

Concentração de metais em aerossóis atmosféricos

Haidé D. Fiedler¹
Jaime A. Solari²

RESUMO Foram determinados o material particulado total (MPT) e a concentração de metais em aerossóis atmosféricos em quatro pontos do Estado do Rio Grande do Sul. Os pontos escolhidos foram a rodoviária de Porto Alegre, uma área não urbanizada (Ponta Grossa), o III Pólo Petroquímico e um bairro de Caxias do Sul. Foram analisados doze elementos metálicos mediante espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Os resultados mostraram que os pontos em Porto Alegre e Caxias do Sul fogem à legislação brasileira da qualidade do ar quanto ao MPT, apresentando também níveis elevados de alguns elementos metálicos. Os resultados são comparados, qualitativamente, com trabalhos similares obtidos em outras cidades e também com estudos realizados em POA em época diferente.

Palavras Chaves: aerossóis, material particulado, poluição aérea, elementos metálicos, ICP-AES, análise química.

ABSTRACT Total particulate matter and metal concentrations in atmospheric aerosols were determined in four different sites of the state of Rio Grande do Sul, Brazil. The sampling places were, the bus station in downtown Porto Alegre, a non-urban area (Ponta Grossa), the III petrochemical complex and a neighbourhood of the city of Caxias do Sul. Twelve elements were analyzed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). The results showed that the points in Porto Alegre and Caxias do Sul were not within the Brazilian regulation law regarding total particulate matter. Also, high levels in the concentration of some metal elements were detected in these points. Results obtained were compared with similar reported in other studies in different cities and also with others measured in other periods.

Key words: aerosols, particulate matter, air pollution, metallic elements, ICP-AES, chemical analysis.

Existe uma preocupação mundial com o aumento das emissões gasosas na atmosfera pelos efeitos, muitas vezes imprevisíveis, sobre os ciclos biogeoquímicos naturais. Enquanto os efeitos da emissão de material particulado, óxidos de enxofre e nitrogênio são relativamente conhecidos, a deposição atmosférica de elementos metálicos na forma adsorvida na superfície de material particulado (aerossóis) tem recebido menor atenção e inclusive não há um controle sistemático quanto à qualidade do ar na maioria da legislação mundial.



Em termos de caracterização de aerossóis e presença de elementos metálicos associados, a maioria dos trabalhos publicados tem sido realizada no Hemisfério Norte em áreas urbanas, áreas rurais e, inclusive, em regiões remotas com baixa população. No Hemisfério Sul os estudos são bem menores, embora seja de grande importância o conhecimento qualitativo e quantitativo da distribuição desses aerossóis em relação à localização geográfica, fato que determina finalmente a associação desses com elementos inorgânicos e orgânicos(1).

A concentração atmosférica e a taxa de deposição de certos metais tenderão, no futuro, a aumentar somente pela atividade de fontes antropogênicas e que, mediante deposição úmida, seca ou na forma de dispersão coloidal, poderá ser afetado o padrão de qualidade ambiental de certas regiões. Também alguns elementos (Pb e Hg) estão se de-

1. Químico do Departamento do Meio Ambiente da Secretaria da Saúde do Rio Grande do Sul (SSMA), Mestre em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

2. Engenheiro de Minas, Ph. D. pela University of London, na época do trabalho, professor da UFRGS — Engenharia, hoje pesquisador do Laboratório de Biohidrometalurgia, Departamento de Ingeniería Química e do Departamento de Ingeniería de Minas, da Universidad de Chile.

positando em algumas áreas a níveis tóxicos para a saúde humana e outros metais (Cd, Cu, Hg, Pb e Zn) a níveis tóxicos para outros organismos (2). No Brasil têm-se desenvolvido trabalhos no sentido de caracterizar aerossóis naturais e urbanos (1,3,4).

Nesses estudos, documentam-se os níveis de poluição (MPT e metais associados a aerossóis) que já estão atingindo algumas capitais e regiões brasileiras como Rio de Janeiro, São Paulo, Belo Horizonte, Salvador, Vitória, Amazonas e Goiás.

O objetivo deste trabalho foi o de caracterizar aerossóis em alguns pontos do Rio Grande do Sul com o intuito de obter dados mais atualizados quanto à qualidade do ar e à concentração de alguns elementos metálicos neste Estado. Esse trabalho se situa dentro da linha de estudos da UFRGS-Engenharia e do SSMA e, de certa forma, complementa o estudo realizado quanto à caracterização das emissões de complexos carboelétricos no Estado(5). Os resultados deste estudo foram comparados com dados da literatura mundial e brasileira quanto a concentrações elementares em aerossóis atmosféricos.

Materiais e Métodos

Coleta e Pontos de Amostragem. Amostradores de ar de grande volume, do tipo Hi-Vol, foram utilizados como coletores usando filtros de fibra de vidro. Segundo o padrão brasileiro de qualidade do ar, esta amostragem permite obter valores de MPT(6). A coleta foi feita por técnicos deste setor da Divisão do Laboratório Ambiental da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Estado do RS (SSMA). De modo geral, a amostragem foi realizada por um período contínuo de 24 h a cada 3-5 dias, entre 1983 e 1988 (vide Tabela 1).

As características principais dos quatro pontos amostrados são as seguintes:

1. Ponta Grossa. Este ponto está localizado a 17 quilômetros do centro de Porto Alegre, na direção sul, às margens do Rio Guaíba e a aproximadamente 50 quilômetros da costa do mar no Estado do RS. Este ponto foi escolhido por estar localizado numa área não urbanizada do Estado. O coletor foi instalado numa área pertencente à Secretaria de Agricultura do Rio Grande do Sul.

2. Estação Rodoviária de Porto Alegre. Este ponto fica no centro da cidade de Porto Alegre e o coletor foi instalado no canteiro situado embaixo da passarela que cruza o Largo Vespasiano Julio Veppo. Este local foi escolhido como ponto representativo de uma alta confluência de tráfego rodoviário, relativamente distante de fontes de emissão industrial.

3. III Pólo Petroquímico. Este ponto está localizado no município de Triunfo, a 40 quilômetros de Porto Alegre, na direção oeste, sendo que o coletor foi instalado na entrada deste complexo industrial. Este ponto foi escolhido para avaliar a qualidade do ar em uma região que possui uma fonte próxima de emissão.

4. Caxias do Sul. Esta cidade está localizada no alto da Serra Nordeste do RS (817 metros sobre o nível do mar) e está distante 130 quilômetros de Porto Alegre, pela BR-116. Possui, aproximadamente, 250.000 habitantes e se caracteriza pela presença de indústrias de tipo metalúrgico, mecânica e química, além de queima de combustíveis em caldeiras. O coletor estava localizado no interior do Colégio Estadual Teodósio Rocha Neto, no bairro Santa Catarina, próximo à Via Vêneto. Este local foi escolhido por estar próximo da maioria das fontes de emissão instaladas nesta cidade.

Análise Química. Por motivos de ordem prática, para cada ponto de amostragem foi analisado o material correspondente a três dias (durante 24h cada dia), escolhidos aleatoriamente. Após a coleta, os filtros foram devidamente acondicionados e pesados. A análise química de elementos-traços foi feita por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) em um espectrofotômetro Phillips PU 7450. Todos os reagentes utilizados foram Merck p.a.

O procedimento experimental foi desenvolvido com base nas características do instrumento analítico (7,8) empregando a seguinte rotina: dentro de um balão de 500 ml, foi colocado aproximadamente 1/4 do filtro já devidamente pesado.

Posteriormente foi adicionado 20 ml de H_2SO_4 e 20 ml de H_2O_2 , acoplado-se um condensador de refluxo com 10 ml de HNO_3 1 M, para coleta dos vapores. A digestão foi feita à temperatura de aproximadamente $100^\circ C$ até a solução ficar clara. Após, foram adicionados 30 ml de HCl e 10 ml de HNO_3 para digestão da matéria orgânica. A solução foi novamente aquecida a $100^\circ C$, até a solução ficar completamente clara. Após atingir a temperatura ambiente, a solução foi completada a volume com água destilada deionizada. Para a preparação do "branco matriz", foram utilizados os mesmos ácidos, quantitativamente, empregados no preparo das amostras para leitura e, para a escolha da metodologia utilizada para este fim, foi digerido um filtro amostrado em Caxias do Sul por possuir uma concentração média de MPT entre os pontos amostrados.

Resultados e Discussão

As Figuras 1,2, 3 e 4 mostram exemplos da variação anual da concentração de MPT nos quatro pontos amos-

Tabela 1 — Média geométrica (mg), desvio padrão geométrico (Sg) em "n" amostras ($\mu g/m^3$).

	Estação Rodoviária (Porto Alegre) 1984	Caxias do Sul			Pólo Petroquímico			Ponta Grossa (Porto Alegre)	
		1985	1987	1988	1983	1985	1988	1983	1985
n	25	22	24	26	42	21	19	39	36
mg	165,3	80,28	74,32	100,54	32,55	24,52	35,73	24,31	26,29
Sg	1,81	1,98	1,93	1,91	1,39	1,34	1,23	1,45	1,29

Tabela 2 — Concentração de elementos metálicos em MPT em pontos do Rio Grande do Sul (ng/m³)

Elemento	Ponta Grossa - P. Alegre			Rodoviária - P. Alegre		
	16/12/83	22/12/83	28/12/83	22/12/84	16/12/84	10/12/84
Fe	346	65	1350	5450	3480	6790
Ca	1500	1010	1730	28400	28200	27000
Al	892	474	3150	26200	18000	22100
Mn	15	nd*	129	60	51	73
Cu	59	80	136	63	37	47
Co	2	nd	10	18	13	24
Cd	nd	nd	5	nd	nd	nd
Cr	7	3	22	23	16	20
Ni	2	10	8	8	19	43
Pb	9	1	23	5	9	23
Zn	23	15	37	69	90	157
Zr	nd	2	8	51	38	50

Caxias do Sul			Pólo Petroquímico			P. Alegre**
17/04/88	05/05/88	29/04/88	17/04/88	05/05/88	23/02/88	
2010	1440	1860	660	520	390	714
1520	1540	1180	1320	1790	1720	815
2880	1920	3250	1190	526	794	1204
22	16	53	nd	8	nd	14
39	9	24	68	31	32	12
9	5	6	nd	2	3	—
2	nd	2	nd	1	nd	—
7	20	12	6	8	3	6
9	5	1	nd	5	1	3
9	20	35	2	15	29	—
59	110	1820	30	63	38	40
9	6	9	2	1	nd	—

* nd: não detectável; limites de detecção (ng/m³): <5(Mn), <1 (Co, Cd, Ni, Zr).

** média geométrica em material particulado grosseiro medida a 5 km do centro de Porto Alegre(1).

trados, enquanto na Tabela 1 se apresentam os valores da média geométrica anual de MPT para cada amostragem. Estes resultados mostram que os pontos Estação Rodoviária de Porto Alegre e Caxias do Sul encontram-se, com frequência, fora do padrão brasileiro de qualidade do ar (padrão diário), quanto ao material particulado total em suspensão. Por outro lado, os pontos III Pólo Petroquímico e Ponta Grossa não apresentam comprometimento da qualidade do ar quanto a esse parâmetro.

A concentração de elementos metálicos no MPT de três amostras aleatórias apresenta-se na Tabela 2 para cada ponto amostrado. Pode-se observar que a Estação Rodoviária é o ponto que apresenta os valores de concentração mais elevados para a maioria dos elementos, com exceção do Pb e Cd que apresentam valores semelhantes aos encontrados no III Pólo Petroquímico. Esses resultados evidenciam a poluição do ar proveniente, provavelmente, de veículos automotores, já que esse ponto é considerado o de maior confluência de tráfego da cidade de Porto Alegre.*

No ponto localizado na cidade de Caxias do Sul foram encontrados valores significativos, comparativamente com

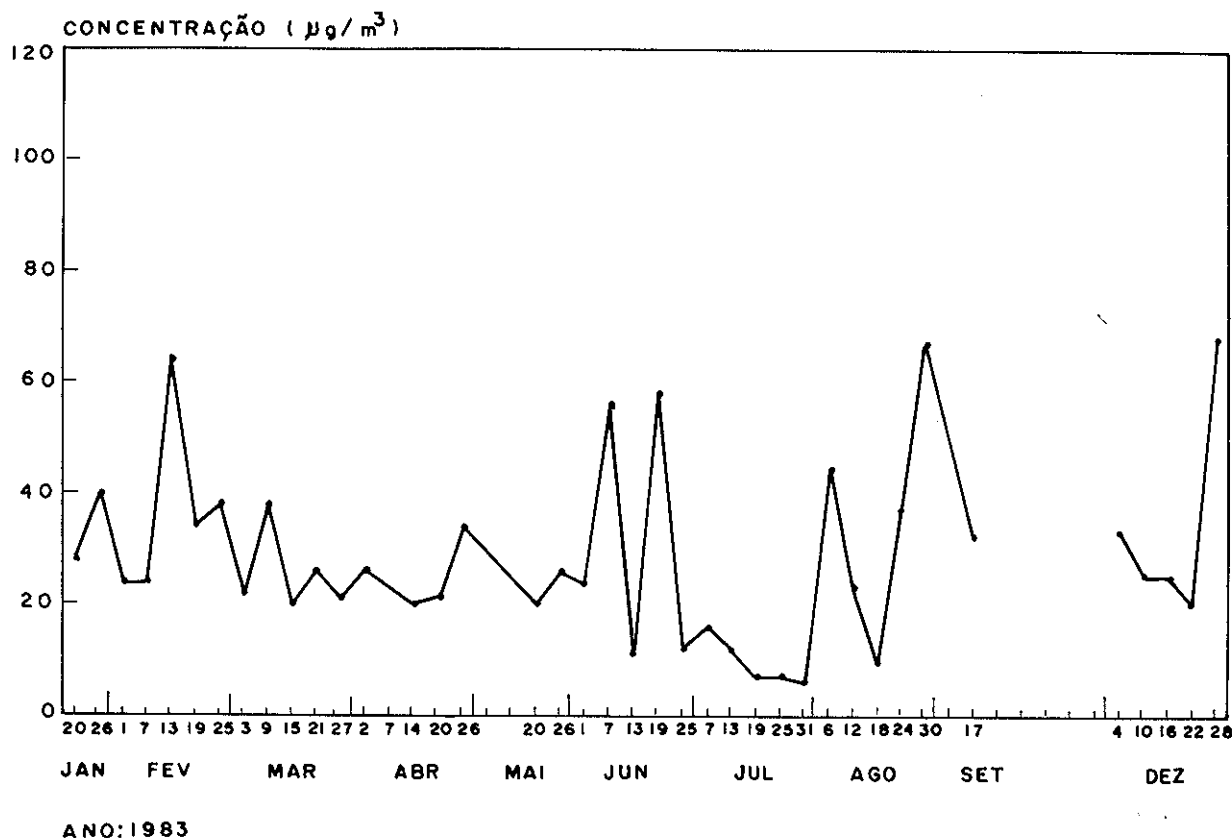
os outros pontos, para os elementos Fe, Al, Mn, Co, Pb, Cd, Zn e Zr. Esses valores fazem deste ponto o segundo mais poluído entre os amostrados. Ainda cabe salientar que as amostras analisadas não corresponderam a dias nos quais a concentração de MPT excedia ao padrão brasileiro e, portanto, os valores encontrados podem ser qualificados como menores do que a média geométrica provável.

No III Pólo Petroquímico, os resultados mostram baixos valores para a maioria dos elementos analisados, apresentando concentrações similares aos encontrados em Ponta Grossa (16 e 22/12/83), com exceção do Zn. Quanto à estação de Ponta Grossa, as concentrações elementares encontradas são as menores da amostragem. No entanto, a análise do dia 28.12.83 evidencia que esse ponto sofre a influência de uma fonte de emissão não estacionária, o que é também caracterizado pelos picos encontrados nas análises de MPT (vide figura 1) e pela variação conhecida da direção dos ventos nessa região.

As concentrações elementares encontradas neste estudo foram comparadas, qualitativamente, na Tabela II com os resultados obtidos por Orsini e colaboradores (1) du-

* Correlação com uma maior queima de combustível através da análise de enxofre poderia ser mais evidente.

Figura 1 — Variação da Conc. de MPT — Ponta Grossa (POA)



rante amostragem de material particulado fino e grosso realizada na cidade de Porto Alegre. A estação de amostragem estava localizada no topo do prédio da SSMA, a 5 quilômetros do centro de Porto Alegre. A amostragem atmosférica foi realizada regularmente entre 1982-1983 e o método de análise da concentração elementar dos metais foi "Emissão de Raios-X Induzida por Partículas (PIXE)". O resultado dessa comparação, realizada com o material grosso descrito no trabalho de Orsini e colaboradores (1), indicou que, apesar de se tratar de períodos de coleta e de método analíticos diferentes, as concentrações obtidas por esses pesquisadores são quantitativamente semelhantes às obtidas neste trabalho em Ponta Grossa e no Pólo Petroquímico. Ainda a comparação pode parecer prejudicada em função do fato de que estes estudos avaliam elementos metálicos em frações granulométricas diferentes. Neste caso, os resultados foram obtidos no material particulado total, MPT ($<100 \mu\text{m}$) e os de Orsini e colaboradores, obtidos no material inalável ($<15 \mu\text{m}$). Entretanto, esse fato pode evidenciar um fenômeno já conhecido em outros aerossóis (9), (10) no sentido da concentração seletiva dos elementos metálicos nas partículas de menor tamanho em razão das diferenças em energia livre superficial (11).

Se considerarmos o ponto Estação Rodoviária como ponto representativo do centro da cidade de Porto Alegre, podemos comparar a qualidade do ar com o de outras cidades do Brasil. Quanto ao MPT, o valor de $165,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ medido na Rodoviária de Porto Alegre é significativamente mais alto do que os valores reportados por

Orsini e colaboradores(1) na periferia de várias capitais brasileiras, com exceção de São Paulo, que também não se situa dentro do padrão brasileiro de qualidade do ar. Os valores de MPT medidos por Trindade e colaboradores(3) no Rio de Janeiro, em Copacabana e São Cristovão, foram da ordem de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Em relação às concentrações elementares de metais reconhecidamente tóxicos e/ou cancerígenos, Pb e Cd, uma avaliação meramente qualitativa mostra que estes elementos encontram-se no RS no limite inferior do intervalo de concentração anual média de grandes cidades americanas, da cidade de Tóquio e de cidades européias (12). Pb e Cd também são menores no RS do que o nível detectado no centro urbano do Rio de Janeiro (3). Da mesma forma, os níveis de Ni e Cr encontrados neste trabalho são muito próximos em Porto Alegre e Caxias do Sul aos detectados no Rio de Janeiro, sendo estes inferiores aos de Nova York no caso do Ni mas superiores no caso do Cr. Entretanto, uma melhor avaliação deveria ser realizada com um maior volume de dados.

Conclusões

Dos resultados deste trabalho pode-se concluir que existem pontos nas cidades de Porto Alegre e Caxias do Sul nos quais a qualidade do ar está comprometida ao exceder o padrão admissível pela legislação brasileira quanto ao material particulado total. Esta situação é baseada nos valo-

Figura 2 — Variação da Conc. de MPT — Estação Rodoviária (POA)

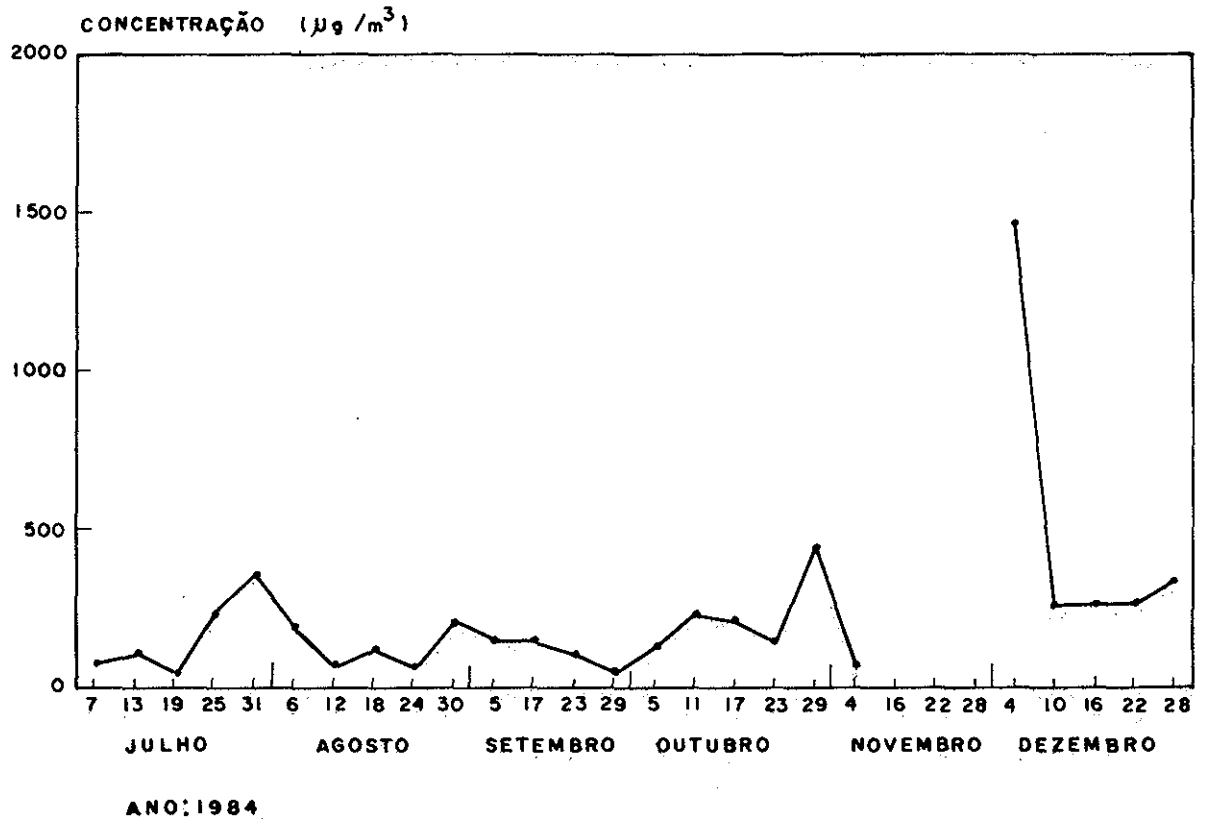


Figura 3 — Variação da Conc. de MPT — Triunfo

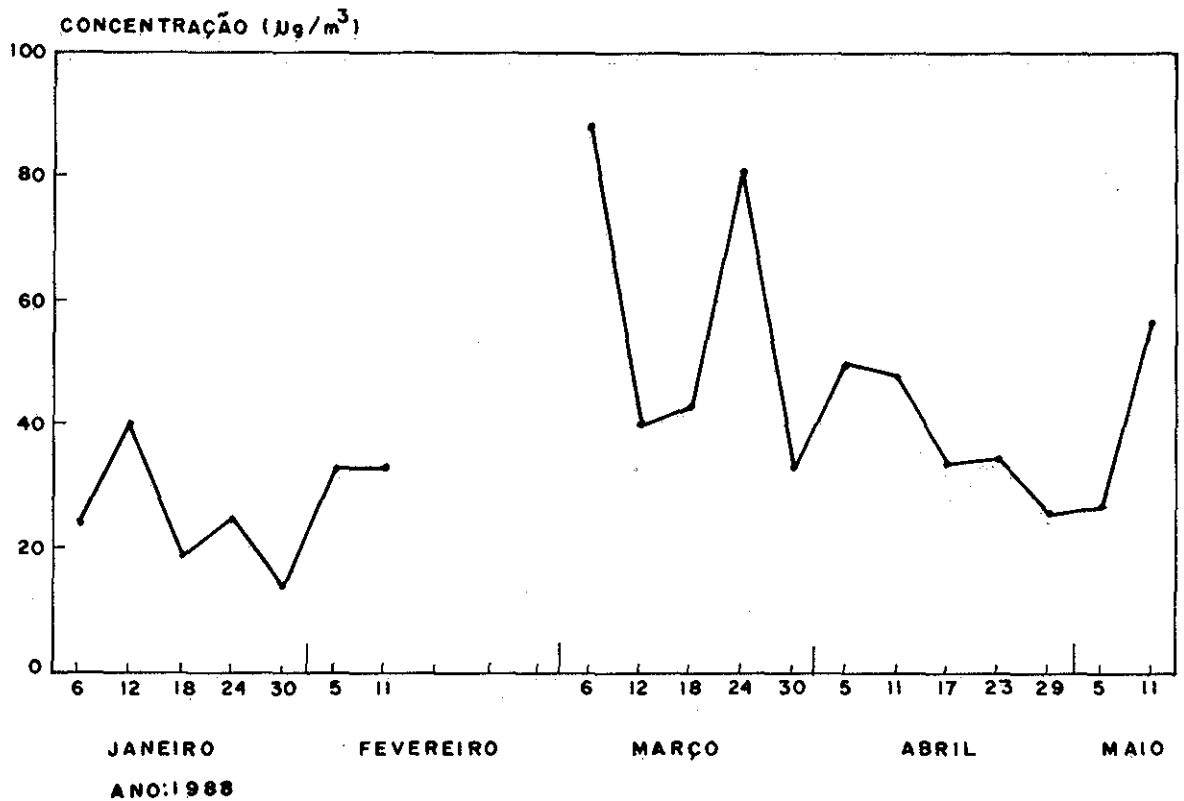
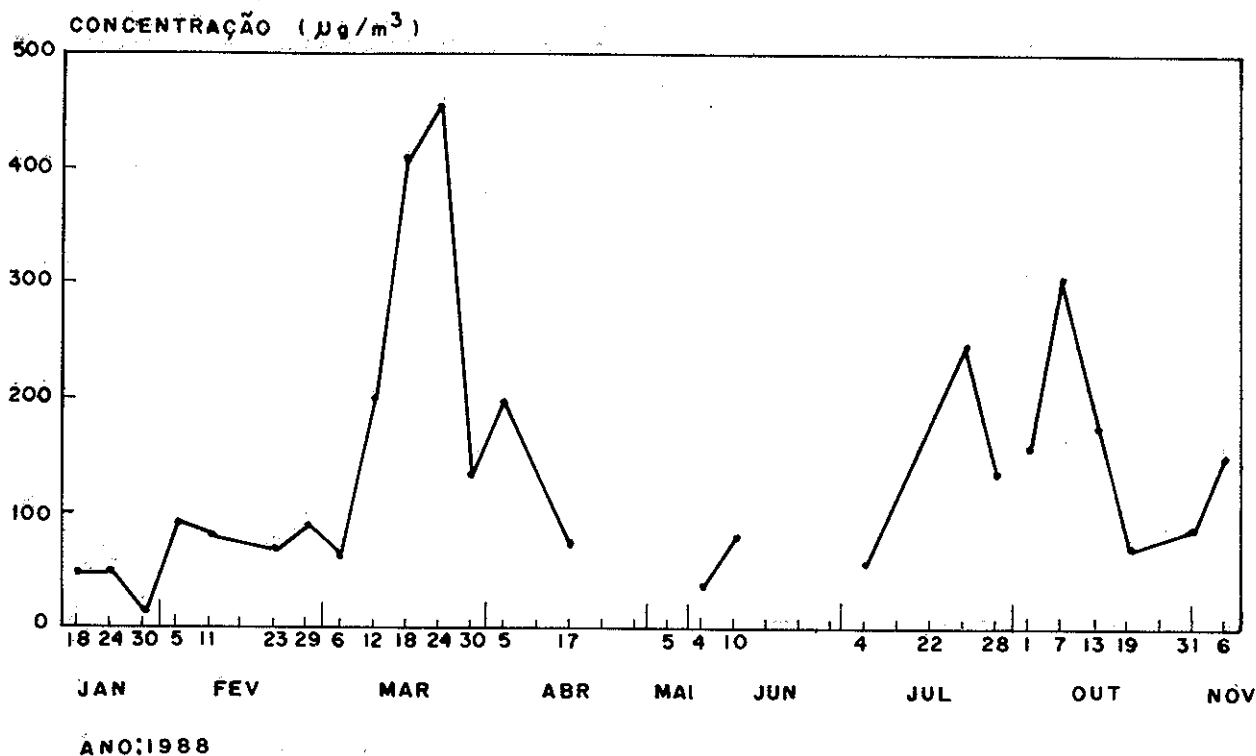


Figura 4 — Variação da Conc. de MPT — Caxias do Sul



res encontrados para a concentração de certos elementos metálicos nesses aerossóis; porém, fica evidenciada a necessidade de outros estudos nesta área objetivando a uma melhor avaliação quantitativa deste impacto ambiental.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do Departamento do Meio Ambiente para a realização deste estudo. Em espe-

cial ao Diretor Técnico, Eng. Tarcísio Isaias pela colaboração e interesse no trabalho. Agradecimentos especiais ao Institut für Aufbereitung, Aachen, Alemanha, onde foi possível a realização das análises químicas por um dos autores, H. Fiedler, e a Fapergs pela sua ajuda de custeio. A Luiz Marcelo Tavares pela elaboração das figuras. Ao Prof. Jorge Rubio pela revisão do texto, críticas e sugestões. Finalmente, os autores agradecem ao Revisor escolhido pela Revista Ambiente — Revista CETESB de Tecnologia pelas suas críticas e contribuições à melhoria do texto.