

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE SISTEMA PASSIVO DE COLETA DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS PARA MONITORAMENTO DE Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn E PARTICULADOS TOTAIS

Carlos Henrique Hoff Brait* e Nelson Roberto Antoniosi Filho

Universidade Federal de Goiás, Campus II, Samambaia, 74001-970 Goiânia – GO, Brasil

Recebido em 24/3/08; aceito em 24/6/09; publicado na web em 10/11/09

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF PASSIVE SAMPLING OF AIR POLLUTANTS FOR Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn AND TOTAL PARTICLES MONITORING. The objective of this study was to assess a new monitoring technique of particulate and trace metals in the atmosphere via the use of a passive sampler of air pollutants in the city of Goiânia. The average particulate weight and average concentrations of metals Fe, Cr, Zn, Pb, Cu, Mn, and Cd were 0.1104 g and 257.5; 23.4; 17.8; 6.7; 1.9; 0.8; 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{day}$, respectively. Higher Pb and Cr concentrations were obtained in areas with intense traffic. This study revealed that it is possible to monitor trace metals with passive sampling, developed at a low cost and operational facility.

Keywords: metals; passive samplers; atmospheric pollution.

INTRODUÇÃO

O processo de urbanização vem ocorrendo rapidamente em todo mundo. Este é consequência do desenvolvimento econômico baseado principalmente na industrialização e é caracterizado pela relação entre a população de áreas urbanas e a população total do país. Algumas das cidades mais populosas do mundo encontram-se em países em desenvolvimento, tais como China, Índia e Indonésia, onde ocorrem diversos problemas ambientais, como o excesso de poluentes atmosféricos.¹

Dentre os poluentes atmosféricos mais comuns, podem-se citar as partículas totais em suspensão (PTS) oriundas principalmente de emissões antropogênicas, tais como queimas de resíduos, fuligem, indústrias, combustão de veículos automotores e produção de energia. Os metais-traço como o Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, Cr e Hg também podem estar na forma sólida nas PTS, ou forma gasosa. Outros gases, como SO_2 , CO, O_3 , NO_x , e compostos orgânicos voláteis também são avaliados como poluentes em potencial e são produzidos pela queima de combustíveis fósseis e solventes.²

As partículas em suspensão são originárias de fontes tanto antrópicas (móveis ou estacionárias) quanto naturais. Aquelas com diâmetro inferior a 10 μm (MP10) são inaláveis pelo sistema respiratório, sendo que as que possuem diâmetro inferior a 0,1 μm podem provocar danos irreversíveis aos alvéolos pulmonares.³

As partículas finas (MP2,5), com diâmetro inferior a 2,5 μm , são oriundas da combustão de veículos automotores, geração de energia, instalações industriais e queima de madeira em lareiras e fogões. As partículas grossas (MP10), com diâmetro inferior a 10 μm , são geralmente oriundas de tráfego em estradas não pavimentadas, moagem e trituração de materiais e vento carregado de poeira.^{4,5}

As MP2,5 podem se acumular no trato respiratório e estão associadas com numerosos problemas de saúde,⁶ tais como problemas cardíacos e pulmonares, problemas respiratórios como a disfunção pulmonar e, ainda, morte prematura.⁷ A exposição a MP10 está principalmente associada ao agravamento das condições respiratórias, como a asma.⁸

A legislação brasileira estabelece níveis de PTS para curtos e longos períodos de tempo. Para períodos de 24 h (curto) a legislação prevê limite máximo de 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar como padrão primário e 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como padrão secundário. Para longos períodos foram definidas

médias geométricas anuais com valores de 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (primário) e 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (secundário).²

Em áreas urbanas industrializadas, a meteorologia e a topografia da área em relação à distribuição populacional são fatores que influenciam significativamente no transporte e dispersão dos poluentes do ar, levando a vários tipos de circulação.⁹

O método mais comum para avaliação da qualidade do ar consiste em amostradores de alto volume onde o ar passa de forma forçada, por um determinado período, em um filtro de fibra de vidro, com a ajuda de uma bomba de vácuo.⁹⁻¹² É possível a determinação por gravimetria das partículas totais suspensas (PTS), bem como a determinação de elementos químicos via digestão em via úmida e análise por espectrometria de absorção atômica (EAA) ou plasma indutivamente acoplado (ICP). A maior limitação para os sistemas de coleta do ar de alto volume está no alto custo de aquisição e manutenção dos equipamentos.

Amostradores passivos de coleta de poluentes também são muito utilizados, principalmente para amostragem de gases em ambientes internos e externos.¹³ Seu desenvolvimento data de 1973 quando Palmes e Gunnison desenvolveram o primeiro sistema de amostragem passivo para obtenção de dados quantitativos. Inicialmente foram concebidos para poluentes gasosos e posteriormente desenvolvidos para matrizes aquosas e sólidas, tais como solo e sedimentos.¹⁴

Devido ao seu modo de operação, a amostragem passiva conduz a uma série de vantagens práticas, incluindo a relação custo/benefício, pouco treinamento necessário para manusear os dispositivos, além de não haver necessidade de fonte de energia para seu funcionamento.¹⁴ Além disso, o uso destes amostradores em ambientes fechados, na maioria das vezes passa despercebido aos usuários, já que possuem dimensões pequenas e não emitem ruído, não interferindo, portanto, nas atividades diárias.¹³ Como desvantagens podem-se citar o não fornecimento de concentrações instantâneas; não estão disponíveis comercialmente para um grande número de componentes atmosféricos; não permitem alteração na taxa de amostragem, o que impossibilita concentrar ou diluir o gás ou vapor durante a amostragem e, não possuem adequada sensibilidade quando expostos por curto período de tempo.¹⁵

Uma vez que existem inúmeras variáveis que devem ser consideradas, muitas vezes, há situações em que combinações de amostradores passivos devem ser realizadas para se obter os dados necessários. Enquanto a implantação física destes sistemas é bastante simples, a estratégia de amostragem envolvida na escolha do número e tipo de

*e-mail: carlosbrait@labexata.com.br

amostradores passivos para implantação, localização, hora e duração da exposição, bem como na quantificação dos poluentes de interesse, exigem uma reflexão cuidadosa. O conhecimento da fonte de poluição, quantidades, bem como dos métodos analíticos utilizados para a quantificação são alguns dos importantes fatores necessários para uma correta interpretação de dados.¹⁴

Nos sistemas passivos, o processo de coleta do gás de interesse presente na atmosfera obedece ao fenômeno da difusão e/ou permeação molecular. O fenômeno de difusão molecular é resultante do movimento casual das moléculas, que ocorre no meio onde o gás se encontra estagnado.¹³ Já a permeação molecular acontece quando ocorre a absorção do gás através de uma membrana.¹⁵

Aerossóis são formados por partículas sólidas, gotículas de líquidos ou a mistura entre os dois, suspensos no ar. Para a utilização de amostradores passivos em coletas de aerossóis atmosféricos, as partículas são fixadas na superfície e a velocidade de deposição, v_{dep} , das partículas de tamanho específico é determinada. Esta é a relação entre o fluxo F e a concentração C de partículas no ar.

$$v_{dep} = \frac{F}{C}$$

Os amostradores passivos para material particulado são geralmente baseados na combinação de forças, tais como a gravitacional, inercial, eletrostática e difusão convectiva interna na amostra, sendo que a velocidade do ar afeta diretamente a coleta do particulado por este sistema.¹⁴

Em pesquisa realizada no delta do rio das Pérolas (China) utilizando amostradores passivos, as concentrações médias de Fe, Zn, Cu, Pb, Mn, Cr e Cd foram, respectivamente, 1520; 209; 28,5; 31,3; 24,6; 11,3; 0,19 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$.¹⁶ Van Alphen¹⁷ obteve elevadas concentrações de Zn e Pb trabalhando com placas de deposição de metais em regiões próximas a uma fundição na Austrália.

Algumas outras formas de monitoramento da poluição do ar são propostas utilizando animais como bioindicadores, tais como aves e mamíferos terrestres.¹⁸ Estes métodos avaliam indiretamente alguns níveis de substâncias, tais como metais-traço, que podem ser depositadas nas penas de aves e pelos de animais via PTS, ou absorvidos via respiração e alimentação.¹⁹⁻²³

As penas de aves são usadas para biomonitoramento de elementos metálicos desde os anos 60 pelo fato de não haver sacrifício dos pássaros e de permitir quantificar adequadamente os elementos.²⁴ O corpo das aves é geralmente encoberto por ceras que são compostas por ácidos graxos saturados²⁵ e sua função é evitar que as penas molhem, facilitando o voo e também a natação de aves aquáticas.

Como desvantagem da utilização de penas de aves para monitoramento de elementos químicos no meio ambiente pode-se citar principalmente a falta de controle de algumas variáveis, tais como idade, local de frequência dos animais, alimentação e período de troca da plumagem, o que faz com que um grande número de aves tenha que ser capturada para propiciar segurança analítica para os resultados obtidos. Além disso, as aves normalmente são de difícil captura, sendo que algumas são vetores de doenças.

As plantas e líquens também são utilizados como bioindicadores ou biomonitoramento da qualidade do meio ambiente. A diferença entre bioindicadores e biomonitoramento dá-se unicamente pelo tipo de respostas que eles podem fornecer. Enquanto os bioindicadores provêm informações sobre a qualidade do ambiente ou de suas modificações, as "respostas" dos biomonitoramentos possibilitam quantificar tais modificações.²⁶

Alaimo *et al.*²⁷ trabalhando com a espécie vegetal *Parietaria judaica* L. em regiões urbanas da cidade de Palermo - Itália no inverno de 2002, obtiveram concentrações médias de Fe, Zn, Mn, Cu, Pb e Cr, respectivamente, de 740,0; 73,8; 47,4; 38,4; 26,0; 3,6 mg/

kg. Verificaram que alguns elementos como Cu, Mn, Pb e Zn sofrem variações dependendo da estação do ano amostrada.

A utilização de líquens como biomonitoramento ou bioindicadores tem sido muito estudada nas últimas três décadas. Eles permitem uma medição imediata dos níveis de contaminações de grandes áreas, pois podem armazenar muitos elementos além de sua necessidade metabólica.^{28,29}

Raposo Junior *et al.*²⁹ analisaram Fe, Mn, Co, Cr, Zn e Cu em diferentes espécies de líquens no cerrado Sul Matogrossense, tendo obtido as seguintes faixas de concentrações: Fe (248,4-1568,0); Mn (98,5-397,3); Co (10,1-24,8); Cr (18,2-44,3); Zn (14,6-34,8) e Cu (3,2-7,6) mg kg^{-1} .

Como restrições ao uso de plantas e líquens como bioindicadores e/ou biomonitoramento podem-se citar problemas com a padronização do tipo de planta ou líquen para cada tipo de substância que se deseja medir, bem como a exposição ao ambiente de estudo.³⁰

Considerando principalmente os custos dos sistemas de amostradores ativos de alto volume, e as desvantagens citadas com o uso de bioindicadores para a avaliação da qualidade do ar, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema passivo de amostragem que simule as penas de aves, utilizando papel de filtro quantitativo recoberto com cera sintética de baixo custo, de simples montagem e instalação, para monitorar a qualidade do ar em termos de metais-traço e particulados totais.

PARTE EXPERIMENTAL

Desenvolvimento do sistema de coleta passiva de material particulado atmosférico

O sistema de amostragem passiva constituiu-se de um papel de filtro quantitativo marca JP 40 faixa branca com diâmetro de 24 cm recoberto com cera polimetilênica marca MEGH do tipo Meghwax CPB 300.

A cera polimetilênica Meghwax CPB 300 apresenta-se como um sólido em escamas, não tóxico, com ponto de fusão de 80 a 120 °C e insolúvel em água, tal como a cera que reveste as penas das aves.

A cera foi fundida em recipiente de aço inoxidável livre de metais, com o auxílio de chapa aquecedora a 200 °C por 30 min. Posteriormente, os papéis de filtro foram mergulhados na cera líquida de forma a se obter uma superfície homogênea de deposição em ambos os lados. Após a solidificação total da cera sobre os filtros, o conjunto foi pesado tendo-se obtido uma massa de cera aderida de aproximadamente 10 g. O papel de filtro revestido com cera foi afiado em um suporte feito com barras de alumínio de ¼ de polegada, conforme Figura 1, sendo que o sistema de coleta passiva de material particulado atmosférico proposto foi denominado de SISCO.



Figura 1. Sistema utilizado para quantificação de metais no ar

Área de estudo

O presente estudo foi desenvolvido na cidade de Goiânia, capital do estado de Goiás (Brasil), com população na região metropolitana de 1,2 milhões de habitantes e tráfego estimado em 300 mil veículos por dia. Foram escolhidos 29 pontos de instalação, onde foram englobados 20 bairros, conforme a Tabela 1.

Os quadros 10 e 12 representam mais de um SISCO instalados, conforme descrito na Tabela 1. A definição de locais de instalação dos SISCO foi feita de modo a englobar locais que apresentem tanto elevadas quanto baixas densidades populacionais, e com ocorrência de diferentes atividades antrópicas. Não foram selecionados locais próximos a vias não pavimentadas.

A empresa ELECON Ltda - prestadora de serviços em telecomunicações e energia elétrica - executou os serviços de instalação e retirada dos SISCO em postes de energia, sob licença das Centrais Elétricas de Goiás S/A – CELG, via contrato de autorização assinado entre CELG e UFG. A instalação dos SISCO foi feita logo abaixo do braço de fixação da luminária dos postes, por meio da fixação com fita de aço inoxidável do tipo *eriband* obtendo-se, desta forma, a mesma altura em relação ao solo para todos os sítios de amostragem.

O sistema foi instalado de forma que o filtro ficou perpendicular em relação ao solo, recebendo particulados nas duas faces por processos de impactação/adsorção e movimentos turbulentos da atmosfera. Os SISCO foram instalados em Goiânia no período de 4 a 18 de outubro de 2007, sendo que o sistema foi mantido sob exposição ao meio ambiente por um período de 15 dias. Durante o período de exposição, não houve precipitação de chuvas devido à época de amostragem ter correspondido ao final do período de seca da região. Houve predominância de sol forte e ventos característicos da região no sentido norte/sul, no geral, de baixa intensidade.

Coleta das amostras e determinação analítica

Após coleta, os filtros recobertos com cera foram destacados do suporte e armazenados em embalagem plástica livre de contaminantes, para posterior análise quantitativa.

Os filtros recobertos com cera foram pesados em balança analítica marca Ohaus modelo AS 120 com precisão de 0,1 mg para determinação da massa de particulados totais e, posteriormente, foram cortados em pedaços menores. Selecionou-se aproximadamente 1,000 g do material em béquer de 100 mL e adicionou-se 20 mL de

Tabela 1. Locais de instalação dos sistemas SISCO na cidade de Goiânia

Quadro	Ponto	Local de instalação dos SISCO	Características do local
12	1	Praça Cívica 01	Região Central com elevada densidade populacional
12	2	Praça Cívica 02	e elevado tráfego de veículos automotores
12	3	Praça Cívica 03	
12	4	Vielas Praça Cívica Rua 96	Próximo à praça Cívica com menor tráfego automotivo
13	5	Parque Zoológico	Região com elevado tráfego de veículos e com muitas árvores
11	6	P. Universitária I - Faculdade de Farmácia	Elevado tráfego de veículos e alta densidade populacional
21	7	Shopping Flamboyant	
20	8	Parque Areião	
19	9	Parque Vaca Brava	
17	10	Av. 85 cruzamento com T-9	
10	11	Praça da Bíblia	Terminal de transp. coletivo com elevado tráfego de veículos pesados
10	12	Vielas Praça da Bíblia	Próximo ao term. de transp. coletivo com menor tráfego de veículos
1	13	UFG Campus II - LAMES	Baixa densidade pop. e baixo fluxo de veículos. Distante da reg. central
5	14	Carrefour Norte	Baixa densidade pop. Fluxo de veículos pesados nas proximidades
7	15	Av. Anhanguera c/ Perimetral Norte	Região com concentração de comércio e algumas indústrias
23	16	BR 153	
2	17	Aeroporto Santa Geneveva	Fluxo de veículos intermediário. Aeroporto da cidade
18	18	Jardim América (Praça C205 c/ C190)	Fluxo intermediário de veículos. Região comercial e residencial
9	19	Praça do Trabalhador (Av. Independência)	Elevado fluxo de veículos. Terminal rodoviário de Goiânia
15	20	Av. Pedro Ludovico Setor Sudoeste	Região residencial e comercial
4	21	Criméia Leste/Corpo de Bombeiros	Baixo fluxo de veículos e baixa densidade populacional
8	22	Estação Rodoviária de Campinas	Estação rodoviária secundária da cidade. Elevado fluxo de veículos
14	23	Setor Bueno/Coimbra - Praça C	Praça arborizada com comércio e residências
24	24	P. Sen. José R. Moraes - Parque Amazônia	Praça distante da região central, mas com elevado tráfego de veículos
16	25	Praça do Cruzeiro	Setor central com elevado tráfego e densidade populacional
3	26	Setor Jaó - Praça Liberdade	Bairro residencial pouco movimentado e muito arborizado
6	27	Av. L c/ Av. Perim. Norte (St. Progresso)	Av. com elevado tráfego de veículos pesados e baixa dens. populacional
25	28	Av. Mal Deodoro (Pq Anhanguera II)	Bairro residencial com constante fluxo automotivo em det. horários
22	29	Terminal Izidória	Terminal do transp. coletivo. Elevado tráfego de veículos pesados e alta densidade pop.

ácido clorídrico concentrado juntamente com 10 mL de ácido nítrico concentrado. O material foi levado à chapa de aquecimento até quase segura. Adicionou-se 20 mL de água destilada e deionizada e continuou-se o aquecimento até o volume ser reduzido pela metade. O sobrenadante foi filtrado em balões volumétricos de 25 mL com auxílio de papel de filtro quantitativo faixa preta, e o volume completado com água destilada e deionizada. Procedeu-se, então, à análise dos metais Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb e Cr através de espectrômetro de absorção atômica (EAA), marca Perkin Elmer modelo Analyst 100, utilizando as condições padrão dos elementos e lâmpadas apropriadas. Para o branco de amostra, utilizaram-se 5 filtros que não foram expostos ao ambiente e tratados com o mesmo processo de extração das amostras, de forma a manter a mesma matriz analítica. Os resultados obtidos não variaram significativamente nos 5 brancos analisados, com coeficiente de variação em todos os analitos menor do que 5%.

Com o intuito de melhorar a sensibilidade do método, foi utilizado um nebulizador de alta sensibilidade com capilar de platina/irídio (B0505480) que aumentou a eficiência de nebulização em até três vezes.

Os padrões para quantificação utilizados foram o "Titrisol" da Merck, com concentrações de 1000 mg/L, e diluídos com água destilada/deionizada de acordo com as faixas lineares de concentração do aparelho.

Todas as vidrarias utilizadas foram anteriormente descontaminadas por 24 h com solução de ácido nítrico 5%, sendo que este processo foi repetido por duas vezes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das médias das análises de metais e de particulados totais encontram-se na Tabela 2.

A Tabela 2 mostra concentrações médias mais elevadas, respectivamente, na seguinte ordem: Fe>Cr>Zn>Pb>Cu>Mn>Cd. O Fe está presente principalmente nas partículas grossas (MP10) devido à poeira e partículas de solos com características eutroférricas,

comuns na região. Os resultados elevados de crômio, com média igual a 23,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$, indicam fonte de liberação eminente deste elemento no ambiente. A média de concentração obtida para o Zn foi de 17,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$, inferior ao obtido em outras pesquisas com amostradores passivos.

Também foi realizada uma análise de regressão com ajustamento de curva, de forma a verificar se havia e qual seria a relação entre a quantidade de particulado e a quantidade de cada analito. Somente os resultados com coeficiente de determinação acima de 40% e p significativo ($p \leq 0,05$) foram levados em consideração. Para avaliação da correlação dos dados, foi feita uma matriz de correlação de Pearson (Tabela 3) entre os elementos de interesse e os pontos de coleta na cidade de Goiânia. Estas análises foram feitas utilizando-se o programa Bio Estat 3.0. Considerou-se como correlação significativa os valores de r com $p < 0,05$.

A Tabela 3 mostra correlações significativas entre particulados totais e Cr ($r=0,46$), particulados totais e Fe ($r=0,59$), particulados totais e Pb ($r=0,41$), particulados totais e Zn ($r=0,45$), Cr e Cu ($r=0,50$), Cu e Fe ($r=0,43$), Cu e Mn ($r=0,52$), Fe e Mn ($r=0,74$), Fe e Zn ($r=0,56$) e Mn e Zn ($r=0,49$). Estas correlações positivas entre os elementos podem indicar que estes são advindos de uma mesma fonte de emissão. Valores semelhantes de correlação significativa entre Fe e particulados totais, Mn e Fe, Zn e particulados totais e Mn e Zn foram obtidos por Shah e Shaheen.¹²

Estas correlações positivas entre os elementos Cr, Fe, Pb e Zn com o material particulado mostram que estes elementos metálicos podem ser advindos em grande parte dos particulados totais e de atividades antrópicas, tais como emissões veiculares, queima de lixo e resíduos, metalurgia e outras emissões industriais.^{31,32} Vale observar que o chumbo não é comumente encontrado em partículas grossas (MP10) que derivam principalmente da poeira.³

Considerando o valor máximo obtido para a concentração de cada um dos elementos de interesse em relação à massa de particulados totais, geraram-se 4 classes simétricas de dados, com incrementos equitativos, variando do menor valor encontrado até o valor máximo

Tabela 2. Médias das concentrações de metais e massa de particulados totais

Parâmetro	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr	Particulados Totais
Valor Médio ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ para metais e g para particulados)	1,9	257,5	0,8	17,8	0,2	6,7	23,4	0,1104
Mediana ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ para metais e g para particulados)	<l.d.	201,2	<l.d.	16,5	<l.d.	6,4	22,9	0,1103
Desvio Padrão	3,7	163,1	1,4	9,7	0,3	3,7	12,7	0,01
Valor Máximo ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ para metais e g para particulados)	16,0	885,3	4,6	54,9	1,2	12,8	53,3	0,1324
Valor Mínimo ($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ para metais e g para particulados)	<l.d.	96,0	<L.D	4,6	<l.d.	<l.d.	0,7	0,0860

<l.d. Resultados não quantificados pelo método utilizado.

Tabela 3. Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais e particulados nos 29 pontos de instalação dos SISCO em Goiânia

Matriz de Correlação	Particulados	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Particulado	1	---	---	---	---	---	---	---
Cd	0,12	1	---	---	---	---	---	---
Cr	0,46	-0,064	1	---	---	---	---	---
Cu	0,22	-0,068	0,50	1	---	---	---	---
Fe	0,59	0,035	0,29	0,43	1	---	---	---
Mn	0,31	-0,19	0,28	0,52	0,74	1	---	---
Pb	0,41	-0,15	0,36	0,20	0,37	0,24	1	---
Zn	0,45	-0,045	0,31	0,32	0,56	0,49	0,38	1

Tabela 4. Concentração de elementos metálicos no material particulado do ar em outros trabalhos com amostradores passivos

Região	Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Pb	Cr	Ref.
Delta do rio das Pérolas - China	28,5	1520,0	24,6	209,0	0,19	31,3	11,3	16
Austrália – Regiões próximas à fundição de Zn/Pb	1150	23000	-	36400	98	34100	-	17
Lago Superior – EUA*	8,5	-	-	24,1	-	4,1	0,6	37
Lago Michigan – EUA*	5,2	-	-	16,4	-	4,4	0,55	37
Goiânia	1,9	257,5	0,8	17,8	0,2	6,7	23,4	Este trabalho

Resultados em $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$. *Resultados obtidos com amostradores ativos dicotômicos

da variável, o que caracteriza uma análise de frequência absoluta. Com estes dados foi feita uma escala de cores para caracterização da concentração dos elementos de interesse no mapa da cidade.

Cobre

O elemento Cu é constituinte na formação dos seres vivos, bem como utilizado como micronutriente, sendo essencial para o desenvolvimento das plantas. Através da Tabela 2 é possível perceber concentrações muito baixas deste analito detectadas em Goiânia, com média de $1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$. Resultados de outras pesquisas podem ser observados na Tabela 4, onde elevadas concentrações de Cu foram obtidas na Austrália em regiões próximas a uma fundição de Zn/Pb com média $1150 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ e no Delta do rio das Pérolas - China com concentração média de $28,5 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ no inverno. Resultados mais próximos a este estudo foram observados em trabalho realizado no lago Superior e Michigan - EUA com amostradores dicotômicos, conforme mostra a Tabela 4.

Dos 29 pontos amostrados em Goiânia, 24 tiveram concentração de cobre abaixo de $4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$, sendo que em 19 pontos os resultados estavam abaixo do limite de detecção do método, mostrando não ser este um elemento que possa contribuir, a princípio, com a poluição do meio ambiente.

Ferro

O Fe é um elemento muito presente no particulado grosso (MP10) da região de estudo, principalmente devido à presença de latossolos eutroférricos. A Tabela 2 mostra uma concentração média de $257,5 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$, com mediana igual a $201,2 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$.

Pode-se observar que os resultados situam-se na primeira classe da distribuição de frequência, entre $96,0$ a $295,6 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$. O Fe tem relação direta com a massa de particulado e a melhor curva ajustada foi a exponencial com coeficiente de determinação de $64,01\%$, sendo equação dada por $Y=0,5805.e^{33,8976X}$ e $p<0,00001$, portanto, altamente significativo.

Apenas o quadro 7 (Tabela 1) apresentou-se na última classe da distribuição de frequência, compreendida entre $694,8$ e $894,4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$. Este ponto se localiza na Av. Perimetral Norte esquina com Av. Anhanguera, local de elevado fluxo de veículos, principalmente aqueles movidos a óleo diesel, além do alto nível de poeira suspensa no ar, o que pode explicar a elevada concentração do elemento.¹²

Manganês

A maior parte dos resultados obtidos para o Mn encontra-se na menor classe da distribuição de frequência, onde em 21 pontos o resultado esteve abaixo do limite de detecção do método. A concentração média obtida foi de $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ conforme visto na Tabela 2, bem abaixo da obtida por Wong *et al.*,¹⁶ com concentração média de $24,6 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ na região do delta do rio das Pérolas - China.

Zinco

O Zn foi detectado em todos os sítios de amostragem, o que sugere que sua principal fonte de emissão seja antropogênica.³³ A maioria dos locais analisados apresentaram concentração de Zn entre $4,6$ a $19,4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ com média $17,8 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ e mediana $16,5 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$. Outras pesquisas mostraram dados de concentrações mais elevadas para este elemento como pode ser observado na Tabela 4, tais como na Austrália em regiões próximas à fundição de Zn e Pb com níveis médios de $36400 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ e China com média de $209,0 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$. Os resultados obtidos para o elemento em pesquisas realizadas no lago Superior e lago Michigan nos EUA com amostradores dicotômicos estão mais próximos aos obtidos neste trabalho.

Cádmio

Concentrações muito baixas de Cd foram obtidas nas regiões de amostragem com média de $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$, onde em 18 pontos da cidade de Goiânia obteve-se resultado abaixo do limite de detecção do método. Resultados baixo de Cd também foram obtidos na região do delta do rio das Pérolas - China com média de $0,19 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$.

Não havendo nenhuma fonte de emissão eminente do metal, há pouca probabilidade em se encontrar elevados níveis na atmosfera.

Chumbo

O Pb constitui-se num dos grandes problemas ambientais em termos de poluição atmosférica. Grande parte deste elemento é advindo de emissões antropogênicas, principalmente as veiculares.³³

A concentração média obtida foi $6,7 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ com mediana $6,4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$, conforme observado na Tabela 2. Nos quadros 9 (Praça do Trabalhador), 12 (Praça Cívica), 16 (Praça do Cruzeiro), 22 (Terminal Izidória), 23 (BR 153 saída para Aparecida de Goiânia) e 25 (Av. Mal. Deodoro – Parque Anhanguera II) da Tabela 1, a concentração do elemento encontra-se na maior classe da distribuição de frequência entre $9,8$ e $13,1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$. Todos estes locais, com exceção dos quadros 23 e 25, encontram-se na região central da cidade, o que explica níveis de chumbo mais elevados devido ao grande fluxo de veículos. A maior concentração do metal obtida nos quadros 23 (BR 153) e 25 (Parque Anhanguera II) pode ser explicada devido aos pontos de coleta se localizarem em regiões de elevado e constante fluxo diário de veículos.

Vários estudos sugerem a elevada importância de monitoramento de chumbo no ar em regiões urbanas e industriais.^{3,10,34-36} Conforme observado na Tabela 4, a concentração de Pb pode variar muito dependendo do local de coleta, indo de $4,1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ no lago Superior – EUA³⁷ a $36400 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ obtidos em regiões próximas à fundição de Pb/Zn na Austrália.¹⁷

Crômio

A distribuição de frequência das concentrações de crômio na cidade de Goiânia foi a que mais variou dentro das quatro classes de

concentração estudadas, com a maior frequência de resultados situada na segunda classe, entre 13,5 e 27,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$. A concentração média obtida foi 23,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ com mediana 22,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$.

Em dois locais de amostragem, quadro 22 (Terminal Izidória) e 24 (Praça Senador José R. Morais – Parque Amazônia), identificaram-se concentrações de Cr na última classe da distribuição de frequência, entre 40,5 a 54,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$. Tanto no Terminal Izidória como na praça Senador José R. Morais, o elevado fluxo de veículos pesados movidos a óleo diesel pode explicar a concentração elevada do analito, juntamente com o fato de que são locais próximos e existem duas empresas de cromação nas proximidades onde são executados serviços de eletrodeposição, soldas e fundições utilizando o metal. Outros sete quadros mostraram concentrações de cromo situados na terceira classe da distribuição de frequência (27,0 a 40,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$), sendo eles 02 (Aeroporto Santa Genoveva), 04 (Setor Criméia Leste – Corpo de Bombeiros), 08 (Estação Rodoviária de Campinas), 09 (Praça do Trabalhador), 12 (quatro pontos na Praça Cívica), 14 (Praça C, setor Bueno/Coimbra) e 19 (Parque Vaca Brava). Em todos os pontos com exceção do quadro 4 também existe um elevado fluxo de veículos automotores.

Em algumas regiões, os resultados encontrados para a concentração dos diversos elementos metálicos pesquisados foram baixos, principalmente aquelas com baixa densidade populacional e menor fluxo de veículos automotores, tais como os representados na Tabela 1 pelos quadros 3 (Setor Jaó - Praça da Liberdade), 4 (Setor Criméia Leste - Corpo de Bombeiros), 5 (Carrefour Norte), 1 (Lames-UFG) e 14 (Praça C - Setor Bueno/Coimbra). Comparando o quadro 12 (ponto 4), correspondente à Rua 96, viela próxima à Praça Cívica, observa-se que as concentrações dos elementos Fe, Zn e Pb foram menores do que as obtidas no quadro 12, pontos 1, 2 e 3, os quais foram localizados no perímetro externo do referido local. Fenômeno semelhante ocorreu no quadro 10 (ponto 12) representado pela viela fora do perímetro da Praça da Bíblia, mostrando concentrações dos metais Fe, Zn e Pb menores quando comparados com o ponto 11, localizado no perímetro interno da praça. Estes resultados demonstram que os poluentes não se dispersam totalmente, de forma a se concentrarem nos pontos próximos ao processo de emissão.

Uma análise de agrupamento hierárquico foi realizada para verificar a relação entre os sítios de amostragem, conforme Figura 2.

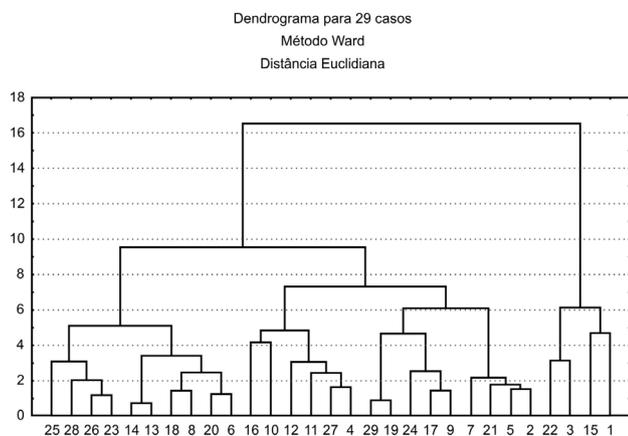


Figura 2. Dendrograma de agrupamento dos sítios de amostragem

A Figura 2 mostra quatro agrupamentos principais: **Agrupamento 01:** Pontos 1 (Praça Cívica 01), 15 (Av. Anhanguera com Perimetral Norte), 3 (Praça Cívica 03) e 22 (Estação Rodoviária de Campinas); **Agrupamento 02:** Pontos 2 (Praça Cívica 02), 5 (Parque Zoológico), 21 (Criméia Leste – Corpo de Bombeiros), 7 (Shopping Flamboyant), 9 (Parque Vaca Brava), 17 (Aeroporto Santa Genoveva), 24 (Praça

Senador José R. Morais), 19 (Praça do Trabalhador) e 29 (Terminal Izidória); **Agrupamento 03:** Pontos 4 (Rua 96 – Viela Praça Cívica), 27 (Av. L com Av. Perimetral Norte), 11 (Praça da Bíblia), 12 (Viela Praça da Bíblia), 10 (Av. 85 com a T-9) e 16 (BR 153) e, **Agrupamento 04:** Pontos 6 (Praça Universitária – Fac. Farmácia), 20 (Av. Pedro Ludovico – Setor Sudoeste), 8 (Parque Areião), 18 (Praça Jardim América), 13 (Lames – UFG), 14 (Carrefour Norte), 23 (Praça C), 26 (P. Liberdade – Setor Jaó), 28 (Av. Mal Deodoro) e 25 (Praça do Cruzeiro).

Estes agrupamentos representam os locais com maior similaridade em termos de concentrações de metais e particulado, de forma que o agrupamento 1 corresponde aos locais com maior concentração e o agrupamento 4, com menor concentração dos elementos metálicos em estudo.

CONCLUSÃO

O presente estudo mostrou que é possível monitorar os níveis de elementos de interesse presentes na atmosfera, por meio do sistema de coleta passiva de material particulado atmosférico desenvolvido, denominado SISCO (Sistema de Coleta de Poluentes Atmosféricos).

Assim, observou-se que existem diferenças em termos de concentração de elementos metálicos no ar nos diversos locais de amostragem de Goiânia. Em comparação com outros trabalhos, as médias obtidas dos elementos de interesse são menores, exceção ao cromo. Estes resultados comparativos demonstram não haver, portanto, indicação de contaminação do ar na cidade de Goiânia. Nas regiões centrais e de elevado movimento de veículos, tais como Praça Cívica, Terminal Izidória, Praça da Bíblia, Praça do Trabalhador e BR 153 foi possível identificar uma maior concentração dos elementos metálicos, principalmente de Cr e Pb. As correlações positivas e significativas entre os metais Cu, Fe, Mn e Zn podem indicar mesma fonte de emissão.

Existe correlação significativa entre os teores de ferro e particulado na forma de regressão exponencial, o que já era esperado devido à característica dos solos eutroférricos do estado de Goiás.

A análise de agrupamento hierárquico mostrou que os locais correspondentes à Praça Cívica (pontos 1 e 3), Av. Anhanguera com a Perimetral Norte (ponto 15) e Estação Rodoviária de Campinas (ponto 22) estão agrupados por possuírem maiores concentrações de elementos metálicos e particulados, pois em todas estas regiões o tráfego automotivo é intenso.

Assim, é possível utilizar o sistema passivo aqui desenvolvido para monitorar elementos químicos de interesse nas cidades, principalmente devido ao baixo custo, facilidade de operação, e que pode ser instalado em épocas de seca, de forma a se ter uma distribuição geográfica e temporal das emissões de elementos metálicos e material particulado.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A Figura 1S representa o mapa da cidade de Goiânia com os respectivos pontos amostrados pelo sistema passivo de coleta de poluentes desenvolvido. A Figura 2S representa a distribuição do analito Pb na cidade de Goiânia onde as cores verde, amarelo, azul e vermelho representam os pontos de menor a maior concentrações do elemento, respectivamente. Este material está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre

REFERÊNCIAS

1. BEG - Beyond Economic Growth; *Urban Air Pollution*, 2004, p. 69-75.
2. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente; *Resoluções Conama*, 1992.
3. Toledo, V. E.; Almeida Júnior, P. B.; Quitério, S. L.; Arbilla, G.; Moreira, A.; Moreira, J. C.; *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *139*, 49, doi: 10.1007/s10661-007-9815-y.

4. Morawska, L.; Congrong, H.; Hitchins, J.; Gilbert, D.; Parappukkaran, S.; *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 3463.
5. Ostro, B.; Chestnut, L.; *Environ. Res.* **1998**, *76*, 94.
6. Dockery, D. W.; Pope, C.A.; *Annu. Rev. Publ. Health* **1994**, *15*, 107.
7. Gouveia, N.; Fletcher, T.; *J. Occup. Environ. Medicine* **2000**, *57*, 477.
8. Halek, F.; Kavouci, A.; Montehaie, H.; *Int. J. Environ. Health Res.* **2004**, *14*, 307.
9. Carvalho, F. G.; Jablonski, A.; Teixeira, E. C.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 614.
10. Quitério, S. L.; Silva, C. R. S.; Arbilla, G.; Moreira, M. de F. R.; *Atmos. Environ.* **2005**, *30*, 2287.
11. Slezakova, K.; Pereira, M. C.; Reis M. A.; Alvim-Ferraz, M. C. J.; *Atmos. Chem.* **2007**, *58*, 55.
12. Shah, M. H.; Shaheen, N.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 759.
13. Melchert, W. R.; Cardoso, A. A.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 365.
14. Seethapathy, S.; Górecki, T.; Li, X.; *J. Chromatogr. A* **2008**, *1184*, 234.
15. Cruz, L. P. S.; Campos, V. P.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 406.
16. Wong, C. S. C.; Li, X. D.; Zhang, G.; Qi, S. H.; Peng, X. Z.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 767.
17. Van Alphen, M.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *236*, 119.
18. Lewis, S. A.; Furness, R. W.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1991**, *21*, 316.
19. Rashed, M. N.; Soltan, M. E.; *Environ. Monit. Assess.* **2005**, *110*, 41.
20. Kalas, J. A.; Steinnes, E.; Lierhagen, S. L.; *Environ. Pollut.* **2000**, *107*, 21.
21. Dallinger, R.; Berger, B.; Birkel, S.; *Oecologia* **1992**, *89*, 32.
22. Nam, D-H.; Lee, D-P.; Koo, T-H.; *Environ. Monit. Assess.* **2004**, *95*, 13.
23. Almansour, M. I.; *Pak. J. Biol. Sci.* **2004**, *7*, 11.
24. Dauwe, T.; Bervoets, L.; Blust, R.; Eens, M.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2002**, *42*, 88.
25. Sweeney, R. J.; Lovette, I. J.; Harvey, E. L.; *Bioone* **2004**, *121*, 435.
26. Wolterbeek, B.; *Environ. Pollut.* **2002**, *120*, 11.
27. Alaimo, M. G.; Vizzi, D.; Melati, M. R.; *Aerobiol.* **2005**, *21*, 21.
28. Hawksworth, D. L.; Iturriaga, T.; Crespo, A.; *Rev. Iberoam. Micol.* **2005**, *22*, 71.
29. Raposo Jr., J. L.; Ré-Poppi, N.; Honda, N. K.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 582.
30. Klumpp, A.; Ansel, W.; Klumpp, G.; Fomin, A.; *Rev. Bras. Bot.* **2001**, *24*, 511.
31. Manoli, E.; Voutsas, D.; Samara, C.; *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 3583.
32. Bilos, C.; Colombo, J. C.; Skorupka, C. N.; Rodriguez Presa, M. J.; *Environ. Pollut.* **2001**, *111*, 149.
33. Pirrone, N.; Keeler, G. J.; Warner, P. O.; *Sci. Total Environ.* **1995**, *162*, 43.
34. Quiterio, S. L.; Sousa, C. R. S.; Arbilla, G.; Escaleira, V.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 321.
35. Gioda, A.; Sales, J. A.; Cavalcanti, P. M. S.; Maia, M. F.; Maia, L. F. P. G.; Aquino Neto, F. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 856.
36. Quitério, S. L.; Moreira, F. R.; Silva, C. R. S.; Arbilla, G.; Araújo, U. C.; Martins, R. de C. O. da C.; *Cad. Saúde Pública* **2006**, *22*, 1817.
37. Sweet, C. W.; Weiss, A.; Vermette, S. J.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1998**, *103*, 423.