



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

**DETERMINAÇÃO DE Cd e Pb EM MATERIAL PARTICULADO RETIDO EM
FILTROS DE AR CONDICIONADO DO TIPO *SPLIT* PRESENTES NOS
LABORATÓRIOS DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA UFSC POR GF
AAS**

EDUARDO JOSÉ DOS SANTOS SOUZA

Orientadora: Prof^a. Dra Tatiane de Andrade Maranhão

Co-Orientadora: Dra. Jessee Severo Azevedo Silva

Florianópolis
Dezembro/2017

Eduardo José dos Santos Souza

**DETERMINAÇÃO DE Cd e Pb EM MATERIAL PARTICULADO RETIDO EM
FILTROS DE AR CONDICIONADO DO TIPO *SPLIT* PRESENTES NOS
LABORATÓRIOS DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA UFSC POR GF
AAS**

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

Tatiane de Andrade Maranhão
Orientadora

Jessee Severo Azevedo Silva
Co-orientadora

Florianópolis
Julho/2017

“Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso ou pessoas fracassadas. O que existe são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles”.

Augusto Cury

AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial minha mãe Elza, por estar ao meu lado durante esta etapa que tracei, me ajudando com seus conselhos, palavras e entusiasmos.

Agradeço a UFSC por todos estes anos de estudo, pela oportunidade de realizar este curso, além de todos os professores que me auxiliaram nos momentos de crescimento profissional e acadêmico, muito obrigado.

Aos meus eternos amigos e amigas da graduação Ana Morillo, Carina, Leandro, Lucas Diamantaras, Michelle, Renata, Victória, por toda vivência e dias de fraterna amizade e companheirismo.

Aos laboratórios LEMA e LARES pelo espaço e custeio financeiro para esta pesquisa.

A todos os meus companheiros e companheiras de laboratório, muito obrigado por proporcionar momentos de crescimento pessoal e profissional, momentos de risadas, alegrias e desabafos.

Aos colegas e as colegas presentes na minha graduação em todos estes anos, por todos os estudos em grupos, discussões, trabalhos, relatórios e seminários.

A minha orientadora Professora Dra. Tatiane de Andrade Maranhão, pelas suas correções, incentivos e sua dedicação para que eu pudesse ter confiança e segurança na realização deste trabalho. Por ser esta mulher doce e amiga.

A minha coorientadora Dr. Jesse Severo Azevedo Silva por todos os momentos de auxílio no meu amadurecimento na pesquisa e ensinamentos.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

Muito obrigado!

SUMÁRIO

RESUMO	9
1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1. Poluição em ambientes interno (<i>indoor</i>).....	12
2.1.1. Material Particulado (MPA)	13
2.1.2. Cádmio e Chumbo	15
2.2. Espectrometria de absorção atômica com fonte de Linha (LS AAS).....	17
2.2.1. Atomização: O forno de grafite	20
2.2.2. Curvas de pirólise e atomização	21
2.2.3. Modificador químico	22
2.3. Padrões de qualidade do ar	23
3. OBJETIVOS	26
3.1. Objetivo geral	26
3.2. Objetivos específicos	26
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
4.1. Instrumentação	27
4.2. Reagentes	28
4.3. Ambientes de coleta das amostras	29
4.4. Coleta do material particulado	31
4.5. Preparo das amostras	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. Análise inicial da amostra	37
5.2. Metodologia para determinação de Cd e Pb em amostras de material particulado	38
5.2.1. Curvas de pirólise e atomização para Cd	38
5.2.2. Curvas de pirólise e atomização para Pb.....	41
5.3. Parâmetros de mérito e resultados	43
5.4. Intervalo de Amostragem	48
5.5. Amostra controle	51
6. CONCLUSÃO	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais fontes primárias de material particulado	14
Figura 2. Representação esquemática do trato respiratório ao interagir com o material particulado.....	15
Figura 3. Atomizador forno de grafite	20
Figura 4. Curva esquemática de pirólise e atomização	22
Figura 5. Espectrômetro de absorção atômica com fonte de linha	27
Figura 6. Micro-ondas MLS 1200 MEGA utilizado no processo de digestão..	27
Figura 7. Ambientes <i>indoor</i> avaliados nesta pesquisa I.	28
Figura 8. Ambientes <i>indoor</i> avaliados nesta pesquisa II.	29
Figura 9. Modelo ar condicionado <i>split Midea Springer</i>	31
Figura 10. Filtros de ar condicionado tipo <i>split</i> . A) Filtro esquerdo. B) Filtro direito.	32
Figura 11. Esquema representativo da coleta do material particulado dos filtros de ar condicionado do tipo <i>split</i>	33
Figura 12. Representação de um recipiente fechado com as reações de regeneração do HNO_3 na presença de O_2	35
Figura 13. Intensidades encontradas para diferentes metais via análise direta de sólidos SS HR – CS AAS Representação de um recipiente fechado com as reações de regeneração do HNO_3 na presença de O_2	36
Figura 14. Curvas de pirólise e atomização para padrão Cd 5ppb com/sem modificador 10 μg de Pd e amostra digerida com/sem modificador 10 μg de Pd.....	39
Figura 15. Curvas de pirólise e atomização para padrão Pb 15ppb com/sem modificador 5 μg de Pd e amostra digerida com/sem modificador 5 μg de Pd.....	41
Figura 16. Curva de calibração para soluções aquosas Cd com o uso 10 μg de Pd	43
Figura 17. Curva de calibração para soluções aquosas Pb com o uso 5 μg de Pd	43

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de Cd e Pb..... 26
- Tabela 2.** Estudo da massa de Pd 1 (g L⁻¹) como modificador no processo de otimização das temperaturas de pirólise e atomização do Pb..... 40
- Tabela 3.** Parâmetros de mérito para determinação de Cd e Pb em amostras de material particulado digeridas retiradas de filtros de ar condicionado do tipo *split* (LD= limite de detecção; LQ= limite de quantificação Slope= coeficiente angular; R= coeficiente de correlação linear; RSD= desvio padrão relativo).....44
- Tabela 4.** Concentração (mg Kg⁻¹) obtidas para Cd e concentração (g Kg⁻¹) obtidas para Pb em amostras certificadas..... 44
- Tabela 5.** Fatores de diluição adotados para as amostras contendo Cd..... 45
- Tabela 6.** Concentrações de Cd encontradas para amostras de material particulado retirado de filtros de condicionadores de ar do tipo *split* por espectrometria de absorção atômica com fonte de linha..... 45
- Tabela 7.** Fatores de diluição das amostras contendo Pb 46
- Tabela 8.** Concentrações de Pb encontradas para amostras de material particulado retirado de filtros de condicionadores de ar do tipo *split*..... 46
- Tabela 9.** Concentrações de Cd e Pb com tempo de amostragem de 120 dias..... 48
- Tabela 10.** Concentração das amostras levando em consideração a área dos ambientes *indoor*..... 49
- Tabela 11.** Concentrações em ppb encontradas para a amostra controle 51

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.

AAS	Espectrometria de absorção atômica
Cd	Cádmio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDL	Lâmpada de descarga de energia sem eletrodo
EUA	Estados Unidos da América
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
HCL	Lâmpada de catodo oco
HR-CSAAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua
ICP-MS	Espectrômetro de massa acoplado indutivamente
LSAAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha
MPA	Material particulado atmosférico
Mg	Magnésio
Pb	Chumbo
Pd	Paládio
QIA	Qualidade interna do ar
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
Zn	Zinco

RESUMO

Neste trabalho, as concentrações dos metais Cd e Pb foram determinadas em amostras de material particulado retido em filtros de ar condicionado tipo *split* locados em laboratórios do Departamento de Química da UFSC por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e atomização em forno de grafite. A ideia inicial desenvolveu-se em realizar uma coleta do material contido nos filtros de ar condicionado e observar, através de uma “varredura” inicial, a composição do conteúdo de material particulado de “aspecto acinzentado” que se acumula nos filtros dos aparelhos. Nesse processo, deparou-se com quantidades significativas de Cd, Pb e Zn, entre outros analitos. O preparo de amostras, foi realizado através de digestão ácida, utilizando HNO₃, HCl, e H₂O₂, produzindo respostas satisfatórias. A amostra de material particulado digerida foi analisada por GF AAS, empregando as temperaturas de pirólise, otimizadas de 800°C para Cd e 1000°C para Pb, e um tubo de grafite com uma plataforma de L'vov, com a utilização de 10µg de Pd para Cd e 5 µg de Pd para Pb, que foi utilizado como modificador químico. Os resultados encontrados mostraram-se preocupantes em vista da quantidade de metais tóxicos presentes no material particulado retido nos filtros de ar condicionado do tipo *split*, sendo que eles estão alocados em ambientes internos de pesquisa, onde há trânsito diário de pessoas. Os limites de detecção dos métodos otimizados foram de 0,007 e 0,06 µg g⁻¹ para Cd e Pb, respectivamente. Ainda, os coeficientes de correlação foram de 0,998 e 0,999. Nesta pesquisa, foram analisados o conteúdo retido em oito condicionadores de ar presentes em laboratórios de química analítica, Lares/Lema e um laboratório de ensino da Universidade Federal de Santa Catarina. Além do exposto, este trabalho é o início de uma potencial avaliação de riscos que os indivíduos estão sujeitos à exposição de possíveis agentes toxicológicos dentro de um espaço interno com pouca ventilação.

Palavras-chave: Material particulado, absorção atômica, metais tóxicos.

INTRODUÇÃO

Com o nascimento de diversas tecnologias, desde o surgimento da Revolução Industrial, uma quantidade absurda de gases e materiais particulados vêm sendo jogados na atmosfera. Assim, com a ascensão dessa revolução no século XVIII, os problemas oriundos à poluição atmosférica começaram a ter implicações mais abrangentes na qualidade do ar e na saúde, causadas principalmente pela intensificação na queima de combustíveis como carvão, lenha e, posteriormente, combustíveis geradores de energia¹. Outrora, mais tarde, entre os séculos XIX e XX, o grande avanço no mercado automobilístico influenciou os grandes impactos, vistos até o dia de hoje. Esses impactos estão principalmente ligados ao rápido crescimento populacional, novos meios de transporte e novas indústrias que vêm sendo criadas e estão cada vez mais contribuindo para estes avanços. Uma das fontes mais preocupantes e significativas da poluição do ar atmosférico, como também aquele relacionado a ambientes internos, é o grande lançamento de quantidades de material particulado oriundos da queima de combustíveis fósseis².

O termo material particulado atmosférico (MPA) está associado a um potencial poluente do ar, que pode ser emanado naturalmente ou mesmo por fontes antrópicas³. Em ambientes fechados, com pouca circulação, as atividades desenvolvidas por trabalhadores é um dos maiores responsáveis por sua emissão³. Em sua análise composicional, estão associadas diversas espécies químicas, com ênfase para metais tóxicos. Em laboratórios de análise, por exemplo, a presença deles pode estar associada à utilização indevida de amostras que apresentam composições de metais, e exposição de sistemas de preparo de amostras. Já em ambientes em geral, pode estar associado à poluição ocasionada por queima de combustíveis fósseis, entre outros fatores. Deve-se dar uma atenção maior a partículas mais finas que acabam sendo as mais nocivas ao corpo humano, sendo que a exposição a elas está relacionada a diversas doenças, incluindo as que retardam o funcionamento do sistema respiratório, como também do sistema cardiovascular².

Uma das fontes mais preocupantes e significativas da poluição do ar

atmosférico, como também aquele relacionado a ambientes internos, é o grande acúmulo de quantidades de material particulado oriundos da queima de combustíveis fósseis, principalmente pela toxicidade de alguns componentes desta matriz³.

Atualmente, a espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica consolidada e amplamente utilizada na determinação de elementos traços nos mais diferentes tipos de amostras². A técnica se baseia na premissa do uso de uma lâmpada fonte de radiação, capaz de propiciar radiação específica que é absorvida por átomos livres no estado gasoso, advindos da amostra durante o processo de atomização, fazendo-se, desse modo, possível realizar a quantificação destas espécies, levando em consideração à radiação transmitida que chega até o detector. Sendo assim, a AAS é uma técnica analítica de determinação quantitativa de vários elementos, de forma sequencial e com elevada sensibilidade, a qual a torna oportuna para análise de microelementos, que podem ser tanto impurezas quanto componentes da amostra⁴.

O uso da técnica em estudos com amostras ambientais associa a alta sensibilidade da técnica à rápida resposta no diagnóstico de diversos problemas dentro do contexto de monitoramento e avaliação de exposição ambiental. A escolha de qual sistema de atomização é o mais adequado fica atrelado aos níveis de concentração que o analito encontra-se na amostra e qual o melhor preparo de amostra deve ser requerido. Todas essas características tornam a AAS uma técnica de ampla aplicação em estudos envolvendo amostras ambientais.

A amostragem em ambientes internos é algo complexo e não trivial, que requer, muitas vezes, instrumentação específica. Ambientes como laboratórios de química (ensino e pesquisa) tornam-se locais de grande interesse na avaliação da qualidade do ar, uma vez que são conhecidamente espaços com exposição a uma série de poluentes em decorrência das atividades laboratoriais. Logo, a ideia do projeto analisa a potencialidade da técnica de AAS na determinação de metais em amostras de material particulado retido em filtros de ar condicionado tipo *slit* presente nos laboratórios de pesquisa do Departamento de Química.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Poluição em ambiente interno (*Indoor*)

Compreende-se por ar interno aquele relacionado a ambientes fechados com baixa circulação de ar, como os relacionados a áreas industriais e não industriais, habitações, escritórios, universidades, hospitais e escolas⁵. Avaliar a qualidade do ar presente nesses ambientes, classificados como *indoor*, garante um estudo apropriado dos componentes presentes ali, pois a essas peculiaridades estão relacionadas a saúde dos habitantes dos diferentes edifícios, bem como o excelente desempenho de suas atividades. A atenção com a qualidade interna do ar (QIA), por sua vez, surgiu com a tendência em se construir edifícios fechados por questões de estética, climatização ou até mesmo para controle de ruídos⁵.

O grande interesse em analisar materiais particulados relacionados à QIA veio após a descoberta que o aumento da concentração de poluentes não biológicos e biológicos estava relacionado com a diminuição dos parâmetros de troca de ar nos determinados ambientes *indoor*. Tendo em vista que a maioria das pessoas, cerca de 80-90%, passa a maior parte do seu tempo em locais fechados, como edifícios, casas, escolas, elas estão expostas a diversos poluentes. A qualidade desse ar, portanto, torna-se uma preocupação, principalmente no que compete aos danos à saúde¹.

A amostragem de material particulado atmosférico (MPA) está associada ao uso de amostradores automatizados com vazão de fluxo de ar controlado por bombas e de elevado valor para sua aquisição. Trata-se de uma amostra complexa, rica em substâncias orgânicas e inorgânicas, encontrada no meio na forma de suspensão de partículas sólidas e líquidas, abrangendo diferentes tamanhos, formas e densidades, além de variada composição química⁶. Sendo assim, entre os poluentes atmosféricos, o MPA é que demanda maior preocupação, afetando a saúde humana e ecossistemas. A classificação do particulado varia de acordo com o tamanho da partícula: MPA10 partículas com um diâmetro aerodinâmico maior e igual 10 μm e MPA 2.5 para partículas com um diâmetro aerodinâmico menor do que 10 μm e maior que 2.5 μm ⁷. Estudos epidemiológicos em ambientes com alto nível de MPA, especificamente com

diâmetros menores que 2.5 μm estão associados a uma série de doenças incluindo asma, câncer no pulmão, doenças respiratórias, doenças cardiovasculares, acidente vascular cerebral e morte prematura têm sido bem documentados⁸.

Sabe-se que ambientes internos podem, muitas vezes, trazer um nível toxicológico indesejável. Dessa forma, caracterizar e quantificar a presença de metais nos ambientes dos laboratórios de pesquisa que, de alguma forma, ameaçam o bem-estar e a saúde dos indivíduos relacionados a esse espaço interno é uma interessante ferramenta de diagnóstico da qualidade desses espaços.

O preparo de amostras é uma das etapas mais importantes de um método analítico. Levando-se em consideração que a maioria dos métodos considera a introdução de amostras na forma de solução, em se tratando de amostras originalmente sólidas, o procedimento de preparo delas é ainda mais crítico. Associado à análise por espectrometria de absorção atômica, as opções abrangem a possibilidade de análise direta de sólidos quando consideramos o uso de forno de grafite como unidade de atomização, extração e/ou decomposição completa da matriz através de digestão ácida. A escolha de qual método de preparo de amostra fica associada à qual método de atomização será eleito para determinação, e o quão simples pode ser o método de preparo de forma a reduzir o tempo gasto nesta etapa, maximizando, assim, a frequência analítica, diminuindo possíveis contaminações e resultando em menor periculosidade⁴.

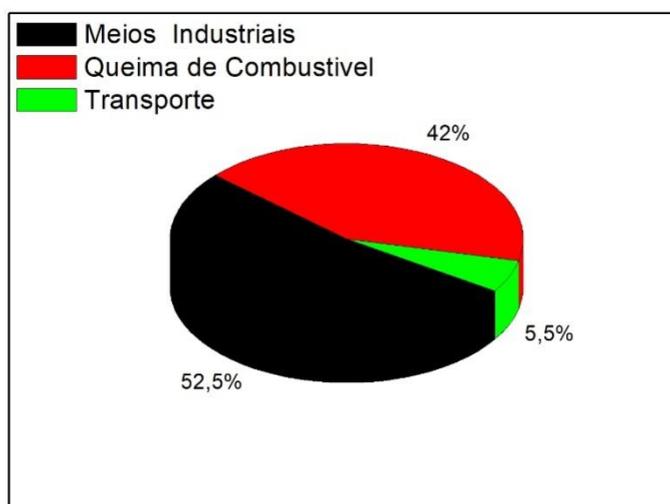
2.1.1. Material Particulado (MPA)

A composição da atmosfera engloba, em sua maioria, nitrogênio e oxigênio, tendo, em sua minoria, outros gases como argônio e dióxido de carbono e material particulado atmosférico (MPA). A constituição do material particulado pode abranger uma série de substâncias derivadas de fontes naturais ou até mesmo antrópicas, como fumaça, minerais, poeiras do solo, pólen, esporos e fuligem⁹.

Segundo apresentado por Vasconcellos, o material particulado pode ser definido como qualquer substância, com exceção da água pura, a qual existe

no estado sólido ou líquido na atmosfera, que, em condições normais, apresenta medidas microscópicas a submicroscópicas, entretanto maior do que as dimensões moleculares⁹. Ravenet. *al* apresentam as três principais fontes primárias de poluição do ar por material particulado: processos industriais (exceto queima de combustíveis), a queima de combustível (exceto veículos) e transporte (veículos automotores)¹⁰. A Figura 1 abaixo as apresenta.

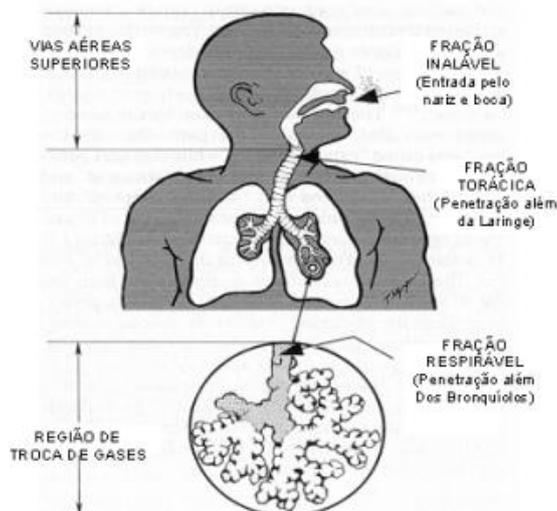
Figura 1. Principais fontes primárias de material particulado.



(Fonte: Raven, 1995)

Além dessas classificações, deve-se observar que o tamanho do material particulado está totalmente ligado a diferentes fontes, com composições químicas diversificadas. Processos químicos que ocorrem no âmbito atmosférico, como também processos de combustão, favorecem a formação de partículas mais finas de MPA. Já os processos mais voltados para a área física, como a ressuspensão de poeira dos solos, mobilizam particulados mais grossos até a atmosfera, espalhando-se, assim, por diversos ambientes, o que afeta as atividades que são desenvolvidas ao longo do dia¹¹. Dessa forma, a exposição a diferentes fontes emissoras de material particulado pode estar relacionada a diferentes complicações no organismo humano, tendo em vista a baixa circulação de ar em um ambiente interno. A Figura 2 apresenta a interação do material particulado com o trato respiratório humano, como também os órgãos diretamente atingidos.

Figura 2. Representação esquemática do trato respiratório ao interagir com o material particulado



(Fonte: Zirtec Copyright).

A preocupação da interação do material particulado com os seres vivos, está diretamente associada à composição do conteúdo da amostra, frente a uma análise qualitativa. Metais tóxicos, como apresentado, possuem características de acumulação no interior do organismo, causando danos a curto e longo prazo, propícios a causar doenças graves¹¹. Dois metais, classificados como tóxicos serão avaliados nesta pesquisa, sendo eles cádmio e chumbo, ambos pertencentes à classe dos metais perigosos à saúde dos seres vivos.

2.1.2. Cádmio e chumbo

A preocupação voltada à interação de metais tóxicos com seres vivos está relacionada com a capacidade de produzir danos. Os mais notáveis efeitos toxicológicos são os que afetam o sistema nervoso, com ênfase no central¹². Assim, a toxicidade de alguns metais gera desde efeitos clínicos até efeitos sutis, ou bioquímicos, envolvendo vários sistemas de órgãos e atividades enzimáticas. Em crianças, os danos afetam o sistema nervoso com maior eficiência, enquanto que em adultos, com excessiva exposição, ou até mesmo em caráter acidental, os cuidados são com a neuropatia periférica e a nefropatia crônica¹³. Alguns metais como o chumbo, tendem a deprimir o

sistema gastrointestinal e reprodutivo, causando até mesmo sequelas cardiovasculares e maximizando os efeitos da hipertensão¹³.

O chumbo (Pb) é um elemento que pertence à família IV A dos metais representativos da tabela periódica, e localiza-se no sexto período. Não somente a essa família este metal está associado, como também à família dos metais tóxicos, englobando as primeiras posições em caráter de malefícios ligados à saúde e ao bem estar dos seres vivos. É um metal utilizado em diversas atividades industriais e um contaminante ambiental de grande interesse em ser monitorado, amplamente distribuído em todo o mundo¹⁴. Há diversas pesquisas documentadas ligadas a malefícios causados pelo chumbo à saúde dos seres vivos. As manifestações mais severas observadas atingem o sistema cardiovascular central, principalmente questões relacionadas com a degeneração do sistema vascular, alterando, assim, a qualidade de vida de diversas espécies.¹⁴

Estudos recentes mostram que trabalhadores que desenvolvem suas funções expostos ao elemento chumbo desenvolvem uma série de doenças, dentre elas a hipertensão, que é o aumento da pressão arterial. Especificamente, os estudos abordam uma toxicidade do chumbo ligado a problemas cardiovasculares e também com disfunções relacionadas à respiração¹⁴. Pesquisas desenvolvidas em animais e humanos relataram o comprometimento das capacidades cognitivas associadas a uma interrupção do sistema hipocretinúrgico colinérgico, afetando diretamente o sistema parassimpático e simpático. Investigações posteriores direcionadas à saúde e ao bem estar humano mostraram que pequenos níveis de chumbo presentes no sangue inibem as atividades dos sistemas parassimpático e simpático, principalmente durante um período de estresse, com ocorrências maiores em crianças¹⁵.

Nos Estados Unidos (EUA), um grupo de pesquisadores da Universidade de Nova York desenvolveu uma proposta de dinâmica utilizando crianças que estavam expostas a atividades estressantes (como desenhar observando uma imagem refletida a um espelho), e notou-se uma alteração na pressão arterial daquelas com índices de chumbo superiores presentes em exames de sangue ao comparar com outras crianças com índices menores, que também foram sujeitadas a mesma atividade em caráter

estressante¹⁶. Além disso, anemia é uma descoberta extraordinária no envenenamento por chumbo, não estando obrigatoriamente associada à deficiência por ferro, resultado da ação tóxica sobre as células vermelhas e eritropoiéticas na medula óssea.¹³

Além do chumbo, o elemento cádmio (Cd) foi descoberto em 1817 e, em caráter industrial, passou a ser um elemento importante, principalmente na produção de baterias, tintas e plásticos. Esse elemento também está relacionado a classes de elementos tóxicos e entra no organismo por duas vias: a inalatória e a digestiva. A via inalatória acontece principalmente em ambientes industriais com baixa circulação de ar. Inclusive, a exposição inalatória também pode ser proveniente dos cigarros. Há estudos que indicam que um indivíduo que fume 20 cigarros ao dia faz uma inalação de 4 µg de cádmio¹⁷. No organismo, sua ação deve-se a sua relação por radicais dos grupos SH, OH, carbóximo, e sua ação adversária contra elementos essenciais, como Zn, Fe, Cu e Ca.¹⁷

A grande característica de se concentrar no organismo humano, inibindo a ação de espécies benéficas, faz com que órgãos como o rim sejam portadores de elevadas concentrações desse metal. O córtex renal é a área em que o cádmio está mais concentrado, causando danos renais com proteinúria. As lesões acontecem nos túbulos proximais afetando as funções de reabsorção. Posteriormente, os danos englobam túbulos contornados distais e os glomérulos¹⁸.

A determinação de metais em amostras ambientais requer o uso de técnicas sensíveis de análise.¹⁹ A espectrometria de absorção atômica consolidou-se como uma potente técnica de determinação de metais em amostras ambientais²⁰, biológica²¹, alimentos²², entre tantas matrizes.

2.2 Espectrometria de absorção atômica com fonte de Linha (LS AAS)

Devido à sua alta sensibilidade, a espectrometria de absorção atômica é uma ferramenta muito importante na química analítica. Sua capacidade de determinação de vários elementos e a possibilidade de trabalhar com as amostras de forma automatizada tornam a técnica interessante ferramenta para a determinação de espécies em amostras de interesse comercial, acadêmico,

industrial, entre outros²³.

Para aplicabilidade do método, deve-se levar em consideração um sistema de atomização do analito a fim de se obter átomos no estado gasoso, propícios para absorver energia incidente da fonte de radiação. Sabendo disso, a análise se dá pela radiação transmitida que chega ao detector, ou seja, aquela não absorvida pelo átomo no estado excitado, que está relacionada com a diferença entre a energia incidente e a energia transmitida após absorção dos átomos na unidade de atomização. Dessa forma, ao conhecer os valores de energia que chegam no detector, é possível saber os valores absorvidos pelo analito, o que se denomina como absorvância²⁴.

A LS AAS adquiriu uma reputação na área de química analítica como uma técnica de rotina para determinação de níveis baixos de metais em uma variedade de amostras, incluindo as de origem petrolífera²⁵. Tendo em vista que a técnica, tem como diferencial o uso lâmpadas designadas a emitir radiação com largura pequena, específica para cada elemento a ser analisado, o que torna a técnica extremamente seletiva e dispensa o uso de monocromadores de alta resolução²⁷. Sendo assim, a configuração básica deste instrumento conta com o uso de lâmpada de catodo oco como fonte de radiação específica do analito, sendo assim para determinação de mais de um analito, obrigatoriamente a lâmpada também deve ser alternada. Essas lâmpadas são constituídas por um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico, que são guardados em um tubo de vidro o qual é revestido por um gás nobre (argônio ou neônio) a uma pressão de 1 a 5 torr. O cátodo é feito ou impermeabilizado com o composto, ou elemento de interesse. Ele é ionizado pela aplicação de um potencial através dos eletrodos, em que os íons que estão carregados se chocam com a superfície do cátodo, retirando átomos metálicos pelo processo chamado de *sputtering*. Esses átomos do metal migram para uma região de intensa descarga onde encontram um movimento de íons e átomos excitados do gás nobre, e são então excitados emitindo radiações específicas²⁶.

Algumas vantagens podem ser listadas, como: i) o não uso de monocromadores de alta resolução, visto que apenas as linhas do analito advindas da fonte de radiação precisam ser separadas, a linha de medida das demais secundárias do elemento de interesse; ii) a seletividade da técnica ao

observar o uso de linhas específicas de cada elemento de interesse; iii) diminuição de interferentes, uma vez que não há tantas sobreposição de linhas de outros elemento; iv) a alta flexibilidade do uso da chama e de atomizadores eletrotérmicos, como forno de grafite, frente a composição da amostra²⁷.

A técnica requer o uso de aparato de correção de fundo. Uma das maiores preocupações já observadas se deve ao fato de a janela espectral ser muito pequena, devido à largura da linha atômica emitida pela fonte de radiação, o que dificulta a leitura naquela espaço do espectro. Esses efeitos podem estar ligados à presença de moléculas que absorvem a radiação ou até mesmo a partículas que espalham a radiação, provenientes da matriz, também chamada de fundo²⁷.

Sendo assim, realizar a determinação e quantificação de analitos em diferentes amostras só é viável com a medição do sinal de fundo, que é subtraído da absorção total, para, então, permitir a correção da absorção atômica líquida, sendo que, preferencialmente, as medidas devem ser sequenciais. Além disso, a maioria dos instrumentos possui um modulador de sinal para minimizar erros provenientes das mudanças que podem vir a ocorrer com o fundo. Dessa maneira, foram desenvolvidos alguns sistemas de correção de fundo: i) uma lâmpada de deutério, que possui eficiência de correção para fundos contínuos; ii) correção de fundo baseado no efeito Zeeman^{28,29}.

A lâmpada de deutério utilizada no desenvolvimento desta pesquisa emite um espectro contínuo de luz, que vai desde os comprimentos de onda UV principais de 160-400 nm até a faixa espectral visível, 800 nm, tornando-se uma fonte de luz ideal para medições de fundos contínuos, advindos de espalhamento de radiação, produção de fumaça na pirólise, tendo em vista que este tipo de corretor é ineficiente para correção de fundo gerado por espécies moleculares produzidas na atomização por exemplo, o que limita a sua aplicabilidade em alguns estudos.

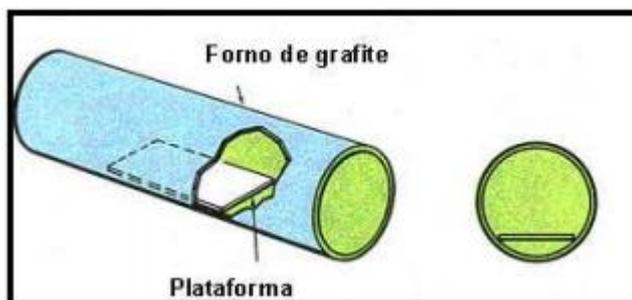
2.2.1. Atomização: O forno de grafite

A técnica de absorção atômica, utilizando como atomizador um tubo de grafite, é uma técnica frequentemente usada na determinação de elementos

traços nos mais variados tipos de matrizes complexas. Segundo proposto por Araújo³⁰, a determinação de prata foi possível em uma matriz complexa de material particulado atmosférico, coletado em filtros de fibra de vidro, obtendo resultados em escala de ppb ao utilizar a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite como atomizadora³⁰.

Uma quantidade definida da solução da amostra, que pode variar entre 5-50 μ L, é inserida diretamente no atomizador forno de grafite, tendo em vista que a temperatura vai sendo aumentada gradualmente e os solventes e concomitantes presentes em solução vão sendo removidos³¹. As etapas que envolvem esse processo são: secagem, levando em consideração o ponto de ebulição do solvente, pirólise, que é adotada para degradar a matriz que envolve componentes orgânicos e inorgânicos sem causar perdas do analito, atomização, que produz um vapor atômico do elemento de interesse, e a limpeza para remoção de resíduos e controle de efeitos de memória³¹. A Figura 3 apresenta o atomizador forno de grafite que será utilizado nesta pesquisa.

Figura 3. Atomizador forno de grafite.



(Fonte: Slavin)

Por apresentar boa sensibilidade, como também excelente seletividade, a técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite é muito empregada na determinação de variados elementos da tabela periódica. Tendo em vista que, ao utilizar forno de grafite como atomizador, a amostra é totalmente atomizada e a nuvem atômica gerada é exposta a radiação por um período de tempo maior, proporcionando maior sensibilidade e limites de detecção mais baixos³³. Além disso, o programa de temperatura que é adotado para cada analito como também suas etapas, como secagem e pirólise,

permitem a eliminação gradual da matriz, para que um rico vapor atômico do elemento de interesse seja formado, propício a absorver radiação eminente da fonte.³³

Uma das grandes vantagens do processo é a possibilidade do mínimo ou quase nenhum preparo da amostra, esse que tem papel crucial no sucesso da análise, e a conclusão na determinação do analito de interesse.

2.2.2. Curvas de pirólise a atomização

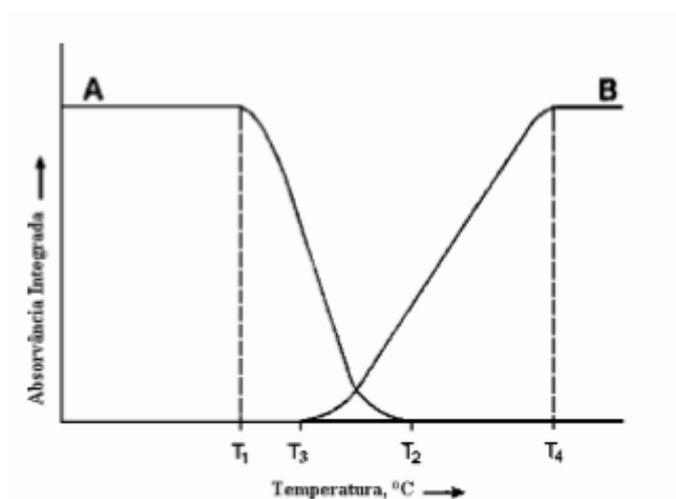
Na atomização eletrotérmica com amostras líquidas, um volume estabelecido da solução contendo a amostra é colocado dentro do tubo atomizador e a temperatura é ampliada a fim de remover o solvente e a grande parte dos concomitantes antes da atomização. O processo de atomização do analito ocorre em um tempo muito curto, cerca de cinco segundos, gerando um sinal transiente, cuja área (absorvância integrada) é proporcional à massa do analito da solução de medida. Assim, um programa de temperatura deve ser estabelecido e temperaturas tomadas como compromisso entre solução padrão e amostras devem ser geradas³⁴. Esse processo garante obter informações sobre os mecanismos de atomização e também sobre possíveis interferentes. A Figura 4, apresentada abaixo, mostra duas curvas com relações entre a absorvância integrada *versus* as temperaturas analisadas. Na curva de atomização (B), os valores de absorvância integrada são colocados em função das temperaturas de atomização que são variáveis, sendo que a temperatura de pirólise se mantém fixa. Já as informações contidas na curva (A), a temperatura de atomização se mantém fixa, ao passo que as temperaturas de pirólise são variáveis com relações de absorvância integrada.

O objetivo da pirólise é que não haja perdas significativas do analito de interesse e que, ao mesmo tempo, concomitantes e constituintes da matriz sejam eliminados. Na segunda curva, ainda é possível abordar a temperatura dos primeiros sinais da atomização do analito, evidenciando assim a temperatura ótima deste processo, que é a menor temperatura com maior densidade da nuvem atômica.

Em AAS, otimiza-se um programa de temperatura através de curvas de pirólise e atomização a fim de corretamente separar o analito dos

concomitantes presentes na matriz, com a inserção de temperaturas altas de pirólise, tendo em vista que não haja perdas do analito durante o processo de pirólise. O programa de temperatura tomado como compromisso entre as amostras e as soluções padrões devem ser determinados experimentalmente.

Figura 4. Curva esquemática de pirólise e atomização. Na curva apresentada A, fixada uma temperatura de atomização, T_4 , a absorvância é plotada versus a temperatura de pirólise. T_1 é a temperatura máxima de ocorrência do processo, sem perdas do analito. Na curva apresentada B, T_3 aborda a temperatura de aparecimento do sinal, cujo primeiro sinal é observado. T_4 é a temperatura ótima de atomização.



(Adaptado: Silva)

2.2.3. Modificador químico

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), um modificador químico tem o intuito de influenciar os processos que acontecem no atomizador, ajudando a segurar o analito nas temperaturas mais altas durante a pirólise, removendo possíveis concomitantes e melhorando a estabilidade térmica do analito frente ao processo de atomização.

Welz e Schlemmer³⁶ apresentaram em sua pesquisa uma série de parâmetros para escolha de um modificador ideal, sendo elas:

1. Proporcionar as análises de temperaturas altas de pirólise. Na maioria dos casos, uma grande quantidade de sais, como cloreto de

sódio ou até mesmo uma matriz orgânica, pode ser removida. Uma temperatura de pirólise ideal para remover significativamente a massa dos concomitantes deve estar além de 1000°C;

2. O modificador deve favorecer a estabilização de elementos químicos no desenvolvimento de métodos que possibilitam a determinação simultânea de vários elementos da amostra;
3. Os reagentes devem ser de alta pureza para prevenir altos valores de brancos;
4. O modificador não pode conter nenhum elemento que venha a ser determinado em nível traço pelo equipamento de análise;
5. O tempo de vida do tubo de grafite e da plataforma não pode ser reduzido pela utilização de um modificador químico;
6. O modificador pode apenas dar uma contribuição mínima para o sinal de fundo.

A escolha do melhor modificador deve estar atrelada ao programa de temperatura que está sendo utilizado. Sendo que se deve levar em consideração o sinal resposta, oriundo do equipamento com as informações observadas. Logo, a seleção do modificador químico aparece como uma das mais importantes tarefas ao se analisar o comportamento do analito, principalmente quando a análise é realizada com elementos voláteis, como é o caso do chumbo e do cádmio³⁷.

O uso de paládio apenas como modificador vem sendo reportado em diferentes amostras na determinação de Pb e Cd, como: amostras de carvão³⁸, amostras de água do mar³⁹ e, também, em análises de alimentos⁴⁰.

2.3. Padrões de Qualidade do Ar

Os padrões de qualidade do ar variam de acordo com o tratamento que é adotado para investigar danos à saúde, viabilidade técnica, ponderações econômicas, fatores sociais e políticos, que estão ligados ao desenvolvimento da capacidade nacional de administrar a qualidade do ar. No Brasil, estabeleceu-se através da CONAMA nº3/1990 padrões divididos em primários e secundários. São classificados como padrões primários aquelas concentrações de determinados poluentes que, se ultrapassadas, podem vir a

afetar a saúde da população. Já os padrões secundários são aqueles ligados a concentrações abaixo das quais se prevê as mínimas consequências adversas ao bem estar da população. São parâmetros regulamentados pela legislação ambiental os materiais particulados em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio⁴¹.

Em nosso país, não há uma legislação específica para material particulado como fonte de contaminação de ambientes classificados como *indoor*. No caso de ambientes de trabalho, são usadas Normas Regulamentadoras, as quais dizem que ambientes com exposição a metais são insalubres. A classificação arbitrária fica sujeita a níveis quantitativos de metais, que podem vir a ocasionar danos aos seres vivos. Na literatura, são reportadas doses letais de chumbo de 80 mg do metal por 100 mL de sangue, sendo raros os casos de morte por doses únicas, tendo em vista que a ação do metal ocorre gradativamente, com a acumulação no organismo⁴⁰.

Com a aquisição de curvas de pirólise e atomização, Oliveira et al.⁴² observaram que suas temperaturas de pirólise e atomização, que foram determinadas ao fazerem uso de um modificador químico, tendem a apresentar valores de absorvância maiores para soluções padrões de Pb do que aqueles obtidos na presença de concomitantes. Com a atribuição de um modificador químico Pd-Mg, as temperaturas de pirólise foram maiores e não se alteraram na presença de constituintes da matriz⁴².

Neste trabalho, avaliou-se a qualidade interna do ar dos laboratórios de Química Analítica do Departamento de Química da UFSC por meio da determinação de metais em material particulado retido em filtros de ar condicionado tiposplit. Vale ressaltar que a proposta é inovadora, principalmente no que diz respeito à amostra, sendo nada específico reportado na literatura, já que dentro desta temática o mais comum é o uso de material particulado atmosférico coletado com amostradores específicos, tipo *Hi-volt*, e não o que fica retido em filtros de ar-condicionado. No entanto, na ausência destes amostradores, o trabalho proposto visa iniciar uma linha de pesquisa e num futuro estabelecer uma boa correlação entre os resultados que serão encontrados e a qualidade do ambiente interno dos laboratórios.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Determinar Cd e Pb a partir de amostras coletadas em filtros de ar condicionado do tipo *split* presentes nos laboratórios do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina via espectrometria de absorção atômica com atomizador forno de grafite com fonte de linha, visando chamar a atenção para a problemática a respeito dos metais tóxicos presentes em ambientes internos de trabalho e pesquisa dentro da universidade.

3.2. Objetivos Específicos

- Coletar material particulado dos filtros de ar condicionado *split* retirados de laboratórios do Departamento de Química da UFSC;
- Otimizar as condições instrumentais da técnica de atomização em forno de grafite com fonte de linha;
- Otimização do programa de temperatura de pirólise e também do programa de temperatura de atomização para os padrões de Cd e Pb da mesma forma para as amostras contendo os elementos Cd e Pb;
- Estabelecer a estratégia de calibração para quantificar as amostras;
- Checar a exatidão do método proposto com o material de referência certificado;
- Determinar as concentrações de Cd e Pb presentes nas amostras de material particulado coletadas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentação

Todos os estudos para o desenvolvimento dos métodos e determinações dos analitos foram realizados utilizando um espectrômetro com fonte de linha modelo AAnalyst100 PerkinElmer, mostrado na Figura 5, equipado com atomizador forno de grafite aquecimento longitudinal. Lâmpadas de catodo oco de Cd e Pb (PerkinElmer) foram utilizadas, operadas a corrente de 4 mA e 8 mA, respectivamente. Os comprimentos de ondas de 228,2 nm e 283,3 nm foram selecionados para Cd e Pb, respectivamente. A injeção no atomizador tubo de grafite foi realizada manualmente, com alíquotas de 20 µL de todas as amostras e soluções de calibração. Para o gás de proteção e de purga, foi utilizado argônio, tubos de eletrografite policristalino recobertos com grafite pirolítico e plataformas de grafite pirolítico (PerkinElmer). Além disso, um forno Micro-ondas MLS 1200 mega, mostrado na Figura 6, foi utilizado no preparo de amostras, tendo em vista que o estudo foi realizado com a amostra digerida.

Na Tabela 1 descrita abaixo, é apresentado o programa de temperaturas do forno de grafite para os analitos Cd e Pb.

Tabela 1. Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de Cd e Pb.

Etapa	Temperatura/°C	Rampa/ s	Permanência/ s	Vazão de Ar/ mLmin ⁻¹
Secagem I	90 ^{a,b}	10	15	250
Secagem II	130 ^{a,b}	10	15	250
Pirólise	800 ^a ; 1000 ^b	5	20	250
Resfriamento	20 ^a	5	20	250
Atomização	1300 ^a ; 1800 ^b	0	5	0
Limpeza	2400 ^a ; 2600 ^b	1	5	250

^aTemperaturas observadas para Cd.

^bTemperaturas observadas para Pb.

Figura 5. Espectrômetro de absorção atômica com fonte de Linha, Modelo AAnalystPerkinElmer.



Além disso, micropipetas volumétricas modelo Gope foram utilizadas no processo de inserção das soluções no atomizador.

Figura 6. Micro-ondas MLS 1200 MEGA utilizado no processo de digestão.



4.2 Reagentes

Todos os reagentes que foram utilizados possuem o mínimo grau analítico de pureza. A água é deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de 18,2 M Ω cm. Os padrões estoque dos metais em concentração de 1000 mg L⁻¹ encontram-se no laboratório

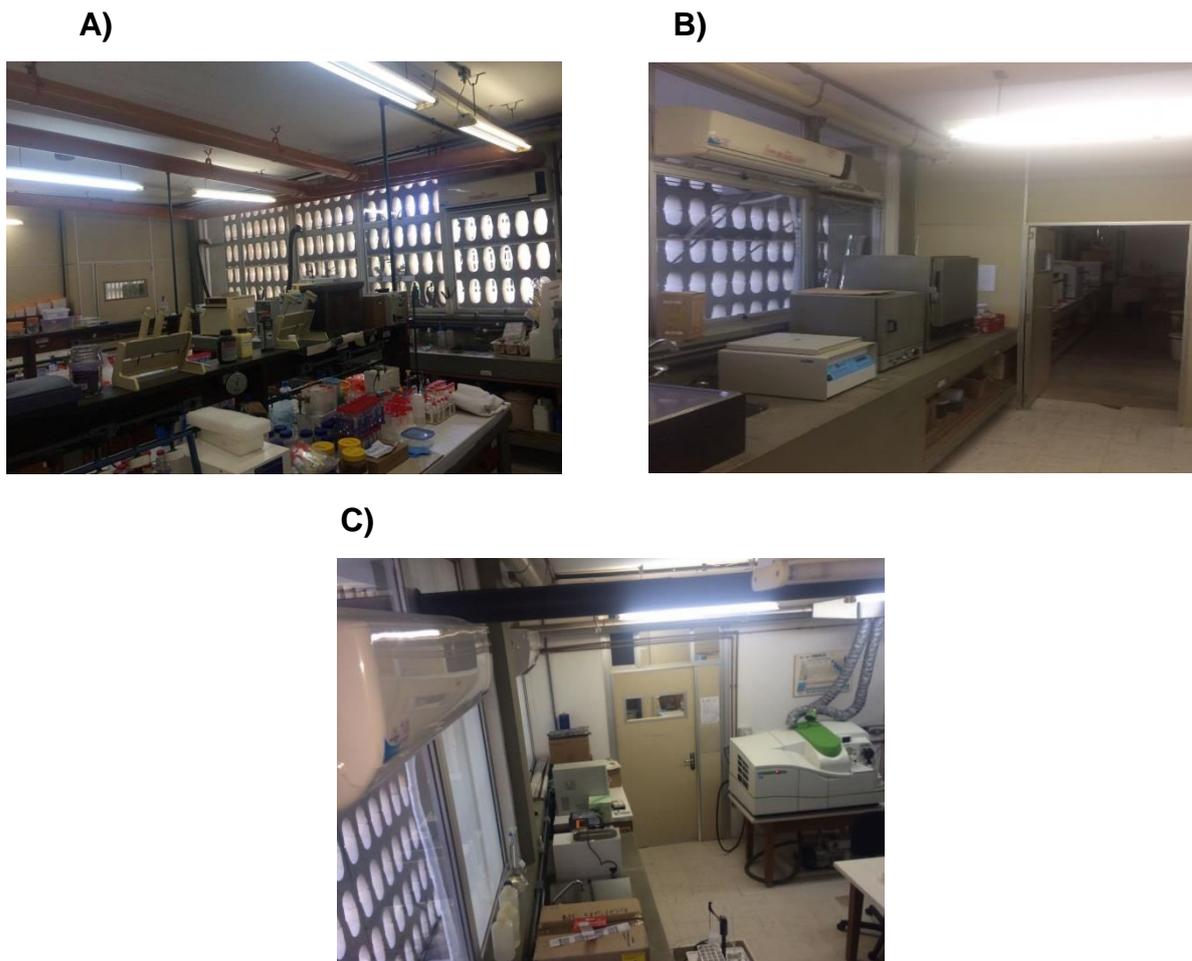
mantidos em geladeira com temperatura controlada (4°C). Além disso, no preparo das amostras, foram utilizados ácido nítrico *Merck* 65% v/v PA bi-distilado, em sistema *sub-bolling* (para garantia da pureza do reagente). Além do ácido nítrico *Merck*, utilizou-se também ácido clorídrico de concentração de 12 mol L⁻¹ (37% v/v) *Merck* e H₂O₂ 30-32% v/v.

4.3. Ambiente de coleta das amostras

Os estudos iniciais para este projeto decorreram-se com a coleta das amostras no laboratório LARES e no laboratório LEMA do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. O laboratório LEMA é constituído de três ambientes com funções diferentes pelos pesquisadores que trabalham nele, sendo composto por quatro ares condicionados do tipo *split*, que, para este estudo, foram catalogados como AR COND. A, AR COND. B, AR COND. C, AR COND. D.

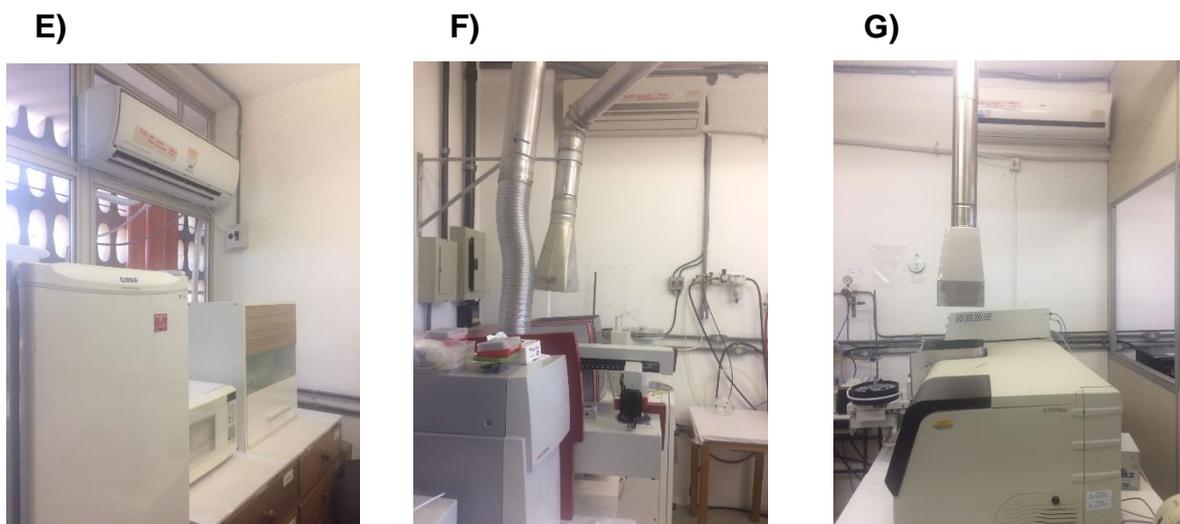
O ar condicionado A está alocado na parte em que há o preparo de amostras do grupo de pesquisa do laboratório com uma extensão de 97,67 m³. O manuseio de diferentes conteúdos amostrais acontece nesta primeira parte do laboratório, principalmente de amostras de origem petrolífera, que compõem o ramo de pesquisa principal do laboratório. A segunda parte do laboratório é composta por um refrigerador que armazena diferentes tipos de padrões aquosos, com 36,75 m³. Neste espaço, está inserido o ar condicionado B. Os condicionadores de ar C e D compõem o último ambiente do laboratório com 57,09 m³, em que há um espectrômetro de massa acoplado indutivamente (ICP-MS), o qual diariamente é utilizado na determinação de diferentes analitos em variadas amostras. A Figura 7 apresenta os ambientes *indoor* avaliados neste trabalho.

Figura 7. Ambientes *indoor* avaliados nesta pesquisa I. A) Ar condicionado do tipo *split* onde foi coletada a amostra AR COND. A. B) Ar condicionado do tipo *split* onde foi coletada a amostra AR COND. B; C) Ar condicionado do tipo *split* onde foi coletada as amostras AR COND. C e AR COND. D.



Além deste ambiente, outro laboratório de pesquisa na área de química analítica também foi estudado. Neste espaço de 31,71 m³, são realizadas análises e determinações de diversos analitos em diferentes amostras, utilizando espectrômetros de absorção com fonte contínua e também com fonte de linha. Serão acrescentados a este estudo mais 2 condicionadores de ar do tipo *split*, catalogados como, AR COND. F e AR COND. G. Para este trabalho, também fez-se o uso de um ar condicionado do tipo *split* alocado na parte de convívio social dos pesquisadores, o ambiente conta com dimensões de 48,69 m³ e o equipamento desse ambiente foi catalogado AR COND. E. Para a amostra controle um laboratório de ensino, com extensão de 97,67 m³ foi utilizado nesta pesquisa.

Figura 8. Ambientes *indoor* avaliados nesta pesquisa II. E) Ar condicionado do tipo *split* onde foi coletada a amostra AR COND. E F) Ar condicionado do tipo *split* onde foi coletada a amostra AR COND. F G) Ar condicionado do tipo *split* onde foi coletada a amostra AR COND. G.



4.4. Coleta do material particulado

A coleta do conteúdo particulado retido nos filtros de ar condicionado do tipo *split* iniciou-se no dia vinte e um de junho deste ano. A última limpeza dos filtros dos condicionadores de ar do tipo *split* havia ocorrido há aproximadamente noventa dias, segundo informações retiradas dos próprios equipamentos, passadas pelos técnicos. O modelo do ar condicionado do tipo *split* utilizado no desenvolvimento deste trabalho é apresentado na Figura 9, fabricado pela empresa *MideaGroupCoLtd*, uma fabricante de eletrodomésticos e condicionadores de ar chinesa, contando com mais de 126 mil colaboradores em diversos países⁴³.

O equipamento possui uma tensão de 220 V e conta ainda com um sistema médio de vazão de $497 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, o que é relativamente alto levando em consideração o espaço no qual os pesquisadores desenvolvem seus trabalhos⁴³.

O sistema completo do ar condicionado do tipo *splité* composto por duas partes importantes para que o todo funcione corretamente. Uma das peças é classificada como unidade evaporadora e a outra peça como unidade condensadora. A unidade evaporadora é um sistema que fica instalado na parte externa do ambiente; e a parte condensadora, na parte interna. A condensadora faz o equipamento funcionar e a evaporadora climatiza e libera o fluxo de ar.

Figura 9. Modelo ar condicionado *split* Midea Springer. A) Unidade condensadora B) Unidade evaporadora.



Fonte: Midea⁴³

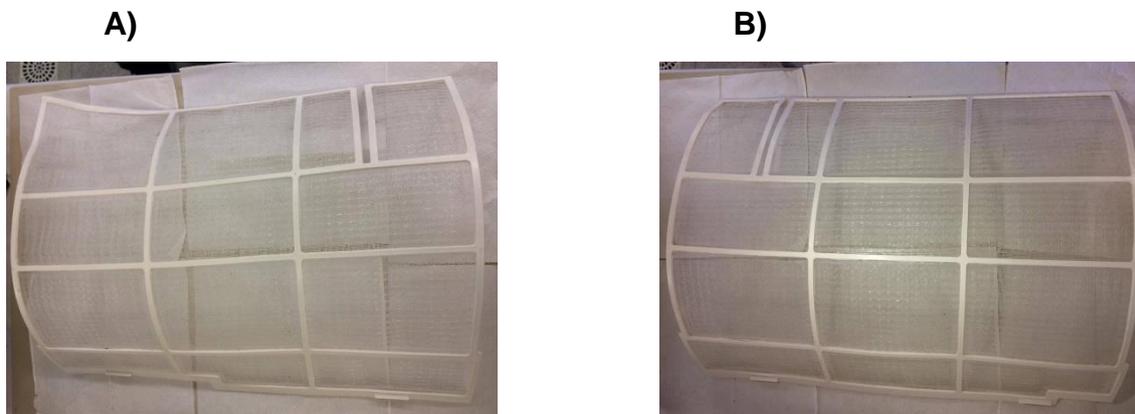
Para esta pesquisa, levou-se em consideração a qualidade do ar interna dos ambientes, como também a qualidade do ar externo, tendo em vista que as ações pelas quais os pesquisadores desenvolvem dentro do laboratório estão diretamente ligadas às mudanças da composição do ar externo. Isso porque algumas atividades diárias desencadeiam mudanças na qualidade interna dos ambientes e na qualidade externa do ar, como: Uso de capela para manuseio de diferentes conteúdos amostrais, uso de sistemas de digestão com exaustores que liberam gases formados durante os processos reacionários, uso de equipamentos que volatilizam facilmente elementos tóxicos como atomizadores de forno de grafite, chama, entre outros, sendo que todos esses equipamentos contam com sistemas de exaustão, os quais liberam gases e vapores formados ao ar livre.

Além disso, cinco condicionadores de ar do tipo *split*, sendo eles AR COND. A, AR COND.B, AR COND. E, AR COND. F, AR COND. G, ficam ligados em período integral, compreendido entre às 9h e às 17h, de segunda a sexta, com sistema de ventilação ou refrigeração do ar. Já os condicionadores de ar do tipo *split* das amostras AR COND.C e AR COND. D ficam diariamente ligados, somente com sistema de refrigeração.

Primeiramente, a pesquisa decorreu-se em analisar a composição interna dos condicionadores de ar do tipo *split* e avaliar as melhores formas de coleta das amostras. Observou-se a presença de dois filtros transversais de aproximadamente 30 cm x 20 cm, compostos por uma rede feita a base de

nylon, em que o material particulado estava retido. Os filtros dos equipamento são mostrados na Figura 10.

Figura 10. Filtros de ar condicionado do tipo *split*. A) Filtro esquerdo. B) Filtro direito.



Quando se realizou a coleta do material particulado, notou-se uma diferença na quantidade de amostra disposta nos filtros dos condicionadores de ar, indicando que mais material fica retido em um dos lados, porém, devido a pouca quantidade de particulado em um dos filtros, ambos materiais coletados foram inseridos em um único tubo do tipo *falcon*, representando, assim, uma amostra por ar condicionado.

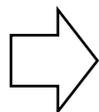
Então, retirou-se os filtros dos equipamentos e os dispôs sobre uma bacia revestida por papel toalha, a fim de evitar um contato próximo do material particulado com as bacias que serviram de apoio para coleta. Para esse procedimento, buscou-se tomar o máximo de cuidados necessários para uma amostragem bem sucedida, como: Usar tubos do tipo *falcon* novos para armazenar o material coletado e o uso de luvas para a coleta da amostra. A Figura 11 abaixo apresenta a rota que foi utilizada para a coleta do material particulado retido nos filtros dos condicionadores de ar do tipo *split*.

Figura 11 – Esquema representativo da coleta do material particulado dos filtros de ar condicionado do tipo *split*. A) Observação da presença de dois filtros transversais presentes no equipamento. B) Bacia com papel toalha para garantir uma superfície de apoio para à coleta. C) Coleta do material particulado. D) Armazenagem do conteúdo amostral retirado dos filtros dos condicionadores de ar do tipo *split*.

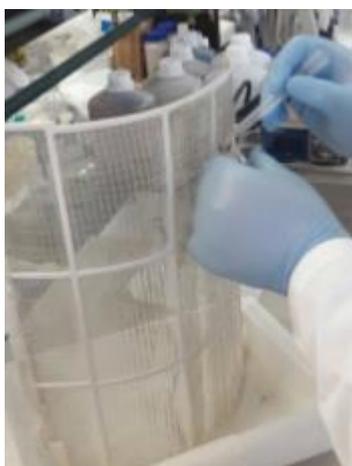
A)



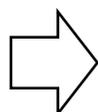
B)



C)



D)



Com o material particulado coletado, pode-se iniciar o estudo no desenvolvimento do método para determinação dos analitos Cd e Pb nas amostras dos oito equipamentos, considerando a amostra que será utilizada como controle, tendo em vista que o estudo primeiramente ficou atrelado às observações do comportamento das espécies numa análise direta de sólidos, ou à necessidade de digestão, comportamento térmico do analito e sensibilidade da técnica de absorção.

Além disso, logo após a coleta do material particulado, os filtros foram devidamente lavados com água Mili-Q, secados com ar comprimido e realocados novamente aos condicionadores de ar do tipo *split* de onde foram tirados. Os filtros ficaram expostos aos ambientes *indoor* num período de 120 dias, e os resultados também estão inclusos neste estudo.

4.5. Preparo das amostras

O decorrer da pesquisa preocupou-se em realizar o preparo da amostra de modo que a injeção ao equipamento e os valores de absorvância estivessem dentro do esperado para os conteúdos retirados dos filtros do aparelho e que não estivessem associados a uma região de desvio da Lei de Beer. Num primeiro momento, a homogeneização do material particulado foi realizada afim de obter informações referentes ao material exposto em todo filtro, visto que o material foi coletado de diferentes pontos do filtro de ar condicionado do tipo *split*, logo, uma das preocupações desta pesquisa é quantificar as concentrações de metais tóxicos no todo.

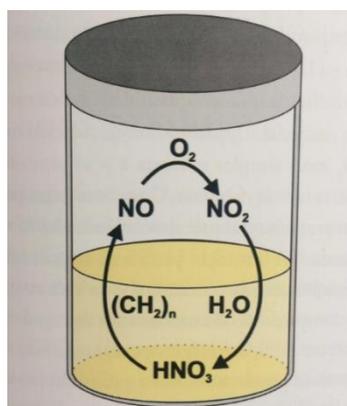
Assim, as amostras coletadas foram submetidas à homogeneização, utilizando um moinho de bolas, a fim de garantir a diminuição do tamanho das partículas, aumentando a relação entre a área superficial e o volume da amostra, e facilitando a dissolução. Ao final da homogeneização com o moinho de bolas, os resultados obtidos não foram conforme o esperado, pois o material particulado que estava sendo homogeneizado havia se tornado uma pasta aglomerada de aspecto cinzento escuro, possivelmente em função da umidade intrínseca da amostra.

O material que outrora foi homogeneizado via moinho de bolas foi então submetido a uma digestão assistida por micro-ondas, a fim de decompor o material particulado numa solução. Vale ressaltar que, com o processo de digestão, a amostra deixa de ser um sólido particulado e passa, então, a ser líquida, garantindo, assim, a diluição do conteúdo amostral. Por ter em vista os parâmetros de linearidade da lei de Beer, esse foi um recurso adequado. O conteúdo dos filtros dos oito condicionadores de ar do tipo *split*, incluindo a amostra controle, e o material de referência certificado foram digeridos utilizando um forno micro-ondas, modelo Mega 1200, com carrossel para 6 amostras. As amostras foram diretamente pesadas nos frascos de PTFE, cerca de 100 mg e, então, adicionou-se 2 mL H₂O₂, 6 mL HNO₃ e 2 mL HCl e 2 mL de água. Ao final da digestão, a amostra foi transferida para frascos tipo *falcon* de 50 mL com volume final de 25 mL. O processo de digestão das amostras por micro-ondas é um método de preparo de amostra via úmida e utiliza-se um sistema fechado. A escolha da técnica de preparo da amostra é

viável por trazer alguns pontos positivos como: minimização das fontes de contaminação, mínimas perdas de reagentes e solventes, sistema mais rápido do que o convencional, mínimas perdas de elementos voláteis como Cd e Pb, estudados neste trabalho.

Para essa digestão, foi utilizado ácido nítrico bi-distilado, com o intuito de facilitar a decomposição da amostra, com o máximo da degradação da matéria. No processo de digestão da amostra, o HNO_3 entra numa etapa de regeneração *in situ*, como é representado na Figura 13. Essas reações dependem da presença de O_2 na atmosfera interna do frasco onde ocorre a reação, como também do gradiente de temperatura ao longo do frasco reacional⁴⁴. A combinação dessas condições garante a regeneração do ácido e, conseqüentemente, a manutenção da eficiência de decomposição quando soluções diluídas são utilizadas.

Figura 12. Representação de um recipiente fechado com as reações de regeneração do HNO_3 na presença de O_2 .



(Fonte: Krug)

Com a regeneração do HNO_3 , ou seja, a manutenção do ácido no processo de decomposição da amostra, a dissolução acaba se tornando mais efetiva, garantindo, assim, uma digestão mais acentuada do conteúdo amostral, que pode ser alcançada com a ação oxidante deste reagente.

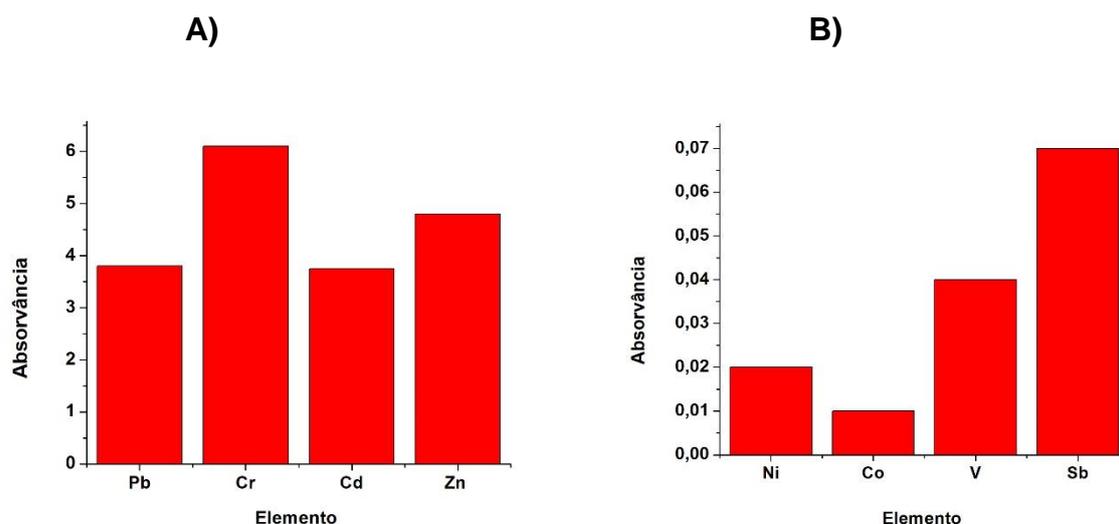
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise inicial da amostra

O desenvolvimento inicial da pesquisa decorreu-se com a análise direta do material particulado que estava retido nos filtros dos condicionadores de ar do tipo *split* anteriormente coletados, a análise direta de sólidos (SS). O objetivo inicial era avaliar a presença ou não de metais tóxicos nesse conteúdo amostral para dar continuidade ao trabalho. Assim, quantidades pequenas da amostra AR COND. A, cerca de 100 µg, foram inseridas no SS-GF AAS, sem condições otimizadas, apenas as condições de programa de temperatura sugeridas pelo *software* em modo *Default* do instrumento, a fim de avaliar a presença de diversos metais.

A Figura 13 mostra as intensidades do sinal de absorvância para diferentes metais que foram encontrados via análise direta de sólidos.

Figura 13. Intensidades encontradas para diferentes metais via análise direta de sólidos SS GF AAS. A) Maiores absorvâncias integradas encontradas. B) Menores absorvâncias integradas encontradas.



Ao observar os valores de intensidades encontrados para os metais Cd, Cr (cromo), Pb e Zn (zinco), percebeu-se altas absorvâncias. O espectrômetro

de absorção atômica com fonte contínua emite radiação numa faixa ampla do espectro, e um monocromador seleciona o comprimento de onda específico do analito desejado. Tornou-se possível, nesta primeira etapa, a verificação da presença de diversos metais no conteúdo da amostra, sem a necessidade de mudar a lâmpada que emite radiação para cada análise, como é feito no espectrômetro de absorção atômica com fonte de linha, que necessita de lâmpadas específicas para cada elemento analisado. A lei proposta por Lambert Beer defende a ideia de que a absorvância é um fator compreendido entre 0 e 1, e está diretamente ligada à concentração do analito na amostra, ao caminho óptico e ao coeficiente de absorvidade. Dessa forma, para concentrações superiores ao limite de linearidade proposto no desvio dessa lei, a proporcionalidade linear deixa de existir entre concentração e absorvância. Por este motivo o preparo de amostras via digestão ácida tornou-se viável.

5.2 Metodologia para determinação de Cd e Pb em amostras de material particulado

Com a amostra anteriormente digerida, realizou-se a etapa das otimizações das melhores temperaturas para os dois analitos Cd e Pb, com diferentes matrizes e concomitantes. Logo, essa etapa é importante para que haja uma viabilização do comportamento do analito presente na amostra frente a uma variação da temperatura, sem que haja perdas significativas do elemento de interesse quantitativo.

5.2.1 Curvas de pirólise e atomização para Cd

As curvas de pirólise e atomização foram determinadas com o uso de uma das amostras que foram utilizadas neste trabalho (AR COND. E) e com soluções aquosas com concentrações conhecidas de Cd, tendo em vista que o estudo ocorreu separadamente. A pesquisa decorreu-se pela observação dos efeitos térmicos direcionados ao analito sem o uso de modificador, como também considerando o uso de Pd como modificador químico.

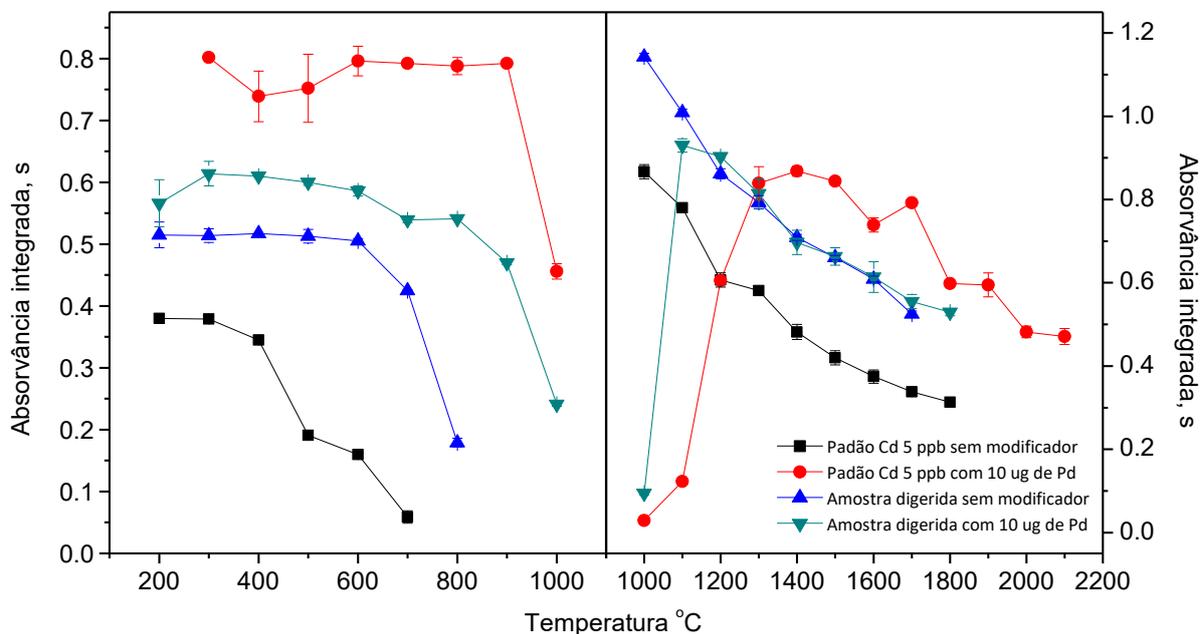
Na etapa de secagem, o conteúdo amostral deve ser seco, a fim de evitar o espalhamento da amostra, o que implicaria numa precisão analítica

pobre. Em média, temperaturas entre 90 e 120°C são comuns para soluções aquosas. A etapa de pirólise visa volatilizar os componentes orgânicos e inorgânicos da matriz da amostra, possibilitando que o analito fique em uma matriz menos complexa para a análise, em uma temperatura em que não haja perdas significativas do analito de interesse. Temperaturas abaixo de 600°C podem ser ineficientes para eliminar toda a matriz, gerando um fundo considerável, que pode não ser devidamente corrigido pelo corretor de fundo utilizado.

O tempo de rampa na etapa de pirólise foi ajustado para permitir a eliminação gradual de toda a matriz, evitando possíveis perdas do analito causadas pelo aumento da temperatura. A parte do programa de temperatura referente à limpeza do programa do forno foi reajustada para uma temperatura maior que a atomização, tendo em vista que maiores temperaturas podem vaporizar todo o resíduo da amostra, evitando prováveis efeitos de memória. As observações apresentadas são aplicáveis a todas as amostras e padrões aquosos analisados.

Uma simples averiguação para a massa de Pd como modificador químico para o analito Cd foi realizada de forma que para a otimização do programa de temperatura, considerou-se uma massa de 10 µg de Pd como modificador. Realizou-se um estudo para a massa de modificador químico a ser utilizada nesta pesquisa e constatou que massas maiores que 10µg deixavam o sinal muito ruidoso, alterando consideravelmente o sinal transiente, que está diretamente ligado à concentração do analito na amostra. Além disso, massas menores do que 10µg não alcançaram uma intensidade tão acentuada como aquelas observadas para 10µg de Pd como modificador. Assim, para o desenvolvimento do programa de temperatura para o analito Cd, será considerada a injeção de 10µg de Pd como modificador químico. A Figura 14 apresenta o perfil das curvas de pirólise e atomização para Cd na amostra e nos padrões aquosos avaliados no processo de otimização das temperaturas de pirólise e atomização, com/sem o uso de 10µg de Pd como modificador químico.

Figura 14. Curvas de pirólise e atomização para padrão Cd 5ppb com/sem modificador 10 µg de Pd e amostra digerida com/sem modificador 10 µg de Pd.



O processo de otimização das temperaturas de pirólise e atomização foi realizado com um padrão de Cd 5 µg/L que foi preparado a partir de um padrão mais concentrado de 1000 mg/L. Constatou-se que o uso de 10 µg de Pd se faz necessário para o padrão aquoso, visto que garante uma maior estabilidade térmica até 900°C, ao passo que, sem o uso do modificador, o sinal é perdido em torno de 400°C. A amostra utilizada coletada do ar condicionado E, sem modificador, mostrou-se estável somente até 600°C, todavia ao usar-se Pd como modificador a temperatura de pirólise tomada como compromisso passou a ser 800°C, por apresentar um ganho de estabilidade até esta temperatura. Como compromisso entre o observado para o padrão aquoso e para amostra a temperatura de pirólise considerada ótima foi de 800 °C.

No processo de atomização, um vapor atômico do analito é produzido, permitindo, assim, a medida da absorção atômica. As atomizações sem uso de modificador apresentaram perdas por difusão, característico do analito Cd muito volátil, sendo que maiores temperaturas acarretam em uma maior pressão dentro do tubo de grafite, com grande expansão do volume ali contido. Sendo assim, as condições compromissos tomadas para o padrão aquoso de Cd e para a amostra são as temperaturas de 800°C para pirólise e 1300°C para a

atomização, com a utilização de Pd como modificador químico.

5.2.2. Curvas de pirólise e atomização para Pb

O processo de otimização das temperaturas de pirólise e atomização foram realizadas da mesma forma proposta para Cd, sendo que para o analito Pb na concentração de padrão de 15 $\mu\text{g/L}$.

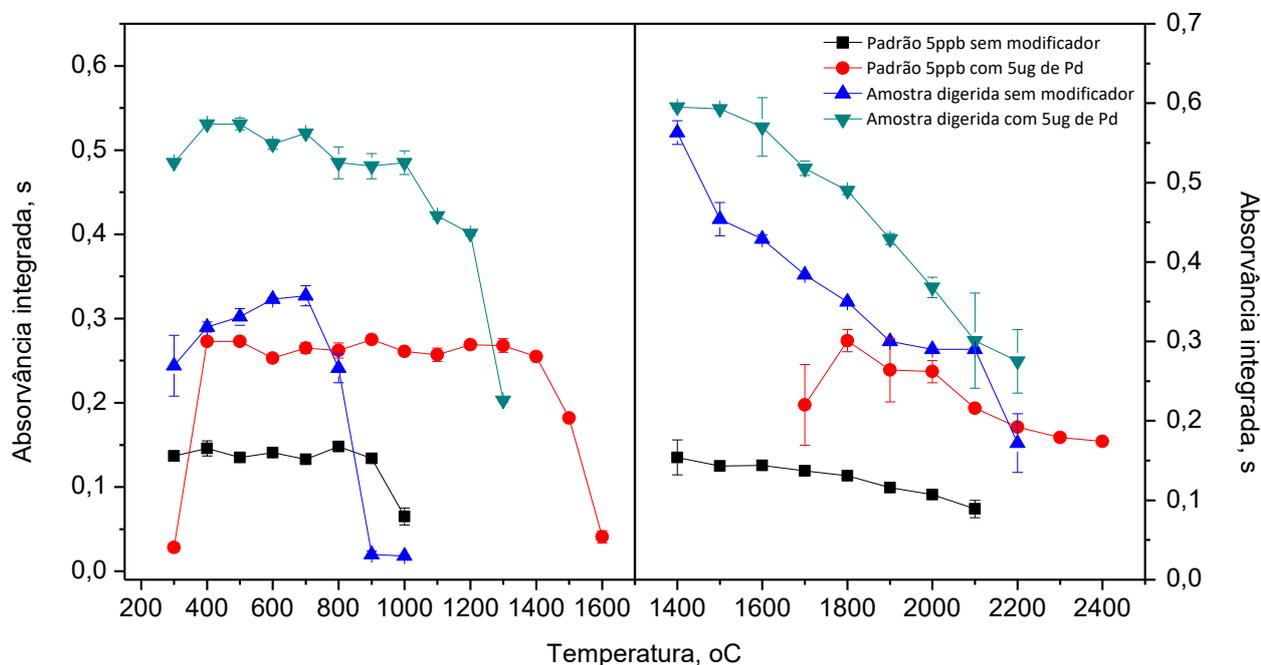
Para a otimização das temperaturas ótimas de pirólise e atomização para determinação de Pb nas amostras, realizou-se um breve estudo da massa do modificador a ser utilizada. A Tabela 2 apresenta os diferentes valores de intensidade encontrados conforme se alterou o volume de modificador.

Tabela 2. Estudo da massa de Pd 1 (g L^{-1}) como modificador no processo de otimização das temperaturas de pirólise e atomização do Pb.

Vol. da Injeção (μL)	Massa Pd (μg)	Abs. I / s	Abs. II / s	Absorvância Média / s	SD
5	5	0,305	0,278	0,291	0,013
10	10	0,209	0,202	0,202	0,005
15	15	0,152	0,154	0,153	0,001
20	20	0,162	0,136	0,149	0,018

A análise dos dados obtidos mostram intensidades mais altas para uma injeção de menores massas de modificador. Assim, para essa etapa de otimização das temperaturas de pirólise e atomização, que serão tomadas como compromisso para a amostra e para solução padrão, serão consideradas a injeção de 5 μg de Pd por garantir maiores ganhos de estabilidade térmica ao analito. As curvas de pirólise e atomização obtidas para o Pb encontram-se mostradas na Figura 15.

Figura 15. Curvas de pirólise e atomização para padrão Pb15ppb com/sem modificador 5 μg de Pd e amostra digerida com/sem modificador 5 μg de Pd.



Curiosamente, observaram-se uma estabilidade térmica para o Pb até 900 °C, acima desta temperatura perdas significativas ocorrem. O modificador Pd proporcionou ganho de sensibilidade e estabilidade térmica até 1400 °C para o padrão aquoso e até 1100°C para a amostra, e o uso de Pd como modificador é ainda justificado por proporcionar ausência do fundo no sinal transiente. As curvas de atomização são caracterizadas pelas perdas por difusão do Pb, mesmo com o uso de Pd como modificador,

Logo, para as análises das amostras na determinação de Pb, as temperaturas tomadas como compromisso foram 1000°C para pirólise e 1800°C para atomização, tendo em vista que são temperaturas em que não há perdas significativas para as soluções padrões e para a amostra. Após o estudo das otimizações das temperaturas de pirólise e atomização, pode-se construir a curva de calibração para determinação da concentração de Pb nas amostras digeridas de material particulado, retirados dos filtros de ar condicionado do tipo *split*, com o programa de temperatura otimizado.

5.3 Parâmetros de mérito e resultados

Ao adotar as temperaturas tomadas como compromisso para os padrões aquosos e para as amostras, montou-se a curva de calibração, que foi utilizada para determinação das intensidades do analito nas amostras estudadas, coletadas dos filtros de ar condicionados presentes nos laboratórios de química analítica. Assim, para a curva de calibração de Cd, um padrão aquoso de 1000 mg L⁻¹ foi utilizado para montar os seis pontos da curva, nas quais os parâmetros de mérito foram determinados. Fez-se necessário o preparo de um intermediário de 1 mg L⁻¹, sendo que os pontos da curva escolhidos como base foram, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 µg L⁻¹. Todos os pontos da curva de calibração foram acidificados com 3% de HNO₃ do volume final para cada concentração, isso porque a presença de ácido no meio reacional garante que o metal não se incorpore à superfície do tubo *falcon*, utilizado para montar a curva de calibração, e acabe perdendo seu real valor de concentração.

Ao utilizar o espectrômetro de absorção atômica com fonte de linha, 20 µL de cada solução padrão mais 10 µL de modificador Pd foram injetados separadamente, de forma manual, no atomizador forno de grafite.

Com os valores de absorvância e os valores de concentração previamente conhecidos, traçou-se a curva de calibração. A Figura 16 apresentada abaixo relaciona as concentrações conhecidas do padrão Cd e os valores de absorvância integrada.

Para a construção da curva de calibração para o Pb, foram utilizadas concentrações conhecidas, sendo elas: 0, 5, 10, 20, 25, 30, 40 µg L⁻¹. As determinações das intensidades para cada ponto da curva de calibração para o analito foram realizadas da mesma forma que foram realizadas para Cd, com exceção do volume de modificador, que, conforme o estudo realizado, foi de 5 µL. Com os valores de intensidades, plotou-se o gráfico com as concentrações conhecidas de Pb, afim de quantificar esse analito nas amostras estudadas. A Figura 17 apresenta os valores dos coeficientes angular e linear encontrados.

Figura 16. Curva de calibração para soluções aquosas Cd com o uso 10 µg de Pd.

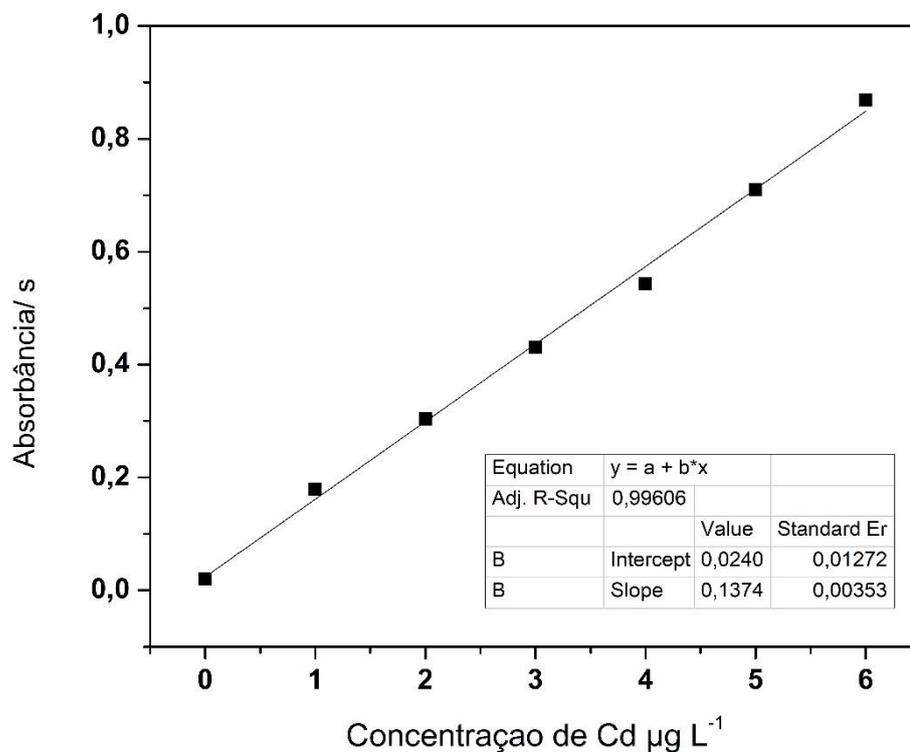
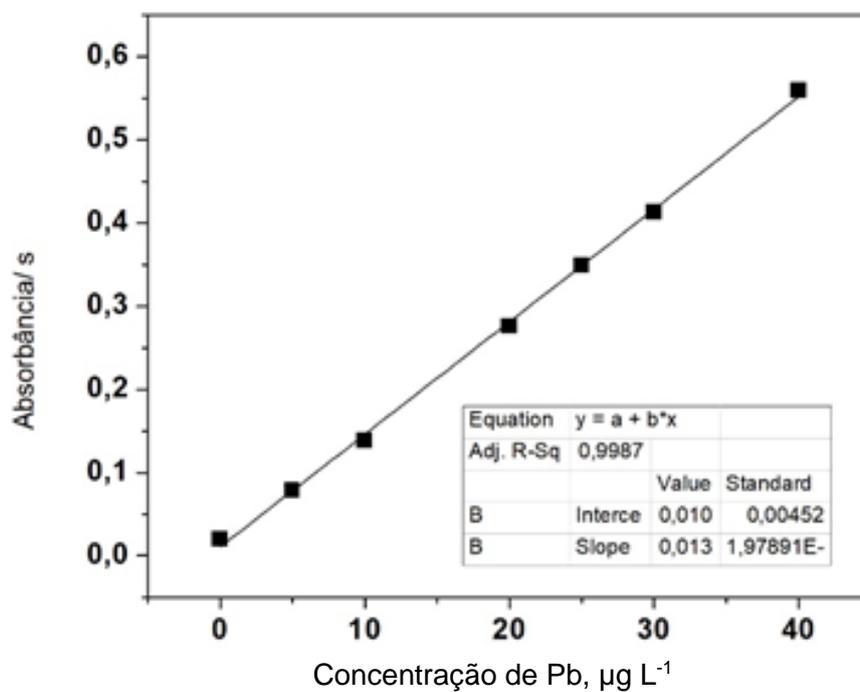


Figura 17. Curva de calibração para soluções aquosas Pb com o uso 5 µg de Pd.



Os parâmetros de mérito obtidos na otimização do método proposto encontram-se apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de mérito para determinação de Cd e Pb em amostras de material particulado digeridas retiradas de filtros de ar condicionado do tipo *split* (LD= limite de detecção; LQ= limite de quantificação Slope= coeficiente angular; R= coeficiente de correlação linear; RSD= desvio padrão relativo).

Parâmetros	Cd	Pb
LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,007	0,06
LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,024	0,22
Slope(s $\text{L}\mu\text{g}^{-1}$)	0,1374	0,0135
R	0,998	0,999
RSD (%)	2	3

A validação do método analítico foi determinado utilizando dois materiais de referência certificados, uma de cinzas volantes de carvão, denominada NIST1633b, e outra cinza de incineração de resíduos urbanos, denominada BCR176. Os resultados foram concordantes com os valores certificados para as duas amostras utilizadas, de acordo com o teste t, para um nível de confiança de 95%. A Tabela 4 apresenta os valores os resultados das determinações das amostras certificadas para Cd e Pb. A exatidão do método mostrou-se adequada devido aos valores encontrados, tendo em vista que a inserção do conteúdo no equipamento foi realizada manualmente.

Tabela 4. Concentração (mg Kg^{-1}) obtidas para Cd e concentração (g Kg^{-1}) obtidas para Pb em amostras certificadas.

Amostra	Pb		Cd	
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
NIST1633b	$68,2 \pm 1,1$	$70,9 \pm 0,14$	$0,784 \pm 0,006$	$0,776 \pm 0,36$
BCR176	$10,87 \pm 0,17$	$11,27 \pm 0,45$	470 ± 9	$455 \pm 3,12$

A determinação quantitativa de Cd nas amostras, por sua vez, mostrou níveis altos deste analito nas soluções digeridas, sendo necessário realizar um processo de diluição das amostras para prosseguir com a determinação. Pipetou-se 1mL da solução digerida e diluiu-se conforme os valores de

absorvância integrada estivessem dentro da curva de calibração, anteriormente preparada. A Tabela 5 mostra os fatores de diluição adotados nesta pesquisa para posterior injeção no espectrômetro.

Tabela 5. Fatores de diluição adotados para as amostras contendo Cd.

Amostra	Fator de diluição
AR COND. A	2
AR COND. B	4
AR COND. C	Amostra não diluída
AR COND. D	Amostra não diluída
AR COND. E	3
AR COND. F	Amostra não diluída
AR COND. G	4

A injeção das amostras no atomizador foi realizada manualmente com uma pipeta volumétrica graduada.

Tabela 6. Concentrações de Cd encontradas para amostras de material particulado retirado de filtros de condicionadores de ar do tipo *split* por espectrometria de absorção atômica com fonte de linha.

Amostra	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)
AR COND. A	0,93 \pm 0,05	2,1
AR COND. B	1,07 \pm 0,05	1,9
AR COND. C	1,05 \pm 0,06	2,3
AR COND. D	0,75 \pm 0,02	2,5
AR COND. E	3,03 \pm 0,17	2,3
AR COND. F	1,30 \pm 0,04	1,17
AR COND. G	2,83 \pm 0,18	2,63

Os valores encontrados para as amostras apresentam concentrações elevadas de Cd retidas nos filtros dos condicionadores de ar do tipo *split*, principalmente o valor encontrado para amostra AR COND. E, que provém da sala de convívio dos pesquisadores do laboratório. Isso porque, ao lado desse ambiente, há diariamente análises de amostras diversas com os

espectrômetros de absorção, tendo em vista que a sala não é totalmente isolada do ambiente de convívio social dos pesquisadores. As amostras AR COND. F e AR COND. G pertencem ao ambiente onde há a análise de diferentes amostras. A presença de Cd nos filtros de condicionadores de ar do tipo *split* pode estar relacionada a defeitos nos sistema de exaustão desses equipamentos. Sistemas de exaustão devem proporcionar uma melhor qualidade interna do ar dos ambientes analisados e melhor desenvolvimento das atividades diárias dos pesquisadores, no entanto os resultados permitem-nos questionar essa eficiência.

As determinações de Pb nas amostras também requereram fator de diluição das amostras digeridas, pois as primeiras injeções no equipamento mostraram altos níveis de absorvância. A Tabela 7 mostra os valores dos fatores de diluição adotados para as amostras analisadas.

Tabela 7. Fatores de diluição das amostras contendo Pb

Amostras	Fatores de diluição
AR COND. A	5
AR COND. B	5
AR COND. C	5
AR COND. D	2
AR COND. E	2
AR COND. F	4
AR COND. G	4

A Tabela 8 traz informações referentes aos valores de concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$ encontrados para Pb nas amostras estudadas.

Tabela 8. Concentrações de Pb encontradas para amostras de material particulado retirado de filtros de condicionadores de ar do tipo *split*.

Amostra	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)
AR COND. A	18,27 \pm 0,94	2,06
AR COND. B	41,30 \pm 0,22	0,52
AR COND. C	12,62 \pm 0,23	1,82
AR COND. D	11,02 \pm 0,13	1,15

AR COND. E	6,10 ± 0,07	1,18
AR COND. F	11,12 ± 0,37	1,36
AR COND. G	19,64 ± 0,74	1,52

Observou-se valores muito acima da média dos resultados para a sala onde os padrões aquosos do laboratório são armazenados. Avaliou-se também índices altos para a sala com os espectrômetros atômicos onde as amostras F e G foram coletadas.

Ao comparar os valores obtidos para Cd com os valores encontrados para Pb, nota-se quantidades muito superiores para este último metal, apresentando níveis cerca de 4 vezes maiores do que aqueles detectados para Cd. Vale ressaltar que se tratam de metais que são danosos à saúde humana, principalmente aqueles ligados ao sistema nervoso.

5.4 Intervalo de amostragem

O intervalo de amostragem utilizado nesta pesquisa foi de exatamente cento e vinte dias. O material particulado retido nos filtros dos condicionadores de ar do tipo *split* foram, então, recoletados e analisados novamente, apenas com esse intervalo de tempo pode-se averiguar a presença de quantidades significativas de material particulado para realizar a coleta e, assim, a determinação de Cd e Pb novamente. Entretanto, somente os ambientes internos referentes às amostras AR COND. A e AR COND. B, AR COND. F e AR COND. G apresentaram conteúdos significativos para realizar a coleta. Ao utilizar a metodologia otimizada anteriormente, pode-se determinar a concentração desses analitos com período amostral de cento e vinte dias. A **Tabela 9** abaixo apresenta os valores encontrados para esses ambientes *indoor* após esse período.

Tabela 9. Concentrações de Cd e Pb com tempo de amostragem de 120 dias.

Amostra	Cd		Pb	
	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD (%)
AR COND. A'	1,20 \pm 0,04	1,42	28,16 \pm 0,06	1,12
AR COND. B'	2,97 \pm 0,07	1,01	17,12 \pm 0,13	1,11
AR COND. F'	4,23 \pm 0,08	2,18	35,12 \pm 0,08	2,02
AR COND. G'	6,29 \pm 0,12	1,95	45,23 \pm 0,19	2,16

Novamente, observou-se valores altos de concentração para os analitos, especialmente para o Pb, da mesma forma que foi determinada na primeira amostragem, mostrando que o elemento é mais propício a contaminar o ambiente expondo, assim, os que frequentam os laboratórios. A rotina dos pesquisadores, como também possíveis defeitos de exaustão do ar e dos gases gerados no laboratório, proporcionou a geração de novas concentrações desses elementos retidos nos filtros dos equipamentos.

Como abordado neste trabalho, não há uma legislação específica para valores de Cd e Pb em ambientes fechados, com pouca ventilação. A variedade de atividades desenvolvidas por um grupo de pessoas pode propiciar mudanças na forma como a qualidade do ar de interiores é tratada. Nota-se níveis quantitativos altos de Pb por m^3 , principalmente nos ambientes com maior exposição das amostras, como as salas com espectrômetros de AAS e ICP-MS. Níveis baixos encontrados para a sala de convívio social dos pesquisadores, mostrando cuidados ainda maiores que devem ser tomados para uma boa qualidade, não somente do ar, mas também da saúde dos frequentadores destes ambientes. Na Tabela 10, encontram-se os resultados de concentração das amostras, levando em consideração a área dos ambientes *indoor*.

Tabela 10. Concentração das amostras levando em consideração a área dos ambientes *indoor*.

	[Cd] ng (m ³) ⁻¹	[Pb]ng (m ³) ⁻¹	[Cd]*ng (m ³) ⁻¹	[Pb]*ng (m ³) ⁻¹
Amostra				
AR COND.A	1,2	24	0,7	17
AR COND.B	1,5	58	10	57
AR COND.C	4,1	50	--	--
AR COND.D	1,0	16	--	--
AR COND.E	3,0	6,0	--	--
AR COND.F	2,0	17	6,0	50
AR COND.G	4,1	28	11	78

[]* Concentração após período de 120 dias

-- Não encontrou-se conteúdo amostral para estes equipamentos.

Os resultados são preliminares, no entanto pode-se dizer que houve um aumento acentuado de Cd e Pb no período amostral de 120 dias para as amostras AR COND. F e AR COND. G. O estudo não contempla períodos mais curtos de exposição devido ao quantitativo em massa de MP ser muito baixo. Vale ressaltar que seria necessária a amostragem de MPA, conforme previsto em estudos ambientais já reportados na literatura, mas a ausência de instrumentação não nos permitiu a comparação dos resultados. Os resultados das primeiras amostras coletadas não têm o registro de quanto tempo de acúmulo do MP nos filtros gerou a quantidade de material coletado. Após a primeira amostragem, a cada 30 dias fazia-se a checagem quanto à possibilidade de amostrar o material retido. No entanto, apenas com 120 dias a amostragem foi possível. Os resultados foram expressos em relação ao tamanho das áreas nas quais se encontram os aparelhos de ar condicionado como uma tentativa de avaliação melhor do possível problema de exposição. Pode-se observar que os ambientes em que ficam os instrumentos de AAS, Aquo, representados pelos AR COND. F e G, apresentaram considerável elevação nos níveis de Cd e Pb. Esses elementos podem não estarem sendo absorvidos com eficiência pelos sistemas de exaustão, ficando retidos nos filtros dos condicionadores de ar do tipo *split*, ou até mesmo, indicam o risco

das mesmas partículas estarem adentrando as vias respiratórias dos que ali convivem.

Como abordado neste trabalho, não há uma legislação específica para valores de Cd e Pb em ambientes fechados, com pouca ventilação. A variedade de atividades desenvolvidas por um grupo de pessoas pode propiciar mudanças na qualidade interna do ar. Notam-se níveis quantitativos altos de Pb por m³, principalmente nos ambientes com maior exposição às amostras de trabalho de rotina do laboratório, como as salas com AAS e ICP-MS. Níveis baixos encontrados para a sala de convívio social, mostrando cuidados ainda maiores que devem ser tomados para uma boa qualidade não somente do ar, mas também da saúde dos frequentadores desses ambientes.

5.5. Amostra controle

A amostra controle trata-se de uma amostra coletada da mesma forma que as amostras já discutidas. Uma amostra é considerada amostra controle quando relacionada a ambientes com baixa ou nenhuma exposição de contaminantes, como: ambientes residenciais, escritórios, laboratórios de ensino. O objetivo primordial é que o ambiente escolhido como controle não tenha atividades de manuseio de amostras com composição desconhecida ou de origem petrolífera e que haja uma comparação das concentrações dos metais encontradas para as amostras, com as concentrações dos metais obtidas para o ambiente de controle.

Para esta pesquisa, analisou-se o material particulado retido em filtros de ar condicionado do tipo *split*, do mesmo modelo de um laboratório de química geral dedicado ao ensino, uma vez que nesse ambiente não há quase nenhuma ou baixa exposição ao Cd e Pb alvos deste estudo. A amostra controle coletada foi submetida ao mesmo preparo de amostras que as demais amostras reais foram preparadas. A Tabela 11 abaixo mostra os valores de concentração encontradas para os analitos avaliados nesta pesquisa.

Tabela 11.Concentrações em ppb encontradas para a amostra controle

Analito	Concentração (ug g⁻¹)	RSD (%)
Cd	0,04 ± 0,003	3,27
Pb	4,26 ± 0,64	3,11

Pode-se perceber que os valores de concentração foram consideravelmente menores que os encontrados para o material do laboratório de pesquisa, o que corrobora para a ideia de que temos no laboratório de pesquisa fontes de exposição desses metais e que a qualidade do ar desses ambientes pode ser questionada. Portanto, faz-se necessário ampliar os estudos amostrando MPA com amostradores de grandes volumes para comparação desses resultados e melhor avaliação do risco de exposição. No entanto, um trabalho de conclusão de curso pode ser o *start* de um estudo muito mais complexo e profundo das condições ambientais de um laboratório de Química, por exemplo.

6. CONCLUSÃO

A determinação de Cd e Pb em amostras de material particulado retidos em filtros de ar condicionado do tipo *Split* via GF AAS mostrou ser uma técnica versátil, robusta e inovadora quanto à proposta de aplicação, tendo em vista a gama de possibilidades de inserção da amostra no atomizador, para fins qualitativos e quantitativos, com a utilização do preparo de amostras, ou a utilização da análise direta de sólidos. O uso de modificadores químicos apontou ser importante permitindo a máxima temperatura de pirólise de 800°C e 1000° para Cd e Pb, respectivamente, em todas as amostras. De acordo com os estudos realizados, a curva de calibração externa pode ser utilizada, tendo em vista ótimos coeficientes de correlação apresentados, possibilitando um intermédio entre a quantificação da amostra e as soluções reais das soluções padrões. Além disso, o método mostrou-se exato, apresentando valores que concordam com os estabelecidos pelo material de referência certificado.

O estudo permitiu, ainda, avaliar a qualidade interna do ar de dois dos laboratórios de pesquisa do Departamento de Química da UFSC. A exposição das pessoas confinadas nesses ambientes pode levar ao desenvolvimento de várias doenças, principalmente aquelas que afetam o sistema nervoso central, sistema respiratório e rins. A pesquisa ainda sugere que sejam realizadas algumas alterações nos ambientes internos desses laboratórios, como o uso de melhores exaustores nos ambientes menos ventilados, adesão e controle fiscal do uso de EPI's (equipamento de proteção individual) pelos indivíduos e medidas voltadas à manutenção dos cuidados no manuseio das amostras, principalmente aquelas com composição de metais tóxicos, como Cd e Pb.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. BRICKUS L.S.R.; AQUINO N.F.R. A qualidade do ar de interiores e a química. **Química Nova**, 56-74, 2000
2. LACRESSONNIÈRE, G.; WATSON, L.; Particulate matter air pollution in Europe in a +2°C warming world. **Atmospheric Environment**, 129-140, 2017.
3. LAHTI, M.; OIKARI, A.; Pharmaceuticals in settleable particulate material in urban and non-urban Waters. **Chemosphere**, 826-831, 2011.
4. BORGES, D.L.G.; **Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica em alta resolução com fonte contínua e investigação de compostos organometálicos por análise direta em tempo real com espectrometria de massa**. 2009, 2. Tese (Doutorado em Química - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC).
5. SCHIRMER W.N.; PIAN L.B.; SZYMANSKI M.S.E.; GAUER, M.A.; A poluição do ar em ambientes internos e a síndrome dos edifícios doentes. **Ciência e Saúde Coletiva**, 3584-3590, 2008.
6. BAIRD, C. **Química Ambiental** 4 ed., Porto Alegre: Bookman, 159-161, 2002.
7. LACRESSONNIÈRE, G.; WATSON, L.; Particulate matter air pollution in Europe in a +2°C warming world. **Atmospheric Environment**, 129-140, 2017.
8. GAO, Q.; XU, Q.; GUO, H.; FAN, H.; ZHU, H.; Particulate matter air pollution associated with hospital admissions for mental disorders: A time-series study in Beijing, China. **European Psychiatry**, 68-75, 2017.
9. VASCONCELLOS, P.C. **Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbano e florestais**. 1966, 103p. Tese (Doutorado em Química - Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
10. RAVEN, P.H. ; BERG, L.R. ; JOHNSON, G. B. **Atmospheric Environment**. Fort Worth, Saunders College Publishing, 1995.
11. OLIVEIRA, P.L. Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do sudeste do Brasil. Campinas, Brasil. **Química Nova**, 533-539, 2013
12. ROCHA A. F.; **Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?**. 2009, 9-11. Monografia (Graduação em Ciências da Nutrição) - Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação, Universidade do Porto, PT.

13.MOREIRA, FR; MOREIRA, J.C; Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Panam Salud Publica**.119–29. 2014

14.GERALDES, V; CARVALHO, M; GONÇALVES-ROSA,N; TAVARES,C; LARANJO, S; ROCHA,I. Lead toxicitypromotesautonomicdysfunctionwithincreasedchemoreceptorsensitivity. **Neurotoxicology**. 170-177, 2016.

15.BOURJEILY, N; SUSZKIW, J.B.;Developmentalcholinotoxicity of lead: loss of septal cholinergic neurons and long-term changes in cholinergic innervation of the hippocampus in perinatally lead-exposed rats. **Brain Research**. 319-328, 1997.

16.GUMP, B.B; Low-level Pb and cardiovascular responses to acute stress in children: The role of cardiac autonomic regulation. **NeurotoxicologyandTeratology**. 212-219, 2011.

17.MICHEREFFI, Sauri J.; **Controle Químico de Doenças de Plantas; Universidade Federal Rural de Pernambuco**. 2004. Monografia. (Graduação em Agronomia) - Departamento de Agronomia, área de Fitossanidade.

18.KHAN, M,A; Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments. **Science of The Total Environment**. 1591-1605, 2017.

19.OLIVEIRA, T.M; Direct determination of Pb in raw milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) with electrothermal atomization sampling from slurries. **FoodChemistry**. 721-725, 2017.

20.SCHIRMER W.N.; PIAN L.B.; SZYMANSKI M.S.E.; GAUER, M.A.; A poluição do ar em ambientes internos e a síndrome dos edifícios doentes. **Ciência e SaúdeColetiva**, 3584-3590, 2008.

21.OZZEYBEK G.; ERARPAT S.; CHORMEY D. S.; FIRAT M.; BUYUKPINAR; TURAK F.; BAKIRDERE S.; Sensitive determination of copper in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction-slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, 406-410, 2017.

22.OLIVEIRA, T.M.; PERES J.A.; FELSNER M.L.; JUSTI K.C.; Direct determination of Pb in raw milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) with electrothermal atomization sampling from slurries. **FoodChemistry**, 721-725, 2017

23.HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**. 7º ed., 2011.

24.SCHIRMER W.N.; PIAN L.B.; SZYMANSKI M.S.E.; GAUER, M.A.; A poluição do ar em ambientes internos e a síndrome dos edifícios doentes. **Ciência e Saúde Coletiva**, 3584-3590, 2008.

25.KAMYABI, M. A.; AGHAEI, A.; A simpleandselective approach for

determination of trace Hg(II) using electromembrane extraction followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**. 17-21, 2017.

26. DESSUY, M. B.; **Investigação do comportamento de modificadores químicos para fósforo em forno de grafite usando espectrometria de absorção atômica de fonte de linha e fonte contínua de alta resolução**. 2007,7, Tese (Mestrado em Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS).

27. OLIVEIRA, S. R.; **Avaliação da espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução no desenvolvimento de métodos analíticos para diagnóstico foliar de cana-de-açúcar e laranja**. 210, 29, Tese (Doutorado em Química – Universidade Estadual Paulista – UNESP)

28. BORGES, D.G.; CURTIUS, A.J.; WELZ, B; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Analytica**. 58-66, 2005.

29. WELZ, B; SPERLING, M.; **Atomic Absorption Spectrometry**; Wiley-VCH. Weinheim, New York, 1999.

30. ARAUJO, R.G.O.; VIGNOLA F.; CASTILHO I.N.B.; WELZ B.; VALE M.G.R.; SMICHOWSKI P.; FERREIRA S.L.C.; BECKER-ROSS H.; **Determination of silver in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling**. **Microchemical Journal**, 36-40, 2012.

31. WELZ B, M. SPERLING, **Atomic Absorption Spectrometry**. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

32. SLAVIN, W. The present and future Analytical Chemistry. **Atomic Absorption Spectroscopy** 54, n.6, p. 685A-694A, 1982.

33. FRESCHI, G.P.G.; DAKUZACU, C. S.; NETO, J., A, G; MORAES, M.; **Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite – Uma Revisão da técnica e aplicações**. **Eclética Química**. Vol. 25, 2000.

34. RANASINGHE, C.S.K.; VEQUIZO, J.J.M.; **Fabrication of robust TiO₂ thin films by atomized spray pyrolysis deposition for photoelectrochemical water oxidation**. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 1-7, 2017.

35. SILVA, A. F.; **Determinação de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS**. 2004. (Tese de Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina

36.H. M. Ortner, E. Bulska, U. Rhor, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz, Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (A tutorial review). **Spectrochim. Acta Part B57** .1835-1853, 2002.

37.BORGES, A.R.; BECKER, E.M.; DESSUY, M.B; VALE, M.G.R.; WELZ,B. Investigation of chemical modifiers for the determination of lead in fertilizers and limestone using graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction and slurry sampling. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 1-8, 2014.

38.SCHELMMER, G.; WELZ,B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 1157-1165, 1986.

39.SILVA, M.M.; Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of trace metals in mineral coal. **Talanta**, 1035-1043. 1999.

40.TOROK, P.; ZEMBERYOVÁ, M.; Comparison of chemical modifiers for direct determination of Cd, Cu and Zn in food stuffs by solid-sampling-ETAAS. **Food Chemistry**. 554,560. 2014

41. Ministério do Meio Ambiente, Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/padroes-de-qualidade-do-ar>> Acesso em 01 de novembro de 2017.

42.OLIVEIRA, T.M.; PERES J.A.; FELSNER M.L.; JUSTI K.C.; Direct determination of Pb in raw milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) with electrothermal atomization sampling from slurries. **Food Chemistry**, 721-725, 2017.

43.Midea, Disponível em: <<http://www.mideadobrasil.com.br/>> Acesso em 27 de outubro de 2017.

44. KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P.; **Métodos de Preparo de Amostras**. 1^o Edição. EDIT-SBQ. 2016.