



# DIRETORIA DE ENGENHARIA E QUALIDADE AMBIENTAL DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL DIVISÃO DE QUALIDADE DO AR SETOR DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NÍQUEL, CÁDMIO, ARSÊNIO E CHUMBO NO MATERIAL PARTICULADO NA ATMOSFERA DE SÃO PAULO (ESTAÇÃO CERQUEIRA CÉSAR)

**JUNHO/2015** 

#### COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

#### LISTA DE GRÁFICOS



### Sumário

| 1. INTRODUÇÃO  | 4  |
|--|----|
| 2. OBJETIVO  | 5  |
| 3. AMOSTRAGEM E ANÁLISE                              | 5  |
| 3.1 Local de Amostragem                              | 5  |
| 3.2 Metodologia de Amostragem e Análise              | 6  |
| 4. RESULTADOS  | 7  |
| 4.1 Análise dos Dados                                | 7  |
| 4.2 Sazonalidade                                     | 10 |
| 4.3 Comparação com dados ambientais de outros locais | 13 |
| 4.4 Comparação com valores de referência             | 14 |
| 5. CONCLUSÕES  | 15 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS                        | 16 |
| EQUIPE DE TRABALHO                                   | 17 |



#### 1. INTRODUÇÃO

Os metais são encontrados naturalmente, em baixos níveis, no meio ambiente e alguns são considerados nutrientes essenciais para os seres humanos, no entanto, certos tipos de metais ou mesmo metais em altas concentrações podem ter efeitos prejudiciais sobre a saúde humana e o meio ambiente. (1)

Como a maioria dos metais no ar ocorrem no ambiente na forma de partículas, apesar de os metais constituírem apenas uma pequena fração do material particulado, a medição dos níveis de concentração de metais em partículas inaláveis é importante para determinar seus possíveis impactos sobre a saúde humana (2-3).

O material particulado inalável (MP $_{10}$ ) com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 10  $\mu$ m é constituído por uma mistura complexa de partículas sólidas e líquidas de substâncias orgânicas e inorgânicas em suspensão no ar. O MP $_{10}$  é considerado um dos principais indicadores para possíveis efeitos à saúde, pois é facilmente inalado, depositando-se nos pulmões ou nas vias respiratórias superiores.

Os metais pesados são emitidos para o ambiente a partir de uma variedade de fontes antropogênicas. Os processos de combustão são as fontes mais importantes desses metais, como queima de combustíveis em fontes estacionárias, exaustão de veículos automotores, além de processos de geração de energia utilizando combustíveis fósseis, fundição e incineração. Entretanto, no centro de grandes áreas urbanas, densamente povoadas, as emissões provenientes das fontes móveis, que ocorrem ao nível do solo e ao longo das ruas, são as principais fontes a serem consideradas. (4)

Como os metais são elementos que não podem ser decompostos ou destruídos, consequentemente, acumulam-se no ambiente. Na atmosfera o meio de remoção desses metais é por deposição seca (sedimentação) e/ou deposição úmida (precipitação). (1,5)

De acordo com diversas organizações internacionais, entre elas a Organização Mundial da Saúde (OMS) (2) e a Agência Internacional para a Pesquisa sobre o Câncer (IARC) (6), alguns metais pesados são reconhecidamente carcinogênicos, entre eles cádmio (Cd), níquel (Ni) e arsênio (As). Para as substâncias carcinogênicas, os valores de referência fornecem uma estimativa de risco, que está associada às concentrações desses metais na atmosfera e ao tempo de exposição da população a essas concentrações.

Segundo dados da OMS, o cádmio presente na atmosfera representa um perigo potencial para a saúde humana, podendo exercer efeitos tóxicos sobre os rins, o sistema esquelético e o sistema respiratório e é classificado como um carcinogênico humano. (7)

Exposição em longo prazo a alguns compostos de níquel podem causar efeitos tóxicos nas vias respiratórias e sistema imunológico. Geralmente, exposição a aerossóis contendo níquel contribuem para doenças respiratórias, como asma, bronquite, rinite, sinusite. Vários estudos epidemiológicos têm investigado o potencial carcinogênico proveniente da inalação de compostos de níquel. (8)

O arsênio e seus compostos são tóxicos quando inalados, ingeridos ou absorvidos. As doenças ligadas ao envenenamento crônico por arsênio incluem desde lesões de pele até diabetes, insuficiência renal e câncer, entre outras. (9)

O chumbo também é um metal de grande importância ambiental por ser nocivo à saúde humana. Ele se acumula no sangue, nos ossos e nos tecidos moles, também podendo afetar os rins, o fígado e o sistema nervoso. (2)



#### 2. OBJETIVO

Este estudo teve como objetivo verificar a evolução das concentrações de Niquel (Ni), Arsênio (As), Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb) na atmosfera do município de São Paulo, coletados nas partículas inaláveis, MP<sub>10</sub>, nos últimos anos, mais especificamente na estação Cerqueira César que é fortemente influenciada pela emissão veicular, e comparar os resultados com valores de referência estabelecidos para esses poluentes.

#### 3. AMOSTRAGEM E ANÁLISE

#### 3.1 Local de Amostragem

Foram analisadas amostras de  $MP_{10}$ , nos anos de 2002, 2006, 2009 e 2012, da estação Cerqueira César, que faz parte da rede manual e automática de avaliação da qualidade do ar da CETESB, ilustrada na Figura 1.



Figura 1 – Estação Cerqueira César

As concentrações de poluentes observados em uma determinada estação de amostragem dependem de uma série de fatores relativos à localização desta estação e das fontes de emissão que a influenciam.

A escala espacial de representatividade da estação define a área de abrangência em que os níveis de concentração e os valores medidos na estação podem ser considerados similares.

#### COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

A estação Cerqueira César, localizada na zona oeste de São Paulo (Figura 2), em uma das partes mais altas da cidade, é considerada uma estação de microescala. Essa escala espacial caracteriza-se por estar localizada próxima às fontes de emissão, neste caso as vias de tráfego, abrangendo áreas de dimensões de poucos metros a 100 metros. (11)

A estação está instalada na Faculdade de Saúde Pública, distante cerca de 7 metros da Av. Dr Arnaldo, que possui tráfego intenso tanto de veículos leves como pesados (ônibus).

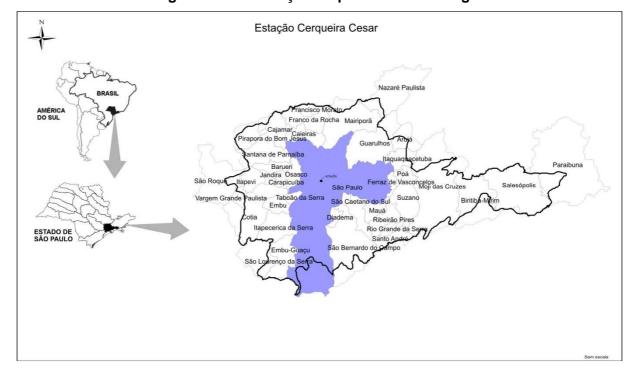


Figura 2 – Localização do ponto de amostragem

#### 3.2 Metodologia de Amostragem e Análise

As amostragens foram efetuadas utilizando-se um amostrador dicotômico, com filtro de teflon de 37 mm, a uma vazão de 16,7 L/min. Esse tipo de equipamento permite a coleta de duas frações de material particulado, a saber: material particulado fino (até 2,5 $\mu$ m) e grosso (2,5 a 10  $\mu$ m). Para composição das concentrações dos metais no MP<sub>10</sub> foram somadas as duas frações. As amostras foram coletadas uma vez a cada seis dias, por 24 horas, num total de aproximadamente 50 amostras por ano por estação, exceção a 2006, quando foram analisadas 26 amostras.

A determinação dos metais foi feita utilizando espectrômetro de fluorescência de Raio-X por energia dispersiva (FRXED) marca PANalytical, modelo Epson 5.

As amostras são inseridas diretamente no equipamento, que fornece o resultado em ng/cm². O equipamento foi calibrado utilizando-se padrões de Cd, Ni, As e Pb, em diferentes concentrações, depositados sobre filtros Mylar, fornecidos pela Micromatter. A Tabela 1 apresenta as condições utilizadas no FRXED, para a calibração e analise dos elementos nos filtros de material particulado. Padrão de material particulado rastreável NIST, SRM-2783, foi utilizado para verificação da exatidão da curva de calibração.



Tabela 1 – Condições utilizadas no FRXED na analise dos metais nos filtros de material particulado.

| Metal | Alvo<br>Secundário | Linha<br>Analisada | Voltagem<br>(kV) | Corrente<br>(mA) |
|-------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| Ni    | Ge                 | Κα                 | 75               | 8                |
| As    | Zr                 | Κα                 | 100              | 6                |
| Cd    | Csl                | Κα                 | 100              | 6                |
| Pb    | Zr                 | Lβ <sub>1</sub>    | 100              | 6                |

O limite de detecção do método (LDM) foi determinado como sendo três vezes o desvio padrão obtido para cada elemento, sendo este estimado através da medida de 10 amostras de um filtro de teflon em branco. O LDM foi determinado em ng/cm², sendo 4 ng/cm² para o Ni, 1 ng/cm² para As, 16 ng/cm² para Cd e 12 ng/cm² para o Pb, o que corresponde a 1,3 ng/m³, 0,3 ng/m³, 5,1 ng/m³ e 3,8 ng/m³, respectivamente, considerando um volume de amostragem de 22 m³.

#### 4. RESULTADOS

#### 4.1 Análise dos Dados

As concentrações médias anuais de Ni, As, Cd e Pb e faixas de valores encontrados na estação Cerqueira César, em 2002, 2006, 2009, e 2012, estão apresentadas na Tabela 2 e no Gráfico 1, para melhor visualização.

Tabela 2 - Médias anuais e faixa de valores encontrados na estação Cerqueira César.

|      | Concentração de metal (ng/m³) |                     |       |                     |       |                     |       |                     |
|------|-------------------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|
|      | Ni                            |                     | As    |                     | Cd    |                     | Pb    |                     |
|      | Média                         | Faixa de<br>Valores | Média | Faixa de<br>Valores | Média | Faixa de<br>Valores | Média | Faixa de<br>Valores |
| 2002 | 7,0                           | 1,1 – 32,9          | 3,6   | 0,3 - 14,8          | nd    | _                   | 37,7  | 3,5 - 94,9          |
| 2006 | 5,8                           | 1,3 - 23,4          | 4,7   | 0,3 - 15,2          | nd    | ı                   | 36,2  | 3,8 – 152           |
| 2009 | 4,2                           | 1,3 – 26,8          | 1,9   | 0,3 – 17,6          | nd    |                     | 17,9  | 3,8 - 73,9          |
| 2012 | 7,9                           | 1,2 - 64,8          | 3,3   | 0,3 – 12,2          | nd    | _                   | 24,8  | 4,1 – 66,8          |

nd = não detectado

Para o cálculo das médias, quando o valor encontrado estava abaixo do limite de detecção do método (LDM) foi utilizado metade deste valor.

Para o cádmio, os valores medidos ficaram muito abaixo do limite de detecção do método, em ambas as frações do material particulado inalável, fino (até 2,5 μm) e grosso (2,5 a 10 μm), inviabilizando o tratamento estatístico dos dados.

#### COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

A Tabela 3 apresenta o número de amostras e a porcentagem de valores abaixo do LDM obtidos, nas duas frações analisadas, para cada elemento, na estação Cerqueira César, em 2002, 2006, 2009, e 2012.

Para composição das concentrações dos metais no  $MP_{10}$  foram somados os resultados das duas frações. Ressalta-se que as maiores concentrações de As e Pb foram encontradas na fração fina (até 2,5  $\mu$ m) já o Ni apresentou maiores concentrações na fração grossa (2,5 a 10  $\mu$ m).

Tabela 3 – Porcentagem de valores abaixo do limite de detecção do método (LDM), observados nas duas frações, para cada elemento, na estação Cerqueira César.

|      |          | Porcentagem (%) de valores abaixo do LDM |                  |                |                  |                |                  |                |                  |
|------|----------|--|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|
|      | nº de    | N  | <b>l</b> i       | Α              | s                | С              | d                | P              | b                |
|      | amostras | Fração<br>Fina                           | Fração<br>Grossa | Fração<br>Fina | Fração<br>Grossa | Fração<br>Fina | Fração<br>Grossa | Fração<br>Fina | Fração<br>Grossa |
| 2002 | 60       | 17                                       | 18               | 18             | 100              | 100            | 98               | 3              | 2                |
| 2006 | 26       | 65                                       | 42               | 4              | 19               | 100            | 100              | 4              | 8                |
| 2009 | 45       | 58                                       | 24               | 27             | 44               | 100            | 100              | 11             | 20               |
| 2012 | 50       | 38                                       | 22               | 8              | 30               | 100            | 100              | 2              | 18               |

O conhecimento da porcentagem de valores abaixo do LDM é importante para saber a influência que esses dados têm na média. Quanto maior a porcentagem de amostras abaixo do limite de detecção do método, maior a incerteza associada à média calculada.

Observa-se na Tabela 2 que, nos quatro anos analisados, o chumbo foi o que obteve as maiores concentrações médias anuais, sendo cerca de três a seis vezes maior que as médias anuais obtidas para o níquel, que obteve a segunda maior média anual, seguido do arsênio.

Na tabela 3 é possível verificar que, no caso do cádmio, praticamente todos os valores observados estiveram abaixo do limite de detecção do método (cerca de 5 ng/m³). O mesmo ocorreu para a fração grossa de As em 2002.

Observa-se, no Gráfico 1, que os níveis médios anuais de níquel e chumbo apresentaram redução em 2009, em relação a 2002 e 2006, seguido de um aumento em 2012. Para o arsênio, a maior concentração anual foi obtida em 2006.

Uma parcela do aumento das concentrações médias anuais dos metais em 2012 pode estar relacionada ao aumento da concentração anual de MP<sub>10</sub> na estação Cerqueira César, conforme pode ser observado na Tabela 4.

#### COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Média Anual

35
30
25
25
10
5
0
Ni
As
Pb

Gráfico 1 - Concentrações médias anuais obtidas na estação Cerqueira César.

Tabela 4 – Concentrações médias anuais de MP<sub>10</sub> na estação Cerqueira César

| Período | Média MP <sub>10</sub> (μg/m³) |
|---------|--------------------------------|
| 2002    | 48                             |
| 2006    | 36                             |
| 2009    | 26                             |
| 2012    | 33                             |

As porcentagens médias de Ni, As e Pb encontradas no MP<sub>10</sub> são apresentadas na tabela 5. Verifica-se que não houve grande variação no teor de metal ao longo dos anos, exceção ao Ni em 2012 e ao chumbo em 2006. No caso do chumbo, o valor pode estar influenciado pela menor quantidade de amostras utilizada para a análise em 2006.

Tabela 5 – Teor de metal no MP<sub>10</sub> na estação Cerqueira César, médias anuais.

|         | teor de metal no MP <sub>10</sub> (%) |       |       |  |  |  |
|---------|---------------------------------------|-------|-------|--|--|--|
| Período | Ni                                    | As    | Pb    |  |  |  |
|         | Média                                 | Média | Média |  |  |  |
| 2002    | 0,015                                 | 0,008 | 0,079 |  |  |  |
| 2006    | 0,016                                 | 0,013 | 0,101 |  |  |  |
| 2009    | 0,016                                 | 0,007 | 0,069 |  |  |  |
| 2012    | 0,024                                 | 0,010 | 0,075 |  |  |  |

As máximas concentrações ambientais diárias para cada elemento, obtidas em 2002, 2006, 2009 e 2012, estão apresentadas no Gráfico 2. Destaca-se o máximo valor de Ni (64,8 ng/m³) obtido em outubro de 2012 e o de Pb (152 ng/m³) obtido em agosto de 2009.

#### COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

É importante mencionar que para o cádmio mesmo as concentrações máximas diárias medidas a cada ano ficaram abaixo do limite de detecção do método de análise, cerca de 5 ng/m³.

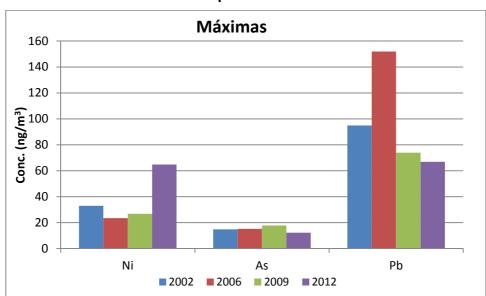


Gráfico 2 – Concentrações máximas diárias obtidas para cada elemento na estação Cerqueira César.

#### 4.2 Sazonalidade

As concentrações médias de chumbo, níquel e arsênio por mês estão apresentadas no Gráfico 3. Não foi utilizado o ano de 2006 uma vez que, para esse ano, o número de amostras é menor e algumas médias mensais não foram representativas.

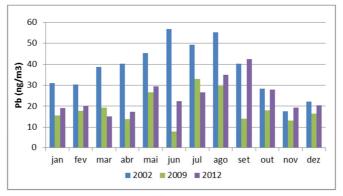
Observou-se um aumento das concentrações de Pb no período em que as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão de poluentes, em geral de maio a setembro, devido à maior ocorrência de calmarias por várias horas, inversões térmicas mais próximas da superfície e uma menor precipitação pluviométrica.

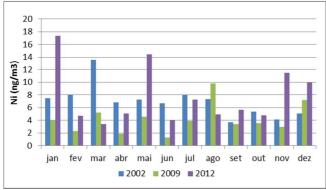
No caso do As, a variação em função da sazonalidade ficou menos evidenciada. Já para o Ni não se observou variação sazonal. Variação significativa para o Ni, em função da sazonalidade, também não foi observada nos estudos realizados por Melaku et al (2008) (11) e Szabó Nagby et al (2014) (12).

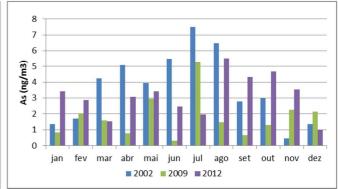




Gráfico 3 – Concentrações médias mensais de chumbo, níquel e arsênio, por mês para a estação Cerqueira César.







Para melhor entendimento dos resultados obtidos, foram realizadas análises estatísticas dos resultados de análise do material particulado coletado.

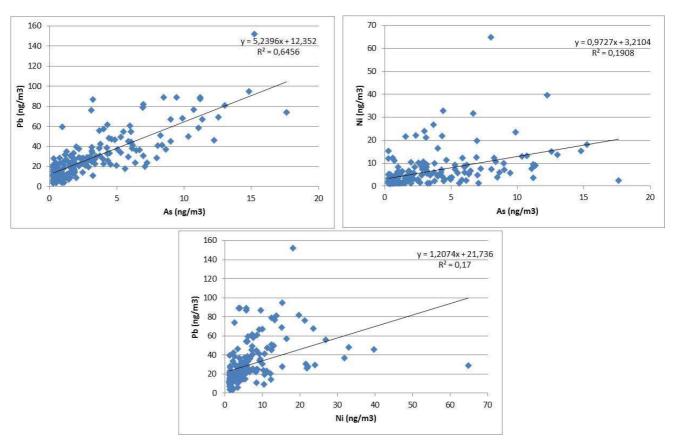
O Gráfico 4 apresenta a correlação entre chumbo e arsênio, chumbo e níquel e níquel e arsênio realizada utilizando todos os dados obtidos em 2002, 2006, 2009 e 2012. Observa-se que apenas o chumbo e o arsênio apresentaram forte correlação (r=0,80) indicando que esses metais podem ser provenientes das mesmas fontes.

Forte correlação (r=0,80) entre Pb e As também foi observada em estudo realizado por Melaku et al. (2008) em Washington DC. Segundo os autores essa correlação indica a possibilidade desses metais apresentarem o mesmo conjunto de fontes de emissão e/ou sequestro semelhante na atmosfera antes de serem removidos por deposição seca. (11)





Gráfico 4 - Correlação entre Pb, Ni e As, reunindo todos os dados de 2002, 2006, 2009 e 2012.



No Gráfico 5, estão apresentadas as concentrações de chumbo, arsênio e níquel em função da concentração de MP<sub>10</sub>, utilizando todos os dados obtidos em 2002, 2006, 2009 e 2012. Observa-se que apenas o chumbo apresentou significativa correlação (0,73) com material particulado.

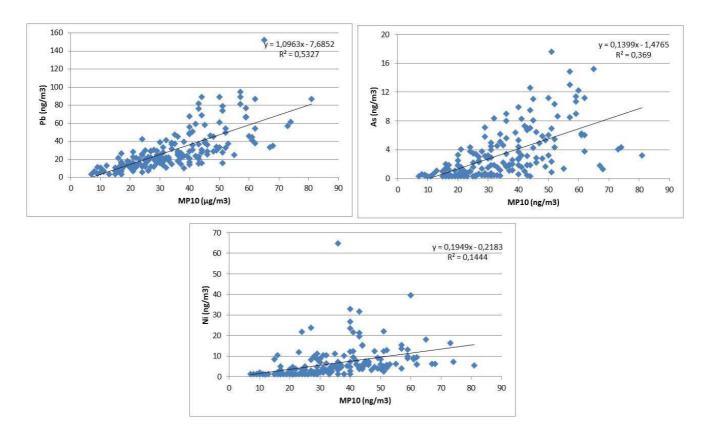
Uma das possíveis fontes de chumbo para a atmosfera pode ser a poeira ressuspensa do solo, que segundo estudo de caracterização de aerossóis realizado pela CETESB na estação Cerqueira César, representava cerca de 25% do MP<sub>10</sub>.(13)

O Brasil foi, em 1989, um dos primeiros países a retirar o chumbo de sua gasolina automotiva, sendo este totalmente eliminado em 1992. Como consequência, a concentração de chumbo na atmosfera das áreas urbanas diminuiu, entretanto não determinou o desaparecimento da poluição por esse metal.(14) Segundo a literatura (15, 16) o passado de uso de chumbo na gasolina ainda tem um importante papel nas quantidades de chumbo atualmente encontradas na poeira e no solo. Uma possível fonte ativa de emissão de chumbo é a queima de combustível em alguns modelos de avião equipados com motores a pistão, que utilizam a gasolina de aviação contendo o chumbo tetraetila como antidetonante.

Em 1987 a CETESB realizou um estudo para determinar as concentrações de chumbo no MP<sub>10</sub>. (17) As concentrações médias anuais obtidas na época foram de 187 ng/m³ no Parque Dom Pedro, 128 ng/m³ no Ibirapuera, 104 ng/m³ em Osasco e 275 ng/m³ em São Caetano, concentrações bem maiores que as observadas no atual estudo.



Gráfico 5 – Concentrações de Pb, Ni e As em função do MP<sub>10</sub>, reunindo todos os dados de 2002, 2006, 2009 e 2012.



#### 4.3 Comparação com dados ambientais de outros locais

A Tabela 6 traz uma comparação dos resultados obtidos neste estudo com valores obtidos em áreas urbanas, em diferentes cidades ao redor do mundo, em que pese a comparação dos resultados seja complexa uma vez que foram utilizadas diferentes condições, como métodos de amostragem e análise, limites de detecção e diferentes períodos.

Na tabela 6, são apresentadas as faixas de valores e as médias obtidas para Ni, As, Cd e Pb, no MP<sub>10</sub>, em diferentes cidades.

Observa-se que tanto as médias quanto as faixas de valores obtidos para Ni, As e Pb, neste estudo, são comparáveis às obtidas em outras localidades ao redor do mundo. As médias anuais de Ni, obtidas em São Paulo, foram inferiores às observadas em cidades como Belgrado na Sérvia e Viena na Áustria. No caso do Pb, as médias anuais foram inferiores às observadas em Belgrado, Barcelona e Pitesti na Romênia.



Tabela 6 – Faixa de valores e médias de Ni, As. Cd e Pb obtidas no MP<sub>10</sub> em diferentes localidades.

| 1.0041               | Dania da            | ng/m³                  |                        |                         |                     |                 |  |
|----------------------|---------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|-----------------|--|
| LOCAL                | Período             | Ni                     | As                     | Cd                      | Pb                  | Ref.            |  |
| São Paulo, BR        | 2002/2006/2009/2012 | 1,1 - 64,8<br>6,2      | 0,3 - 17,6<br>3,4      | ND                      | 3,5 - 151,9<br>29,5 | estudo<br>atual |  |
| Barcelona, ES        | 1999 - 2000         | 1 – 38<br>7            | -                      | -                       | 22 – 467<br>149     | 18              |  |
| Belgrado, RS         | 2003 - 2005         | 0,4 – 107,7<br>17,7    | -                      | 0 - 17,7<br>1,4         | 0,5 - 152,5<br>46,5 | 19              |  |
| Estocolmo, SE        | 2003 - 2004         | 0,26 - 7,5<br>2,9      | 0,14 - 3,0<br>1,04     | 0,015 -<br>0,32<br>0,12 | 1,5 - 15,4<br>7,5   | 4               |  |
| Gyor, HU             | 2011                | 1,03 -19,53            | 0,24 - 6,64            | 0,05 - 1,34             | 1,34 - 40,75        | 12              |  |
| Pitesti, RO          | 2008                | -                      | -                      | 0,52                    | 384,1               | 20              |  |
| Viena, AT            | 2004                | 0,2 <b>-</b> 51<br>9,9 | 0,1 <b>-</b> 16<br>1,2 | 0,1 <b>-</b> 1,5<br>0,5 | 2 <b>-</b> 77<br>11 | 21              |  |
| Washington<br>DC, US | 2006                | -                      | 0,80 - 15,7            | 1,5 - 30                | 2,9 <b>-</b> 137    | 11              |  |

ND - não detectado

#### 4.4 Comparação com valores de referência

A Tabela 7 apresenta os valores de referência adotados pela União Europeia (UE) (22, 23) para arsênio, cadmio, níquel e chumbo considerando o período de amostragem de um ano, sendo as concentrações determinadas no material particulado inalável (MP<sub>10</sub>). A OMS (2) adota para o Cd e o Pb os mesmo valores de referência apresentados na Tabela 7.

O valor de referência adotado pelas organizações internacionais indica qual a menor concentração a ser atingida, para cada poluente, a fim de ajudar a diminuir os efeitos adversos da poluição do ar à saúde humana.

Cabe ressaltar que novo padrão de qualidade do ar para chumbo no material particulado, de 500 ng/m³ (média anual), foi estabelecido pelo Decreto Estadual nº 59113 (24), publicado no Diário Oficial do Estado de São Paulo de 24/04/2013.

Tabela 7 – Valores de referência anuais adotados pela União Europeia

| Poluente | Concentração          |  |  |
|----------|-----------------------|--|--|
| Arsênio  | 6 ng/m³               |  |  |
| Cadmio   | 5 ng/m <sup>3</sup>   |  |  |
| Níquel   | 20 ng/m <sup>3</sup>  |  |  |
| Chumbo   | 500 ng/m <sup>3</sup> |  |  |

Comparando-se as concentrações médias anuais de As, Ni e Pb, obtidas na estação Cerqueira César (Tabela 2), com os valores de referência adotados pela UE observa-se que estes valores não foram excedidos nos anos estudados.

As concentrações médias anuais de Ni atingiram apenas 40% do valor de referência citado, já as concentrações de Arsênio alcançaram, no ano de 2006, cerca de 80% do valor de referência, caindo para 55% em 2012.

Os níveis de chumbo foram os que estiveram mais distantes do valor de referência adotado pela UE, apenas 8% em 2002, ano em que as concentrações médias foram maiores.

No caso do Cd, não foi possível a comparação com o valor de referência, pois as concentrações obtidas na estação Cerqueira César estiveram abaixo do limite de detecção do método, LDM este que se encontra muito próximo ao valor de referência da UE (5 ng/m³).

#### 5. CONCLUSÕES

Com relação à evolução das concentrações de Ni, As, Cd e Pb na atmosfera, coletados nas partículas inaláveis, MP<sub>10</sub>, mais especificamente na estação Cerqueira César no município de São Paulo, em 2002, 2006, 2009 e 2012, pode-se concluir que:

- As concentrações médias anuais tanto de Ni quanto As e Pb estiveram abaixo dos valores de referência estabelecidos pela União Europeia. No caso do Pb, foram inferiores ao padrão de qualidade do ar adotado no Estado de São Paulo para este poluente (em que pese ter sido medido no MP<sub>10</sub>), que é também o valor de referência estabelecido pela OMS.
- As concentrações médias assim como as faixas de valores obtidos neste estudo, para Ni, As e Pb, foram comparáveis às obtidas em outras cidades ao redor do mundo.
- Não houve grande variação no teor porcentual dos metais no MP<sub>10</sub> ao longo dos anos.
- Os níveis de chumbo obtidos na atmosfera foram maiores que os de níquel, seguido do arsênio.
- No caso do cádmio, os valores obtidos estiveram abaixo do limite de detecção do método.
- As concentrações de Ni e Pb diminuíram em 2009, em relação a 2002 e 2006 e voltaram a aumentar em 2012, seguindo a tendência das concentrações de MP<sub>10</sub> obtidas nesses anos.
- Foi observada uma forte correlação (r=0,80) entre as concentrações de Pb e As indicando que esses metais podem ser provenientes das mesmas fontes.



#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **1.** U.S ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Overview of Airborne Metals Health Effects and Exposure Limits Disponível em: <a href="http://www.epa.gov/ttnemc01/prelim/otm31appC.pdf">http://www.epa.gov/ttnemc01/prelim/otm31appC.pdf</a>>
- 2. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition, 2000.
- **3.** WORLD HEALTH ORGANIZATION. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution, 2007
- **4.** JOHANSSON C.; NORMAN M.; BERMAN L.. Road Traffic Emissions factor for heavy metals. *Atmospheric Environmental* **43**, 2009
- **5.** HUTCHINSON, T. C. (ed.); MEEMA, K.M. (ed.) *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environmetal*, New York: JOHN WILEY & SONS, 1987. p. 69-87
- **6.** INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. The evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans: Some Metals and Metallic Compounds, IARC Monographs, 1980. Vol.23
- 7. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 134: CADMIUM, 1992
- **8.** ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). *Toxicological Profile for Nickel*, ATSDR/U.S. Public Health Service, 1988
- 9. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 224: ARSENIC AND ARSENIC COMPOUNDS, 2001
- **10.** CETESB. Caracterização das Estações da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar na RMSP: Estação Cerqueira César, São Paulo, 2005
- **11.** MELAKU S., et al. Seasonal variation of heavy metals in ambient air and precipitation at a single site in Washington, DC, *Environmental Pollution* 155, 2008
- **12.** SZABÓ NAGY A.; CSANÁDI Zs.; SZABÒ J. Levels of Selected Metals in Ambient Air PM10 in a Urban Site of Gyór, Hungary, *Acta Technica Jaurinensis*, v.7, n. 2, 2014
- **13.** CETESB. Modelo Receptor Estudo de caracterização de Aerossóis na RMSP Cerqueira César, São Paulo, 2003.
- **14.** CETESB. Evolução das *Concentração de Chumbo na atmosfera da RMSP*, São Paulo, 2009.
- **15.** U.S ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *Lead in Soil: Why is it a Problem?* Disponível em: <a href="http://www.epa.gov/region01/leadsafe/pdf/chapter3.pdf">http://www.epa.gov/region01/leadsafe/pdf/chapter3.pdf</a>>
- 16. MIELKE, H.W., "Lead in the inner cities", American Scientist, v.87, n. 1, 1999
- **17.** CETESB. Concentrações de Chumbo na Atmosfera da Grande São Paulo. ECA/GSP nº 5, São Paulo, 1990.
- **18.** QUEROL X., et al. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain, *Atmospheric Environmental 35, 2001*
- **19.** RAJŠIĆ S., et al. Evaluation of the levels and sources of trace elements in urban particulate matter, *Environmental Chemistry Letters*, v. 6, n. 2, 2008
- **20.** POPESCU C. G., Relation between vehicle traffic and heavy metals content from the particulate matter, *Romanian Reports in Physics*, v. 63, n. 2, 2011

#### COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

- **21.** LIMBECK, A., et al. Impact of mineral components and selected trace metals on ambient PM10 concentrations *Atmospheric Environmental*, v. 43, 2009
- **22.** UNIÃO EUROPÉIA Directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 15 de Dezembro de 2004. *Jornal Oficial da União Européia*, 26 dez. 2005. L. 23
- **23.** UNIÃO EUROPÉIA Directiva 199/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 22 de Abril de 1999. *Jornal Oficial da União Européia*, 29 jun. 1999. L. 163
- **24.** SÃO PAULO. Decreto nº 59113 de 23 de abril 2013. Diário Oficial do Estado de São Paulo de 24 abr 2013.

#### **EQUIPE DE TRABALHO**

Setor de Amostragem e Análise do Ar - EQQA

Relatório elaborado por: Cristiane F. Fernandes Lopes