



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM POEIRA RESIDENCIAL
SOB A FORMA DE SUSPENSÃO POR ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM A ATOMIZAÇÃO EM
FORNO DE GRAFITE**

Cristian Da Paz Braga

Florianópolis
12/2022

Cristian Da Paz Braga

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM POEIRA RESIDENCIAL
SOB A FORMA DE SUSPENSÃO POR ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM A ATOMIZAÇÃO EM
FORNO DE GRAFITE**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Prof^a Dr^a Tatiane de Andrade Maranhão

Florianópolis
12/2022

Dedico este trabalho ao Cristian recém formado no ensino médio, que imaginou a UFSC como um sonho, mas que se tornou mais que realidade. Espero no futuro acreditar mais em mim mesmo.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família, que me apoiaram e estiveram ao lado durante o meu percurso.

Agradeço em especial a minha orientadora por me tranquilizar mesmo com o resultado não esperados.

Aos professores do laboratório LEMA que me ajudaram e ensinaram ferramentas, técnicas e resoluções dos problemas em um laboratório de rotina.

Aos meus amigos alunos de pós-graduação do laboratório, que me ajudaram, ensinaram, e tiveram paciência para me aturar durante esse tempo.

Aos meus amigos de jornada da graduação Ana, Bianca, Jean e Julia, que estivei comigo, que mesmo em caminhos diferentes que possamos nos reencontrar em breve.

A minha professora do Dea que me incentivou durante esse tempo, que foi um *Shangri-La* na minha vida, que possamos sempre nos reencontrar.

A todos os professores que lembro com carinho, e que saibam que cada um deles foi um degrau de aprendizagem.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 REVISÃO DA LITERATURA	10
2.1 Qualidade do ar.....	10
2.2 Aerossol atmosférico	11
2.3 Metais presentes na poeira	12
2.3.1 Chumbo.....	13
2.4 Coleta de amostra de poeira	14
2.5 Preparo de amostra	15
2.6 Uso da quimiometria	16
2.7 Técnicas Analíticas.....	17
2.7.1. Técnica de GF AAS e uso de modificadores	18
3 OBJETIVOS	20
3.1. Objetivo geral.....	20
3.2. Objetivos específicos	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1. Instrumentação.....	21
4.2. Reagentes e amostras.....	23
4.3. Plano de Amostragem	23
4.3.1 Coleta de amostra	24
4.4. Preparo de amostra	25
4.4.1. Separação por tamanho de partícula e moagem.....	25
4.4.2 Otimização do preparo das suspensões.....	26
4.4.2.1 Otimização razão massa/volume.....	26
4.4.2.1 Planejamento fatorial 2 ³ de HNO ₃ , TX – 100 e US	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27

5.1 Otimização do programa de temperatura	27
5.2 Otimização razão massa/volume.....	30
5.3 Planejamento fatorial de triagem.....	31
5.4 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão	33
5.5 Aplicações em amostras reais.....	35
6 CONCLUSÃO	40
7 REFERÊNCIAS.....	41

RESUMO

O projeto visou a determinação de Pb em amostras de poeiras de ambientes internos residenciais considerando o preparo de amostras por suspensão e uso de espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS). Foi avaliado o uso de diferentes modificadores químicos (Pd, W e Rh) para amostra de suspensão de poeira e padrão aquoso, a fim de aumentar a sensibilidade e estabilidade térmica do Pb e encontrar uma condição compromisso entre amostra e padrão aquoso, o W apresentou melhor compromisso entre sensibilidade e estabilidade térmica para amostra e padrão aquoso. Através de ferramentas quimiométricas foi otimizado as seguintes condições da suspensão: massa de 30 mg, volume final de 30 mL, 2% (v/v) de HNO₃ e 0,1% (m/v) de Triton X 100 para garantir maior estabilidade da suspensão. A exatidão do método foi avaliada considerando a determinação de quatro amostras de referência certificadas de solo, para três amostras os resultados obtidos foram concordantes com o valor certificado para 95% de confiança. Teste de adição recuperação foi realizado com a amostra de poeira reais considerando a adição em três níveis de concentração e as recuperações obtidas ficaram entre 87,3% e 99,8%. A metodologia foi aplicada em 9 amostras de poeiras residenciais de uma mesma cidade, localizada no norte do estado de Santa Catarina, que encontrou concentrações de Pb entre 11,3 até 114 mg·kg⁻¹, e que foram avaliados possíveis fatores relacionados.

Palavras-chave: Poeira; Chumbo; Ambiente interno; GF AAS; Quimiometria;

1 1 INTRODUÇÃO

2 As várias espécies químicas presentes nos materiais particulados atmosféricos
3 tornam estas partículas uma via de introdução dessas espécies potencialmente tóxica
4 de serem assimiladas no organismo humano. Atualmente muito estudos tem voltado
5 a atenção para poluição ambiental e como esta gera material particulado e gases
6 tóxicos, que estão em contato direto com os seres humano, mas que isso só identifica
7 uma parte do problema.

8 Com as mudanças da rotina de trabalho (crescimento do *home-office*), assim
9 como as facilidades de entrega de produtos por delivery, as pessoas estão cada vez
10 menos saindo de casa, ficando assim cada vez mais tempo dentro das suas
11 residências. Klepleis et al. (2001)¹ já indicia que as pessoas ficam 80% tempo dentro
12 de ambientes fechados.

13 Alguns trabalhos já vêm mostrando que existe um relações entre fontes
14 antropogênicas como tráfego de veículos, queima de combustíveis fósseis, emissões
15 industriais, atividades de construção e poeira de estradas contribuem na composição
16 dessas partículas que adentram esses ambientes internos, e que identificar e
17 quantificar espécies químicas nas partículas geradas é muito importante, já que além
18 de mostrar a qualidade do ar a que está exposto também pode ser um marcador para
19 doenças relacionadas.

20 A poeira é um poluente atmosférico comum capaz de reduzir a qualidade do ar.
21 A poeira pode vir do solo através de tempestades de poeira, canteiros de obras,
22 estradas não pavimentadas, processos industriais e outras fontes. Das partículas, que
23 podem ter origem natural ou antropogênica, elas podem ser classificadas devido ao
24 seu tamanho que ocorre numa ampla faixa conforme observado na Figura 1, existem
25 partículas de tamanhos menores que 2,5 μm que podem ser inalada e penetrar
26 profundamente no corpo humano através dos pulmões, até tamanhos maiores que 10
27 μm que são partículas grosseiras que são geralmente visíveis na forma de poeira
28 acumulada, mas que barradas nos tratos superiores. Contudo, mesmo partículas mais
29 grosseiras podem ser 30 vezes menores que um fio de cabelo humano, o que podem
30 passar despercebidas no ambiente¹⁵.

31

1

Figura 1: Comparação de tamanho do material particulado.2
3Fonte: Adaptado EPA².

4 Dentre as técnicas para quantificar esses elementos as que mais se destacam
5 são as que tem níveis de detecção baixos, porque geralmente os níveis dos analitos
6 estão na faixa de ppm (partes por milhão) ou ppb (partes por bilhão), por isso a
7 espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) está entre a
8 técnica mais utilizada para quantificar elementos, entretanto o criterioso preparo de
9 amostra necessário, que pode ser digestão da amostra (eliminação completa da
10 matriz) ou por extração (extração das espécies de interesse para um meio líquido)
11 torna o uso dessa técnica não trivial e um processo de maior custo e demorado quanto
12 maior o número de amostras. Assim outros métodos de preparo de amostra estão
13 sendo usados para aumentar a frequência analítica, como a suspensão, no caso de
14 amostras como poeira, está se faz uma interessante alternativa, contudo se faz
15 necessário uma técnica analítica mais robusta que apresente uma sensibilidade na
16 ordem de ppb. A espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de
17 grafite (GF AAS) atende esses requisitos, pois sua principal vantagem é o tratamento
18 *in situ* da amostra com o uso do forno de grafite com a função de eliminar a matriz já
19 na etapa de pirólise o que permite evitar interferentes. Neste contexto, a combinação
20 da GF AAS e uso de suspensões proporciona uma potente ferramenta capaz de
21 auxiliar o monitoramento de ambientes internos para compreender a que se está
22 exposto.

1 2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Qualidade do ar

2 Crescentemente, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos sobre a qualidade
3 do ar e a relação com a saúde humana^{3,4,5,6}, seja em nível de exposição ao ser
4 humano, e assim, o acúmulo de efeitos a longo prazo no organismo, ou a dinâmica de
5 enfermidades agravadas, ou possibilitadas pela exposição do ar considerado de
6 “baixa qualidade” em ambientes presentes na rotina da população.

7 Dado a diversidade de ambientes que um indivíduo pode transitar, o ar
8 associado também difere para cada ambiente, essa diferença ocorre não apenas pela
9 mudança das fontes de emissão de gases e partículas, como também a dinâmica do
10 ar presente. Essa diferença é maior quando comparamos a separação *indoor vs.*
11 *outdoor*, em que ambientes internos (*indoor*) a dinâmica do ar é mais restrita (presença
12 de paredes, assim a circulação do ar ocorre pelas frestas, abertura de janelas e portas)
13 do que ambientes externos (*outdoor*) que possui uma troca/renovação constante do
14 ar presente⁵.

15 Com a vinda da pandemia de COVID-19, a reclusão solicitada à época,
16 favoreceu o aumento da demanda por trabalhos em casa (home-office), além do
17 aumento da procura por serviços de entrega a domicílio, desta forma a rotina de
18 muitos indivíduos ficou limitada a estar em ambiente “selados”, que com a ausência
19 de informações e educação ambiental apropriada, muitas vezes trata-se de ambientes
20 com baixa renovação do ar e uso extensivo de condicionadores de ar, estudos
21 mostram que as pessoas (para populações de países industrializados) gastam mais
22 de 80% do tempo nesses ambientes de baixa qualidade de ar^{1,7,8}. Ressalta-se que as
23 legislações de qualidade do ar são escassas e defasadas além de se relacionarem
24 apenas a ambientes externos, destaca-se a resolução normativa CONAMA 03/90⁹,
25 que dispõe sobre padrões de qualidade do ar, porém, partículas são avaliadas de
26 forma apenas gravimétrica, não há valores regulatórios para compostos e metais em
27 partículas, com relação à qualidade do ar de interiores existe apenas a Resolução
28 ANVISA 176/2000¹⁰ que traz padrões de qualidade para ar de ambientes internos
29 climatizados artificialmente de uso público e coletivo, que prevê valores regulatórios
30 para CO₂, CO, O₃, VOCs (Compostos orgânicos voláteis, do inglês *Volatile organic*
31 *compound*) e material particulado, de não há legislação nacional que preconize níveis

1 de metais em particulados atmosféricos até o momento atual. A Agência de Proteção
2 Ambiental americana (EPA) estabelece padrões nacionais de qualidade do ar
3 ambiente (40 CFR parte 50)¹¹ e preconiza como limite para Pb no ar em $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
4 como média contínua de 3 meses. Desta maneira, a avaliação a qualidade do ar
5 indoor é de extrema relevância, pois assim é possível compreender a que tipo de
6 perigo de exposição nesse ambiente e elaborar ações ou tecnologias para mitigar a
7 exposição ao ar, que seja considerado de “mais baixa qualidade”. Por conta disso, é
8 importante entender que sempre se está exposto ao aerossol presente no ambiente,
9 e que a partir dele que podemos avaliar a qualidade do ar presente.

2.2 Aerossol atmosférico

10 Com a crescente preocupação de cientistas, órgãos públicos e a população em
11 geral da presença de poluentes tóxicos no ar, é importante compreender que o que
12 respiramos é uma mistura de componentes químicos. A maioria, é ocupada por
13 moléculas em estado gasoso como N_2 , O_2 , CO_2 , e outras espécies químicas voláteis,
14 e uma pequena fração vai estar no estado líquido e/ou sólido. Partindo dessa
15 premissa, um termo mais pertinente é aerossol atmosférico, que se caracteriza pela
16 dispersão de partículas sólidas e líquidas em suspensão com os gases presentes no
17 ar¹².

18 Muitos trabalhos encontrados na literatura consolidam a importância de estudos
19 aprofundados sobre a composição e mecanismos dos gases presentes no ar, como
20 impacto do aumento dos gases responsáveis pelo efeito estufa¹³, formação da chuva
21 ácida¹⁴, e marcadores do equilíbrio antropogênico com o meio ambiente para a
22 previsão do futuro do planeta terra¹⁵.

23 Atualmente, outros componentes do aerossol atmosférico vêm sendo
24 analisado, como espécies químicas que compõem a fração sólida suspensa no ar,
25 assim é possível compreender melhor como, por exemplo, os mecanismos de
26 resposta inflamatória desse tipo de exposição ao ser humano^{4,6,16,17}. Entretanto,
27 diferente dos gases que são mais simples de delinear as possíveis interações no
28 organismo dada a sua composição, a fração sólida é de difícil caracterização, pois
29 devido a sua natureza heterogênea e de mudança composicional advindo de fontes
30 de emissão características e da interação com o meio, uma grande parcela das
31 pesquisas apenas classifica o tamanho das partículas para ter um parâmetro de

1 estudo a ser avaliado^{3,4,5,6,16,17}. Contudo, essa é uma informação importante, pois
2 compreendendo as espécies químicas presente nessas partículas nos seus diferentes
3 tamanhos é possível obter informações sobre suas possíveis fontes de emissão, além
4 de poder estipular a absorção dessas espécies nos organismos em entraram em
5 contato¹⁸.

6 Essa fração sólida dos aerossóis é chamada material particulado (PM, do inglês
7 *particulate matter*), também relacionado a poluição por partículas: o termo refere-se a
8 uma mistura de partículas sólidas e gotículas líquidas encontradas no ar¹². Por
9 apresentar uma grande variedade de tamanho dentro do que é chamado de PM, assim
10 partículas muito pequenas podem não ser visíveis e ficam flutuando no ar por longos
11 períodos por ser aerodinamicamente estável sendo detectadas por equipamento mais
12 sofisticados como microscópio eletrônico, e partículas maiores (que podem ser
13 formadas de aglutinado de partículas menores) por serem muito pesadas ao ficam
14 muito tempo no ar e se aderem às superfícies mais baixas, classificadas como
15 partículas grosseiras ou comumente chamada de poeira, a relação poeira e partículas
16 menores é um equilíbrio dinâmico e constantemente passível de ser perturbado, uma
17 vez que a poeira contribui para ressuspensão de partículas menores a cada varrição
18 e possibilidade de revolvimento de poeiras².

19 Na poeira pode haver inúmeras espécies químicas presente na sua constituição
20 ou adsorvidas nela, por conta disso, muitas dessas espécies podem ser absorvidas
21 no organismo quando são inaladas, isso pode ser algo alarmante quando se trata de
22 metais, pois apesar de alguns serem micronutrientes, muito podem ser prejudiciais, e
23 que sua quantidade dentro do organismo deve ser mínima, ou inexistente^{19,20}.

2.3 Metais presentes na poeira

24 Os poluentes em ambientes *indoors* são divididos em gases e partículas
25 poluentes, entre as quais as partículas de poeira são uma das principais fonte de
26 exposição humana. A poeira atua como um veículo médio e transportador que pode
27 acumular metais e outros poluente. A poeira *indoor* é composta principalmente por
28 dois tipos de partículas: as partículas externas advindas de fora por meio de troca de
29 ar, e partículas primárias e secundárias emitidas ou formadas no próprio ambiente
30 fechado. Em comparação com a poeira *outdoor*, as fontes de poeira *indoor* são mais
31 diversas, com uma quantidade relativamente maior de partículas, portanto, a

1 composição e a toxicidade da poeira de ambientes internos são mais complexas, o
2 que pode representar maiores danos à saúde humana²¹.

3 Albar *et al.* (2020)²² quantificaram em poeiras de ambientes internos com a
4 técnica de ICP-MS os seguintes elementos: Co, Ni, Cd, Mn, Cu, Zn, Se, Ba, Rb, sendo
5 Mn o elemento mais presente em zonas rurais e Zn em áreas urbanas. Eqani *et al.*
6 (2016)²³ que estudaram a distribuição espacial de poeira ao longo do rio Indo no
7 Paquistão quantificando Cr, Co, Ni, Cd, Mn, Cu, Zn e Pb com a técnica de ICP-MS,
8 sendo o índice de risco para Pb acima do nível de referência por seus órgãos de saúde
9 regulatórios para crianças e adultos em quase todas as amostras.

10 Hou *et al.* (2019)²⁴ avaliaram Cu, Zn, Cd e Pb, com três técnicas diferentes
11 (ICP-MS, AAS e XRF). Os elementos foram quantificados na poeira da rua, sido
12 avaliado que Pb estava em níveis muito acima do recomendado de exposição para
13 crianças e adultos. Na província de Al- Qunfudah na Arabia Saudita foi determinado
14 metais na poeira de rua e residencial sido quantificados Fe, Pb, Cu, Mn, Zn e Co com
15 a técnica ICP-MS, sendo Cu, Mn, Co e Zn em maior quantidade na poeira doméstica
16 do que nas amostras de poeira de rua²⁵.

17 Dado a diversidade de possíveis fontes internas e externas de espécies
18 químicas, a variedade de metais presentes na poeira será grande, entretanto níveis
19 altos de algumas espécies tóxicas isso deve servir de alerta, isso pode ser observado
20 com a presença do Pb nas amostras reportadas nos estudos, pois além de afetar o
21 meio ambiente, ele irá acumular dentro dos organismos caso seja assimilado pela
22 respiração, já que a poeira possuem partículas inaláveis, que atinge o trato respiratório
23 superior e trazer malefícios aos indivíduos que o acumularam, apresentando efeitos
24 leves até mais graves, podendo levar a óbito¹⁸.

2.3.1 Chumbo

25 O chumbo é usado desde a antiguidade pela humanidade, seu uso
26 generalizado em gasolina, tintas, cerâmicas, etc. no último século liberou muito
27 chumbo para o ambiente, ficando acumulado em seres vivos e no meio ambiente.
28 Entretanto, mesmo com novas evidências da problemática que envolve o Pb, as
29 indústrias como metalmeccânica que utilizam soldagem, reciclagem de baterias,

1 fundição e armamento ainda são fontes potenciais de produção de resíduos de
2 chumbo^{12,18,26}.

3 Por ser uma espécie tóxica, a muito tempo é estudado seu potencial letal e
4 mecanismos de ação nos seres vivos. Intoxicação por chumbo pode levar a traumas
5 irreversíveis a saúde, por isso a exposição a seres humanos mesmo em quantidades
6 pequenas pode levar ao desenvolvimento de doenças crônicas. Por conta disso,
7 nenhum nível de exposição ao chumbo foi encontrado para ser considerado seguro,
8 ou que não há de causar nenhum dano ao organismo exposto a curto ou longo
9 prazo^{18,26}.

10 A exposição crônica pode ser muito grave se não for tratada a tempo sendo
11 caracterizada por vômitos persistentes, encefalopatia, letargia, delírio, convulsões e
12 coma. Com o chumbo absorvido podem ocorrer danos ao sistema nervoso central,
13 simpático, hepático, cardiovascular, reprodutivo, etc., com potencial de causar danos
14 irreversíveis²⁶.

2.4 Coleta de amostra de poeira

15 A amostragem é uma etapa muito importante, que deve ser o ponto de partida
16 para qualquer estudo ambiental, pois nela reside uma grande fonte de erros que
17 podem invalidar os resultados. Sadowska *et al.* (2021)²⁷ discorre que é importante que
18 a escolha do procedimento amostral deva ser feita pensando principalmente com
19 relação aos objetivos e expectativas ao estudo elaborado, como os analitos a serem
20 determinados, a precisão necessária das medidas, etc. Por essa razão existem
21 diversos tipos métodos de amostragem possíveis.

22 Zhang *et al.* (2022)²⁸ utilizaram um aspirador de pó comum para a coleta
23 amostras de poeira de estrada, Albar *et al.* (2020)²² também recorreram a
24 equipamentos para a coleta de amostras da poeira de ambientes internos. Utilizar
25 equipamentos para coletar amostras tem a vantagem de acelerar o processo, assim
26 diminuindo uma etapa longa que é a amostragem, porém uma das desvantagens é o
27 custo de aquisição, a manutenção desses equipamentos, limpeza entre amostragens
28 que podem ser um problema dado um grande número de amostras.

29 Um método menos tecnológico foi utilizado por Eqani *et al.* (2016)²³ em que foi
30 coletada a poeira que se assentou em uma superfície de um espelho periodicamente.

1 O método utilizado por Guerra *et al.* (2015)¹⁸ em que foi coletado a poeira depositada
2 em superfícies de ambientes internos de uma área quadrada de 0,3 x 0,3 m² com
3 lençóis. Outra opção simples e de fácil execução foi usada por Berasaluce *et al.*
4 (2022)²⁹ em que a amostra de poeira interna é obtida das superfícies superiores de
5 móveis ou peitoris de janelas varrendo suavemente com uma escova em uma pá de
6 lixo de plástico. Decidido a escolha do método de amostragem, é importante pensar
7 em que tipo de preparo de amostra é necessário para introdução da amostra no
8 equipamento.

2.5 Preparo de amostra

9 Na literatura é retratado uma diversidade de técnicas de preparo de amostras
10 sólidas. Isso ocorre devido a variedade de instrumentos que podem ser utilizados para
11 análises, e quais requisitos são necessários para a introdução da amostra no
12 equipamento.

13 Os preparos de amostra geralmente mais utilizados para matrizes mais
14 parecidas com a poeira (como sedimento marinho, cinzas de incineração, rochas,
15 etc.), geralmente são digestões utilizando uma mistura de ácidos (HNO₃, HF, HCl,
16 etc.) que decompõem a amostra com auxílio de energia térmica ou microondas^{30,31,32},
17 entretanto esse tipo de preparo de amostra é muito laborioso e utiliza muito tempo e
18 energia para finalizar o processo.

19 Uma alternativa a isso é a suspensão^{33,34}, (em que a quantidade de amostra
20 sólida é adicionada ao meio líquido e fica em uma forma dispersa o mais
21 homogeneamente possível, essa condição permanece até o ponto em que o sólido se
22 precipita no fundo do recipiente) que seria uma forma de introduzir a amostra no
23 equipamento sem ter passado por um preparo muito extenso, possibilidade de
24 menores fatores de diluição favorecendo metodologias mais curtas e com respostas
25 satisfatórias. Contudo, esse tipo de preparo de amostra não é adequado para qualquer
26 tipo de técnica, como o ICP MS com configuração básica de introdução de amostras
27 (que só aceita alíquotas totalmente líquidas), mas que funciona muito bem para GF
28 AAS que realiza um tratamento *in situ* da amostra antes de analisá-la através do
29 programa de temperaturas, mas que isso deve ser avaliado se é aplicável caso a caso
30 de um determinado estudo.

2.6 Uso da quimiometria

1 Quimiometria é uma área da química que emprega métodos matemáticos e
2 estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada afim de
3 fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos.
4 Atualmente muito pesquisadores tem buscado ferramentas quimiométricas em suas
5 rotinas de pesquisas em busca da condição ótima no emprego para o preparo de
6 amostras, otimização do método no equipamento, e na própria etapa de amostragem.
7 Isso pode ser justificada pelo avanço dos equipamentos utilizados e do aumento de
8 possibilidade de respostas que podem ser obtidas, que podem ser mais complexas e
9 diversificadas³⁵.

10 Em um sistema a ser estudado/otimizado diversos fatores ou variáveis podem
11 influenciar a resposta que se desejada otimizar. Planejamentos podem ser executados
12 para triar a significância das variáveis experimentais e as interações entre variáveis
13 que têm influência significativa sobre as diferentes respostas de interesse. No estudo
14 de triagem, as interações entre as variáveis (interações principais) e de segunda
15 ordem, obtidas normalmente pelos planejamentos fatoriais completos ou fracionários,
16 são de extrema importância para a compreensão do comportamento do sistema. O
17 planejamento de triagem permite a selecionar as variáveis que influenciam de forma
18 significativa a resposta experimental e ampliar a capacidade de otimização através de
19 planejamentos do tipo de metodologia de superfície de resposta (MSR), que permitem
20 otimizar, ou seja, encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor
21 resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores
22 avaliados³⁶.

23 O uso da quimiometria para otimização das condições empregadas no
24 desenvolvimento da metodologia de análise ganha muitos seguidores dado as
25 vantagens, pois com um número reduzido de experimentos, avaliação do conjunto de
26 fatores e interações entre eles, e a avaliação estatística dos modelos criados pelos
27 dados, é possível adquirir informações adicionais a estudos monovariados que são
28 comparativamente mais limitados.

29

2.7 Técnicas Analíticas

1 Concomitantemente, a escolha da técnica analítica dever ser avaliada com a
2 escolha do preparo de amostra, pois apesar existir muitas técnicas usadas para
3 quantificar metais em amostra de matriz parecida com a poeira, entretanto muitas
4 delas necessitam de um preparo de amostra que tenha uma dissolução completa da
5 matriz antes de ser injetada no equipamento, podendo ser um fator crítico dependendo
6 do analito^{31,32}.

7 Uma técnica com grande frequência analítica que contempla muitos elementos
8 da tabela periódica é a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente
9 acoplado (ICP OES). Esta técnica é fundamentada nas linhas de emissão
10 características dos átomos, e que utiliza como fonte de excitação plasma de argônio
11 sob atmosfera reduzida. Por conta de uma fonte de excitação de grande energia várias
12 espécies são ionizadas e podem ser analisadas em uma mesma leitura, entretanto
13 uma desvantagem é a interferência espectral que pode ocorrer proximidade das linhas
14 analisadas, seu preparo de amostra também pode ser um problema, pois na sua
15 configuração básica é possível apenas a introdução de amostras líquidas, para outras
16 formas de introdução de amostras faz-se necessário interface favorável e acessório
17 instrumental adicional^{31,32}.

18 Outra técnica muito utilizada é espectrometria de massas com plasma acoplado
19 indutivamente ICP MS, esta técnica baseia-se na razão massa/carga dos íons
20 (sempre com carga positiva) produzidos após as espécies químicas passarem pela
21 fonte de plasma de argônio. Por ser uma técnica com grande frequência analítica e
22 alta sensibilidade para detecção de elementos traço é frequentemente usada como
23 referência para demais técnicas^{16,37,38,39}. Entretanto, assim como o ICP OES, ela
24 também é passível de interferências espectrais dada a formação de espécies
25 isobáricas no plasma, e necessidade de introdução da amostra na forma líquida, caso
26 não utilize outros acessórios. Ambas as técnicas de ICP MS e também ICP OES são
27 também acometidas frequentemente por interferências não espectrais, em especial
28 efeito de matriz.

29 A espectrometria de absorção atômica se fundamenta nos espectros de
30 absorção característicos de cada elemento, pois apresentam linhas estreitas e únicas
31 para cada átomo. A técnica baseia-se na geração de uma nuvem de átomos gasosos

1 numa unidade de atomização frente a um feixe de radiação, os átomos absorvem a
2 radiação específica, saem do estado fundamental para o estado excitado, no retorno
3 ao estado fundamental é emitida a quantidade de energia absorvida. As unidades de
4 atomização mais amplamente utilizadas são a chama se tornando espectrometria de
5 absorção atômica com atomização em chama (F AAS, do inglês *flame atomic*
6 *absorption spectrometry*) e um forno de grafite se tornando espectrometria de
7 absorção atômica com atomização com forno de grafite (GF AAS, do inglês *graphite*
8 *furnace atomic absorption spectrometry*⁴⁰. Na GF AAS, as amostras e padrões são
9 submetidas a um tratamento *in situ* no tudo de grafite com a execução dos programas
10 de temperatura^{41,42}, podendo assim requerer de um preparo de amostra mínimo, ou
11 seja, menos agressivo. Outra vantagem é a variedade de elementos que podem ser
12 analisados, e sensibilidade comparável ao ICP MS dada as condições adequadas.

2.7.1. Técnica de GF AAS e uso de modificadores

13 A escolha da atomização é ponto central para o funcionamento da metodologia
14 que será trabalhada com a espectrometria de absorção atômica.

15 O programa de temperatura é criado com pelo menos 4 etapas: A primeira
16 etapa é a secagem, esta etapa apresenta a menor temperatura do programa, e que
17 está associada a eliminação do solvente da amostra (essa etapa é utilizada quando a
18 amostra introduzida é líquida), é importante escolher uma temperatura que não
19 proporcione fervura da amostra durante a secagem, para não haver perda de analito
20 no processo de evaporação. A segunda etapa é a pírolise, que consiste na máxima
21 eliminação possível da matriz da amostra sem perda do analito, é geralmente feito um
22 estudo de curva de pírolise para avaliar esse efeito, assim tendo a máxima resposta
23 com a mínima interferência da matriz residual. A terceira etapa é a atomização, que
24 os átomos do analito serão volatilizados para a fase gasosa e excitados pela fonte (no
25 caso a lâmpada de catodo oco) para realizar a leitura da absorvância integrada
26 (calculada pela integração do sinal de absorvância durante o tempo de pírolise), esta
27 temperatura, assim como para a pírolise, é feito um estudo para obter a máxima
28 resposta, pois caso seja utilizada uma temperatura maior que a necessária para a
29 atomização, ocorre a perda do analito através do processo de perda difusional, em
30 que o analito é volatilizado mais rápido que a leitura realizada pelo equipamento. Para
31 última etapa e também muito importante é a limpeza, nesta etapa deve ser empregada

1 uma temperatura mais alta que as demais, desta forma irá ocorrer a eliminação de
2 quaisquer resíduos remanescente da amostra dentro do forno de grafite, a fim de não
3 ocorrer contaminação entre uma análise e outra⁴³.

4 Como a complexidade da matriz de uma dada amostra pode requerer
5 temperaturas mais elevadas de pirólise, faz necessário garantir a estabilidade térmica
6 dos analitos para não serem perdidos na etapa de pirólise antes da atomização. Por
7 conta disso, a literatura reporta o uso de modificadores químicos a fim de evitar a
8 eliminação de analito durante a etapa de pirólise. O princípio de funcionalidade dos
9 modificadores químicos é definido pela IUPAC (União Internacional de Química Pura
10 e Aplicada):

11 “Com a finalidade de influenciar os processos que ocorrem no
12 atomizador, reagentes chamados modificadores químicos podem ser
13 adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a
14 pirólise, com a finalidade de remover concomitantes indesejáveis ou melhorar
15 a atomização”. (Tsalev et al., 2000)⁴⁴.

16 Na literatura são retratados o uso de diversos modificadores químicos, desde o
17 uso dos chamados modificadores universais Pd e Pd-Mg, comumente avaliados como
18 modificadores em solução, que estão na forma líquida, sendo adicionados junto da
19 amostra ou metais nobres refratários⁴⁵ (com alto ponto de ebulição), comumente
20 utilizados como modificadores químicos permanentes, que estão presente no tubo de
21 grafite como um revestimento superficial feito pelo usuário por um tratamento térmico,
22 os mais estudados são W, Rh, Ir, Ru e Nb, para a formação de carbetos ou óxidos
23 refratários^{44,45}. A escolha e utilização do modificador fica a cargo da avaliação da
24 matriz e analito utilizado, já que dependendo do caso, a temperatura do programa
25 pode não ser afetada (perda do analito na mesma condição sem modificador), a
26 sensibilidade tornar-se menor, ou ainda perda de simetria do sinal analítico.

27 Sendo assim esta proposta visa determinar Pb em amostras de poeiras
28 residenciais da cidade de Jaraguá do Sul, e assim contribuir para uma análise
29 preliminar da qualidade do ar de interiores em uma cidade catarinense tipicamente
30 industrializada, considerando o preparo de amostras sob a forma de suspensão e uso
31 da técnica de GF AAS.

1 **3 OBJETIVOS**

3.1. Objetivo geral

2 Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia de preparo de
3 amostras para a determinação de Pb presente na poeira de ambientes internos
4 utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomizador de forno
5 de grafite.

3.2. Objetivos específicos

- 6 • Estudar o comportamento térmico do chumbo através de curvas de pirólise a
7 atomização para a escolha do melhor modificador químico que pode ser
8 utilizado.
- 9 • Utilizar ferramentas quimiométricas para otimizar as condições do preparo de
10 amostra.
- 11 • Estabelecer os parâmetros de mérito do método desenvolvido (faixa de
12 trabalho, coeficiente de correlação, limite de detecção e quantificação e RSD).
- 13 • Avaliar a exatidão do método com o uso de material de referência certificado
14 de matriz semelhante à amostra e poeira e por teste de adição e recuperação
15 em amostra real.
- 16 • Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras reais cedidas por voluntários.
- 17

1 4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Instrumentação

2 O trabalho foi desenvolvido utilizando um espectrômetro de absorção atômica
 3 com correção com lâmpada de deutério marca PerkinElmer (modelo Analyst 100)
 4 equipado com um amostrador automático da marca PerkinElmer. Tubos de grafite
 5 revestidos de grafite pirolítico com plataformas L'vov foram utilizados. Lâmpada de
 6 cátodo oco de Pb marca PerkinElmer. Moinho de bolas com material de ágata da
 7 marca Retsch (Alemanha). Balança da alta precisão marca Tecnal. Como gás de
 8 purga será utilizado argônio com pureza de 99,996% (White Martins, Rio de Janeiro,
 9 Brasil). O programa de temperatura do forno de grafite otimizado é mostrado na
 10 Tabela 1.

11 **Tabela 1.** Programa de temperatura otimizado para determinação de Pb com W como modificador
 12 químico em amostra de poeira por GF AAS utilizando suspensão.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Espera (s)	Taxa de fluxo de Ar (L min ⁻¹)
Secagem 1	90	15	30	250
Secagem 2	120	15	20	250
Pirolise	600	1	30	250
Resfriamento	20	1	15	250
Atomização	1700	0	5	0
Limpeza	2600	1	5	250

13
 14 Dos modificadores químicos, o Pd foi avaliado em solução de forma que foi
 15 adicionado 10 µg com cada alíquota de amostra ou padrão injetada no forno de grafite
 16 sobre a plataforma L'vov, já para o W e Rh foi utilizado na forma de modificadores
 17 permanentes, um programa separado para realizar o recobrimento desses metais nas
 18 plataformas L'vov seguindo os mesmos programas utilizados por Dobrowolski
 19 (2002)⁴⁶ para W e Lima, Brasil e Santos (2003)⁴⁷ para Rh. Para o W foi adicionado 50
 20 µL de padrão W 1 g·L⁻¹, para cada ciclo do programa e este foi repetido 10 vezes,
 21 totalizando a deposição de 500 µg de W na plataforma de grafite. Para o Rh foi
 22 adicionado 50 µL de uma solução padrão de Rh 1 g·L⁻¹, para cada ciclo do programa
 23 recobrimento 1 repetido cinco vezes, seguido do programa recobrimento 2 com a
 24 mesma quantidade de Rh, repetido cinco vezes, totalizando a deposição de 500 µg

1 de Rh. Os programas utilizados se encontram nas tabelas 2 para W, e 3 e 4 para o
2 Rh.

3 **Tabela 2.** Programa utilizado por Dobrowolski (2002) para o recobrimento do forno de grafite com W.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Espera (°C)	Taxa de fluxo de Ar (L min ⁻¹)
Pré-secagem	85	5	5	250
Secagem	100	10	5	250
Decomposição	170	10	30	250
Decomposição	300	10	30	250
Decomposição	500	10	30	250
Decomposição	900	10	30	250
Reação	1250	50	100	250
Reação	1500	50	100	250
Reação	2000	50	10	250
Limpeza	2500	10	3	250

4 Fonte: Dobrowolski (2002)

5

6 **Tabela 3.** Programa utilizado por Lima, Brasil e Santos (2003) para o recobrimento 1 do forno de
7 grafite com Rh.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Espera (°C)	Taxa de fluxo de Ar (L min ⁻¹)
Secagem	120	1	20	250
Secagem	150	5	40	250
Pirolise	1000	10	10	250
Pirolise	1400	1	5	250

8 Fonte: Lima, Brasil e Santos (2003)

9

10 **Tabela 4.** Programa utilizado por Lima, Brasil e Santos (2003) para o recobrimento 2 do forno de
11 grafite com Rh.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Espera (°C)	Taxa de fluxo de Ar (L min ⁻¹)
Secagem	120	1	25	250
Secagem	150	5	60	250
Pirolise	1000	10	10	250
Pirolise	1400	1	5	250
Pirolise	2000	1	5	250

12 Fonte: Lima, Brasil e Santos (2003)

4.2. Reagentes e amostras

1 Os reagentes utilizados possuíam o mínimo grau de pureza analítico. Foi
2 utilizado Ácido nítrico (HNO_3 65% (v/v), Neon, Brasil) que foi bidestilado em sistema
3 sub-boiling (Kürner Analysentechnik, Alemanha) e Triton X-100 ® (Sigma-Aldrich,
4 Alemanha) sem purificação previa.

5 O preparo de soluções, padrões de calibração e preparo de amostra será
6 realizado com água ultrapura obtida em um purificador de água modelo Purelab Ultra
7 (Elga LabWater, Buckinghamshire, Reino Unido) com resistividade final de 18,2 M Ω
8 cm.

9 Uma solução padrão de estoque contendo 1000 mg·L⁻¹ Pb foi preparada por
10 dissolução apropriada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de alta pureza (Spex, Eddison, NJ, EUA) para
11 preparar a curva de calibração, curva de pirólise e atomização e teste de adição e
12 recuperação.

13 Para o estudo dos modificadores foram utilizadas as seguintes soluções
14 estoque: 1000 mg L⁻¹ de Pd (Sigma-Aldrich, Alemanha) e 1000 mg L⁻¹ de Rh (Sigma-
15 Aldrich, Alemanha), foi preparado uma solução contendo 1000 mg·L⁻¹ de W da
16 dissolução de $(\text{NH})_2\text{W}$ (Spex, Eddison, NJ, EUA).

17 Quatro materiais de referência certificado com valores de chumbo total
18 certificados foram utilizadas: BCR 142 "*Light sandy soil*" do Community Bureau of
19 Reference (BCR, Bruxelas, Bélgica), TILL-2 e TILL-4 "*Geochemical Soil*" do Canadian
20 Certified Reference Materials Project (CCRMP, Ottawa, Canadá) e Clay Soil 1 "Clay
21 Loam Soil" do VHGLabs (LGC, Middlesex, Reino Unido). Para o estudo de curva de
22 pirólise e atomização, otimizações quimiométricas para o preparo de amostras e
23 avaliação de adição e recuperação foi utilizado uma amostra de poeira composta de
24 uma mistura de várias amostras de poeiras reais de uma residência.

25 Todos as vidrarias que foram reutilizadas foram limpas com banho de HNO_3
26 10% que ficou em repouso por 48 horas, enxaguado com água ultra pura e seco antes
27 do seu reuso, para evitar a contaminação entre as amostras.

4.3. Plano de Amostragem

28 Este trabalho teve início com projeto de pesquisa contemplado com bolsa PIBIC
29 em 2020/2021, com a pandemia de COVID e afim de evitar o contato com os
30 participantes, foi proposto desenvolver um projeto de amostragem com amostras de

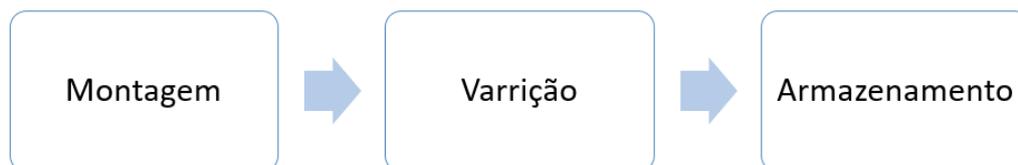
1 poeira de residências de uma cidade ao norte do estado de Santa Catarina,
2 considerando a participação de voluntários para realizar a coleta de amostra da
3 própria residência, dada a maior facilidade de transporte e comunicação.

4.3.1 Coleta de amostra

4 Como no momento da coleta das amostras foi pensado com cuidado para evitar
5 a exposição desnecessária dos indivíduos envolvidos, uma vez que ainda estamos sob
6 efeito da ocorrência da Pandemia, foi elaborado uma sequência simples de passos
7 que os próprios voluntários que cederam as amostras e que habitam diferentes pontos
8 da cidade realizassem as coletas.

9 Por isso, para a coleta da amostra, foi idealizado com três etapas mostradas
10 no diagrama da Figura 2. Com o local de coleta das amostras sendo a própria
11 residência dos voluntários, envolvendo apenas os cômodos internos da casa.

12 **Figura 2.** Fluxograma de etapa para a coleta das amostras.



13

14

Fonte: do autor (2022).

15 Os materiais entregues para os voluntários incluíram: um saco plástico
16 contendo as cerdas da vassoura de material sintético, uma pá, um cabo de vassoura
17 etiquetado e uma pequena caixa de papelão contendo sacos herméticos para coleta
18 das amostras e etiquetas para identificação das amostras.

19 Para a etapa *montagem* foi instruído ao voluntário para ser feita a montagem
20 da vassoura rosqueado o cabo de vassoura na parte de cima das cerdas.

21 Na etapa *varrição* o voluntário deveria varrer a maior área possível do chão,
22 realizando essa etapa no máximo de cômodos possíveis, isso é importante, pois
23 dependendo da rotina de limpeza do voluntário a quantidade de poeira em apenas um
24 cômodo poderia ser muito pequena, que não poderia ser recolhido na pá, logo essa
25 observação é para garantir que uma quantidade mínima de amostra fosse coletada.

26 Na última etapa de *armazenamento*, o voluntário deveria depositar a poeira
27 recolhida com a pá para dentro de um dos sacos herméticos, e que deveria colocar

1 uma etiqueta com a data de coleta e armazenar na caixa de papelão, a fim de evitar
2 contaminação cruzada. Finalizado a coleta, as cerdas devem ser guardadas com a pá
3 em saco plástico próprio entregue ao voluntário, e finalizada a coleta de todas as
4 amostras do voluntário recolheu-se as amostras e os materiais entregues.

5 Foi planejado para que se fosse realizado quatro amostragens por residência
6 com espaço temporal de 6 até 8 dias entre as amostras, de modo a avaliar outros
7 parâmetros que pudessem ser discutidos como a incidência de chuva, ou outros
8 fatores meteorológicos que pudessem afetar ou explicar as concentrações de Pb
9 encontradas.

4.4. Preparo de amostra

4.4.1. Separação por tamanho de partícula e moagem

10 Dado a heterogeneidade da amostra e a mistura da poeira com resíduos
11 maiores como pedaços de tecido, madeira, cabelo, etc. Foi necessária uma etapa de
12 separação da poeira dos resíduos biológicos (tais como cabelo e fragmentos de
13 unhas) presentes nas amostras. Nessa etapa foi realizada uma separação por
14 tamanho de partícula da amostra com uma malha de *nylon*, de forma que permite
15 apenas a passagem de partículas $\leq 250 \mu\text{m}$ de tamanho, com o auxílio de uma pinça,
16 foi eliminado o que era possível de retirar da amostra, assim a poeira que pode seguir
17 para a próxima etapa.

18 Como as partículas apresentam um tamanho relativamente grande, isso
19 poderia ser um problema para a estabilidade da suspensão, pois partículas maiores
20 são mais pesadas e se sedimentam rapidamente, por conta disso as alíquotas
21 dispensadas dentro do forno de grafite poderiam conter número de partículas muito
22 discrepantes entre as replicatas, o que pode aumentar o erro da medida. Assim, para
23 evitar perda de amostra repetindo a etapa anterior com uma malha de tamanho de
24 granulometria menor, foi realizada uma moagem com moinho de bolas de ágata por
25 20 min, isso é retratado na literatura como suficiente para que 80-85% das partículas
26 estivesse com tamanho $\leq 25 \mu\text{m}$ ⁴⁸.

4.4.2 Otimização do preparo das suspensões

1 4.4.2.1 Otimização razão massa/volume

2 Como a massa final das amostras é muito diminuta, é importante escolher uma
3 quantidade que seja pequena o suficiente para preservar amostras para futuras
4 análises, mas que também seja representativa para a amostra dada a
5 heterogeneidade natural da amostra. O volume final também é um parâmetro
6 importante a ser avaliado, já que realizar diluições em uma suspensão pode não
7 manter a condição de suspensão conforme é aumentado o fator de diluição, perdendo
8 a característica de suspensão. Como esses fatores naturalmente são significativos, é
9 realizado um planejamento de superfície de resposta de matriz Doehlert para dois
10 fatores a fim de modelar a melhor condição. A Tabela 5 indica os níveis experimentais
11 correspondentes ao modelo a serem utilizados.

12 **Tabela 5:** Níveis dos fatores do planejamento de superfície de para matriz Doehlert dois fatores (são
13 utilizados cinco níveis para uma variável e três para outro variável para o modelo, atribuídas a massa
14 e ao volume, respectivamente)

Fator	(-1)	(-0,866)	(-0,5)	(0)	(0,5)	(0,866)	(1)
Massa (mg)	10	--	20	30	40	--	50
Volume (mL)	--	10	--	30	--	50	--

15

16 4.4.2.1 Planejamento fatorial 2³ de HNO₃, TX – 100 e US

17 Após definir a razão massa/volume, as condições finais do preparo de amostra
18 devem ser otimizadas, para isso foi avaliado quimiometricamente com o planejamento
19 fatorial em dois níveis para três fatores, sendo eles: concentração de HNO₃ % (v/v),
20 concentração de surfactante Triton X – 100 (TX-100) % (m/v) e tempo de banho
21 ultrassônico (US) (min). Os níveis escolhidos são baseados nos valores normalmente
22 encontrados na literatura para suspensão para matriz próxima, e estão dispostos na
23 tabela 6.

24

25 **Tabela 6:** Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2³ para HNO₃, TX – 100 e US.

Fator	(-1)	(0)	(1)
HNO ₃ % (v/v)	0,5	1,25	2,0
TX-100 % (m/v)	0	0,05	0,10
US (min)	0	10	20

26

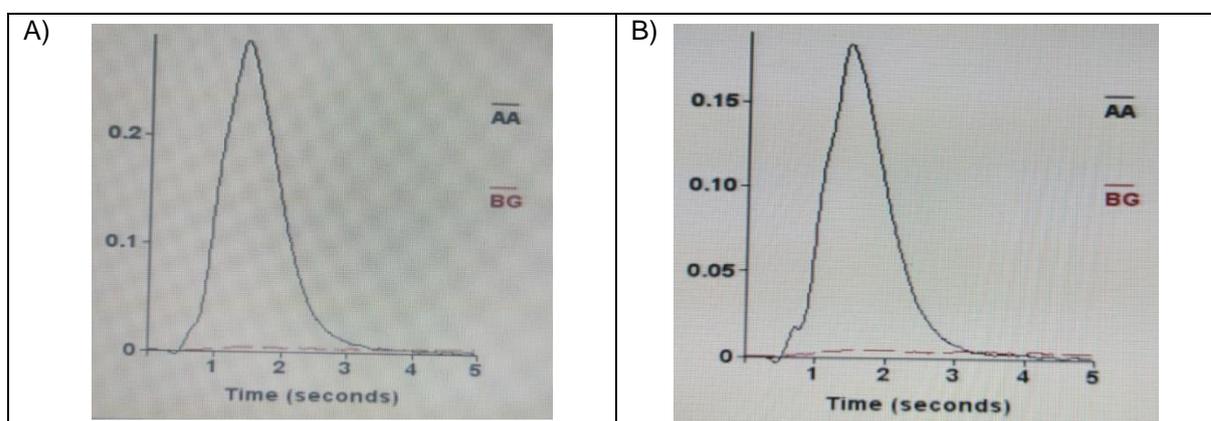
1 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização do programa de temperatura

2 As curvas de pirólise e atomização foram realizadas para um padrão aquoso
3 de Pb na concentração de 20 ppb 2% v/v HNO₃, e para uma amostra de poeira real
4 que foi submetida ao preparo de amostra descrito anteriormente no item 4.4, para
5 avaliar a estabilidade térmica do chumbo com a presença da matriz.

6 Para as temperaturas na região ótima de pirólise e atomização da amostra não
7 foi observado nenhum sinal de fundo com absorvância integrada que não pudesse ser
8 corrigida pela lâmpada de deutério, ou seja, o sinal transiente pode ser corrigido
9 adequadamente pelo corretor de fundo mesmo para temperaturas mais baixas, além
10 disso, os perfis do sinal analítico nessa região apresentavam um mesmo
11 comportamento, não muito largo e aproximadamente simétrico. Os perfis do sinal
12 transiente para o Pb em solução aquosa e para amostra são apresentados na Figura
13 3.

14 **Figura 3:** Perfil do sinal transiente para o Pb A) Solução aquosa 20 ppb 2% HNO₃ B) Amostra
15 submetida ao preparo de amostra com 2% HNO₃ e 0,1% Triton X-100.



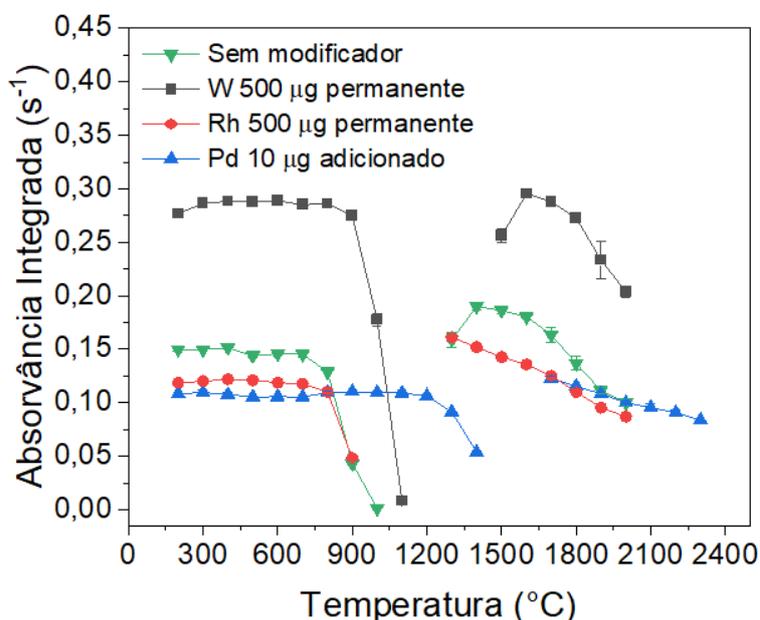
16

Fonte: do autor (2022)

17 A Figuras 3 mostra os perfis das curvas de pirólise e atomização para Pb em
18 solução aquosa e poeira em suspensão, respectivamente, sem modificador e com
19 diferentes modificadores químicos, com Pd adicionado 10 µg, e W e Rh com 500 µg
20 depositado permanentemente no tubo.

21

1 **Figura 4:** Curvas de pirólise e atomização de Pb em solução aquosa 2% HNO₃ (v/v), com a
 2 temperatura de atomização de 1800 °C (exceto para Pd com 2000 °C) para a curva de pirólise, e
 3 temperatura de pirólise de 500 °C sem o uso de modificador, 900 °C para W, 700 °C para Rh e 1200
 4 °C para Pd para a curva de atomização.



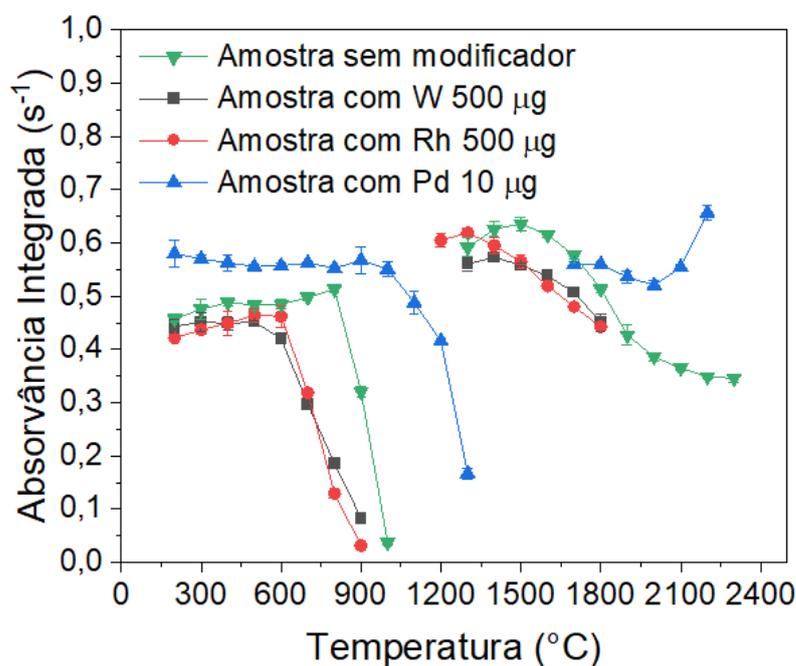
5

6

Fonte: do autor (2022).

7 As curvas para o padrão aquoso na Figura 4 permitem observar que o Pb
 8 mesmo sem modificador apresentou estabilidade térmica até 700 °C, comportamento
 9 similar foi observado considerando o uso de Rh como modificador químico, que não
 10 demonstrou ser um modificador capaz de proporcionar um ganho de estabilidade
 11 térmica, apresentando uma perda de sensibilidade comumente relacionada a retenção
 12 do analito pelo modificador. Considerando o uso de Pd como modificador em solução,
 13 observa-se um ganho considerável de estabilidade térmica, até 1200 °C e similar
 14 perda de sensibilidade observada com o uso de Rh. O uso de W como modificador
 15 apresentou um considerável ganho de sensibilidade e estabilidade térmica até 1000
 16 °C. As curvas de atomização apresentaram um perfil decrescente típico de perda por
 17 difusão característica do elemento Pb. Apresentando nas temperaturas de 1700 °C a
 18 2000 °C um sinal simétrico e estreito, indicando uma cinética de atomização adequada
 19 e reprodutível.

1 **Figura 5:** Curvas de pirólise e atomização de Pb em suspensão de poeira com 2% HNO₃ (v/v) e
 2 0,01% Triton X-100 (m/v), com a temperatura de atomização de 1800 °C (exceto para Pd com 2000
 3 °C) para a curva de pirólise, e temperatura de pirólise de 800 °C sem uso de modificador, 600 °C para
 4 W, 600 °C para Rh e 900 °C para Pd para a curva de atomização.



5
6

Fonte: do autor (2022)

7 Para a suspensão de poeira (Figura 5), observa-se uma considerável
 8 estabilidade térmica, até 900 °C sem uso de modificador, esta estabilidade
 9 está possivelmente associada a própria matriz. Considerando o Pd como modificador,
 10 observou-se que ele atua garantindo ganho de sensibilidade e estabilidade térmica,
 11 até 1100 °C. O uso de W e Rh como modificadores para a suspensão apresentaram
 12 perfis de pirólise bastante similar, porém mecanisticamente permitiram a estabilidade
 13 térmica do Pb até 600 °C. As curvas de atomização apresentaram perfil decrescente,
 14 exceto para o Pd que apresentou um perfil crescente atípico para Pb que tem
 15 volatilidade conhecida. Considerando o desempenho do W para o padrão aquoso e
 16 o desejo de utilizar a curva de calibração externa com padrões aquosos optou-se
 17 por usar o W como modificador permanente, assim a temperatura escolhida para a
 18 pirólise foi de 600 °C e de atomização 1700 °C.

19 Foi utilizado o W permanente, pois mesmo que não apresente uma boa
 20 estabilidade térmica frente ao Pd, ele permitiu uma sensibilidade muito superior frente
 21 aos outros modificadores para o padrão aquoso. Outra característica é o uso em
 22 menor quantidade, já que após seu recobrimento é necessário repetir o procedimento

1 após aproximadamente 300 queimas, enquanto o uso do paládio é necessário a cada
2 medição da amostra.

3

5.2 Otimização razão massa/volume

4 O planejamento para otimizar a razão massa/volume foi realizado conforme
5 descrito no item 4.4.2.1, o planejamento completo encontra-se mostrado na Tabela 7.
6 O planejamento foi realizado de modo a obter os efeitos puros da massa e volume,
7 por conta disso foi feita uma correção multiplicando a absorvância integrada pelo
8 volume e dividindo pela massa, esse cálculo foi considerado para cada experimento.

9 Dos parâmetros gerados pela ANOVA do modelo na tabela 8, a massa e o
10 volume foram significativos (linear para a massa e quadrático para o volume, esses
11 valores serão os responsáveis pela equação matemática que descreve o modelo) e o
12 modelo não apresentou falta de ajuste. Observando a superfície e pontos
13 experimentais mostrados na Figura 7, a condição apresentada como a melhor pelo
14 modelo é para o volume final de 30 mL e 10 mg de massa de amostra, região de
15 vermelho mais intenso, relacionada a máxima resposta. Entretanto, como uma massa
16 muito pequena é de difícil controle na balança, com maior erro na pesagem, optou-se
17 por uma massa de 30 mg que é mais fácil de pesar e segundo a inspeção visual das
18 curvas de contorno obtidas ainda está dentro de uma região de máxima resposta.

19

20 **Tabela 7:** Pontos experimentais do planejamento Doehlert com triplicata do ponto central (PC).

Experimento	Massa (mg)	Volume Final (mL)	Abs. Corrigida
1 (PC)	30	30	52,0
2 (PC)	30	30	55,1
3 (PC)	30	30	51,5
4	50	30	30,5
5	40	50	61,5
6	10	30	149
7	20	10	28,6
8	40	10	10,1
9	20	50	128

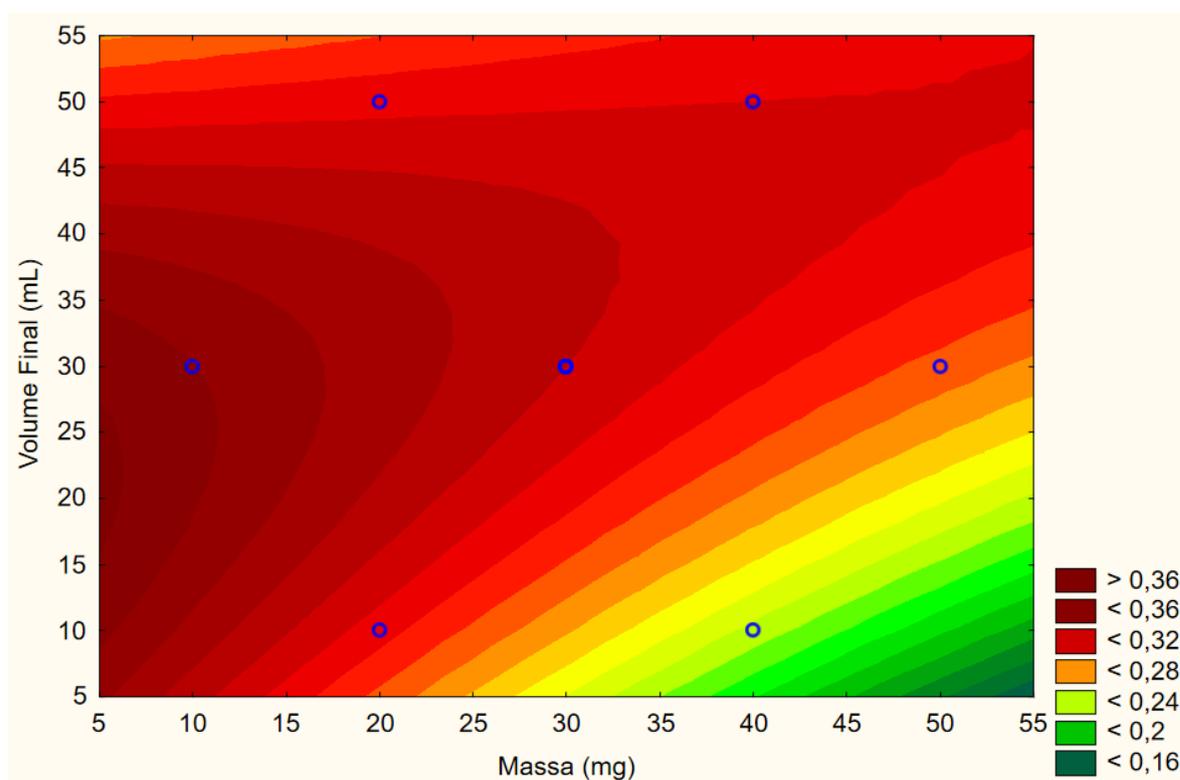
21

1 **Tabela 8:** Anova gerada pelo modelo do planejamento Doehlert com os parâmetros significativos em
 2 vermelho.

Fatores	SS	df	MS	F	p
Massa (L)	0,003051	1	0,003051	30,94685	0,030827
Massa (Q)	0,000003	1	0,000003	0,03389	0,870924
Volume (L)	0,001423	1	0,001423	14,43328	0,062826
Volume (Q)	0,001937	1	0,001937	19,64867	0,047311
1 L com 2L	0,001266	1	0,001266	12,83994	0,069823
Falta de ajuste	0,000473	1	0,000473	4,79616	0,159931
Erro Puro	0,000473	1	0,000473	4,79616	0,159931
Soma SS	0,008397	8			

3

4 **Figura 6:** Superfície de resposta do planejamento de matriz Doehlert com dois fatores



5

6

Fonte: do autor (2022)

5.3 Planejamento fatorial de triagem

7 Um planejamento de triagem envolvendo como fatores as variáveis:
 8 concentração de HNO₃ % (v/v), concentração surfactante Triton X-100 % (m/v) e
 9 tempo de ultrassom (min), foi realizado conforme disposta na Tabela 9. A resposta
 10 considerada foi absorvância integrada normalizadas pelas massas de cada

1 experimento, a fim de retirar a tendência da variação da massa pesada entre os
 2 experimento, pois como as massas pesadas não são estritamente as mesmas, as
 3 pequenas variações no momento da pesagem pode ocasionar um grande efeito na
 4 resposta final.

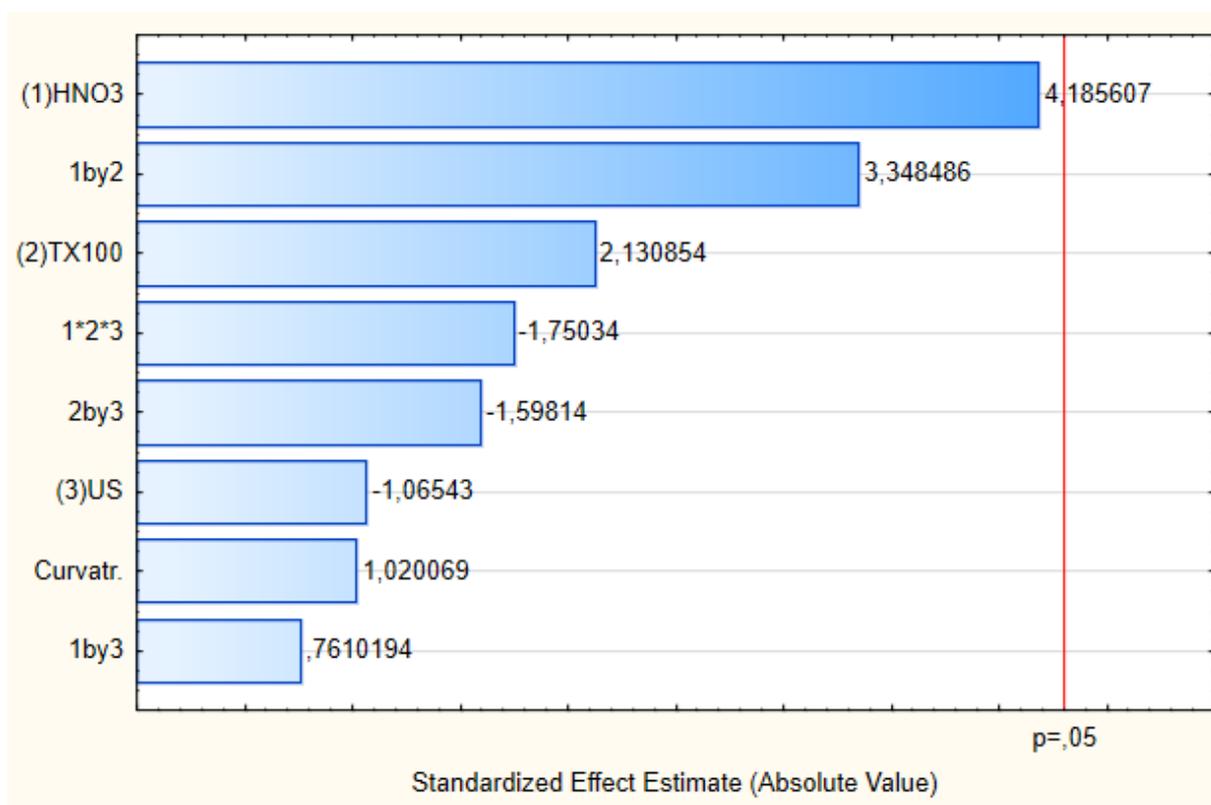
5 **Tabela 9:** Pontos experimentais do planejamento fatorial 2^3 com triplicata do ponto central.

	HNO₃ % (v/v)	TX-100 % (m/v)	US (min)	Absorvância / massa
1	0,5	0	0	9,39
2	2,0	0	0	8,87
3	0,5	0,1	0	9,27
4	2,0	0,1	0	11,2
5	0,5	0	20	9,01
6	2,0	0	20	9,75
7	0,5	0,1	20	8,88
8	2,0	0,1	20	10,1
9 (PC)	1,25	0,05	10	10,3
10 (PC)	1,25	0,05	10	9,01
11 (PC)	1,25	0,05	10	9,22

6

7 O resultado do planejamento foi gráfico de paretos mostrado na Figura 7. Pode-
 8 se observar que todas as variáveis estudadas apresentaram efeitos não significativos,
 9 não sendo justificável o uso de metodologia de superfície de resposta como uma etapa
 10 posterior. Considerando os efeitos mostrados no paretos pode-se observar que a
 11 concentração de HNO₃ apresentou efeito positivo, indicando que quanto mais ácido
 12 melhor a resposta, a concentração de Triton X – 100 teve também efeito positivo
 13 indicando ser melhor para suspensão o uso de concentração próxima ao nível máximo
 14 estudado, o que faz sentido devido uma maior estabilidade da suspensão atrelada a
 15 presença de surfactante. A interação entre essas suas variáveis apresentou efeito
 16 igualmente positivo, mostrando uma sinergia desses dois fatores é favorável à
 17 suspensão. O efeito do tempo de banho ultrassônico apresentou efeito negativo,
 18 indicando que a melhor condição para suspensão está mais relacionada ao nível
 19 mínimo, sendo a ausência de banho ultrassônico. Com base nessas observações
 20 feitas sobre os efeitos das condições de preparo da suspensão, foram escolhidas
 21 como condição ótima os valores de concentração de HNO₃ como 2% (v/v) e
 22 concentração de Triton X-100 como 0,1% (m/v) sem submissão da suspensão ao
 23 banho ultrassônico.

1

Figura 7: Gráfico de paretos do planejamento fatorial 2^3 .

2

3

Fonte: do autor (2022)

5.4 Parâmetros de mérito e avaliação da exatidão

4 A determinação de Pb em poeira não pode ser realizada em amostras de
 5 referência certificada de poeira especificamente, pois as matrizes mais similares,
 6 poeira de estrada e cinzas volantes apresentam elevadas concentrações de Pb de
 7 forma que o uso de suspensão fica inviável. Assim, foi optado por utilizar quatro
 8 amostras certificadas de solo que apresentaram valores de concentração de Pb
 9 adequadas ao preparo de suspensão e em uma amostra de poeira *indoor* de
 10 residência foi submetida a testes de adição e recuperação, considerando a adição de
 11 3 níveis diferentes de concentração. Os parâmetros de mérito obtidos na validação
 12 deste método encontram-se mostrada na Tabela 10.

13 O limite de detecção (LD) foi calculado conforme preconizado pela IUPAC que
 14 considera a leitura de dez vezes o branco de amostra, sendo o desvio padrão destas
 15 leituras multiplicado pelo fator 3,3 e dividido pela inclinação da curva. O limite de
 16 quantificação (LQ) é cerca de 3,3 vezes o limite de detecção.

1 **Tabela 10:** Parâmetros de mérito para determinação de Pb em amostras de poeira por ET AAS com
 2 calibração aquosa (LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação R = coeficiente de
 3 correlação linear; RSD = desvio padrão relativo).

Faixa linear de trabalho ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5-120
LD ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,53
LQ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1,78
R^2	0,9995
RSD (%)	0,7-9,5

4

5 Dado que a amostra analisada é a poeira doméstica, não foi encontrado dados
 6 que pudessem avaliar de forma direta os parâmetros de mérito do método criado,
 7 contudo Baralkiewicz (2002)⁴⁹ determinaram Pb em amostras de sedimentos
 8 lacustres utilizando suspensão como preparo de amostra por GF AAS, chegando a
 9 valores de $0,65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ muito próximo ao limite de detecção (LD) do método proposto,
 10 assim como o limite de quantificação que foi de $2,32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, sendo mais alto que o
 11 desenvolvido de $1,78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, por conta disso o método proposto pode ser lido como
 12 com sensibilidade equivalente. A equação de regressão linear o R^2 0,998 presente na
 13 literatura é menor que ao valor encontrado de 0,9995, representando melhor
 14 proximidade dos pontos experimentais com a equação de reta. Os valores
 15 encontrados de RSD considerando o preparo de amostra por suspensão otimizado
 16 foram baixos, menor que 10%, considerados as amostras de solo certificadas, e
 17 menor que 4% para as amostras poeiras residenciais preparadas assim
 18 apresentando-se um método com boa precisão.

19 A calibração com padrões aquosos foi utilizada para quantificar as amostras de
 20 material certificado de solo com os valores obtido apresentado na Tabela 11. Mesmo
 21 que a matriz da amostra certificada não seja igual à poeira, os resultados foram
 22 concordantes com os valores certificados para as três amostras certificadas de solo,
 23 de acordo com o teste-t para um nível de confiança de 95%. Apenas a amostra BCR
 24 142 apresentou resultado obtido diferente estatisticamente do certificado, indicando
 25 que essa matriz possivelmente apresenta se diferente das demais estudadas, sendo
 26 para esta amostra necessário maiores estudos, no entanto esta não faz parte do
 27 escopo da proposta.

28

29

Tabela 11: Concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) obtidas para Pb em amostras de solo certificadas submetida ao método de suspensão e teste t para 95% de confiança.

Amostra	Valor Obtido	Valor Certificado	$t_{\text{calculado}}$	$t_{\text{crítico}}$
TILL-2	$27,9 \pm 2,6$	31	2,333	3,18
TILL-4	$48,1 \pm 1,6$	50	2,167	3,18
Clay Soil 1	$51,0 \pm 0,8$	50	2,09	3,18
BCR 142	$31,8 \pm 0,4$	37,8	29,4	3,18

Foi também avaliado teste de adição e recuperação em três níveis de concentração (adição de 10, 25 e 50 ppb) para uma amostra real de poeira, os resultados são mostrados na Tabela 12. O enriquecimento foi realizado adicionando sobre cerca de 30 mg da amostra de poeira previamente pesada, diferentes volumes de padrão aquoso de Pb, amostra ficou em contato direto com o padrão adicionado por 24h em frasco fechado, foi posteriormente realizado o preparo da suspensão. Os valores encontrados variam de 87,3% até 99,8%, apresentando uma boa recuperação, pois está dentro de 80% até 120% de recuperação que seria considerado boa recuperação.

Tabela 12: Resultado do teste de adição e recuperação em três níveis.

Concentração da amostra (ppb)	Adicionado (ppb)	Recuperado (ppb)	%
31,0	10	40,9	99,8
	25	54,4	93,9
	50	74,6	87,3

5.5 Aplicações em amostras reais

Das amostras foi possível realizar a amostragem em seis locais diferentes, em que para cada local foi coletado poeira em 4 datas diferentes, com o intervalo de 6 até 10 dia, que gerou um n amostral de 24 amostras. Entretanto, das quatro datas foram escolhidas apenas 3 amostras de poeira, por algumas residências apresentarem pelo menos uma amostra com massa muito diminuta, foram escolhidas de cada residência 3 amostras com maior quantidade de material amostrado, esta diminuição foi necessária para que no preparo de amostra, após a etapa de moagem, a massa final obtida fosse suficiente para o preparo das suspensões em triplicatas. Assim, foram moídas apenas três amostras de cada residência, em que foi obtido uma massa final que variou entre 0,030 g até 0,5 g e foram armazenadas em frascos *ependorf* em temperatura ambiente, reduzindo o número para 18 amostras.

1 Contudo, durante os últimos dias do TCC, em que apenas a determinação de
 2 Pb nas amostras de poeiras *indoors* estavam para ser analisadas, o equipamento
 3 apresentou uma avaria em uma peça que mantém o forno de grafite preso aos
 4 contatos elétricos que conduzem o programa de temperatura. Por conta desse
 5 infortúnio não foi possível realizar todas as leituras das amostras de poeira que foram
 6 preparadas. As amostras em que foi possível determinar Pb foram de três locais
 7 distintos e para três dias diferentes, portanto serão discutidos apenas o resultado de
 8 9 amostras. Os resultados obtidos mostram que todas as poeiras analisadas
 9 apresentaram níveis quantificáveis de Pb. Foram encontrados valores de
 10 concentração em uma ampla faixa, percebe-se que considerando os mesmos locais
 11 existem uma diferença temporal nos níveis de concentração de Pb obtidas. Por
 12 exemplo, as amostras A.15/08, A.22/08 e A.29/08 apresentaram uma variação
 13 pequena nas concentrações nos 3 diferentes dias amostrados, ressalta-se ainda que
 14 existe uma diferença nos níveis de concentração de Pb nos diferentes locais
 15 amostrados, evidenciando a existência de diferentes fontes contribuidoras para os
 16 níveis de Pb encontrados na poeira. Na Tabela 13. encontra-se os resultados de
 17 concentração de Pb obtidos para as 3 diferentes residências em 3 diferentes datas.
 18 Nela é possível observar que os valores encontrados para as amostras A, apresentam
 19 os maiores valores, e que para as amostras B e C os níveis de Pb então bem mais
 20 baixo e em média mais próximos entre si.

21

22

Tabela 13: Informações gerais dos pontos de coleta e valores encontrados para Pb

Residência	Data	Concentração de Pb (mg kg ⁻¹)
A	15/08/2022	99,3 ± 1,2
	22/08/2022	82,3 ± 1,2
	05/09/2022	114 ± 1
B	21/08/2022	30,4 ± 1,2
	29/08/2022	19,9 ± 0,5
	05/09/2022	35,1 ± 0,7
C	06/08/2022	17,7 ± 0,2
	12/08/2022	24,0 ± 0,6
	19/08/2022	11,3 ± 0,4

23

24

25

Uma das possibilidades pode estar relacionada pela proximidade da amostra A com o bairro mais industrializado da cidade, e que tem uma empresa em grande

1 extensão territorial atuando principalmente com fabricação de motores, assim como
2 outras empresas de médio e pequeno porte próximas, com áreas de atuação têxtil e
3 metalmecânica.

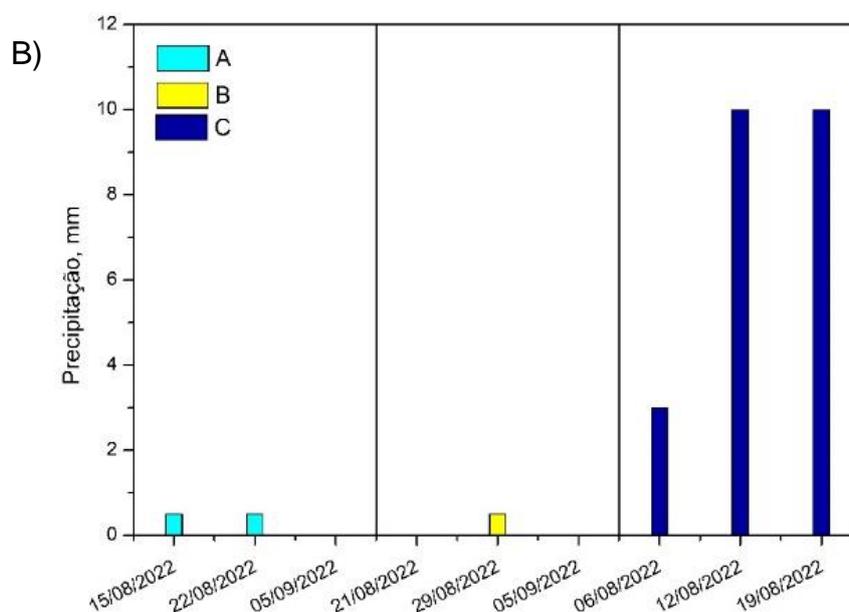
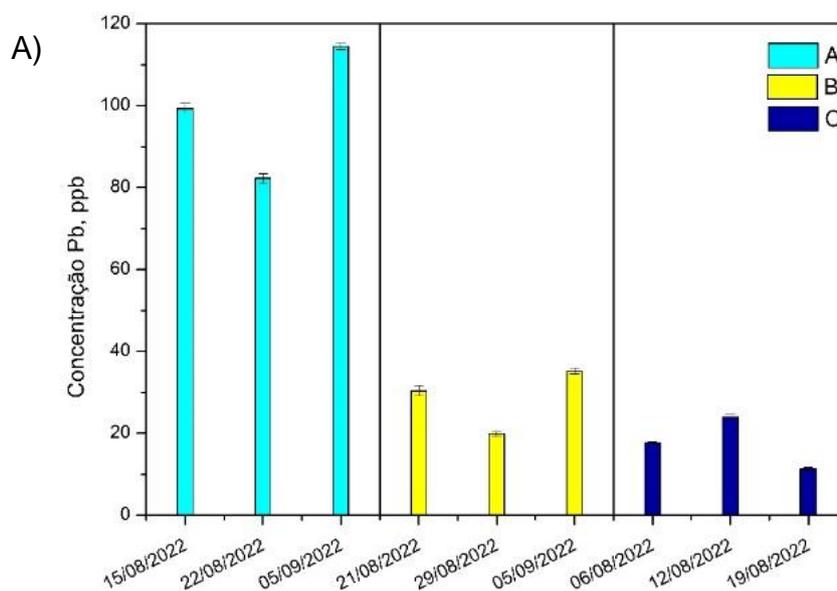
4 Das empresas ligadas a trabalhos com metais, o Pb pode advir das ligas
5 utilizadas para a soldagem^{14,21}. De maneira que, esse metal, quando liberado no
6 processo de aquecimento da solda, pode ser liberado no ar e ser adsorvido no material
7 particulado presente no ambiente, e que dado a da relação do material particulado e
8 a poeira doméstica, ele possa estar se acumulado em abundância nessa região⁸.

9 Para os níveis encontrados para as amostras B e C, em que apresenta um
10 distancia de aproximadamente 6 km a noroeste e 1,8 km a oeste de A
11 respectivamente, é possível que o fato do material particulado possa percorrer
12 grandes distâncias uma parte menor chegue a essas regiões mais afastadas, e que
13 se acumule na forma de poeira em menor intensidade. Outro fator que pode ser
14 imaginado é de que a origem do Pb presente na poeira não seja das empresas
15 próximas ao centro da cidade, mas que venham de empresas menores que estejam
16 próximas das casas amostradas, pois como a cidade não apresenta no plano diretor
17 uma divisão clara entre as áreas residenciais e industriais, as indústrias de pequeno
18 porte próximas às casas amostradas podem ser as responsáveis por esses níveis
19 mais baixos.

20 Outro fator observado é a influência da incidência de chuva nos níveis de Pb
21 (Figura 9), em que comparado a concentrações do primeiro dia das amostras C com
22 volume menor de chuva e para os dois últimos dias com um volume bem mais intenso
23 não houve uma mudança aparente de concentração. Pode-se perceber que a
24 ocorrência de chuva parece influenciar para contribuir com uma "limpeza" do ar, de
25 forma que em dias com maiores acúmulos de chuva a poeira apresenta concentrações
26 mais baixas de Pb. Isso pode ser uma possível explicação, pois a distância da amostra
27 B para a A é muito menor que C para A, mas como a incidência de chuva nos dias da
28 coleta de amostra na residência B foi muito mais intensa, isso pode levar a diminuição
29 dos níveis observados, já que apresentam valores próximos.

30
31
32
33
34

- 1 **Figura 9:** A) Gráfico em barra da concentração de chumbo encontrada em cada amostra de poeira.
 2 B) Gráfico em barra do volume de chuva diário em cada coleta de amostra de poeira.



5 Fonte: Dado retirado do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos⁵⁰

6 Contudo, essas hipóteses só podem ser confirmadas com mais estudos sobre
 7 a poluição do ar presente na cidade, dado ao número muito reduzido de amostras e
 8 curta variação temporal entre elas. Outro fator que pode ser avaliado é a contribuição
 9 ou não da geologia do local, para confirmar se há influência de uma concentração de
 10 Pb que estaria naturalmente presente no solo da região, para tanto faz se necessário
 11 estudar amostras de solo dessa cidade. Vale ressaltar que essa comparação deve ser
 12 feita de maneira indireta, pois o solo apresenta certa influência na poeira doméstica

1 como a passagem de tráfego próximo à residência gerando a ressuspensão de
2 partículas interagindo com as partículas presentes no interior da casa, mas que isso
3 não pode ser visto como a origem integral da mesma.

4 Além disso, fica como perspectiva futura concluir a análise das demais
5 amostras coletadas. O projeto permite ser expandido a fim de avaliar outras cidades,
6 como as que apresentam perfil de desenvolvimento industrial parecido com propósito
7 de verificar se são níveis encontrados de mesma ordem de grandeza das encontradas
8 nas amostras analisadas neste trabalho. Torna-se interessante expandir o estudo à
9 cidades com menor presença de indústrias, como cidades litorâneas ou do interior do
10 estado, que se desenvolveram com o turismo e agricultura. Análise de solos para
11 averiguação de uma possível fonte natural, como a avaliação de poeira de áreas
12 externas em comparação aos níveis encontrados para a poeira interna. Por fim, algo
13 que poderia ter ajudado na análise de dados seria com amostra das residências em
14 um mesmo dia, a fim de comparar os níveis de todas em um mesmo dia, entretanto
15 seria necessário um novo planejamento amostral para que em um dia, fosse possível,
16 amostrar várias residências, mas que isso exige logística de mobilidade e
17 planejamento que dever ser cuidadosamente desenvolvido e seguido e em função da
18 pandemia neste trabalho não foi possível.

19 É importante salientar que os resultados obtidos nesse trabalho não podem ser
20 extrapolados para níveis de chumbos presente no ar ou no organismo dos indivíduos
21 residentes do ambiente, pois são necessários mais estudos e um número maior de
22 amostras. Os resultados obtidos devem ser debatidos apenas ao que se aplica, que é
23 para o chumbo encontrado na poeira de ambientes internos.

1 **6 Conclusão**

2

3 Foi desenvolvida uma metodologia para determinação de Pb em amostras de
4 poeiras *indoor* de residências considerando o preparo de amostras por suspensão e
5 uso da técnica de GF AAS.

6 O programa de temperatura foi otimizado e da escolha dos modificadores o W
7 foi o que se mostrou mais eficiente, e que apresentou mais vantagem com seu na
8 forma de modificador permanente. O uso de ferramentas quimiométrica foi útil para
9 avaliação da condição ótima do preparo de amostras, pois a realização de
10 experimentos de maneira univariada levaria muito mais tempo, gasto com reagente e
11 consumíveis, além do problema de limitação da amostra.

12 Os parâmetros de mérito do método desenvolvido foram comparáveis aos
13 encontrados na literatura, além da avaliação da exatidão que se mostrou satisfatória
14 para os materiais de referência certificado e teste de adição e recuperação.

15 A aplicação em amostras reais seria o ápice da proposta, no entanto, apenas
16 foi possível em um diminuto número de amostras. Mesmo assim, os resultados obtidos
17 foram muito importantes, pois foi encontrado níveis altos para as amostras de poeira
18 residencial da cidade avaliada, o que pode ser um indicador de atenção para a “saúde
19 do ar” de ambientes internos da cidade, e que pode ser preocupante caso se confirme
20 com um n apropriado. São necessários mais estudo com um número maior de
21 amostras e além da investigação de outros fatores externos, como a influência do solo,
22 avaliar outras cidades industrializadas, amostra de poeira para áreas externas para
23 comparar com áreas internas, para ser possível afirmar fonte do Pb presente na poeira
24 doméstica avaliada neste trabalho.

25

1 7 REFERÊNCIAS

- 2 ¹KLEPEIS, Neil e; NELSON, William C; OTT, Wayne R; ROBINSON, John P; TSANG,
3 Andy M; SWITZER, Paul; BEHAR, Joseph V; HERN, Stephen C; ENGELMANN,
4 William H. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for
5 assessing exposure to environmental pollutants. **Journal Of Exposure Science &**
6 **Environmental Epidemiology**, v. 11, n. 3, p. 231-252, 1 jul. 2001.
- 7 ²EPA (**U.S. Environmental Protection Agency**). Particulate Matter (PM) Basics.
8 2021. Disponível em: [https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-](https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM%20acessado%20em%2005/07/2022)
9 [basics#PM%20acessado%20em%2005/07/2022](https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM%20acessado%20em%2005/07/2022). Acesso em: 29 jun. 2022
- 10 ³CAI, Yutong et al. Road traffic noise, air pollution and incident cardiovascular disease:
11 a joint analysis of the hunt, epic-oxford and uk biobank cohorts. **Environment**
12 **International**, v. 114, p. 191-201, maio 2018.
- 13 ⁴GUAN, Wei-Jie; ZHENG, Xue-Yan; CHUNG, Kian Fan; ZHONG, Nan-Shan. Impact
14 of air pollution on the burden of chronic respiratory diseases in China: time for urgent
15 action. **The Lancet**, v. 388, n. 10054, p. 1939-1951, out. 2016.
- 16 ⁵SUN, Xiaolin *et al.* Differential pulmonary effects of wintertime California and China
17 particulate matter in healthy young mice. **Toxicology Letters**, v. 278, p. 1-8, ago.
18 2017.
- 19 ⁶NITTER, Therese Bergh *et al.* Association between exposure to different stone
20 aggregates from asphalt and blood coagulability: a human exposure chamber
21 study. **Science Of The Total Environment**, v. 778, p. 146309, jul. 2021.
- 22 ⁷VIEGI, Giovanni et al. Indoor Air Pollution in Industrialized Countries. **Encyclopedia**
23 **Of Respiratory Medicine**, p. 402-409, 2022.
- 24 ⁸AZIMI, Parham; STEPHENS, Brent. A framework for estimating the US mortality
25 burden of fine particulate matter exposure attributable to indoor and outdoor
26 microenvironments. **Journal Of Exposure Science & Environmental**
27 **Epidemiology**, v. 30, n. 2, p. 271-284, 5 dez. 2018.

- 1 ⁹CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Resolução nº 5/89, de
2 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no
3 PRONAR. **Resolução Conama Nº 3**. 22 ago. 1990.
- 4 ¹⁰ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Resolução RE/ANVISA nº 176,**
5 **de 24 de outubro de 2000.** Determinar a publicação de Orientação Técnica
6 elaborada por Grupo Técnico Assessor, sobre Padrões Referenciais de Qualidade
7 do Ar Interior, em ambientes climatizados artificialmente de uso público e coletivo.
- 8 ¹¹EPA (**U.S. Environmental Protection Agency**). NAAQS Table. Disponível em:
9 <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table#1>. Acesso em: 20 nov. 2022
- 10 ¹²CHEN, Lung-Chi; MACIEJCZYK, Polina; THURSTON, George D.. Metals and air
11 pollution. **Handbook On The Toxicology Of Metals**, p. 137-182, 2022.
- 12 ¹³PETROV, D.V.; MATROSOV, I.I.; KOSTENKO, M.A.. Multipass Raman gas analyzer
13 for monitoring of atmospheric air composition. **Optics & Laser Technology**, v. 152,
14 p. 1-7, abr. 2022.
- 15 ¹⁴WANG, Xia et al. Will climate warming of terrestrial ecosystem contribute to increase
16 soil greenhouse gas fluxes in plot experiment? A global meta-analysis. **Science Of**
17 **The Total Environment**, v. 827, p. 1-12, 25 jun. 2022.
- 18 ¹⁵WANG, Haojie et al. Acid rain-dependent detailed leaching characteristics and
19 simultaneous immobilization of Pb, Zn, Cr, and Cd from hazardous lead-zinc
20 tailing. **Environmental Pollution**, v. 307, p. 1-10, ago. 2022.
- 21 ¹⁶LAI, Ching-Huang *et al.* Chronic exposure to metal fume PM2.5 on inflammation and
22 stress hormone cortisol in shipyard workers: a repeat measurement
23 study. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 215, p. 112144, jun. 2021.
- 24 ¹⁷FRONTERA, Antonio *et al.* Severe air pollution links to higher mortality in COVID-19
25 patients: the “double-hit” hypothesis. **Journal Of Infection**, v. 81, n. 2, p. 255-259,
26 ago. 2020.
- 27 ¹⁸GUERRA, Carolina de Souza *et al.* Lead concentrations in whole blood, serum,
28 saliva and house dust in samples collected at two time points (12 months apart) in
29 Santo Amaro, BA, Brazil. **Environmental Research**, v. 142, p. 337-344, out. 2015.

- 1 ¹⁹MIERZWA, J *et al.* Comparative determination of Ba, Cu, Fe, Pb and Zn in tea leaves
2 by slurry sampling electrothermal atomic absorption and liquid sampling inductively
3 coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 47, n. 5, p. 1263-1270,
4 7 dez. 1998.
- 5 ²⁰GARÍ, Mercè; GRZESIAK, Mariusz; KREKORA, Michał; KACZMAREK, Piotr;
6 JANKOWSKA, Agnieszka; KRÓL, Anna; KALETA, Dorota; JERZYŃSKA, Joanna;
7 JANASIK, Beata; KURAŚ, Renata. Prenatal exposure to neurotoxic metals and
8 micronutrients and neurodevelopmental outcomes in early school age children from
9 Poland. **Environmental Research**, v. 204, p. 112049, mar. 2022.
- 10 ²¹ZHOU, Li *et al.* Potential ecological and health risks of heavy metals for indoor and
11 corresponding outdoor dust in Hefei, Central China. **Chemosphere**, v. 302, p.
12 134864, set. 2022.
- 13 ²²ALBAR, Hussain Mohammed Salem Ali *et al.* Trace metals in different
14 socioeconomic indoor residential settings, implications for human health via dust
15 exposure. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 189, p. 109927, fev.
16 2020.
- 17 ²³EQANI, Syed Ali Musstjab Akber Shah *et al.* Spatial distribution of dust-bound trace
18 elements in Pakistan and their implications for human exposure. **Environmental**
19 **Pollution**, v. 213, p. 213-222, jun. 2016.
- 20 ²⁴HOU, Shengnan *et al.* Pollution characteristics, sources, and health risk assessment
21 of human exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust across China
22 between 2009 and 2018. **Environment International**, v. 128, p. 430-437, jul. 2019.
- 23 ²⁵HARB, Mohammad K. *et al.* Investigation of selected heavy metals in street and
24 house dust from Al-Qunfudah, Kingdom of Saudi Arabia. **Environmental Earth**
25 **Sciences**, v. 74, n. 2, p. 1755-1763, fev. 2015.
- 26 ²⁶FLORA, Gagan; GUPTA, Deepesh; TIWARI, Archana. Toxicity of lead: a review with
27 recent updates. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 5, n. 2, p. 47-58, 9 nov. 2012.

- 1 ²⁷SADOWSKA, Monika *et al.* Statistical evaluation of the effect of sample preparation
2 procedure on the results of determinations of selected elements in environmental
3 samples. Honey bees as a case study. **Chemosphere**, v. 279, p. 130572, set. 2021.
- 4 ²⁸ZHANG, Dong *et al.* Toxicity assessment and heavy metal components of inhalable
5 particulate matters (PM2.5 & PM10) during a dust storm invading the city. **Process
6 Safety And Environmental Protection**, v. 162, p. 859-866, jun. 2022.
- 7 ²⁹BERASALUCE, Maite *et al.* Soil and indoor dust as environmental media of human
8 exposure to As, Cd, Cu, and Pb near a copper smelter in central Chile. **Journal Of
9 Trace Elements In Medicine And Biology**, v. 54, p. 156-162, jul. 2019. Elsevier
10 BV.
- 11 ³⁰OVIEDO, María N. *et al.* Two-step separation and determination of inorganic As
12 species in water, soil and sediment samples by implementing two ionic liquids in
13 dispersive liquid-liquid microextraction with electrothermal atomic absorption
14 spectrometry detection. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 105386, dez. 2020.
- 15 ³¹SOUZA, Eduardo José dos Santos; MORA, Camilo Zapata; ZULUAGA, Beatriz
16 Helena Aristizábal; AMARAL, Clarice Dias Britto do; GRASSI, Marco Tadeu. Multi-
17 elemental analysis of particulate matter PM2.5 and PM10 by ICP OES. **Talanta**, v.
18 221, p. 121457, jan. 2021. Elsevier BV.
19 <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121457>.
- 20 ³²ZHANG, Dong *et al.* Toxicity assessment and heavy metal components of inhalable
21 particulate matters (PM2.5 & PM10) during a dust storm invading the city. **Process
22 Safety And Environmental Protection**, v. 162, p. 859-866, jun. 2022. Elsevier BV.
- 23 ³³LÓPEZ-GARCÍA, I; SÁNCHEZ-MERLOS, M; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Slurry
24 sampling for the determination of lead, cadmium and thallium in soils and sediments
25 by electrothermal atomic absorption spectrometry with fast-heating
26 programs. **Analytica Chimica Acta**, v. 328, n. 1, p. 19-25, 22 jul. 1996.
- 27 ³⁴BORGES, Aline R. *et al.* Investigation of chemical modifiers for the determination of
28 lead in fertilizers and limestone using graphite furnace atomic absorption
29 spectrometry with Zeeman-effect background correction and slurry

- 1 sampling. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 92, p. 1-8, fev.
2 2014.
- 3 ³⁵FERREIRA, Márcia M. C.; ANTUNES, Alexandre M.; MELGO, Marisa S.; VOLPE,
4 Pedro L. O.. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v.
5 22, n. 5, p. 724-731, set. 1999.
- 6 ³⁶TEÓFILO, Reinaldo F.; FERREIRA, Márcia M. C.. Quimiometria II: planilhas
7 eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química**
8 **Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, abr. 2006.
- 9 ³⁷MEN, Cong et al. Pollution characteristics, risk assessment, and source
10 apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China. **Science Of The Total**
11 **Environment**, v. 612, p. 138-147, jan. 2018.
- 12 ³⁸MA, Jin-Jin *et al.* Incorporating bioaccessibility and source apportionment into human
13 health risk assessment of heavy metals in urban dust of Xiamen,
14 China. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 228, p. 112985, dez. 2021.
15 Elsevier BV
- 16 ³⁹CEBALLOS, Diana M. *et al.* Metals dust in workers' homes and potential for take
17 home in the Greater Boston area: pilot study. **Environmental Research**, , v. 209,
18 p. 112893, jun. 2022.
- 19 ⁴⁰WELZ, Bernhard; SPERLING, Michael. **Atomic Absorption Spectrometry:**
20 completely revised edition. 3. ed. Wiley-Vch, 2007.
- 21 ⁴¹SUVETHA, Mohan *et al.* Are we at risk because of road dust? An ecological and
22 health risk assessment of heavy metals in a rapid growing city in South
23 India. **Environmental Advances**, v. 7, p. 100165, abr. 2022.
- 24 ⁴²WANG, Hui *et al.* Distribution characteristics, chemical speciation and human health
25 risk assessment of metals in surface dust in Shenyang City, China. **Applied**
26 **Geochemistry**, v. 131, p. 105031, ago. 2021.
- 27 ⁴³BEATY, Richard D.; KERBER, Jack D.. **Concepts, Instrumentation and**
28 **Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. 2. ed: The Perkin-Elmer
29 Corporation, 1993.

- 1 ⁴⁴ TSALEV, Dimiter L. *et al.* Permanent modification in electrothermal atomic
2 absorption spectrometry — advances, anticipations and reality. **Spectrochimica**
3 **Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 5, p. 473-490, maio 2000.
- 4 ⁴⁵ VOLYNSKY, Anatoly B.. Application of graphite tubes modified with high-melting
5 carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General
6 approach. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 53, n. 4, p. 509-
7 535, abr. 1998.
- 8 ⁴⁶ DOBROWOLSKI, Ryszard. Slurry sampling for the determination of thallium in soils
9 and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical And**
10 **Bioanalytical Chemistry**, v. 374, n. 7-8, p. 1294-1300, 1 dez. 2002. Springer
11 Science and Business Media LLC.
- 12 ⁴⁷ LIMA, Éder C; BRASIL, Jorge L; SANTOS, Ana H.D.P. Evaluation of Rh, Ir, Ru, W–
13 Rh, W–Ir and W–Ru as permanent modifiers for the determination of lead in ashes,
14 coals, sediments, sludges, soils, and freshwaters by electrothermal atomic
15 absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 484, n. 2, p. 233-242, maio
16 2003.
- 17 ⁴⁸ DOBROWOLSKI, Ryszard; ADAMCZYK, Agnieszka; OTTO, Magdalena.
18 Determination of vanadium in soils and sediments by the slurry sampling graphite
19 furnace atomic absorption spectrometry using permanent modifiers. **Talanta**, v.
20 113, p. 19-25, set. 2013.
- 21 ⁴⁹ BARALKIEWICZ, D. Fast determination of lead in lake sediment samples using
22 electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry samples
23 introduction. **Talanta**, v. 56, n. 1, p. 105-114, 4 jan. 2002.
- 24 ⁵⁰ INPE (**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS AEROESPACIAIS**). Disponível
25 em: <http://clima1.cptec.inpe.br>. Acesso em: 10 nov. 2022