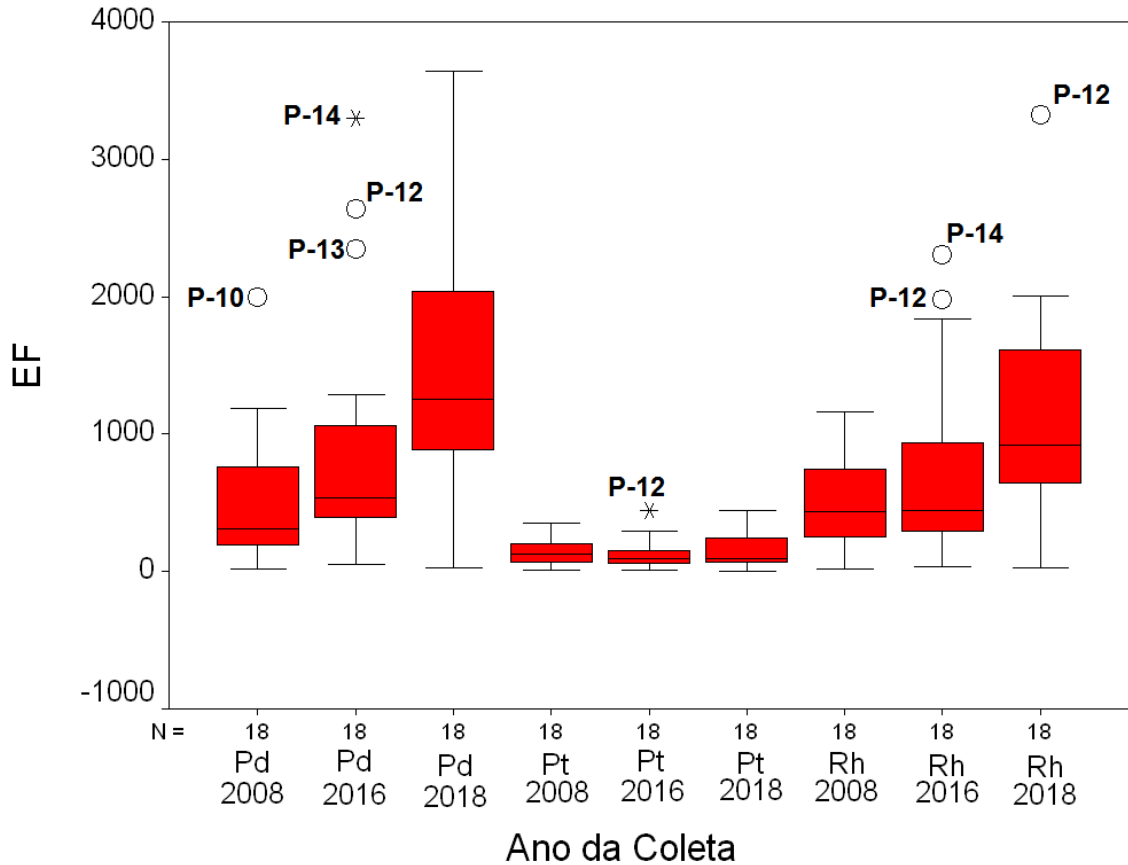
No ponto 17 (Estacionamento do IPEN), nas 3 coletas, a platina apresentou os menores  $EF$  (**7, 6 e 4**, 2008, 2016 e 2018 respectivamente). Esses valores representam um enriquecimento moderado quando comparado com um enriquecimento extremamente alto para o restante dos pontos, e bem abaixo do  $EF^{Pt}$  médio das 3 coletas, **142, 128 e 148** (2008, 2016 e 2018 respectivamente).

Para o ródio os pontos de coleta localizados na Av. da Consolação (Ponto-13 da coleta de 2008) apresentou  $EF=1098$ . Outros pontos com  $EF$  elevados foram: o ponto 12 (Av. Rebouças x R. Oscar Freire), o ponto 13 (Av. da Consolação) e o ponto 14, nas coletas de **2016, ( $EF= 1976, 1835 e 2305$  respectivamente)**. Para as coletas de 2018, os maiores valores de  $EF$  foram para o ponto 10 (Av. 23 de Maio), o ponto 12 (Av. Rebouças x R. Oscar Freire) e o ponto 16 (Metro Tatuapé-RL) com valores de  $EF$  de **1952, 3322 e 2008**, respectivamente. Esses valores sugerem um enriquecimento extremamente alto, indicativo de um sinal extremo de poluição, conforme as categorias para enquadramento do  $EF$  (SUTHERLAND, 2000).

O ponto 17 (Estacionamento do IPEN), nas 3 coletas, para o ródio encontrou-se os menores  $EF$  (19, 31 e 25, em 2008, 2016 e 2018 respectivamente) correspondendo a um enriquecimento significativo, indicativo de poluição significativa, mas bem inferior ao  $EF^{Rh}$  médio das 3 coletas (**487, 729 e 1119** para 2008, 2016 e 2018 respectivamente).

Utilizando-se a ferramenta estatística “Box Plot”, método de caixa de bigodes, com os  $EFs$  de cada elemento, Pd, Pt e Rh, para cada ano de coleta, Figura 43, pode-se fazer algumas interpretações dos dados só pela análise das ilustrações e facilmente resumir as conclusões já descritas. Nos gráficos as linhas horizontais nas caixas representam 25, 50 (mediana) e 75% dos valores dos  $EF$ . As barras de erro, indicam 5 e 105% desses valores. Os pequenos círculos ( $^{\circ}$ ) representam os pontos discrepantes (“outliers”), enquanto os (\*) representam os pontos extremos.

**Figura 43** – Caixa de bigodes, BoxPlot, resumindo os resultados do fator de enriquecimento (*EF*) para os *EGPs* veiculares para cada ano de coleta.



Fonte: Autor da Tese

Na Figura 43, observa-se que para o Pd ocorreu um aumento da mediana do EF de 2008 < 2016 < 2018, sendo que em 2018 a caixa de bigodes apresentou maior amplitude do que as caixas de 2008 e 2016, além de apresentar a mediana acima do limite superior da caixa de 2016. Isto indica que em 2018 foram encontrados mais pontos com maiores concentrações de Pd. O Rh apresentou as medianas de 2008 e 2016 bem próximas, com uma maior amplitude da caixa de 2016. Entretanto, em 2018 o Rh apresentou comportamento semelhante ao Pd, com a mediana acima do limite superior da caixa de 2016 e maior amplitude da caixa de bigodes. As amostras de 2018 foram coletadas em um período de estiagem em 2018 de no mínimo de 30 dias sem a ocorrência de chuva na cidade de São Paulo. Esse fato pode ter tido influência nas maiores amplitudes das caixas e das médias em 2018. A Pt apresentou uma redução bastante discreta no valor da mediada 2008 > 2016 > 2018. Entretanto,

apresentou uma maior amplitude para caixa de bigodes de 2018, com a média do EF para todos os pontos de 148.

A Tabela 22 resume os valores médios e os máximos de EF (fator de enriquecimento) para os *EGPs* desse trabalho e os valores de EF médios encontrados por SPADA et al. (2012), em Houston, Texas, em “road dust” e túnel “dust”.

Tabela 22 - Comparação dos valores dos EF (fator de enriquecimento) dos *EGPs* desse trabalho com os valores encontrados em “road dust” e túnel “dust” por SPADA et al. (2012), em Houston, Texas.

Coleta /Tipo de amostra		EF					
		Pd		Pt		Rh	
		Média	Máximo	Média	Máximo	Média	Máximo
2008 – São Paulo - esse trabalho	“road dust”	509	1994	142	333	487	1098
2016 - São Paulo - esse trabalho	“road dust”	942	3302	128	440	729	2305
2018 - São Paulo - esse trabalho	“road dust”	1507	3637	148	441	1119	3322
SPADA et al. (2012) Houston, Texas	“road dust”	110	--	280	--	206	--
SPADA et al. (2012) Houston, Texas	Túnel “dust”	3400	--	2950	--	5400	--

Pela Tabela 22, verifica-se que a média dos fatores de enriquecimento nesse trabalho foi maior para o Pd > Rh >> Pt. Comparando-se os valores com o trabalho de SPADA et.al. (2012), verifica-se que o EF para o Pd foi bem maior do que o EF encontrado em “road dust” e menor do que o EF encontrado para túnel “dust”. Entretanto, o valor máximo para o EF do Pd encontrado nesse trabalho na coleta de 2018, foi superior à média encontrada por SPADA et al. (2012) em túnel “dust”. Para o Rh, o EF foi bem maior que o encontrado em “road dust” por SPADA et al. (2012) e menor do que o EF encontrado para túnel “dust”. O valor

máximo encontrado para o EF do Rh em 2018 foi inferior à média do EF para o Rh em túnel “dust”.

Para a platina, os valores médios de EF desse trabalho foram inferiores às médias tanto para túnel “dust” como para “road dust” encontrados por SPADA et al. (2012). Os valores máximos encontrados para o EF da Pt em 2008, 2016 e 2018 foram superiores à média de EF encontrado em “road dust” em Houston, mas bem inferior à média encontrada em túnel “dust”.

## 5 CONCLUSÕES

O processo de validação demonstrou que a metodologia adotada para a determinação de Pt, Pd e Rh em “road dust” é linear na faixa de trabalho proposta, com variação dentro do intervalo estatisticamente aceitável.

A seletividade e a sensibilidade da metodologia conferiram *LD* e *LQ* na faixa de  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ , com precisão dentro do intervalo satisfatório para os elementos estudados.

A estimativa de incerteza expandida das medições, que incluem as incertezas analíticas e de amostragem, foram de 33,2% para o Pd, 38,7% para a Pt e 22,3% para o Rh. A incerteza da amostragem correspondeu a mais de 90 % da incerteza da medida para os 3 *EGPs*.

O aumento na contaminação do “road dust” pelos *EGPs* no decorrer dos anos, 2008<2016<2018, pode ser verificado pelo aumento encontrado no índice de poluição (MPI) dos *EGPs*. O MPI médio variou de 90 em 2008 para 123 em 2016 e para 143 em 2018. Os pontos com os valores de MPI mais elevados para as 3 coletas, sempre foram ruas ou avenidas que possuem velocidades máximas permitidas de 40 ou 50 km/hora e, também, possuem tráfego com característica anda e para frequente (maior queima de combustível).

A comparação entre os valores das simples somas das médias dos 3 *EGPs* (Pd+Pt+Rh) nas amostras coletadas em cada período (2008, 2016 e 2018). ( $386 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $633 \text{ ng g}^{-1}$  e  $777 \text{ ng g}^{-1}$ ) nos possibilita a verificação do aumento na concentração média total dos *EGPs* nas amostras ao longo dos anos. Esses aumentos seguem o aumento da frota de veículos que utilizam catalisadores na cidade de São Paulo.

As médias individuais de Pd ( $268 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $505 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $640 \text{ ng g}^{-1}$ ) e Rh ( $39 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $59 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $73 \text{ ng g}^{-1}$ ) mostraram um aumento significativo desses *EPGs* ao longo dos anos, já na média de Pt ( $79 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $69 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $64 \text{ ng g}^{-1}$ ) há redução. Esses aumentos representam para a média da concentração de Pd nas amostras um aumento de 88% entre 2008-2016, 27% entre 2016-2018 ou 139% entre 2008-2018. Para a média de Rh o aumento foi de 51% entre 2008-2016, 24% entre 2016-2018 ou 87% entre 2008-2018. Na concentração média de Pt a

redução foi de 13% entre 2008-2016, 7% entre 2016-2018 ou 19% entre 2008-2018. Esses resultados nos possibilita a verificação dos aumentos, que ocorreram ao longo dos anos, nas concentrações médias do Pd e do Rh, nas amostras, e da redução da Pt, o que está de acordo com as alterações realizadas pela indústria automobilísticas nos últimos 20 anos, com a redução de Pt e aumento do Pd e Rh, devido ao alto custo da Pt. As mesmas conclusões podem ser tiradas pela comparação das médias das razões Pt/Pd nas amostras. As coletadas em 2018 apresentaram as médias geométricas e as medianas próximas, mas com menores variações do que as amostras coletadas em 2016. As amostras de 2016 apresentaram uma significativa diminuição na média geométrica e na mediana das razões Pt/Pd com relação às de 2008, enquanto a razão Pt/Rh também diminuiu.

O fator de enriquecimento médio, “ $EF$ ”, com relação à concentração de referência do Sm na crosta terrestre, nas 3 coletas, foram muito alto para o Pd e o Rh e com aumento entre as coletas de 2008, 2016 e 2018 ( $EF^{Pd} = 509, 942$  e  $1507$ , respectivamente e  $EF^{Rh} = 487, 729$  e  $1119$ , respectivamente). Para a Pt os valores de  $EF$  não foram tão altos ( $EF^{Pt} = 142, 128$  e  $148$ , respectivamente) e apresentaram pequena redução entre 2008 e 2016 e um discreto aumento na coleta de 2018. Todas essas médias apresentaram  $EF > 40$ , um enriquecimento extremamente alto, indicativo de um sinal extremo de poluição dos  $EGPs$ . Esses resultados também estão de acordo com a redução do teor de Pt e aumento do teor de Pd nos catalisadores nos últimos anos. Demonstram, também, que as emissões dos catalisadores veiculares são as principais fontes dos  $EGPs$  encontrados nas amostras de “road dust” coletadas na cidade de São Paulo.

Este trabalho contribui para o conhecimento da poluição ambiental pelos  $EGPs$  na cidade de São Paulo. Os  $EGPs$  detectados nas poeiras das ruas podem ser inalados e são transportados pelas águas pluviais, podendo contaminar peixes, animais e a cadeia alimentar. A presença deles no material particulado ( $PM_{10}$ ) que pode ser inalado é desconhecida da grande maioria das pessoas. Com o uso dos catalisadores nos veículos por anos, poderá ter bioacumulação dos  $EGPs$  na natureza.

Portanto, apesar dos catalisadores terem reduzido a emissão de gases tóxicos, geram outro tipo de poluição, que, devido ao elevado número de veículos na cidade de São Paulo, pode ter impacto na saúde das pessoas e do meio

ambiente. Por isso a importância de termos políticas públicas para melhorar a mobilidade urbana e diminuir a poluição da cidade. Com a falta de opções para a mobilidade, além de aumentar a frota de veículos, também aumenta o tempo que os motores dos veículos ficam funcionando, gerando mais poluição, e o tempo que as pessoas ficam nos veículos inalando poluição também aumenta. Portanto, essa falta de mobilidade, com o aumento dos congestionamentos de veículos na cidade de São Paulo, praticamente anula o desenvolvimento da indústria automobilística alcançado nos últimos anos, que tem produzido carros com motores mais eficientes e com redução na produção de poluentes.

Inovações tecnológicas, como o emprego de carros elétricos, também vão auxiliar no controle das poluições, pois não emitem gases tóxicos, inclusive sem emissões dos *EGPs* pelos veículos, uma vez que neles não há a necessidade de utilização de catalisadores automotivos para reduzir gases tóxicos. Política pública aumentando a disponibilidade de transporte público elétrico, com emissão zero, também é importante para aumentar a mobilidade urbana.

Os resultados gerados nesse trabalho representam o primeiro conjunto de dados disponíveis dos teores dos *EGPs* nas poeiras de ruas de São Paulo. Formam um banco de dados com os teores de Pt, Pd e Rh no “road dust” em ruas centrais e avenidas marginais da cidade, todas com tráfego intenso de veículos, em um intervalo de 10 anos. Esse banco de dados ajuda na monitoração dos *EGPs*, servindo para comparação em estudos futuros.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- BARBANTE, C.; VEYSSEYRE, A.; FERRARI, C.; VAN DE VELDE, K.; MOREL, C.; CAPODAGLIO, G.; CESCO, P.; SCARPONE, G.; BOUTRON, C. Greenland Snow Evidence of Large Scale Atmospheric Contamination for Platinum, Palladium, and Rhodium. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35 (5), p. 835-839, 2001. <https://doi.org/10.1021/es000146y>
- BIRKE, M.; RAUCH, U.; STUMMEYER, J. A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 201. *J. GEOCHEM. EXPLOR*, v.187, p.72-96, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.005>.
- BOCH, K.; SCHUSTER, M.; RISSE, G.; SCHWARZER, M. Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust. *Anal. Chim. Acta*, v. 459, p. 257–265, 2002. PII: S0003-2670(02)00123-X. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00123-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00123-X)
- BOULYGA, S. F. AND HEUMANN, K. G. Direct determination of platinum group elements and their distributions in geological and environmental samples at the ng g<sup>-1</sup> level using LA-ICP-IDMS, *Anal. Bioanal. Chem.*, v.383, p.442-447 2005. DOI 10.1007/s00216-005-0040-7.
- CAROLI, S.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; BOCCA, B.; KRACHLER, M.; FORASTIERI F., SACERDOTE, M.T.; MALLONE, S. Assessment of exposure to platinum-group metals in urban children, *Spectrochimica Acta Part B AT Spectrosc*, v.56, p.1241-1248, 2001. DOI: [10.1016/S0584-8547\(01\)00203-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00203-8)
- CETESB , EMISSÕES VEICULARES NO ESTADO DE SÃO PAULO 2017, Série relatórios - São Paulo/SP – dezembro/2018.
- DAI, X.; KOEBERL, C.; FROSCHL, H. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration. *Anal. Chim. Acta*, v. 436, p. 79–85, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)00902-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00902-3)
- DENATRAN, 2018, *Estatísticas-frota de Veículos- DENATRAN*. Disponível em: <<https://infraestrutura.gov.br/component/content/article/115-portal-denatran/8552-estat%C3%ADsticas-frota-de-ve%C3%ADculos-denatran.html>> Acesso em: 18 out. 2018.
- DJINGOVA, R.; HEIDENREICH, H.; KOVACHEVA, P.; MARKERT B. On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion. *Anal. Chim. Acta*, v. 489, p. 245-251, 2003. DOI: 10.1006/s0003-2670(03)00716-5.



EURACHEM/CITAC, Guide CG 4, **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. 3<sup>a</sup> Edition, Editors: Ellison, S. L. R.; Williams, A., 2012.

FANG, J.; LIU, L-W.; YAN, X-P. Minimization of mass interferences in quadrupole inductively coupled plasma spectrometric (ICP-MS) determination of palladium using a flow injection on-line displacement solid-phase extraction protocol. **Spectrochimica Acta Part B AT Spectrosc**, v.61, p.864-869, 2006. DOI:10.1016/j.sab.2006.06.011.

FERREIRA-BAPTISTA, L.; DE MIGUEL, E. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. **Atmos Environ**, v.39 (25), p. 4501–4512, August, 2005. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.03.026

FUJIWARA, F.G.; GÓMEZ, D. R.; DAWIDOWSKI, L. Metals associated with airborne particulate matter in road dust and tree bark collected in a megacity (Buenos Aires, Argentina). **Ecol. Indic**, v.11, p. 240–247, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2010.04.007>

GAO, B., YU, Y., ZHOU, H., LU, J. Accumulation and distribution characteristics of platinum group elements in roadside dusts in Beijing, China. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31 (6), p. 1231 – 1238, 2012. DOI: 10.1002/etc.1833.

GEBEL, T., LANTZSCH, K. P. and DUNKELBERG, H. Genotoxicity of platinum and palladium compounds in human and bacterial cells, **Mutat Res**, v.389(2-3), p.183-190, 1997. PMID:9093382. DOI:[10.1016/s1383-5718\(96\)00145-3](https://doi.org/10.1016/s1383-5718(96)00145-3)

GEORGIEVA, M.; PIHLAR, B. Determination of palladium by adsorptive stripping voltammetry. **Fresen. J. Anal. Chem.**, v. 357, p. 874–880, 1997. DOI: [10.1007/s002160050266](https://doi.org/10.1007/s002160050266).

GHASEMINEZHAD, S.; AFZALI, D.; TAHER, M.A. Flame atomic absorption spectrometry for the determination of trace amount of rhodium after separation and preconcentration onto modified multiwalled carbon nanotubes as a new solid sorbent. **Talanta**, v. 80, p. 168–172, 2009. DOI: [10.1016/j.talanta.2009.06.049](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.049)

GINÉ, M.F. Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Universidade de São Paulo – USP, Piracicaba: CENA, 1999.

GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B. ' Review Article - Preconcentration and Separation Procedures for the Spectrochemical Determination of Platinum and Palladium. **Microchim. Acta**, v.147, p.189–210, 2004. DOI: 10.1007/s00604-004-0234-2.

GOMES, O.F.M.; AUGUSTO, K.S. **Medição de Parâmetros Estruturais de Catalisadores Automotivos Novos e Usados por Análise Digital de**

**Imagens.** XXII CICAT – Congresso Ibero-americano de Catálise. Chile, 2010. Disponível em: <  
<https://www.cetem.gov.br/images/congressos/2010/CAC00350010.pdf>>.  
Acessado em julho 2019.

GOMEZ, M.B.; GOMEZ, M.M; PALACIOS, M.A. Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in air bone particulate by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 404, p. 285-294, 2000. DOI: [10.1016/S0003-2670\(99\)00723-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00723-0)

GÓMEZ, M.B.; GÓMEZ, M.M; SANCHEZ, J.L.; FERNÁNDEZ,R.; PALACIOS, M.A. Platinum and rhodium distribution in airborne particulate matter and road dust. **Sci. Total Environ.**, v.269, p.131–144, 2001. PII: S0048 - 969 7(00)00826–3.

GÓMEZ, B.; PALACIOS, M.A.; GÓMEZ, M.; SANCHEZ, J.L.; MORRISON, G.; RAUCH, S.; MCLEOD, C; MAD, R.; CAROLI, S; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; BOCCA, B.; SCHRAMMEL, P.; ZISCHKA, M.; PETERSON, C.; WASS, U.. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. **Sci. Total Environ.**, v.299, p.1–19, 2002. DOI: [10.1016/S0048-9697\(02\)00038-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00038-4)

GÓMEZ, M.B.; GÓMEZ, M.M.; PALACIOS, M. A. ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 18, p. 80-83, 2003. DOI: [10.1039/B209727N](https://doi.org/10.1039/B209727N).

GOUVEIA, N.; CORRALLO, F.P.; PONCE DE LEON, A.C.; JUNGER, W.; DE FREITAS, C.U. Poluição do ar e hospitalizações na maior metrópole brasileira”, **Rev Saude Publica [online]**, v.51:117, 2017. DOI [10.11606/S1518-8787.2017051000223](https://doi.org/10.11606/S1518-8787.2017051000223)

GRØN, C., HANSEN, J.B., MAGNUSSON, B.; NORDBOTTEN, A., KRYSELL, M.; ANDERSEN, M.K., LUND, U. **Uncertainty from sampling**. Nordic Innovation Center, Stensberggata 25, Norway, p. 82 , 2017.

GUIMARÃES, M. G. B. **Catalisadores automotivos: identificação do tipo de desativação por mev-eds**. Disponível em: <  
[http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_XIX\\_jic\\_2011/XIX\\_JIC2011\\_maria\\_di\\_giolo\\_bernardes\\_guimaraes.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XIX_jic_2011/XIX_JIC2011_maria_di_giolo_bernardes_guimaraes.pdf)>. Acesso em 11 maio 2012.

HANN S.; KOELLENSPERGER G.; KANITSAR K.; STINGEDER, G. ICP-SFMS determination of palladium using IDMS in combination with on-line and off-line matrix separation. **J. Anal. At. Spectrom.**, v.16, p.1057-1063, 2001. DOI:[10.1039/B102574K](https://doi.org/10.1039/B102574K)

HECK, R. M. and FARRAUTO, R. J. Automobile exhaust catalysts, **Appl. Catal. A-GEN**, v.221, p.443–457, (2001). PII: S0926-860X(01)00818-3.

Hsu, W. H., S. J. Jiang, and A. C. Sahayam, 2013, Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling: *Analytica Chimica Acta*, v. 794, p. 15-19.

HORTELLANI, M.A., SARKIS, J.E.S., MENEZES, L.C.B., BAZANTE-YAMAGUISHI, R., PEREIRA, A.S.A., GARCIA, P.F.G., MARUYAMA, L.S., CASTRO, P.M. Assessment of metal concentration in the billings reservoir sediments, São Paulo State, Southeastern Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v 24(1) p 58-67, 2013. Doi: 10.1590/S0103-50532013000100009

IBGE, **População estimada de São Paulo-SP, em 2019**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-paulo/panorama>>. Acesso em dez. 2019

INMET, 2019, **Instituto Nacional de Meteorologia - Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa, BDMP**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/projetos/rede/pesquisa/>> Acesso em: 27 dez. 2019, mediante cadastro.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Rio de Janeiro. DOQ-CGCRE-008. Revisão 07. Jul. de 2018.

JARVIS, K.E.; PARRY, S.J.; PIPER, J.M. Temporal and spatial studies of autocatalyst derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, v.35, p.1031–1036, 2001. <https://doi.org/10.1021/es0001512>

JOSHI, U. M.; VIJAYARAGHAVAN, D.; BALASUBRAMANIAN, R. Elemental composition of urban street dusts and their dissolution characteristics in various aqueous media. *Chemosphere*, v. 77, p. 526–533, 2009. DOI:10.1016/j.chemosphere.2009.07.043

KALAVROUZOTIS, K. and KOUKOULAKIS, P. H. The environmental Impact of the Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) Emitted by the Automobile Catalytic Converters, *Water Air Soil Pollut*, v.196, p.393-402, 2009. DOI: 10.1007 / s11270-008-9786-9

KAN, S.F. AND TANNER, P. A. Determination of platinum in roadside dust samples by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.19, p.639-643, 2004. DOI:10.1039/b312996a.

KANITSAR, K.; KOELLENSPERGER, G.; HANN, S.; LIMBECK, A.; PUXBAUM, H.; STINGEDER, G. Determination of Pt, Pd and Rh by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) in size-classified urban aerosol samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 18, p. 239-246, 2003. DOI:

10.1039/b212218a.

KLINKENBERG, H.; VAN BORM, W.; SOUREN, F. A theoretical adaptation of the classical isotope dilution technique for practical routine analytical determinations by means of inductively coupled plasma mass spectrometry. ***Spectrochimica Acta Part B AT Spectrosc.***, v.51 (1), p.139-153, 1996. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01386-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01386-5)

KOELLENSPERGER, G.; HANN, S.; STINGEDER, G. Determination of Rh, Pd and Pt in environmental silica containing matrices: capabilities and limitations of ICP-SFMS. ***J. Anal. At. Spectrom.***, v.15, p.1553-1557, 2000. DOI: 10.1039/b006695h

KOVACHEVA, P.; DJINGOVA, R. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled JAAS plasma atomic emission spectrometry. ***Anal. Chim. Acta***, v. 464, p. 7–13, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00428-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00428-2)

KULKARNI, P.; CHELLAM, S.; FRASER, M.P. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. ***Atmos. Environ.***, v.40, p.508- 520 2006. DOI: [10.1016/j.atmosenv.2005.09.063](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.063)

LEŚNIEWSKA, B.A. P.; GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B.; RUSZCZYŃSKA, A.; BULSKA, E.; HULANICKI, A. Elimination of interferences in determination of platinum and palladium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. ***Anal. Chim. Acta***, v. 564, p. 236-242, 2006. DOI:10.1016/j.aca.2006.01.066.

LIMBECK, A.; RENDL, J.; PUXBAUM, H. ETAAS determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation. ***J. Anal. At. Spectrom.***, v. 18, p.161–165, 2003. DOI 10.1039/b211292b.

LUSTIG, S., ZANG, S., MICHELLE, B., SCHRAMMEL, P., BECK, W. Transformation behavior of different platinum compounds in a clay-like humic soil: speciation investigations. ***Sci. Total Environ.***, v.188, p.195–204, 1996. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05172-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05172-8)

MARÍN, M .R. P.; GIL, E. P.; BLÁZQUEZ, L. C.; CAPELO-MARTÍNEZ, J. L. Determination of trace and major elemental profiles in street dust samples by fast miniaturized ultrasonic probe extraction and ICP-MS, ***Talanta***, v. 84, p. 840–845, 2011. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.012.

MEERAVALI, N. N. AND JIANG, S-J. Interference free ultra-trace determination of Pt, Pd and Au in geological and environmental samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry after a cloud point extraction. ***J. Anal. At. Spectrom.***, v.23,p. 854-860, 2008. DOI: 10.1039/B801427B

MERGET, R.; ROSNER G. Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters, **Sci. Total Environ**, v.270, p.165-173, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00788-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00788-9)

MOHAMMADI, S.Z.; AFZALI, D.; TAHER, M.A.; BAGHELANI, Y.M. Determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectrometry after ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction, **Microchim. Acta**, v. 168, p.123-128, 2010. DOI: 10.1007/s00604-009-0267-7

MOHAMMADI S.Z.; KARIMI M.A.; HAMIDIAN H.; BAGHELANI Y.M., KARIMZADEH L. Determination of trace amounts of Pd(II) and Rh(III) ions in Pt-Ir alloy and road dust samples by flame atomic absorption spectrometry after simultaneous separation and preconcentration on non-modified magnetic nanoparticles. **Scientia Iranica F**, v.18 (6), p.1636-1642, 2011. DOI: 10.1016/j.scient.2011.11.030

MOLDOVAN, M., RAUCH, S., GÓMEZ, M., PALACIOS, M.A. and MORRISON, G.M., *Bioaccumulation of Palladium, Platinum and Rhodium from urban particulates and sediments by the Freshwater Isopod Asellus Aquaticus*, **Wat. Res.**, v.35 (17), 4175-4183, 2001. DOI: [10.1016/s0043-1354\(01\)00136-1](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00136-1) PMID: 11791847

MOLDOVAN, M; PALACIOS, M.A.; GÓMEZ, M.M.; MORRISON, G.; RAUCH, S.; MC LEOD, R. C.; MAD, R.; CAROLI, S.; ALIMONTI, A.; PETRUCCI, F.; BOCCA, B.; SCHRAMEL, P.; ZISCHKA, M.; PETTERSSON, C.; WASS,U.; LUNA, M.; SAENZ, J.C.; SANTAMARÍA, J.. Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters, **Sci. Total Environ.**, v. 296, p. 199-208, 2002. PMID:12398337 DOI:[10.1016/s0048-9697\(02\)00087-6](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(02)00087-6)

MORCELLI, C.P.R.; FIGUEIREDO, A.M.G.; SARKIS, J.E.S.; ENZWEILERB J.; KAKAZU M.; SIGOLO, J.B. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 345 (1-3), p. 81- 91, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.018>

MOTELICA-HEINO, M.; RAUCH, S.; MORRISON, G.M.; DONARD, O.F.X. Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS, **Anal. Chim. Acta**, v.436, p.233-244, 2001. DOI: [10.1016/S0003-2670\(01\)00967-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00967-9)

NIEMELÄ, M.; PERÄMÄKI, P.; PIISPANEN, J.; POIKOLAINEN, J. Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS. **Anal. Chim. Acta**, v. 521, p.137-142, 2004. DOI: 10.1016/j.aca.2004.05.075.

NISCHKAUER, W.; NEOUZE, M.-A.; VANHAECKE, F., LIMBECK, A. Extraction and preconcentration of platinum and palladium from microwave-digested road dust via ion exchanging mesoporous silica microparticles prior to their

quantification by quadrupole ICP-MS. **Microchim. Acta**, v. 182 (15-16), p. 2369-2376, 2015. DOI: 10.1007/s00604-015-1643-0

NISCHWITZ, V.; MICHALKE, B.; KETTRUP, A. Speciation of Pt(II) and Pt(IV) in spiked extracts from road dust using on-line liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.1016, p.223–234, 2003. DOI: 10.1016/s0021-9673(03)01291-3.

NISCHWITZ, V.; MICHALKE, B.; KETTRUP, A. Investigations on extraction procedures for Pt species from spiked road dust samples using HPLC–ICP–MS detection, **Anal. Chim. Acta**, v. 521, p.87-98, 2004. DOI:10.1016/j.aca.2004.05.054.

OJEDA, C.B.; ROJAS, F.S. Determination of rhodium: since the origins until today: atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 68, p.1407–1420, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.08.002>

OKAFOR, E. C.; OPUENE, K. Preliminary assessment of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** V.4, p.233, 2007. <https://doi.org/10.1007/BF03326279>

OKORIE, I. A.; ENWISTLE, J.; DEAN, J. R. Platinum group elements in urban road dust. **Curr. Sci.**, v. 109(5), p. 938 – 942, 2015. DOI:10.18520/v109/i5/938-942.

ORDÓÑEZ, A.; LOREDO, J.; DE MIGUEL, E.; CHARLESWORTH, S. Distribution of Heavy Metals in the Street Dusts and Soils of an Industrial City in Northern Spain. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v.44, p. 160–170, 2003. DOI:10.1007/s00244-002-2005-6.

OYAMA, B.S. **Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo**. Dissertação de mestrado, USP, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Departamento de Ciências Atmosféricas, 2010.

PARASKEVAS, M.; TSOPELAS, F.; OCHSENKÜHN-PETROPOULOU, M. Determination of Pt and Pd in particles emitted from automobile exhaust catalysts using ion-exchange matrix separation and voltammetric detection. **Microchim. Acta**, v.176(1–2), p. 235–242, 2012. DOI:10.1007/s00604-011-0724-y

PETROVA, P.; VELICHKOV, S.; VELITCHKOVA, N.; HAVEZOV, I.; DASKALOVA, N. Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition. **Spectrochimica Acta Part B AT Spectrosc**, v. 65, p. 130-136, 2010. DOI:10.1006/j.sab.2009.12.005.

- PRICHARD, H. M.; JACKSON, M. T.; SAMPSON, J. Dispersal and accumulation of Pt, Pd and Rh derived from a roundabout in Sheffield (UK): From stream to tidal estuary, **Sci. Total Environ.**, v. 401, p.90-99, 2008. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.03.037.
- PROBST, T.U.; RIETZ, B.; ALFASSI, Z.B. Platinum concentrations in Danish air samples determined by instrumental neutron activation analysis. **J. Environ. Monit.**, v. 3(2), p. 217-9, 2001. <https://doi.org/10.1039/B010036F>
- QI, L.; ZHOU, MEI-FU; WANG; C. Y. Determination of low concentration of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. **J. Anal. At. Spectrom.**, v.19, p.1335–1339, 2004. DOI: 10.1039/b400742e.
- Qi, L.; ZHOU, MEI-FU; ZHAO, Z.; HU, J.; HUANG Y. The characteristics of automobile catalyst-derived platinum group elements in road dusts and roadside soils: a case study in the Pearl River Delta region, South China. **Environ Earth Sci**, v. 64, p.1683–1692, 2011. DOI 10.1007/s12665-010-0635-y
- RAMSEY, M. H. and ELLISON, S.L.R., (Eds.), Eurachem/EUROLAB/CITAC/GUIDE, Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches, **Eurachem**, p 97, 2007.
- RAUCH, S., MORRISON, G.M., MOLDOVAN, M. Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles. **Sci. Total Environ.**, v.286, p.243–251, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00988-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00988-3)
- RAVINDRA, K.; BENCS, L.; VAN GRIEKEN, R., Review. Platinum group elements in the environment and their health risk, **Sci. Total Environ**, v. 318, p. 1–43, 2004. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3.
- RIBEIRO A. P.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SARKIS, J. E. S.; HORTELLANI, M. A.; MARKERT, B. First study on anthropogenic Pt, Pd, and Rh levels in soils from major avenues of São Paulo City, Brazil, **Environ Monit Assess**, v. 184, p. 7373-7382, 2012. DOI: 10.1007/s106661-011-2506-8.
- SAGER, M.; CHON, HT.; MARTON, L. Spatial variation of contaminant elements of roadside dust samples from Budapest (Hungary) and Seoul (Republic of Korea), including Pt, Pd and Ir. **Environ. Geochem. Health**, v. 37 (1), p.181-193, 2015. DOI: 10.1007/s10653-014-9639-y.
- SILVA, L.I.D. da; SARKIS, J.E.S.; ZOTIN, F.M.Z.; CARNEIRO, M.C.; ALCOVER NETO, A.; SILVA, A.S.A.G. da; CARDOSO, M.J.B.; MONTEIRO, M.I.C. Traffic and catalytic converter – Related atmospheric contamination in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, v.71, p. 677–684, 2008. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.10.057
- SILVA, C.F.M. “**Influência da Quantidade de Metais Nobres na Eficiência de**

**Conversão de Catalisadores de Três Vias**”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Outubro 2009. Disponível em: <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395139396950/Tese.pdf>> Acesso em 17 maio 2012.

SILVA, M. F. da. **Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública**. 2007. Tese (Mestre em Saúde Ambiental) Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6134/tde-08112007-152445/pt-br.php>>. Acesso em: julho 2019.

Silva, Y J.A.B.; Nascimento, C.W.A.; Silva, Yuri J.A.B; Biondi, C.M.; Silva C.M.C.A.C. Rare Earth Element Concentrations in Brazilian Benchmark Soils, **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 40, p 1-13, 2016. DOI:10.1590/18069657rbc20150413

SIMITCHIEV, K.; STEFANOVA, V.; KMETOV, V.; ANDREEV, G., SANCHEZ, A.; CANALS, A. Investigation of ICP-MS spectral interferences in the determination of Rh, Pd and Pt in road dust: Assessment of correction algorithms via uncertainty budget analysis and interference alleviation by preliminary acid leaching. **Talanta**, v. 77, p. 889-896, 2008. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.07.041

SMICHOWSKI, P.; GÓMEZ, D.; FRAZZOLI, C.; CAROLI, S. Traffic-Related Elements in Airborne Particulate Matter, **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43 (1), p.23-49, 2008. DOI 10.1080/05704920701645886.

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. **Anal Chim. Acta**, v.735, p.1-8, 2012. DOI 10.1016/j.aca.2012.05.026.

SU, X.; WANG, M.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; JIN, Q. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of some noble metals using flow injection on-line clean-up. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 16, p.1341–1343, 2001. DOI:10.1039/B105306J

SUTHERLAND, R.A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environ. Geol.**, v.39 (6), p.611- 627, 2000. DOI: [10.1007/s002540050473](https://doi.org/10.1007/s002540050473)

SUTHERLAND, R. A.; PEARSON, D. G.; OTTLEY, C. J. Platinum-group elements (Ir, Pd, Pt and Rh) in road-deposited sediments in two urban watersheds, Hawaii, **Appl. Geochem**, v. 22, p. 1485-1501, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.008>Get rights and content

SUTHERLAND, R. A.; PEARSON, D. G.; OTTLEY, C. J. Grain size partitioning of



platinum-group elements in road-deposited sediments: Implications for anthropogenic flux estimates from autocatalysts, *Environmental Pollution*, v.151, p.503-515, 2008. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.04.018

SUTHERLAND, R.A.; TACK, F. M. G. Extraction of labile metals from solid media by dilute hydrochloric acid. *Environ Monit. Assess*, v.138, p.119-130, 2008. DOI 10.1007/s10661-007-9748-5.

THORPE, A.; HARRISON, R. M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.*, v.400, p.270-282, 2008. DOI 10.1016/j.scitotenv. 2008.06.007.

ULRICH, J.C. *Preparação e caracterização de um material de referência de peixe*. 2011, Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, São Paulo.

USERO J.; GONZALEZ-REGALADO, E.; GRACIA, I., Trace Metals in the Bivalve Mollusc *Chamelea gallina* from the Atlantic Coast of Southern Spain Mar, *Pollut. Bull.*, v. 32, p.305, 1996. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00209-6](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00209-6).

VERSTRAETE, D., RIONDATO, J., VERCAUTEREN, J., VANHAECKE, F., MOENS, L., DAMS, R., VERLOO, M. Determination of the uptake of  $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$  by grass cultivated on a sandy loam soil and by cucumber plants, grown hydroponically. *Sci. Total Environ.*, v.218, p.153–160, 1998. DOI:10.1016/S0048-9697(98)00204-6

WEI, B.; JIANG, F.; LI, X.; MU, S. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China. *Microchem. J.*, v. 93, p.147-152, 2009. DOI: 10.1016/j.microc.2009.06.001.

WEDEPOHL, K.H., The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 59, p. 1217- 1232, 1995. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2).

WHITELEY, J.D.; MURRAY, F. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, *Western Australia. Sci. Total Environ.*, v.317, p.121-135, 2003. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00359-0

WHITELEY, J.D., MURRAY, F. Autocatalyst-derived platinum, palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff, *Sci. Total Environ.*, v.341, p.199–209, 2005. DOI:10.1016/j.scitotenv.2004.09.030

WICHMANN, H.; ANQUANDH, G. A. K.; SCHMIDT, C.; ZACHMANN, D.; BAHADIR, M. A. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany, *Sci. Total Environ.*, v. 388, p. 121-

127, 2007. DOI:10.1016/j.scitotenv.2007.07.064.

WISEMAN, C.L.S.; NIU, J.; LEVESQUE C.; CHÉNIER M.; RASMUSSEN, P.E. An assessment of the inhalation bioaccessibility of platinum group elements in road dust using a simulated lung fluid. *Environ. Pollut.*, v.241, p.1009-1017, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.06.043.

XINWEI LU, WANG; KAI LEI; JING HUANG; YUXIANG ZHAI. Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China. *J. HAZARD. MATER*, v.161, p.1058–1062, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.052>

YANG, T.; QINGSHENG LIU; HAIXIA LI; QINGLI ZENG; LUNGSANG CHAN. Anthropogenic magnetic particles and heavy metals in the road dust: Magnetic identification and its implications. *Atmos. Environ.*, v. 44,p.1175-1185, 2010. DOI: [10.1016/j.atmosenv.2009.12.028](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.12.028)

YETIMOĞLU, E. K.; ERCAN, Ö. Multivariate Analysis of Metal Contamination in Street Dusts of Istanbul D-100 Highway. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.19 (7), p.1399-1404, 2008. DOI: 10.1590/S0103-50532008000700025

ZAMPIERI, M.C.T., Identificação dos Elementos do Grupo da Platina (EGPs) oriundos de emissão veicular, utilizando as folhas de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. (Melastomataceae) como biomonitor de material particulado (MP) proveniente da emissão dos catalisadores veiculares, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. <http://hdl.handle.net/123456789/28052>.

ZHONG, L.; LI, J.; YAN, W.; TU, X.; HUANG, W.; ZHANG, X. Platinum-group and other traffic-related heavy metal contamination in road sediment, Guangzhou, China. *J. Soils Sediments*, v.12 (6), p. 942-951, 2012. DOI 10.1007/s11368-012-0527-8

ZIMMERMANN, S.; WOLFF, C.; SURES, B., Toxicity of platinum, palladium and rhodium to *Daphnia magna* in single and binary metal exposure experiments. *Environ. Pollut.*, v.224, p.368-376, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.016>

ZISCHKA, M.; SCHRAMEL, P.; MUNTAU, H.; REHNERT, A.; GÓMEZ, M.; STOJANIK, B.; WANNEMAKER, G.; DAMS, R.; QUEVAUVILLER, P.; MAIER, E. A. A new certified reference material for the quality control of palladium, platinum and rhodium in road dust, BCR-723. *Trends Anal. Chem.*, v. 21, p. 851-868, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)01207-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)01207-4)

## ANEXO I

### PRECIPITAÇÃO DE CHUVA NA CIDADE DE SÃO PAULO:

Os dados foram obtidos do BDMP (Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa). Esse Banco abriga dados Meteorológicos em forma digital, de séries históricas de várias estações meteorológicas do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Possui informações referentes às medições diárias, de acordo com as normas técnicas internacionais da Organização Meteorológica Mundial (OMM). Pelo Link: <http://www.inmet.gov.br/projetos/rede/pesquisa/> (acesso mediante cadastro).

**Localização das medições:** Estação MIRANTE de SANTANA - SP [Latitude: -23.5 (graus); Longitude: -46.61 (graus); Altitude: 792.06 (metros)]. Código OMM da Estação: 83781.

**Hora em UTC** (*Tempo Universal Coordenado*, também conhecido como *tempo civil*) hora de referência a partir do qual se calculam todas as outras zonas horárias do mundo. O horário de Brasília, fora do horário de verão, é **UTC-3**, isto é, subtrai-se três horas do UTC. Os dados apresentados foram sempre coletados às 12:00 UTC (9:00 h de Brasília).

A medida de **precipitação pluviométrica** é em **mm** (milímetro), ou seja, 1 milímetro de precipitação equivale ao volume de 1 L (1.000.000 mm<sup>3</sup>) de água de chuva, 1 mm que se acumula em uma de área de 1 m<sup>2</sup> (1.000.000 mm<sup>2</sup>).

#### No período de 01/06/2008 a 31/07/2008

Data	Precipitação/mm	Data	Precipitação/mm	Data	Precipitação/mm
1/06/2008	20,8	21/06/2008	0	11/07/2008	0
2/06/2008	1,6	22/06/2008	2,9	12/07/2008	0
3/06/2008	0	23/06/2008	0,9	13/07/2008	0
4/06/2008	40	24/06/2008	0,1	14/07/2008	0
5/06/2008	0	25/06/2008	0	15/07/2008	0
6/06/2008	0	26/06/2008	0	16/07/2008	0
7/06/2008	0	27/06/2008	0	17/07/2008	0
8/06/2008	0	28/06/2008	0	18/07/2008	0
9/06/2008	0	29/06/2008	0	19/07/2008	0
10/06/2008	0	30/06/2008	0	20/07/2008	0
11/06/2008	0	1/07/2008	0	21/07/2008	0
12/06/2008	0	2/07/2008	0	22/07/2008	0
13/06/2008	0,3	3/07/2008	0	23/07/2008	0
14/06/2008	0	4/07/2008	0	24/07/2008	0
15/06/2008	0	5/07/2008	0	25/07/2008	0
16/06/2008	11,6	6/07/2008	0	26/07/2008	0
17/06/2008	0	7/07/2008	0	27/07/2008	0
18/06/2008	0	8/07/2008	0	28/07/2008	0
19/06/2008	0	9/07/2008	0	29/07/2008	0
20/06/2008	0	10/07/2008	0	30/07/2008	0
				31/07/2008	0

**No período de 01/08/2012 a 20/09/2012:**

<b>Data</b>	<b>Preci- pitação mm</b>	<b>Data</b>	<b>Preci- pitação mm</b>
01/08/2012	0,3	27/08/2012	0
02/08/2012	0	28/08/2012	0
03/08/2012	0	29/08/2012	0
04/08/2012	0	30/08/2012	0
05/08/2012	0	31/08/2012	0
06/08/2012	0	01/09/2012	0
07/08/2012	0	02/09/2012	0
08/08/2012	0	03/09/2012	0
09/08/2012	0	04/09/2012	0
10/08/2012	0	05/09/2012	0
11/08/2012	0	06/09/2012	0
12/08/2012	0	07/09/2012	0
13/08/2012	0	08/09/2012	0
14/08/2012	0	09/09/2012	0
15/08/2012	0	10/09/2012	0
16/08/2012	0	11/09/2012	0
17/08/2012	0	12/09/2012	0
18/08/2012	0	13/09/2012	0
19/08/2012	0	14/09/2012	0
20/08/2012	0	15/09/2012	0
21/08/2012	0	16/09/2012	0
22/08/2012	0	17/09/2012	0
23/08/2012	0	18/09/2012	0
24/08/2012	0	19/09/2012	0
25/08/2012	0	20/09/2012	0
26/08/2012	0		

**No período de 01/06/2016 a 15/08/2016:**

<b>Data</b>	<b>Precipi- tação mm</b>	<b>Data</b>	<b>Precipi- tação mm</b>	<b>Data</b>	<b>Precipi- tação mm</b>
01/06/2016	1,2	26/06/2016	0	21/07/2016	0
02/06/2016	22	27/06/2016	0	22/07/2016	0
03/06/2016	8,4	28/06/2016	0	23/07/2016	0
04/06/2016	14,8	29/06/2016	0	24/07/2016	0
05/06/2016	73,4	30/06/2016	0	25/07/2016	0
06/06/2016	30,6	01/07/2016	0	26/07/2016	0
07/06/2016	53	02/07/2016	0	27/07/2016	0
08/06/2016	0,5	03/07/2016	0	28/07/2016	0
09/06/2016	0	04/07/2016	0	29/07/2016	0
10/06/2016	0	05/07/2016	0	30/07/2016	0
11/06/2016	0	06/07/2016	0	31/07/2016	0
12/06/2016	0	07/07/2016	0	01/08/2016	0
13/06/2016	0	08/07/2016	0	02/08/2016	0
14/06/2016	0	09/07/2016	0	03/08/2016	0
15/06/2016	0	10/07/2016	0	04/08/2016	0
16/06/2016	0	11/07/2016	0	05/08/2016	0
17/06/2016	0	12/07/2016	0	06/08/2016	0
18/06/2016	0	13/07/2016	0	07/08/2016	0
19/06/2016	0	14/07/2016	0	08/08/2016	0
20/06/2016	0	15/07/2016	0	09/08/2016	0
21/06/2016	0	16/07/2016	0	10/08/2016	0,2
22/06/2016	0	17/07/2016	6,4	11/08/2016	0
23/06/2016	2,9	18/07/2016	0	12/08/2016	0
24/06/2016	0	19/07/2016	0	13/08/2016	0
25/06/2016	0	20/07/2016	0	14/08/2016	0
				15/08/2016	0

**No período de 01/06/2018 a 15/08/2018:**

<b>Data</b>	<b>Precipi- tação/mm</b>	<b>Data</b>	<b>Precipi- tação/mm</b>	<b>Data</b>	<b>Precipi- tação/mm</b>
01/06/18	0	27/06/18	0	22/07/18	0
02/06/18	0	28/06/18	0	23/07/18	0
03/06/18	0,8	29/06/18	0	24/07/18	0
04/06/18	0	30/06/18	0	25/07/18	0
05/06/18	0,3	01/07/18	0	26/07/18	0
06/06/18	0	02/07/18	0	27/07/18	0
07/06/18	2,6	03/07/18	0	28/07/18	0
08/06/18	2	04/07/18	0	29/07/18	0
09/06/18	0	05/07/18	0	30/07/18	0
10/06/18	0	06/07/18	0	31/07/18	24,2
11/06/18	0	07/07/18	0	01/08/18	0
12/06/18	0	08/07/18	0	02/08/18	5
13/06/18	6,8	09/07/18	0	03/08/18	0
14/06/18	0,2	10/07/18	0	04/08/18	17,6
15/06/18	0	11/07/18	0	05/08/18	0
16/06/18	0	12/07/18	0	06/08/18	5,1
17/06/18	0	13/07/18	0	07/08/18	8,5
18/06/18	0	14/07/18	0	08/08/18	0
19/06/18	0	15/07/18	0	09/08/18	2,2
20/06/18	0	16/07/18	0	10/08/18	0
21/06/18	0	17/07/18	0	11/08/18	0
22/06/18	0	18/07/18	0	12/08/18	0
23/06/18	0	19/07/18	0	13/08/18	0
24/06/18	0	20/07/18	0	14/08/18	0
25/06/18	0	21/07/18	0	15/08/18	0
26/06/18	0				

---

---

**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, Inovações e Comunicações.**

---

---