



CARACTERIZAÇÃO E TOXICIDADE DAS FRAÇÕES GROSSA E FINA ($MP_{2,5-10}$ E $MP_{2,5}$) DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NA REGIÃO DO VALE DOS SINOS

Darlan Daniel Alves – darlandaniel@gmail.com.

Universidade Feevale.

ERS 239, 2755, CEP 93525-075, Novo Hamburgo, RS.

Cláudia Regina Klauck - claudiark@feevale.br.

Universidade Feevale

Marco Antônio Siqueira Rodrigues – marcoantonio.marco@gmail.com.

Universidade Feevale.

Daniela Montanari Migliavacca Osorio– danielaosorio@feevale.br.

Universidade Feevale.

Resumo: O Material Particulado (MP) atmosférico apresenta em sua composição um elevado número de substâncias capazes de influenciar negativamente a qualidade de vida de organismos vivos, quanto expostos a esse poluente. Os principais objetivos deste estudo foram identificar as reações de dois organismos vivos quando expostos à fração solúvel de uma amostra de MP em suas frações grossa e fina ($MP_{2,5-10}$ e $MP_{2,5}$) e caracterizar morfolologicamente as partículas presentes em cada fração da uma amostra, a qual foi coletada na região do Vale dos Sinos. A fração fina do MP ($MP_{2,5}$), mesmo em menor concentração, apresentou maior toxicidade, influenciando negativamente no desenvolvimento de sementes de *Lactuca sativa* (alface). As principais partículas identificadas nas análises em MEV/EDS são de origem natural (crosta terrestre) e de fontes antrópicas (fuligem proveniente da queima de combustíveis fósseis).

Palavras-chave: Material Particulado. Toxicidade. *Lactuca sativa*. *Eisenia foetida*. MEV/EDS.



CHARACTERIZATION AND TOXICITY OF COARSE AND FINE FRACTIONS (MP_{2.5-10} AND PM_{2.5}) OF ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER IN THE SINOS VALLEY REGION

Abstract: Atmospheric Particulate Matter (PM) features in its composition a large number of substances that can negatively influence the quality of life of living organisms, as exposed to this pollutant. The main objectives of this study were to identify the reactions of two living organisms when exposed to the soluble fraction of a sample of MP into the coarse and fine fractions (MP_{2.5-10} and PM_{2.5}) and characterize morphologically the particles present in each fraction of the sample, which was collected in the Sinos Valley. The fine fraction of PM (PM_{2.5}), even in lower concentration, showed higher toxicity, influencing negatively the development of *Lactuca sativa* seeds (lettuce). The main particles identified in the analysis by SEM/EDS are of natural origin (earth's crust) and from anthropogenic sources (soot from the burning of fossil fuels).

Keywords: Particulate Matter. Toxicity. *Lactuca sativa*. *Eisenia foetida*. SEM/EDS.

1. INTRODUÇÃO

A qualidade do ar tem sido amplamente influenciada por fatores antrópicos, de forma a tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde humana e ao meio ambiente. As alterações podem ser facilmente identificadas em centros urbanos, onde os impactos causados pelo homem apresentam maior amplitude.

O material particulado (MP) é considerado um dos principais poluentes atmosféricos, devido à magnitude de seus efeitos prejudiciais, podendo ser analisado em sua fração grossa (MP_{2.5-10}), que compreende as partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 µm, e em sua fração fina (PM_{2.5}), caracterizada por partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm. Inúmeros estudos (GOKHALE & PATIL, 2004; GUPTA et al., 2006; MIRANDA & TOMAZ, 2008; PATIL et al., 2013) demonstram a importância da determinação das concentrações do MP em suas frações grossa e fina, em função das distintas características existentes entre as duas frações. A fração fina é caracterizada pela acumulação de elementos emitidos a partir de fontes antrópicas, enquanto que a fração grossa está associada ao material proveniente da ressuspensão de partículas do solo (SEINFELD & PANDIS, 2006; ALLEMAN et al., 2010; HIEU & LEE, 2010). A concentração do MP em uma determinada região depende das condições meteorológicas como ventos, chuvas e instabilidade atuam de forma efetiva na qualidade do ar. A precipitação é um dos fatores que promovem a remoção das partículas presentes na atmosfera (FREITAS & SOLCI, 2009). Considerando-se que os contaminantes atmosféricos tendem a ser precipitados com as chuvas, e por meio de sua percolação, apresentam-se como uma potencial fonte de poluição difusa para outros compartimentos, incorporando-se na água e solo, é importante que a avaliação de toxicidade utilize organismos representativos destes compartimentos.

A exposição à poluentes atmosféricos pode causar graves consequências sobre o metabolismo dos indivíduos e sobre as suas populações, promovendo, em última instância, a perda de viabilidade dos mesmos. Considerando-se que os contaminantes atmosféricos tendem a ser precipitados com as chuvas, e por meio de sua percolação, apresentam-se como uma potencial fonte de poluição difusa, a avaliação dos riscos ambientais associados ao seu lançamento é imprescindível. Desta forma, os bioensaios de toxicidade constituem-se em uma importante ferramenta para o monitoramento ambiental, permitindo a avaliação de misturas complexas às quais as populações possam estar expostas.



O trecho inferior da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (BHRS) abrange a faixa que vai desde o município de Sapiranga até a foz do Rio dos Sinos em Canoas. O desenvolvimento desta região priorizou os aspectos econômicos em detrimento da conservação ambiental, de forma a ocasionar inúmeros impactos ambientais ao longo dos anos (SPILKI & TUNDISI, 2010). Esta região é caracterizada pela presença de um grande número de empreendimentos de alto potencial poluidor e fonte de emissão de poluentes, como indústrias de petróleo, plantas de aço, curtumes, indústria de papel, centrais elétricas a carvão, além de uma elevada densidade populacional. Estima-se que a contribuição mais significativa de poluentes atmosféricos sejam as fontes móveis, devido ao grande número de veículos em circulação na região, contabilizado em mais de 1,5 milhões de veículos em 2010, com um acréscimo médio de 5% ano. Em 2010, 85% da frota de veículos utilizava gasolina como combustível, 11% diesel e 4% álcool. Próximo ao ponto de coleta, destaca-se a rodovia BR-116 como uma fonte antrópica de emissão, em função do intenso fluxo de veículos (aproximadamente 150 mil veículos/dia) (FEPAM, 2010).

Até o momento, não existe um volume expressivo de dados disponíveis sobre o monitoramento e avaliação dos níveis de poluição atmosférica na região, em termos de concentração, composição e toxicidade do MP. Assim, a caracterização do $MP_{2,5-10}$ e $MP_{2,5}$, bem como a identificação de suas possíveis fontes de emissão, são pré-requisitos à elaboração de diagnósticos ambientais amplos, além de fornecer informações para o desenvolvimento de medidas de precaução que considerem a capacidade de suporte do meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo estudar a morfologia do MP atmosférico de um ponto do trecho inferior da BHRS e identificar as possíveis alterações que as frações solúveis de uma amostra de MP ($MP_{2,5-10}$ e $MP_{2,5}$) podem acarretar à organismos vivos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

O material particulado foi coletado em um ponto amostral localizado no município de São Leopoldo (29° 46' 19,1"S e 51° 09' 07,1"W), em uma área urbana e de intenso tráfego de veículos. São Leopoldo comporta uma população estimada em 225,5 mil habitantes e apresenta densidade demográfica de 2083,8 habitantes por km². O ponto amostral está localizado a aproximadamente 200 m da Rodovia BR 116 e a 3 m da Avenida João Correia, importante via de acesso à Rodovia BR 116 e ao centro de São Leopoldo, o que contribui para o elevado número de veículos que trafegam nesta área.

2.2. Coleta e determinação da Concentração do MP

A amostra de MP atmosférico analisada neste artigo foi coletada de acordo com o Protocolo para Coleta de Material Particulado Atmosférico do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2012), em 29 de março de 2016. A coleta foi realizada durante um período de 24 horas, utilizando-se um amostrador do tipo Suporte de Filtros Empilhados (SFE), também conhecido como amostrador de Gent (MAENHAUT et al., 1993; HOPKE et al., 1997). O $MP_{2,5-10}$ e o $MP_{2,5}$ foram coletados em filtros de polycarbonato (LIU et al., 2005) de 47 mm de diâmetro (Millipore, Isopore Membrane Filter) de 2 µm e 10 µm de poro, em um fluxo de 16,7 L min⁻¹. Os filtros de polycarbonato apresentam superfície lisa, com aspecto vítreo, o que os torna vantajosos para a avaliação das partículas por microscopia eletrônica, pois possibilitam a observação do material amostrado sem maiores interferências. Maiores informações acerca do funcionamento do SFE podem ser obtidas em Hopke et al. (1997). A determinação da concentração das frações do MP foi determinada por meio de análises gravimétricas.



2.3. Análises morfológicas do MP

As análises morfológicas do MP_{2,5-10} e MP_{2,5} foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, combinada com espectroscopia de energia dispersiva de raios X. As análises foram realizadas em amostras de ¼ de cada filtro, as quais foram fixadas no porta-amostras com fita de carbono condutora dupla face e revestidas com ouro em metalizadora de plasma (Desk V, Denton Vacuum), a fim de se atingir a condutividade necessária e durabilidade no vácuo. A pressão utilizada variou de 0,05 a 0,07 Torr. As análises foram realizadas utilizando-se o sistema MEV (JEOL, JSM6510LV) e EDS (Thermo Scientific, UltraDry), que fornece a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras. Nas análises em MEV, foi empregada uma fonte de elétrons de filamento de tungstênio aquecido, tensão de aceleração de 10 a 15 kV e faixa de magnificação de 5 a 15 mil vezes. Procedeu-se a uma classificação das partículas por semelhança morfológica com imagens de partículas publicadas em trabalhos prévios, tomando-se como principais referências o Atlas de Aerossóis Troposféricos elaborado por Micic et al. (2003) e trabalhos realizados por Liu et al. (2005), Adamo et al. (2008), Rosasco et al. (2011) e Chithra & Nagendra (2013). A composição química foi utilizada apenas sob aspecto qualitativo.

2.2. Ensaios de toxicidade

Para os ensaios de toxicidade foram utilizados dois organismos: sementes de alface (*Lactuca sativa*) e minhocas da espécie *Eisenia foetida*. Para estes ensaios, o MP retido nos filtros (MP_{2,5-10} e MP_{2,5}) foi extraído em água ultrapura por técnica de ultrassom. A exposição dos organismos foi realizada com as amostras líquidas (fração solúvel), na concentração de 100%, mantendo-se um grupo controle, exposto somente à água ultrapura. Ambos os ensaios utilizam o método de exposição direta do organismo a um papel filtro umedecido com a amostra a ser testada.

Para o ensaio de fitotoxicidade em sementes de *Lactuca sativa*, utilizou-se a metodologia adaptada do guia 850 da USEPA (1996). Neste, 20 sementes foram dispostas em uma placa de Petri, tendo como substrato papel filtro umedecido com a amostra. Todos os ensaios foram conduzidos em triplicata. As sementes foram incubadas por 120 h (22,5 °C ± 2,0 °C, fotoperíodo de 12 h) e, ao término deste período, o comprimento das raízes de cada plântula foi aferido e a germinação das sementes foi quantificada.

Para o ensaio de toxicidade em *Eisenia foetida*, foram selecionados apenas indivíduos adultos, previamente lavados e com o conteúdo gástrico esvaziado. Anteriormente ao ensaio, os indivíduos foram pesados. O ensaio em minhocas foi adaptado do guia 207 da OECD (1984). Os organismos foram expostos individualmente em uma placa de Petri contendo como substrato o papel filtro umedecido com a amostra. Para cada amostra foram executadas 10 réplicas. Manteve-se um período exposição de 168 h (21,0 °C ± 2,0 °C, escuro). Ao término do período, os indivíduos sobreviventes foram pesados novamente e quantificados. Avaliou-se o efeito da exposição às amostras sobre os parâmetros biomassa e mortalidade.

Os dados obtidos nos ensaios de toxicidade foram analisados estatisticamente utilizando-se o software PAST® (v.3.12), através de análise de variâncias (ANOVA), seguida do *post hoc* Tuckey, considerando-se como tóxica a concentração cujo valor obtido seja significativamente inferior ($p < 0,05$) com relação ao grupo controle.

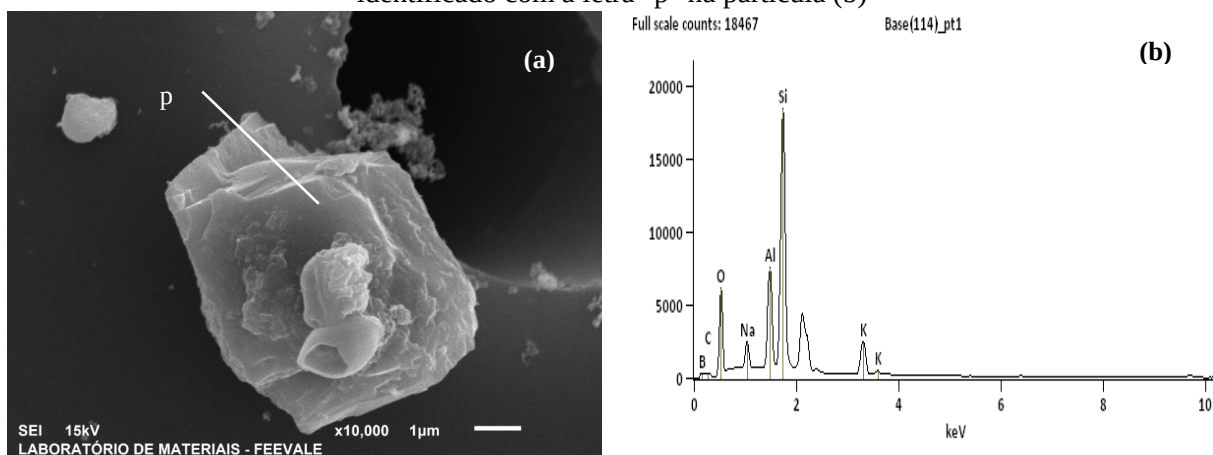
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises em MEV/EDS

A amostra de MP coletado apresentou concentrações de 16,3 e de 32,7. µg m³ para o MP_{2,5} e MP_{2,5-10}, respectivamente. As avaliações qualitativas dos filtros em MEV/EDS revelaram a presença predominante de duas tipologias de partículas: materiais provenientes da ressuspensão de

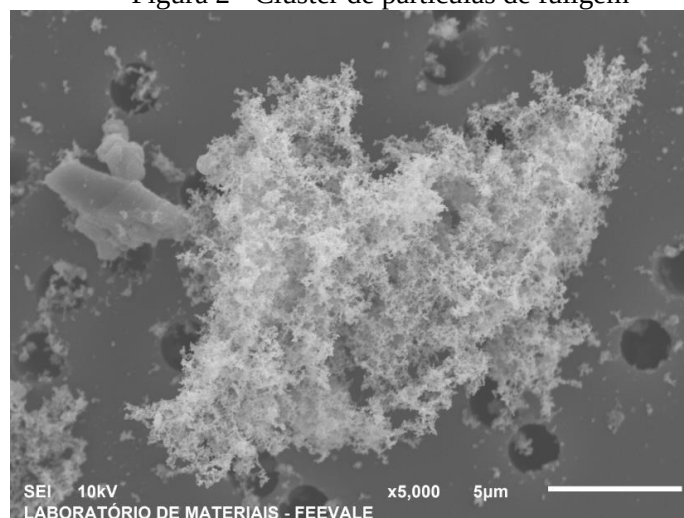
poeira solo (Figura 1) e fuligem (Figura 2). A Figura 1a apresenta uma partícula de material proveniente de ressuspensão do solo, identificada no MP_{2,5-10} e o seu respectivo difratograma (Figura 1b) correspondente à composição do ponto "p" indicado na partícula. Os dados apresentados no difratograma, indicam a presença predominante dos elementos o Al e o Si no ponto avaliado. A presença destes elementos indica que a partícula provém de ressuspensão do solo, visto que sua presença é característica neste tipo de partícula (MICIC et al. 2003; CHITHRA & NAGENDRA, 2013; ALVES et al. 2016).

Figura 1 - Partícula de material proveniente de ressuspensão do solo (a) e difratograma do ponto identificado com a letra "p" na partícula (b)



Na Figura 2 observa-se o registro de um cluster de partículas de fuligem provenientes da fração fina da amostra (MP_{2,5}). Este tipo de partícula é associado às emissões decorrentes do tráfego veicular, sendo característica da queima de combustíveis em alta temperatura e pressão, como ocorre em motores de combustão interna (MICIC et al., 2003; ROSASCO et al., 2011; ALVES et al. 2016).

Figura 2 - Cluster de partículas de fuligem



O tamanho reduzido das partículas de fuligem dificulta a identificação dos elementos presentes em sua estrutura por meio das análises em EDS, pois suas dimensões são inferiores às dimensões adequadas para a incidência do feixe de elétrons emitido pelo equipamento. No entanto, tendo em vista o local de amostragem, sabe-se que as emissões resultantes do tráfego de veículos

apresentam em sua composição, entre outros elementos, os metais Ni, Cd, Pb, Cr, Zn, Fe e Cu (MANAHAN, 2005; THORPE & HARRINSON, 2008; XU et al., 2012, MIGLIAVACCA et al., 2012). A concentração desses elementos, bem como de outros elementos metálicos podem oscilar consideravelmente em ambientes influenciados pela presença de parques industriais, como é o caso do trecho inferior da BHRS.

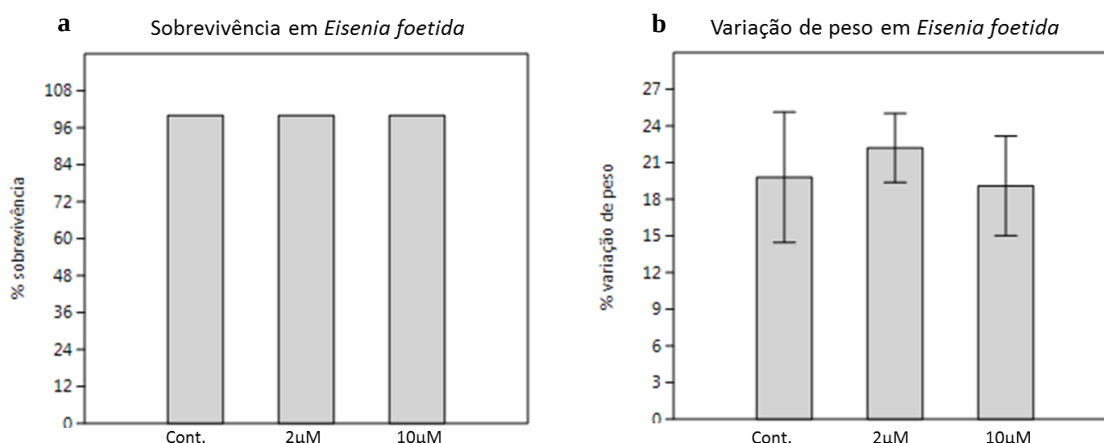
As partículas identificadas nesse ponto amostral são relativamente comuns em ambientes urbanos e semiurbanos, conforme descrito em estudos prévios (MICIC et al. 2003; ALLEMAN et al. 2010; PATIL et al. 2013; CHITHRA & NAGENDRA, 2013). Estas partículas também foram identificadas por Chithra & Nagendra (2013), em um ponto de amostragem semelhante ao do presente estudo. Corroborando com o presente trabalho, estes autores identificaram a predominância de duas tipologias de partículas: de fuligem (emitidas por veículos), e materiais da crosta (originados a partir da ressuspensão da poeira do solo), sendo o Al e o Si os principais componentes identificados nas partículas ressuspensas por análise em EDS.

3.2. Toxicidade

Os resultados dos ensaios de toxicidade aguda indicam grande diferença na sensibilidade dos organismos utilizados, sendo que apenas a espécie *Lactuca sativa* apresentou toxicidade aguda.

Nos ensaios com a espécie *Eisenia foetida* não foi constatada mortalidade em nenhum grupo, indicando ausência de toxicidade aguda para este organismo (Figura 3a). Quanto ao efeito sobre a biomassa, os valores obtidos a partir do peso inicial e peso final dos indivíduos expostos, foram convertidos ao percentual de perda de peso (Figura 3b). O percentual de perda de peso entre os grupos variou entre 20-22%. A análise de variância também não indicou quaisquer diferenças estatisticamente significativas entre os grupos para este parâmetro.

Figura 3 - Percentual de sobrevivência dos grupos ao término do período de exposição (a) e percentual de perda de peso (b)



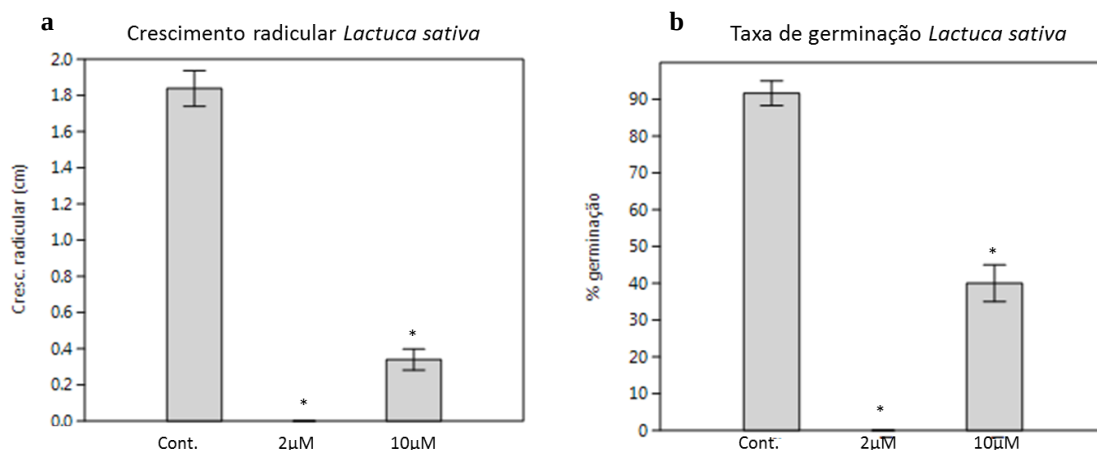
Ressalta-se que a avaliação de toxicidade sobre a biomassa neste modelo animal é frequentemente aplicada para exposição às amostras de solo. A diminuição no peso corpóreo em *E. foetida* é um efeito subletal e comumente avaliado em amostras de solos artificiais e naturais contendo diferentes contaminantes, como por exemplo metais (SPURGEON et al., 1994) e hidrocarbonetos (SHIN & KIM, 2001). Quando expostas ao solo, as minhocas possuem disponibilidade de nutrientes e condições favoráveis ao seu desenvolvimento. Neste caso, a presença de condições adversas, como contaminantes, bem como a biotransformação destes no solo, exerce um importante papel sobre o desenvolvimento e reprodução da espécie e consequentemente sobre sua biomassa. No presente estudo, a metodologia utilizada foi a de exposição direta à amostra em um substrato de papel filtro,

onde o organismo fica confinado em contato direto com o contaminante. Este método é uma maneira rápida e eficaz para a detecção dos efeitos agudos causados por substâncias químicas (HONEYCUTT *et al.*, 1995; GASTALDI *et al.*, 2007), entretanto, por não apresentar um substrato com disponibilidade de nutrientes, a avaliação deste parâmetro torna-se limitada.

Já para a avaliação de toxicidade utilizando o modelo vegetal *Lactuca sativa*, os resultados obtidos indicaram diminuição no crescimento e desenvolvimento radicular (Figura 4a), bem como na germinação nos grupos expostos às amostras de MP_{2,5-10} e MP_{2,5} (Figura 4b). Estes valores foram estatisticamente significativos quando comparados ao grupo controle. O grupo exposto à amostra de MP_{2,5} apresentou ausência total de crescimento radicular, bem como de germinação das sementes, indicando a presença de substâncias inibitórias e potencialmente tóxicas. A toxicidade desta amostra, possivelmente é atribuída à presença de metais pesados, visto que as partículas retidas no MP_{2,5} foram identificadas como partículas de fuligem, as quais podem apresentar em sua composição, grande quantidade de metais pesados. Os elementos metálicos Cd, Ni e Pb são considerados tóxicos e estão relacionados com o MP_{2,5} (ESPINOSA *et al.*, 2001). Entre as principais fontes antrópicas de Cd e Ni na atmosfera, destacam-se a queima de combustíveis (carvão e derivados de petróleo) e as emissões industriais (GAJGHATE & BHANARKAR, 2005; TIAN, *et al.*, 2012), que podem justificar o efeito inibitório observado nos testes realizados com a *Lactuca sativa*.

A amostra MP_{2,5-10} também foi considerada tóxica, entretanto, neste grupo houve germinação e crescimento radicular, embora baixos valores (crescimento radicular 0,3 cm e germinação 40%). Estes valores diferem significativamente aos observados no grupo controle (1,8 cm e 91%). Nesta fração foram identificados predominantemente os elementos o Al e o Si no ponto avaliado. Possivelmente o Al seja o fator causador da toxicidade da amostra. Neste caso o elemento Si pode estar atuando como agente amenizante de fitotoxicidade (EPSTEIN, 1994), visto que a presença de Si influencia a absorção e translocação de macro e micronutrientes sobre as plantas, diminuindo ou eliminando os efeitos adversos do excesso de metais como Al, Mn, As e Cd (BAYLIS *et al.*, 1994; HAMMOND *et al.*, 1995; IWASAKI *et al.*, 2002; GUO *et al.*, 2005; LIANG *et al.*, 2005).

Figura 4 - Crescimento radicular em *Lactuca sativa* (a) e percentual de germinação das sementes (b). Valores com * indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) com relação ao grupo controle.



O material particulado pode permanecer por longos períodos suspenso na atmosfera. A caracterização química e as diferentes características físicas do MP têm sido citadas como potenciais contribuintes para a sua toxicidade (KELLY & FUSSELL, 2012). Este poluente representa uma importante fonte de contaminação ambiental, podendo causar efeitos adversos sobre o meio ambiente, bem como potenciais riscos à saúde.



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização das frações grossa e fina do MP atmosférico é um fator essencial para a realização de diagnósticos ambientais robustos. Neste estudo, verificou-se que os efeitos tóxicos estão relacionados às características específicas de cada fração do MP, sendo que o MP_{2,5}, mesmo apresentando menor concentração na amostra de MP, apresentou maior toxicidade. Conforme já constatado em estudos prévios, a fração fina do MP pode apresentar elementos tóxicos em sua composição, como metais pesados, que podem estar influenciando nos resultados encontrados.

O uso combinado de metodologias que empregam organismos vivos e análises físico-químicas na avaliação de impactos na qualidade do ar está se difundindo cada vez mais, uma vez que os resultados obtidos por diferentes metodologias empregadas separadamente podem não refletir de forma adequada as respostas do ecossistema. Diante dos resultados obtidos, verifica-se que avaliações ambientais integradas podem contribuir para um diagnóstico ambiental mais amplo, permitindo uma caracterização mais adequada de um cenário ambiental.

REFERENCIAS

ADAMO, P.; GIORDANO, S.; NAIMO, D.; BARGAGLI, R. Geochemical properties of airborne particulate matter (PM₁₀) collected by automatic device and biomonitors in mediterranean urban environment. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 3, p. 346-357, 2008.

ALLEMAN, L. Y.; LAMAISSON, L.; PERDRIX, E.; ROBACHE, A.; GALLOO, J.-C. PM₁₀ metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. **Atmospheric Environment**, v. 96, n. 4, p. 612-625, 2010.

ALVES D.D., OSÓRIO D.M.M., RODRIGUES M.A.S., SCHUCK S. Morfologia e composição do material particulado atmosférico da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS) analisados por microscopia eletrônica de varredura. **Geochimica Brasiliensis**, v. 29, n. 2, p. 45-57, 2016.

BAYLIS, A. D. et al. Effect of silicon on the toxicity of aluminium in soybean. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, v.25, n.5, p.537-546, 1994.

CHITHRA, V.S.; NAGENDRA, S.M. Chemical and morphological characteristics of indoor and outdoor particulate matter in an urban environment. **Atmospheric Environment**, v. 77, n. 12, p. 579-587, 2013.

EPSTEIN, E. The anomaly of silicon in plant biology. *Proceedings of the National Academy of Science USA*, v.91, n.1, p.11-17, 1994.

ESPINOSA, A. J. F. et al. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 14, p. 2595-2601, 2001.

FEPAM. 2010. **1º inventário de emissões atmosféricas das fontes móveis do estado do Rio Grande do Sul**. Disponível em:

<http://www.detrans.rs.gov.br/upload/1426084172_INVENT%C3%81RIO%20RS%202009.pdf>

Acessado em 9 set 2015.

FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C. caracterização do MP₁₀ e MP_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**. V. 32, p. 1750-1754, 2009.



GAJGHATE, D.G.; BHANARKAR, A.D. Characterisation of particulate matter for toxic metals in ambient air of Kochi city, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 102, p.119-129, 2005.

GASTALDI, L.; RANZATO, E.; CAPRÌ, F.; HANKARD, P.; PÉRÈS, G.; CANESI, L.; VIARENGO, A.; PONS, G. Application of a biomarker battery for the evaluation of the sublethal effects of pollutants in the earthworm *Eisenia Andrei*. **Comparative Biochemistry and Physiology**. V.146, p 398–405, 2007.

GOKHALE, S. B.; PATIL, R. S. Modelling the size separated particulate matter (SSPM10) from vehicular exhaust at traffic intersections in Mumbai. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 115, n. 1-3, p. 23-40, 2004.

GUO, W. et al. Effect of silicate on the growth and arsenate uptake by rice (*Oriza sativa* L.) seedlings in solution culture. *Plant Soil*, v.272, n.1, p.173-181, 2005.

GUPTA, A. K.; NAG, S.; MUKHOPADHYAY, U. K. Characterisation of PM₁₀, PM_{2.5} and benzene soluble organic fraction of particulate matter in an urban area of Kolkata, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 98, n. 1-3, p. 205-222, 2006.

HIEU, N. T.; LEE, B. K. Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea. **Atmospheric Research**, 98 (2-4), 526-537, 2010.

HAMMOND, K. E.; EVANS, D. E.; HODSON, M. J. Aluminium/silicon interactions in barley (*Hordeum vulgare* L.) seedlings. *Plant Soil*, v.173, n.1, p.89-95, 1995.

HONEYCUTT, M.; ROBERTS, B.L.; ROANE, D.S. Cadmium disposition in the Earthworm *Eisenia fetida*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.30, p.143–150, 1995.

HOPKE, P.K.; XIE, Y.; RAUNEMAA, T.; BIEGALSKI, S.; LANDSBERGER, S.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P.; COHEN, D. Characterization of the Gent stacked filter unit PM10 sampler. **Aerosol Science and Technology**, v. 27, n. 6, p. 726-735, 1997.

INPE. 2012. **Protocolo para coleta de material particulado atmosférico**. São Paulo: Serviço de Informação e Documentação. 26 p.

IWASAKI, K. et al. Effects of silicon supply on apoplastic manganese concentrations in leaves and their relation to manganese tolerance in cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). *Plant Soil*, v.238, n.1, p.281-288, 2002.

KELLY, F.J.; FUSSELL, J. C. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. **Atmospheric Environment**.v.60, p.504- 526, 2012.

LIANG, Y. C.; WONG, J. W. C.; WEI, L. Siliconmediated enhancement of cadmium tolerance in maize (*Zea mays* L.) grown in cadmium contaminated soil. *Chemosphere*, v.58, n.4, p.475-483, 2005.



LIU, X.; ZHU, J.; VAN ESPEN, P.; ADAMS, F.; XIAO, R.; DONG, S.; LI, Y. Single particle characterization of spring and summer aerosols in Beijing: formation of composite sulfate of calcium and potassium. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 36, p. 6909-6918, 2005.

MAENHAUT, W.; FRANCOIS, J.; CAFMEYER, J. The “Gent” stacked filter unit sampler for the collection of atmospheric aerosols in two size fractions: description and instructions for installation and use. **International Atomic Energy Agency**, Vienna, p. 249-263, 1993.

MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. 8th ed Boca Raton, Florida: Lewis, 2005, 783p

MICIC, M.; LEBLANC, R.M.; MARKOVIC, A.S.; VUKELIC, N.; POLIC, P. Atlas of tropospheric aerosols from Belgrade troposphere. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 12, n. 9, p. 1-10, 2003.

MIGLIAVACCA, D.M.; TEIXEIRA, E.C.; GERVASONI, F.; CONCEIÇÃO, R.V.; RODRIGUEZ, M.T.R. Metallic elements and isotope of Pb in wet precipitation in urban area, South America. **Atmospheric Research**, v. 107, p.106-114, 2012.

MIRANDA, R.; TOMAZ, E. Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil. **Atmospheric Research**, v. 87, 147-157, 2008.

OECD-Guideline for the testing of chemicals No. 207 “Earthworm, Acute Toxicity Test” (adopted April 4, 1984).

PATIL, R. S.; KUMAR, R.; MENON, R.; SHAH, M. K.; SETHI, V. Development of particulate matter speciation profiles for major sources in six cities in India. **Atmospheric Research**, v. 132-133, p. 1-11, 2013.

ROSASCO, F.V.; MARIANI, R.L.; MARTINS, M.P.P.; PEREIRA, E.B. Caracterização morfológica de partículas na atmosfera de São José dos Campos-SP, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). **Geochimica Brasiliensis**, v. 25, n. 1, p. 25-33, 2011.

SEINFELD, J. H. e PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

SHIN, K.; KIM, K. Ecotoxicity monitoring of hydrocarbon-contaminated soil using earthworm (*Eisenia foetida*). **Environmental Monitoring and Assessment**. v.70, p.93-103, 2001.

SPIELKI, F. R.; TUNDISI, J.G. Priority targets for environmental research in the Sinos River basin. **Brazilian Journal of Biology**, v.70(4), 1245-1247, 2010.

SPURGEON, D.J.; HOPKIN, S.P.; JONES, D.T. Effects of Cadmium, Copper, Lead and Zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, **The Netherlands**. v.84, p.123-130, 1994.



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

TIAN, H. Z. et al. Anthropogenic atmospheric nickel emissions and its distribution characteristics in China. **Science of the Total Environment**, v. 417-418, p. 148-157, 2012.

USEPA. United States Environmental Protection Agency (EPA 712-C-96-154) Ecological Effects Test Guidelines - OPPTS 850.4200 - Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. 1996.

XU, H.M.; CAO, J.J., HO, K.F.; DING, H.; HAN, Y.M.; WANG, G.H.; CHOW, J.C.; WATSON, J.G.; KHOL, S.D.; QIANG, J.; Li, W.T. Lead concentrations in fine particulate matter after the phasing out of leaded gasoline in Xi'an, China. **Atmospheric Environment**, v. 46, p. 217-224, 2012.