ESTUDO DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO E METAIS ASSOCIADOS ÀS PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO NA CIDADE DE OURO PRETO, MG

LUCAS CARLÚCIO MAGALHÃES

Orientador: Prof. Dr. MAURICIO XAVIER COUTRIM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental – Uso e Conservação de Recursos Hídricos, da Universidade Federal de Ouro Preto, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

OURO PRETO-MG
2005

M188e Magalhães, Lucas Carlúcio.

Estudo do material particulado atmosférico e metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG. [manuscrito]. / Lucas Carlúcio Magalhães. – 2005.
xvi, 81f. : il. color., Graf., tabs., mapas.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Xavier Coutrim.
Área de concentração: Saneamento Ambiental
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos.

1. Meio ambiente - Ouro Preto (MG) – Teses. 2. Ar – Poluição – Teses. 3. Ar - Qualidade – Teses. I.Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos. II. Título.

CDU: 632.15(815.1)

Dedico este trabalho à minha esposa Christine e aos meus filhos Patrícia, Juliana e Renato, pela compreensão e paciência nos momentos em que nos vimos privados de nosso convívio.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Maurício Xavier Coutrim, pela oportunidade de realização deste trabalho e orientação gentil, paciente e crítica, quando necessária, na elaboração desta dissertação.

À empresa Novelis, especialmente na pessoa do Laércio Alves, pela cessão das amostras do material particulado e dos dados meteorológicos.

Ao Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Júnior, co-orientador de fato e de direito, pela orientação prestativa e bem-humorada e por ter disponibilizado a estrutura do Laboratório de Geoquímica Ambiental.

À Profª MSc. Janice Cardoso Pereira, pelo incentivo e valioso auxílio, especialmente nos procedimentos de preparação das amostras e análises no ICP-AES.

Aos colegas e amigos do LGqA, Celso em especial, pelo carinho com que me receberam e apoio constante.

Ao Prof. Dr. Eucler Bento Panniago e demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas do curso, pelas dificuldades compartilhadas e confraternizações, que tornaram mais agradável o período do curso.

À Direção do CEFET-OP, pela aquisição de reagentes e materiais necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores colegas do CEFET-OP, pelas sugestões, opiniões e ajuda nos detalhes que se tornaram imprescindíveis à finalização deste trabalho. Cabe aqui um agradecimento especial ao Prof. Alair Fernandes Coimbra, pelo fundamental auxílio no tratamento dos dados e edição dos gráficos.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

RESUMO

A exposição às partículas suspensas no ar e às substâncias a elas associadas pode causar danos à saúde humana, à flora e à fauna, às edificações, de modo particular aos monumentos, dentre outros prejuízos. Portanto, o conhecimento dos seus níveis no ar atmosférico é importante para o estabelecimento de ações preventivas.

Este trabalho teve por objetivos estudar o material particulado em suspensão na atmosfera da cidade de Ouro Preto bem como os metais a ele associados, contribuindo dessa forma para a avaliação da qualidade do ar na cidade. As principais fontes de poluição atmosférica são uma fábrica de alumínio e a emissão veicular. Além dessas, uma fábrica de ferro-ligas e empresas mineradoras localizadas próximas à cidade são também potenciais fontes poluidoras.

Para a coleta de PTS utilizaram-se dois amostradores de grande volume instalados no centro histórico e um terceiro nos limites da cidade. Foram estudadas 180 amostras coletadas entre maio de 2002 e maio de 2003, em períodos de 24 horas numa freqüência de 6 dias. Em 60 das amostras coletadas determinaram-se as concentrações de 13 metais, utilizando a técnica da espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

Quanto aos resultados de PTS, a média geométrica anual não ultrapassou o padrão secundário legal de 60 $\mu g/m^3$ em nenhum dos pontos amostrados. Para períodos de 24 horas, o padrão primário legal de 240 $\mu g/m^3$ foi excedido em três medições, num dos pontos. As concentrações de PTS apresentaram tendência sazonal e foram maiores nos meses de seca e menores nos meses de chuvas. Dentre os metais analisados em PTS, o alumínio apresentou maior teor em todas as estações, indicando a influência da fábrica de alumínio. As concentrações de cobre foram maiores no ponto de amostragem mais impactado por tráfego veicular. Para o ferro e o manganês, as maiores concentrações foram observadas no ponto de amostragem com menor contribuição antropogênica. As concentrações dos metais pesados cromo, cobre, manganês, níquel e chumbo não ultrapassaram os limites estabelecidos pela Agência Norte-Americana para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças (ATSDR) e pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Os resultados mostraram que a cidade de Ouro Preto apresenta ar atmosférico de boa qualidade em relação aos parâmetros avaliados durante o período estudado, pois tanto as concentrações de PTS quanto as de metais pesados se encontram dentro dos padrões aceitáveis no Brasil e no mundo.

SUMMARY

Airborne particles and the substances associated in them can cause damages to the human health, flora and fauna, to buildings and particularly monuments. Therefore, knowledge of the levels of these particles in the air is important for the establishment of preventive actions.

This work had as an objective to study the particles carried by the air in the city of Ouro Preto and the metals present in them, contributing in that way to an evaluation of the quality of the air in this city. The main sources of atmospheric pollution around Ouro Preto are an aluminum plant and vehicular emissions. Besides those, an iron-alloy producing plant and mining companies close to the city are also potential pollution sources.

To collect the total suspended particles (TSP) two great volume air samplers were installed in the historical city center and a third one in the city limits. A total of 180 samples were collected between May 2002 and May 2003, during 24 hours, at each 6 days interval. In 60 of the collected samples, the concentrations of 13 metals were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

Concerning the TSP results, the annual geometric average did not exceed the legal secondary standard limit of 60 $\mu g/m^3$ in sampling sites studied. For periods of 24 hours, in one of the sampling sites the legal primary standard limit of 240 $\mu g/m^3$ was exceeded in three measurements. The TSP concentrations presented a seasonal variation, being higher during the drought and smaller in the raining seasons. Among the metals which were analyzed, aluminum presented larger amounts in all of the sampling stations, indicating a clear influence of the aluminum producing plant. Copper concentrations were higher in the sampling points more subject to transport traffic. For iron and manganese, the largest concentrations were observed in the sampling points with smaller anthropogenic contribution. Concentrations of the heavy metals chromium, copper, manganese, nickel and lead did not exceed the limits established by both the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) and the World Health Organization (WHO).

The results showed that the city of Ouro Preto has a good quality atmospheric air as far as the evaluated parameters are concerned, since both the TSP and the heavy metals levels are within acceptable limits in Brazil and in the world.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS xi
LISTA DE FIGURAS xiii
LISTA DE TABELAS xv
LISTA DE ANEXOS xvi

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. CONCEITUAÇÃO DO TEMA 1
1.2. A ATMOSFERA 3
1.2.1. ESTRATIFICAÇÃO TÉRMICA 4
1.2.2. COMPOSIÇÃO 5
1.3. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA 6
1.3.1. CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS 7
1.3.2. FONTES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA 8
1.3.3. PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS 9
1.3.4. PADRÕES DE QUALIDADE DO AR 9
1.4. MATERIAL PARTICULADO 12
1.4.1. CONCEITOS 12
1.4.2. CLASSIFICAÇÃO E FONTES DO MATERIAL PARTICULADO 13
1.4.3. TAMANHO DO MATERIAL PARTICULADO 14
1.4.4. EFEITOS DO MATERIAL PARTICULADO 16
1.5. METAIS ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO 18
2. OBJETIVOS 21
3. MATERIAIS E MÉTODOS 22

3.1. ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDOS 22
3.1.1. LOCALIZAÇÃO, CLIMA, RELEVO E ECONOMIA 22
3.1.2. ASPECTOS GEOLÓGICOS 22
3.1.3. FONTES POTENCIALMENTE POLUIDORAS 23
3.2. PONTOS DE AMOSTRAGEM 24
3.3. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM 26
3.3.1. AMOSTRADOR DE GRANDES VOLUMES (HI-VOL) 26
3.3.2. FILTROS 28
3.3.3. PROGRAMA DE AMOSTRAGEM 28
3.4. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PTS 28
3.5. MÉTODOS ANALÍTICOS 29
3.5.1. PREPARAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO PARA DIGESTÃO ... 29
3.5.2. DIGESTÃO ÁCIDA EM FORNO DE MICROONDAS 30
3.5.3. ANÁLISE DOS METAIS NO MATERIAL PARTICULADO 31
3.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO 34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 35
4.1. PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO 35
4.2. CONCENTRAÇÃO DE METAIS 41
5. CONCLUSÕES 53
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 55
7. REFERÊNCIAS 56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ATSDR: *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

EPA: *Environmental Protection Agency*

FEAM: Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais

FEBEM: Fundação Estadual do Bem Estar do Menor

FEEMA: Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente do Rio de Janeiro

FEPAM: Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul

HI-VOL: *High Volume Sampler*

HPA: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Renováveis

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-AES: Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado

LGqA: Laboratório de Geoquímica Ambiental

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

NAAQS: *National Ambient Air Quality Standards*

NIST: *National Institute for Science and Technology*

OMS: Organização Mundial da Saúde

PFA: Perfluoralcóxi

PM_{10} : Material particulado de diâmetro inferior a 10 μm

$PM_{2,5}$: Material particulado de diâmetro inferior a 2,5 μm

PQAR: Padrões de qualidade do ar

PSF: Polissulfonato

PTS: Partículas totais em suspensão

SEM-EDS: *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive System*

WHO: *World Health Organization*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estratificação térmica da atmosfera. Fonte: BRAGA *et al* (2002). 4

Figura 2: Faixas típicas para vários tamanhos de partículas. Fonte: BAIRD (2002). 14

Figura 3: Distribuição relativa das massas para os diferentes tamanhos das partículas em suspensão. Fonte: EPA (1999). 15

Figura 4 : Tempo de residência médio para as partículas em suspensão em função do seu tamanho. Fonte: BAIRD (2002). 16

Figura 5 : Locais de deposição de partículas no trato respiratório em função do seu tamanho. Fonte: EPA (1999). 18

Figura 6: Localização dos pontos de amostragem do material particulado atmosférico. 25

Figura 7: Amostrador de grandes volumes com teto e porta abertos. Fonte: ENERGÉTICA (2001). 26

Figura 8: Direção do fluxo de ar dentro da casinhola de abrigo do amostrador de grandes volumes. Fonte: ENERGÉTICA (2001). 27

Figura 9: Concentrações de PTS ($\mu g/m^3$) na estação amostradora do bairro Pilar, no período de maio de 2002 a maio de 2003, comparadas aos padrões de qualidade do ar (CONAMA, 1990). 35

Figura 10: Precipitação pluviométrica mensal (mm) para o período de maio de 2002 a maio de 2003, medida na estação meteorológica da empresa Novelis. 37

Figura 11: Concentrações de PTS na estação amostradora da FEBEM, no período de maio de 2002 a maio de 2003, comparadas aos padrões de qualidade do ar (CONAMA, 1990)..... 38

Figura 12: Concentrações de PTS na estação amostradora da Escola de Minas, no período de maio de 2002 a maio de 2003, comparadas aos padrões de qualidade do ar (CONAMA, 1990). 38

Figura 13: Concentrações de PTS nas estações de amostragem do Pilar, FEBEM e Escola de Minas, no período de maio de 2002 a maio de 2003, comparadas aos padrões nacionais de qualidade do ar (CONAMA, 1990). 39

Figura 14 : Partículas totais em suspensão (médias geométricas anuais) amostradas nas estações de amostragem do Pilar, FEBEM e Escola de Minas e padrões primário e secundário (CONAMA, 1990). 41

Figura 15: Distribuição das concentrações de Al, expressa em $\mu g/m^3$, nas estações de amostragem. 46

Figura 16: Distribuição das concentrações de Cr, expressa em ng/m^3, nas estações de amostragem. 47

Figura 17: Distribuição das concentrações de Cu, expressa em ng/m^3, nas estações de amostragem. 47

Figura 18: Distribuição das concentrações de Fe, expressa em $\mu g/m^3$, nas estações de amostragem. 48

Figura 19: Distribuição das concentrações de Mn, expressa em ng/m^3, nas estações de amostragem. 48

Figura 20: Distribuição das concentrações de Ni, expressa em ng/m^3, nas estações de amostragem. 49

Figura 21: Distribuição das concentrações de Pb, expressa em ng/m^3, nas estações de amostragem. 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição percentual média de gases da atmosfera. Fonte: BRAGA *et al* (2002) 5

Tabela 2: Padrões nacionais de qualidade do ar e métodos de referência (CONAMA, 1990) 11

Tabela 3: Comprimentos de onda utilizados na determinação dos elementos pelo ICP-AES e respectivos limites de detecção. 32

Tabela 4: Condições de operação do ICP-AES para a análise dos elementos nos extratos do material particulado atmosférico coletado como PTS. 33

Tabela 5 : Resumo estatístico das concentrações dos metais associados ao PTS para a estação do Pilar. 42

Tabela 6 : Resumo estatístico das concentrações dos metais associados ao PTS para a estação da FEBEM. 42

Tabela 7 : Resumo estatístico das concentrações dos metais associados ao PTS para a estação da Escola de Minas. 43

Tabela 8: Concentrações médias de metais registradas nas estações de amostragem de Ouro Preto e de outras cidades. 44

Tabela 9: Coeficientes de correlação entre os metais e PTS para a estação do Pilar..... 51

Tabela 10: Coeficientes de correlação entre os metais e PTS para a estação da FEBEM. 51

Tabela 11: Coeficientes de correlação entre os metais e PTS para a estação da Escola de Minas. 52

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Especificações técnicas do amostrador de grandes volumes (ENERGÉTICA, 2001).

Anexo 2: Fotografias das placas de acrílico e do cortador de aço inoxidável utilizados para o corte dos filtros.

Anexo 3: Especificações técnicas do forno de microondas (CEM, 1997).

Anexo 4: Fotografia dos tubos de polissulfonato capacidade 30 mL.

Anexo 5: Concentrações de PTS, expressas em $\mu g/m^3$, registradas nas estações de amostragem do Pilar, FEBEM e Escola de Minas, no período de maio de 2002 a maio de 2003.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONCEITUAÇÃO DO TEMA

A evolução tecnológica, o crescimento industrial e o aumento populacional têm acarretado degradações ambientais que afetam a saúde e a qualidade de vida das pessoas (PANDEY *et al*, 1998; HARRISON *et al*, 1997). As emissões antropogênicas de poluentes interferem nos ciclos da natureza e contaminam o ar, os recursos hídricos e o solo. Nas últimas décadas, tem aumentado a preocupação com a poluição do ar. Recentes estudos epidemiológicos indicam que o material particulado em suspensão na atmosfera está associado a riscos para a saúde pública, com o aumento da incidência de doenças respiratórias, cardiovasculares e câncer. As partículas em suspensão, especialmente aquelas de menor tamanho, podem ser inaladas até os alvéolos das vias aéreas inferiores dos pulmões (CHAN *et al*, 2001; WHO, 2003).

Poluentes atmosféricos são quaisquer substâncias presentes no ar e que, por sua concentração, possam torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniente ao bem estar público, danos aos materiais, à flora e à fauna (CONAMA, 1990; CETESB, 1992; MELO, 1997). A qualidade do ar de uma região está intimamente relacionada à qualidade de seus recursos hídricos e solos, pois os poluentes presentes no ar podem ser para eles carreados através das precipitações pluviais.

Substâncias classificadas como material particulado são constituídas de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho, geralmente com diâmetro de partícula inferior a 100 μm (BAIRD, 2002). O material particulado causa também redução da visibilidade, danos à vegetação, desgaste de edifícios e de monumentos. As partículas são geradas principalmente por atividades industriais e pela queima de combustíveis, sendo provenientes também da ressuspensão de poeira do solo naturalmente ou devido a atividades antrópicas (BRAGA *et al*, 2002).

As partículas em suspensão causam perturbação porque permanecem por longos períodos na atmosfera antes de serem removidas por mecanismos de depuração, e por apresentarem espécies químicas tóxicas em sua superfície, como metais pesados e compostos orgânicos de baixa pressão de vapor que, de outra forma, não estariam presentes no ar em concentrações expressivas. Portanto, as partículas, além de poluentes, atuam como veículo de disseminação de outros poluentes, em provável efeito sinergético (MELO, 1997). Metais tóxicos associados ao material particulado atmosférico são considerados nocivos à saúde porque eles podem ser absorvidos nos tecidos pulmonares durante a respiração (QUITÉRIO *et al*, 2004). Dessa forma, os metais influem nas funções biológicas afetando o desenvolvimento normal e o crescimento de tecidos do corpo, bem como seu adequado funcionamento (MOHANRAJ *et al,*, 2004) .

No Brasil, a Resolução 03/90 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1990) estabelece para o material particulado que apenas a concentração total seja adotada como limite para os padrões de qualidade do ar. Entretanto, um aspecto importante na avaliação da relevância ambiental das partículas em suspensão é a caracterização de espécies químicas tóxicas a elas associadas, mesmo que a legislação não determine o seu monitoramento.

Em todo o mundo, agências oficiais e organizações não governamentais avaliam a qualidade do meio ambiente através do desenvolvimento de metodologias, legislação apropriada e monitoramento contínuo de espécies poluidoras, tal como a Agência de Proteção Ambiental norte-americana (*Environmental Protection Agency*, EPA). Em Minas Gerais, a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) é o órgão oficial de proteção ambiental, que segue os padrões de qualidade do ar fixados pelo CONAMA, com a determinação da concentração de Partículas Totais em Suspensão (PTS), partículas inaláveis (PM_{10}), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (CONAMA, 1990).

A legislação brasileira estabeleceu padrões de qualidade do ar (PQAR) para concentrações de PTS, com diâmetro inferior a 100 μm, em curtos e longos períodos. Para o período de 24 horas (curto), existe o padrão primário de 240 $\mu g/m^3$, que só poderá ser excedido uma única vez ao ano e cujas concentrações que ultrapassarem

esse padrão poderão afetar a saúde da população, e o secundário de 150 $\mu g/m^3$, abaixo do qual as concentrações terão mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à flora e à fauna. Para longos períodos, foram definidas as médias geométricas anuais nos valores de 80 $\mu g/m^3$ como padrão primário e 60 $\mu g/m^3$ como padrão secundário.

Para as partículas inaláveis, de diâmetro inferior a 10 μm (PM_{10}), os padrões primário e secundário são iguais e os valores são 150 $\mu g/m^3$ e 50 $\mu g/m^3$ para períodos curtos (24h) e longos (1 ano), respectivamente. A legislação brasileira ainda não estabeleceu padrões para as partículas respiráveis, de diâmetro inferior a 2,5 μm ($PM_{2,5}$). Nos países em que o monitoramento das emissões de poluentes é amparado por legislação mais rigorosa, como os Estados Unidos, os padrões $PM_{2,5}$ foram estabelecidos em 1997 (EPA, 1999).

1.2. A ATMOSFERA

Atmosfera é a camada gasosa que envolve a Terra. É vital para o planeta, pois regula o clima e atua como reservatório e meio de transporte de substâncias indispensáveis à vida, como o oxigênio, dióxido de carbono e água, permitindo que tais substâncias sejam trocadas entre os seres vivos e o meio abiótico através dos ciclos biogeoquímicos. Além disso, a atmosfera protege a superfície terrestre das radiações ultravioletas provenientes do Sol e das radiações cósmicas, absorvendo-as quase inteiramente (MELO, 1997).

1.2.1. ESTRATIFICAÇÃO TÉRMICA

A atmosfera possui massa estimada em aproximadamente 5.10^{18} kg e é composta por cinco camadas, a saber: troposfera, estratosfera, mesosfera, ionosfera e exosfera. Esta estratificação é feita com base no gradiente térmico em função da altitude e está mostrada na figura 1.

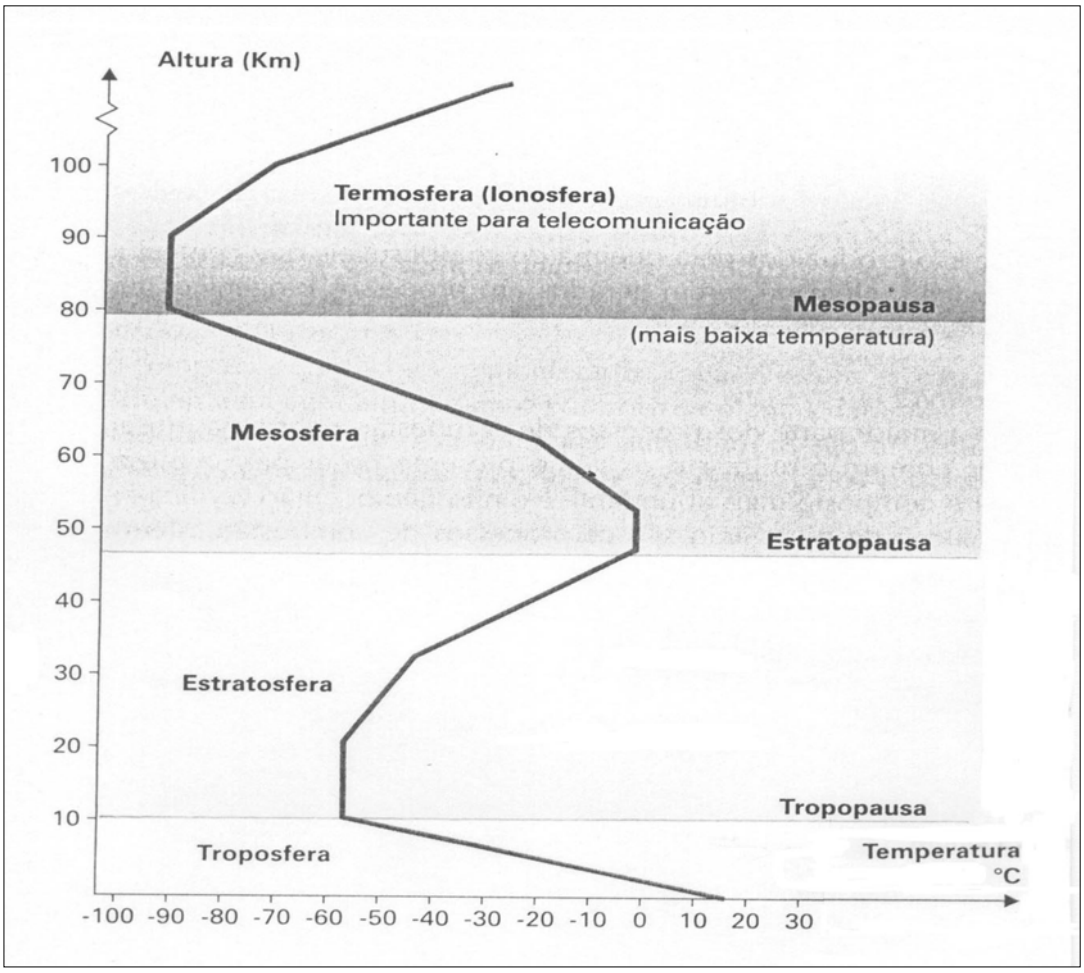


Figura 1: Estratificação térmica da atmosfera. Fonte: BRAGA *et al* (2002).

A troposfera é a camada mais próxima da superfície da Terra, concentrando 85% da massa da atmosfera (BAIRD, 2002). Sua espessura varia de 16,5 km nas regiões equatoriais a 8 km nos pólos, alcançando aproximadamente 10,5 km em latitudes de 45º. A temperatura da troposfera decresce com a altitude a uma taxa de 6,5ºC/km. É a camada mais instável, onde ocorre a maioria das reações químicas na atmosfera. Isso é devido à intensa troca de energia térmica e significativas diferenças

de temperatura, sendo responsável pelos fenômenos climáticos e meteorológicos na Terra (BRAGA *et al*, 2002).

Acima da troposfera, a partir de 15 km até 45 km de altitude encontra-se a estratosfera, camada ambientalmente importante por ser rica em ozônio na altitude aproximada de 30 km, capaz de absorver as radiações ultravioletas provenientes do Sol. A temperatura da estratosfera é constante até a sua metade, aumentando em seguida até o seu limite (BRAGA *et al*, 2002).

As demais camadas não são relevantes sob o ponto de vista ambiental. A mesosfera, camada imediatamente acima da estratosfera, se estende de uma altitude de 45 km a 80 km e se caracteriza por um decréscimo de temperatura em relação à altitude. A ionosfera (termosfera) é a camada situada entre 80 km e 190 km de altitude, onde ocorre a absorção de radiações solares e cósmicas de alta energia, com a conseqüente ionização de moléculas e átomos, fenômeno útil para as transmissões de rádio (MELO, 1997). A camada mais externa da atmosfera é a exosfera e seus limites vão do final da termosfera ao espaço sideral.

1.2.2. COMPOSIÇÃO

A composição da atmosfera compreende inúmeros gases, sendo os principais apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Composição percentual média de gases da atmosfera. Fonte: BRAGA *et al* (2002).

Gases	(%)
Nitrogênio (N_2)	78,11
Oxigênio (O_2)	20,95
Argônio (Ar)	0,934
Dióxido de carbono (CO_2)	0,033

Outros gases comparecem em menores porcentagens: neônio, hélio, criptônio, xenônio, hidrogênio, metano, dióxido de nitrogênio, etc. São também constituintes da

atmosfera vapor de água, cristais de sal e material particulado orgânico e inorgânico (BRAGA *et al*, 2002).

1.3. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A atmosfera de um centro urbano apresenta uma complexa mistura de gases e partículas poluentes, emitidos diretamente por fontes primárias ou produzidos secundariamente por diversos processos. Dentre as partículas suspensas no ar, as respiráveis podem conter componentes tóxicos ou mutagênicos (SEINFELD, 1989). Dessa forma, o grande interesse atual sobre o material particulado atmosférico é devido principalmente aos seus efeitos sobre a saúde humana, a fauna e a flora, além de causar diminuição da visibilidade e contribuir para o desgaste de edificações e monumentos (VAN DINGENEN *et al*, 2004).

A poluição atmosférica ocorre devido a diversas atividades antropogênicas e naturais e a fenômenos físicos e químicos que contribuem para a deterioração da qualidade do ar, e consiste de gases, líquidos ou sólidos presentes na atmosfera em níveis suficientes para causar dano ao ser humano, animais, plantas e materiais. Os poluentes atmosféricos são substâncias que geram esse efeito negativo ao meio ambiente (MELO, 1997; CONAMA, 1990). Assim, a poluição atmosférica decorre principalmente das diferentes atividades humanas, diretamente relacionadas ao rápido crescimento e concentração populacional e industrial, bem como das medidas adotadas para o seu controle. Além disso, as condições meteorológicas interferem diretamente nas concentrações dos poluentes atmosféricos. Considerando as possibilidades de dispersão, a ausência de chuva reduz a depuração atmosférica (QUEROL *et al,* 1998; RAGOSTA *et al,* 2002). A presença de ventos determina a distância e a direção que as partículas percorrerão para posterior deposição (GOYAL, 2002). Nos períodos de outono e inverno no hemisfério sul, as concentrações dos poluentes tendem a se apresentarem mais elevadas (BILOS *et al,* 2001; MORENO-GRAU, 2000).

Quanto à dimensão da área atingida, a poluição do ar pode ser global ou local. Os problemas de poluição local dizem respeito a uma região relativamente

pequena, como uma cidade. Os problemas globais envolvem toda a ecosfera e exigem um esforço mundial para controlá-los. Os principais problemas globais decorrentes da poluição do ar são: aumento da temperatura do planeta, denominado efeito estufa, alteração da intensidade da radiação ultravioleta causada pela depleção da camada de ozônio na estratosfera e o aumento da acidez das águas da chuva, denominado chuva ácida (BRAGA *et al*, 2002).

Em relação ao estágio de desenvolvimento dos países, é fato histórico que, quando um país subdesenvolvido inicia o seu desenvolvimento industrial, sua qualidade do ar piora significativamente. Tal situação persiste até que seja alcançado um nível importante de riqueza, a partir do qual a emissão de poluentes passa a ser regulamentada por lei e, então, a qualidade do ar tende a melhorar. Assim, embora a qualidade do ar esteja melhorando na maioria dos países desenvolvidos, ela está piorando nas grandes cidades dos países em desenvolvimento. A Cidade do México é considerada como tendo a atmosfera mais poluída do mundo na atualidade (BAIRD, 2002). Outro exemplo é Nova Delhi, capital da Índia, com um dos mais altos níveis de poluição urbana por material particulado em suspensão no mundo (GOYAL, 2002).

1.3.1. CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Poluentes atmosféricos são substâncias indesejáveis que, pela elevação de sua concentração no ar além de limites toleráveis, causam a sua contaminação e o tornam impróprio ou nocivo para a saúde humana ou para a preservação dos demais recursos ambientais (MELO, 1997).

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados em função de seu estado físico, estando dissolvidos na atmosfera como gases ou vapores, ou também se apresentando nos estados líquido e sólido, finamente divididos, de tal modo que permanecem suspensos na atmosfera por um tempo considerável. Neste caso, forma-se um aerossol em que o ar é a fase contínua e as partículas líquidas ou sólidas constituem a fase dispersa.

Em relação à sua origem, os poluentes atmosféricos podem ser classificados em primários e secundários. Poluentes primários são emitidos diretamente na atmosfera e compreendem o material particulado, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos. Poluentes secundários são produzidos através de reações químicas entre poluentes primários e componentes atmosféricos naturais. Ozônio e trióxido de enxofre são exemplos de poluentes secundários, pois ambos são formados através de reações químicas que ocorrem na atmosfera.

Os poluentes atmosféricos também podem ser classificados segundo a classe química a que pertencem, como poluentes orgânicos e poluentes inorgânicos. Exemplos são hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e aldeídos, e dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio, respectivamente.

1.3.2. FONTES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Os processos envolvidos na formação dos poluentes devem ser considerados quando se discute a origem da poluição atmosférica. As fontes de poluição atmosférica são quaisquer processos naturais ou antropogênicos que liberam ou emitem matéria ou energia para a atmosfera, tornando-a contaminada ou poluída.

São exemplos de fontes naturais de poluentes atmosféricos as emissões de gases provocadas por erupções vulcânicas, a decomposição de vegetais e animais, a ressuspensão de poeira do solo pelos ventos, a formação de gás metano em pântanos, os aerossóis marinhos, a formação de ozônio devido a descargas elétricas na atmosfera, os incêndios naturais em florestas e os pólens de plantas.

São exemplos de fontes antropogênicas de poluentes atmosféricos os diferentes processos e operações industriais, a queima de combustíveis tais como etanol, gasolina, diesel ou qualquer outro tipo de combustível, queimadas na agricultura, incineração de lixo e poeiras fugitivas.

Sob o ponto de vista espacial, as fontes de poluição atmosférica podem ser móveis e estacionárias. Exemplo de fonte estacionária, ou fixa, é uma chaminé de

indústria. Veículos são exemplos de fonte móvel, entretanto, uma via de circulação de veículos pode ser considerada uma fonte estacionária (BRAGA *et al*, 2002; MELO, 1997).

1.3.3. PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Os poluentes atmosféricos são principalmente gases, formados por substâncias gasosas e vapores, e material particulado, formados por substâncias sólidas e líquidas em suspensão, e têm sido alvo de inúmeras pesquisas científicas e de regulamentações legais para o controle de sua emissão, devido aos impactos que causam sobre a atmosfera, a vegetação, a saúde humana, os animais e os materiais. As concentrações dos poluentes dependem do clima, da topografia, da densidade populacional, do nível e do tipo das atividades industriais locais (BRAGA *et al*, 2002).

1.3.4. PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Importante distinção deve ser feita entre os conceitos de poluentes atmosféricos e padrões de qualidade do ar. Poluentes atmosféricos são todas as substâncias capazes de degradar a qualidade do ar, estando previstas ou não na legislação ambiental. Os parâmetros adotados como padrões pela legislação medem o nível de degradação da qualidade do ar, referindo-se a determinadas espécies químicas (SO_2, CO, O_3, NO_2) ou a conjuntos de substâncias medidos por métodos de referência, tais como PTS, PM_{10} e Fumaça. Cada parâmetro é medido por um método de referência, e a avaliação da qualidade do ar, para os efeitos legais, deve ser feita através desses métodos ou outros oficialmente reconhecidos como equivalentes (MELO, 1997).

Os padrões de qualidade do ar definem para cada poluente a concentração máxima à qual as pessoas podem ficar expostas, de modo a garantir proteção à sua saúde e bem estar, baseados em estudos de caracterização de efeitos de cada poluente na saúde. A legislação brasileira de qualidade do ar tem como referência as leis norte-americanas. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos,

EPA, especifica através do *National Ambient Air Quality Standards* (NAAQS) os níveis máximos permitidos para diversos poluentes atmosféricos, de modo que a máxima concentração de um poluente é especificada em função de um período médio de tempo.

Os padrões (limites máximos) estão divididos em dois níveis: primário e secundário. Os padrões primários contêm uma margem de segurança adequada para proteger crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias. Os padrões secundários não consideram diretamente a saúde humana, mas levam em conta os danos à fauna e flora, aos materiais e edifícios, bem como mudanças climáticas, problemas de visibilidade e conforto pessoal (BRAGA *et al*, 2002). Os padrões podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo, se primários, ou como níveis desejados de concentrações de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo, se secundários.

Os padrões nacionais de qualidade do ar foram estabelecidos através da Portaria Normativa IBAMA nº 348 de 14/03/1990, transformados na Resolução CONAMA nº 03/90, de 28/06/1990: "Os padrões primários são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Os padrões secundários são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à flora, à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral." A tabela 2 mostra os valores dos padrões de qualidade do ar nacionais. A abrangência desses padrões está voltada para os principais poluentes atmosféricos, adotados universalmente como indicadores da qualidade do ar (dióxido de enxofre, partículas em suspensão, monóxido de carbono, oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio e dióxido de nitrogênio).

Tabela 2: Padrões nacionais de qualidade do ar e métodos de referência (CONAMA, 1990)

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário ($\mu g/m^3$)	Padrão secundário ($\mu g/m^3$)	Método de medição
Partículas totais em suspensão	24 horas (1)	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA (2)	80	50	
Dióxido de enxofre	24 horas (1)	365	100	Pararosanilina
	MAA (3)	80	40	
Monóxido de carbono	1 hora (1)	40.000 (35 ppm)	40.000 (35 ppm)	Infra-vermelho não dispersivo
	8 horas (3)	10.000 (9 ppm)	10.000 (9 ppm)	
Ozônio	1 hora (1)	160	160	Quimiluminescência
Fumaça	24 horas (1)	150	100	Refletância
	MAA (3)	60	40	
Partículas inaláveis	24 horas (1)	150	150	Separação inercial /
	MAA (3)	60	50	Filtração
Dióxido de nitrogênio	1 hora (1)	320	190	Quimiluminescência
	MAA (3)	100	100	

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano
(2) Média geométrica anual
(3) Média aritmética anual

O objetivo do estabelecimento de padrões secundários é criar uma base para uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar. Devem ser aplicados à áreas de preservação (parques nacionais, áreas de proteção ambiental, estâncias turísticas, etc). Não se aplicam, pelo menos a curto prazo, a áreas de desenvolvimento, onde devem ser aplicados os padrões primários. Como prevê a própria Resolução CONAMA n° 03/90, a aplicação diferenciada de padrões primários e secundários requer que o território nacional seja dividido em classes conforme o uso pretendido. A mesma resolução prevê ainda que enquanto não for estabelecida a classificação das áreas os padrões aplicáveis serão os primários.

As concentrações estabelecidas como padrões de qualidade do ar não são definitivas. Durante os últimos anos, diversos estudos sobre a caracterização da poluição atmosférica em centros urbanos vêm sendo desenvolvidos e esclarecendo

cada vez mais seus efeitos na saúde humana, além do impacto ambiental na flora e na fauna. Dessa forma, a legislação em vários países vem se tornando cada vez mais restritiva em relação aos padrões dos poluentes. Exemplo é o padrão específico para a fração fina do material particulado, com partículas de diâmetro inferior a 2,5 μm, adotado em 1997 pela EPA norte-americana (EPA, 1999), em função das evidências de que esta fração causa mortes prematuras e problemas respiratórios ao atingir os alvéolos pulmonares. Nas vias aéreas inferiores não há mecanismos eficientes de expulsão de poluentes, tal como ocorre nas vias aéreas superiores (CASTANHO, 1999).

1.4. MATERIAL PARTICULADO

1.4.1. CONCEITOS

O termo partículas em suspensão diz respeito a um grande número de substâncias químicas existentes na atmosfera na forma de partículas sólidas ou líquidas, abrangendo uma variada gama de tamanhos, formas e densidades e apresentando variada composição química (BAIRD, 2002; NING *et al*, 1996). Assim, o material particulado atmosférico é uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, e varia em tamanho, composição e origem, podendo se apresentar nos estados sólido ou líquido (WHO, 2003).

Devido à complexidade e aos diferentes tamanhos das partículas na determinação dos efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente, diversos termos são utilizados para designar as partículas em suspensão, ou material particulado atmosférico: poeira e fuligem referem-se a sólidos, enquanto névoa e neblina referem-se a líquidos. Um aerossol é um conjunto de partículas sólidas ou líquidas dispersas no ar (BAIRD, 2002). Alguns outros termos são derivados a partir de métodos analíticos ou de amostragem que definem parâmetros previstos na legislação ambiental: PTS, estimativa de massa das partículas de diâmetro entre 0,3 μm e 100 μm coletadas pelo método do amostrador de grandes volumes; partículas inaláveis (PM_{10}), estimativa de massa das partículas de diâmetro inferior a 10 μm

coletadas pelo método da separação inercial; e fumaça, obtido pelo método da refletância como medida da intensidade de dispersão da luz pelas partículas de fuligem em suspensão (MELO, 1997). Outros termos se referem ao local de deposição do material particulado no trato respiratório: partículas inaláveis são aquelas de diâmetro inferior a 10 μm e que são inaladas através da boca e do nariz; partículas respiráveis são aquelas de diâmetro inferior a 2,5 μm e que penetram até os alvéolos pulmonares. O termo "partículas inaláveis" tem conotações fisiológicas e de amostragem (WHO, 2003

1.4.2. CLASSIFICAÇÃO E FONTES DO MATERIAL PARTICULADO

As partículas sólidas ou líquidas suspensas na atmosfera podem ser provenientes de fontes naturais ou antropogênicas, ou também formadas na atmosfera por reações entre compostos já existentes, sendo classificadas como primárias e secundárias, respectivamente. Essas partículas variam consideravelmente em tamanho, morfologia, composição química e propriedades físicas (BAIRD, 2002; MUNN *et al*, 1997).

As partículas grossas, de diâmetro maior que 2,5 μm, resultam principalmente da desintegração de grandes partículas e podem ser geradas por emissões naturais, como erupções vulcânicas e ressuspensão do solo em áreas sem cobertura vegetal, ou podem ter origem antropogênica, como o cultivo da terra e atividades de mineração. Consequentemente, sua composição é similar àquela da crosta terrestre, com alta concentração de alumínio, ferro, cálcio, silício e oxigênio na forma de óxidos e silicatos, ou mesmo alcalinas, devido à presença de carbonato de cálcio.

As partículas finas, de diâmetro menor que 2,5 μm, formam-se principalmente por meio de reações químicas ou a partir da coagulação de espécies ainda menores. O conteúdo orgânico médio é geralmente maior para as partículas finas que para as grossas. Por exemplo, a queima incompleta de combustíveis fósseis produz muitas partículas pequenas de fuligem, na maioria pequenos cristais

de carbono elementar. Outras partículas finas suspensas importantes na atmosfera são os compostos inorgânicos de enxofre e nitrogênio (BAIRD, 2002).

1.4.3. TAMANHO DO MATERIAL PARTICULADO

Embora poucas partículas suspensas no ar sejam esféricas, elas são tratadas como se apresentassem esta forma, pois o diâmetro aerodinâmico das partículas é sua propriedade mais relevante, e equivale ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária com a mesma velocidade de sedimentação da partícula em estudo. Esta propriedade regula o transporte e a remoção das partículas do ar, determina os efeitos sobre o sistema respiratório humano e está associada à composição química e às fontes de emissão das partículas (WHO, 2003). As partículas suspensas na atmosfera são de distintas origens e composições, e formadas em determinados períodos de tempo e diversos locais. Desse modo, existe uma grande distribuição nos tamanhos do material particulado. As menores partículas atingem diâmetro de 0,002 μm. O limite superior corresponde a um diâmetro de 100 μm (BAIRD, 2002). As faixas de tamanho para os tipos de partículas mais comuns estão representadas na figura 2.

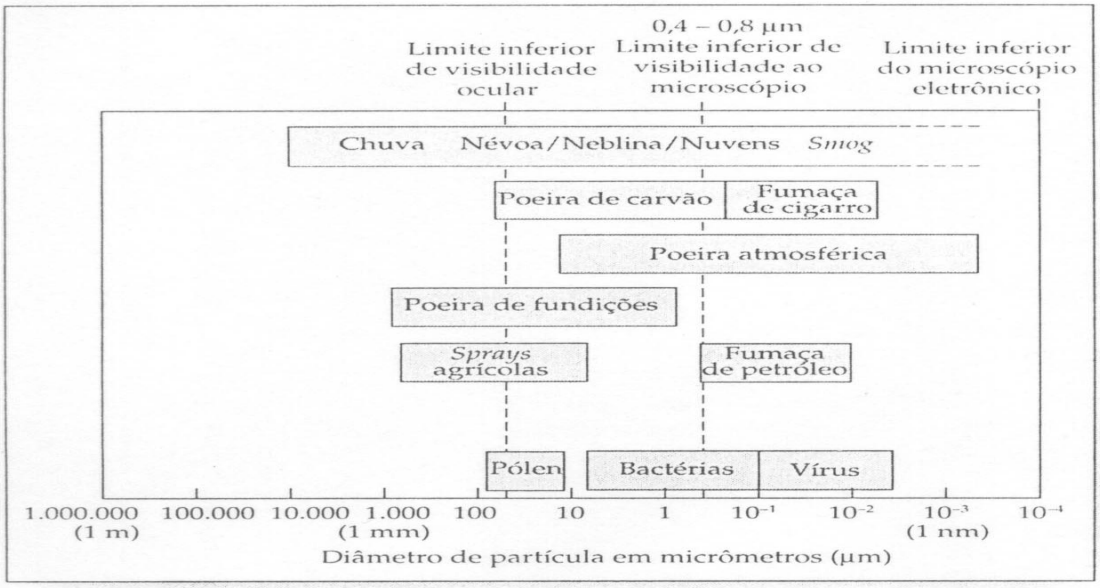


Figura 2: Faixas típicas para vários tamanhos de partículas. Fonte: BAIRD (2002).

Qualitativamente, as partículas são classificadas como grossas ou finas, dependendo de seus diâmetros serem maiores ou menores que 2,5 μm, respectivamente. Esta divisão por intervalos de tamanho é definida pelas frações que concentram as maiores massas, conforme mostrado na figura 3.

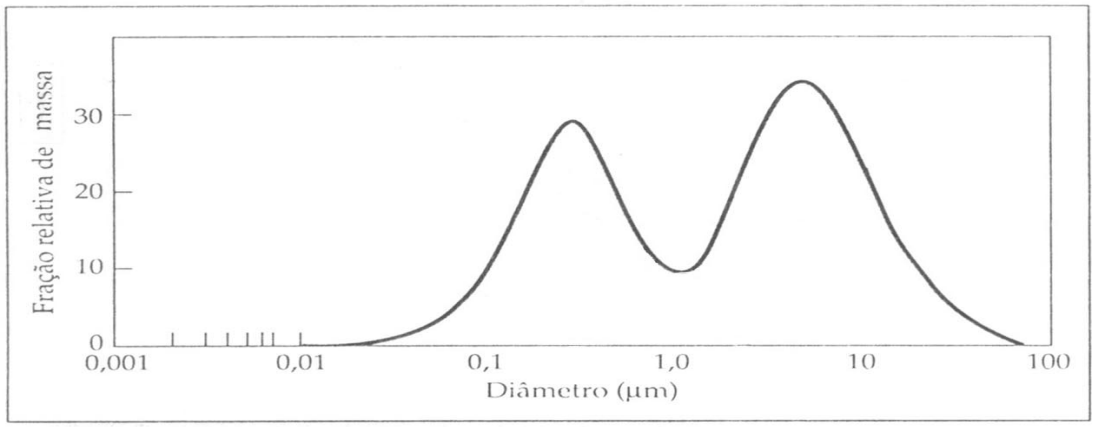


Figura 3: Distribuição relativa das massas para os diferentes tamanhos das partículas em suspensão. Fonte: EPA (1999).

Estas frações de tamanho, distribuídas de forma bimodal (EPA, 1999), possuem diferentes propriedades físicas e químicas, diferentes processos de emissão e remoção da atmosfera. A fração grossa é geralmente constituída por partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos, como ressuspensão de poeira de solo por ventos ou circulação de veículos, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais. A fração fina contém partículas primárias geradas por processos de combustão por indústrias, veículos e partículas secundárias formadas por reações químicas, como por exemplo, sulfatos formados a partir do SO_2, nitratos, amônio, metais traço e material carbonáceo (SEINFELD, 1989).

O tempo de permanência das partículas suspensas no ar é função do seu tamanho, podendo chegar a dias ou semanas e serem as partículas transportadas por correntes de ar favoráveis, afetando o ar não somente em escala local mas também em escala regional e até global. As partículas grossas sedimentam rapidamente, sendo freqüentemente ressuspensas pela ação dos ventos e tráfego de veículos. Os processos de remoção das partículas suspensas ocorrem basicamente por deposição

seca e úmida. A deposição seca ocorre devido à ação da gravidade sobre as partículas, sendo mais eficiente na fração grossa. A deposição úmida ocorre por remoção de partículas dentro e abaixo das nuvens, devido à precipitação. O tempo médio que as partículas dos diferentes tamanhos permanecem suspensas no ar está mostrado na figura 4.

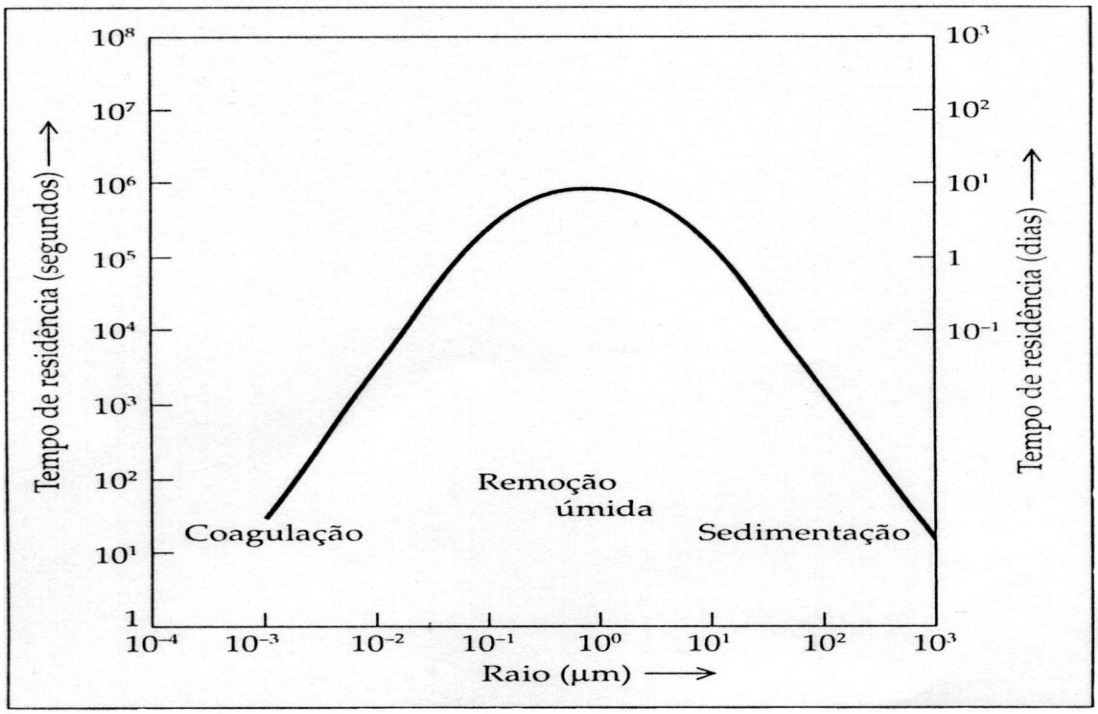


Figura 4: Tempo de residência médio para as partículas em suspensão em função do seu tamanho. Fonte: BAIRD (2002).

1.4.4. EFEITOS DO MATERIAL PARTICULADO

Os efeitos da poluição atmosférica sobre o meio ambiente e a saúde humana se manifestam globalmente e em escala local e, neste caso, dentre os principais poluentes atmosféricos, o material particulado caracteriza a mais evidente e visível forma de poluição do ar em um centro urbano.

O primeiro efeito visível sobre os materiais e a vegetação é a deposição de partículas, principalmente poeira e fumaça. Nas edificações e monumentos, as

partículas depositadas provocam descoloração, erosão, corrosão e decomposição de materiais de construção.

As condições de visibilidade na atmosfera são influenciadas pelas partículas em suspensão, podendo, dessa forma, afetar inclusive o clima, absorvendo as radiações solares e diminuindo sua incidência sobre a superfície terrestre (MELO, 1997).

O material particulado afeta a saúde humana de várias maneiras, com a irritação dos olhos e das vias respiratórias, a redução da capacidade pulmonar, a redução da performance física, o agravamento de doenças crônicas do aparelho respiratório, dentre outras (WHO, 2000). Por meio da respiração, as partículas alcançam desde as narinas até os alvéolos pulmonares, provocando processos inflamatórios que debilitam o sistema respiratório. Os efeitos adversos são mais notados em crianças, idosos e em pessoas que sofrem de doenças respiratórias e cardiovasculares. Nestas pessoas, há um agravamento do quadro de saúde por meio de infecções mais graves como bronquites, pneumonias, asma, câncer, podendo ainda levar à morte (CASTANHO, 1999).

Atualmente, em algumas cidades brasileiras, o controle do material particulado é feito pelo monitoramento das partículas totais em suspensão, a fumaça e o particulado inalável. Entretanto, diversos estudos mostram que, dentre as diferentes faixas de tamanho do material particulado, as partículas grossas, de diâmetro superior a 2,5 μm, são menos prejudiciais à saúde humana, pois sedimentam rapidamente, reduzindo a exposição humana por inalação. Quando inaladas, tais partículas são filtradas nos pêlos do nariz ou retidas na garganta. Entretanto, por se acumularem nas vias aéreas superiores, as partículas grossas agravam problemas como a asma em pessoas com deficiência respiratória. Nas vias aéreas superiores existem mecanismos naturais de expulsão do particulado cuja eficiência é diferenciada entre pessoas saudáveis e com problemas respiratórios. Ao contrário, as partículas finas respiráveis, de diâmetro inferior a 2,5 μm, chegam aos brônquios e aos alvéolos pulmonares. Nas vias aéreas

inferiores não há mecanismos eficientes de expulsão destas partículas (CASTANHO, 1999). Tais partículas possuem superfície específica maior que das partículas grossas, o que aumenta sua capacidade em adsorver e transportar poluentes com efeitos tóxicos e carcinogênicos até o trato respiratório, tais como metais tóxicos (QUITÉRIO, 2004), além de moléculas orgânicas de grandes dimensões e baixas pressões de vapor, onde podem reagir ou catalisar reações bioquímicas (BAIRD, 2002; MELO, 1997). A figura 5 mostra os diferentes locais de deposição das partículas no sistema respiratório.

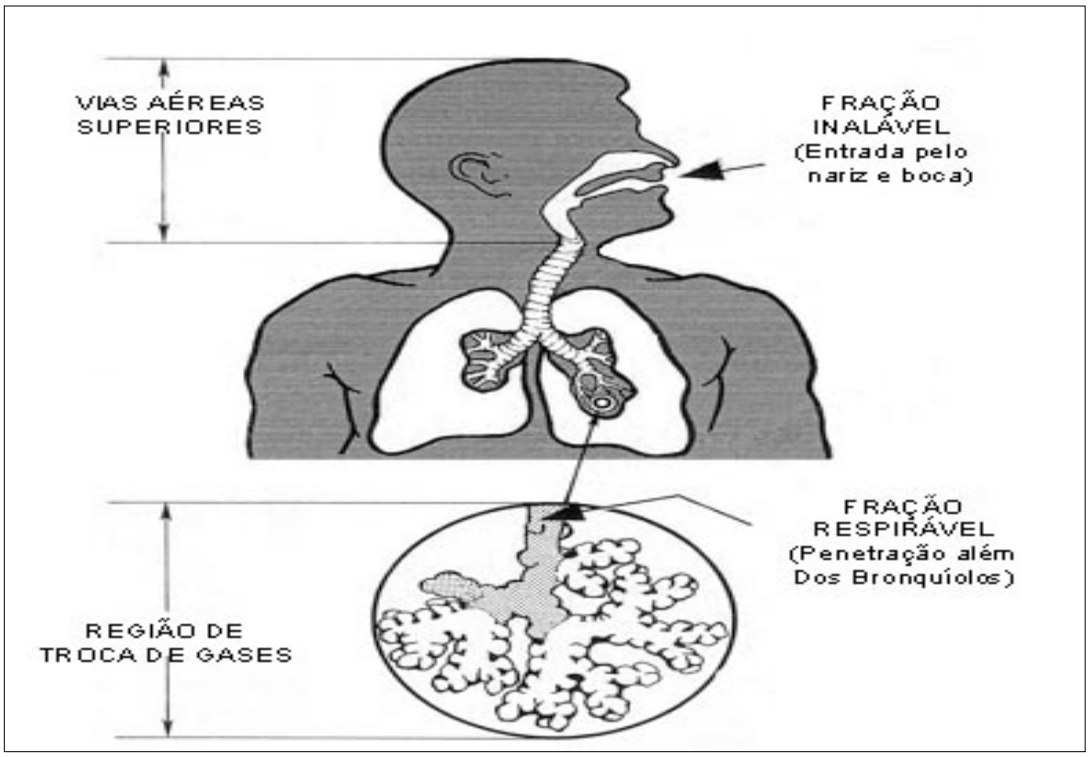


Figura 5: Locais de deposição de partículas no trato respiratório em função do seu tamanho. Fonte: EPA (1999).

1.5. METAIS ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não-degradáveis, de maneira que podem acumular-se no

ambiente e manifestar sua toxicidade. Os metais pesados são assim denominados por possuírem altas densidades em comparação a de outros materiais. Embora seus locais de fixação final sejam os solos e os sedimentos, eles são em sua maioria transportados de um lugar para outro transportados por via aérea, seja como gases ou como espécies adsorvidas sobre ou absorvidas em material particulado em suspensão (BAIRD, 2002).

Os metais pesados, na forma de elementos livres condensados, não são particularmente tóxicos. Porém, são perigosos nas suas formas catiônicas e também quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono. Os íons metálicos formam complexos com uma grande quantidade de ligantes e exercem influência sobre as funções biológicas, afetando o desenvolvimento normal dos tecidos do corpo humano e seu funcionamento adequado. Partículas em suspensão, especialmente as inaláveis, com diâmetro inferior a 10 μm, contêm altas concentrações de metais de interesse toxicológico, como Cu, Ni, Mn, Zn, Pb e Cd, dentre outros. Ainda que muitos desses metais sejam constituintes dos tecidos, seus efeitos tóxicos são conhecidos mesmo em baixos níveis (MOHANRAJ *et al*, 2004; WHO, 2003).

Recentes estudos têm mostrado sólida evidência de relação entre os efeitos sobre a saúde humana decorrentes da inalação de material particulado de diferentes tamanhos e a presença de metais nas partículas. Estes potenciais efeitos devem ser estudados levando-se em conta outros fatores além do tamanho das partículas e as concentrações dos metais: suas características físico-químicas, sua solubilidade nos fluidos biológicos, o tempo total de exposição humana e o estado de saúde da população (VOUTSA & SAMARA, 2002). Na maioria dos estudos é determinada apenas a concentração total dos metais no material particulado. Entretanto, a determinação das frações que são solúveis em diferentes agentes lixiviantes pode fornecer informações úteis sobre a especiação de vários elementos, sua origem a partir de fontes de emissão específicas ou sua potencial biodisponibilidade. É o caso dos metais provenientes de fontes

antropogênicas, existentes principalmente em formas solúveis em água, ao contrário das partículas originadas de fontes naturais, geralmente sob a forma de óxidos e silicatos, pouco solúveis em água ou em meio ácido diluído (FERNANDEZ *et al,* 2000; FERNANDEZ ESPINOSA *et al*, 2002). Em um estudo realizado na cidade de Tessalônica, Grécia, no período compreendido entre o verão de 1997 e o verão de 1998, verificou-se que as frações biodisponíveis para os metais Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn variavam entre 60% e 75% da concentração total dos metais, nas partículas inaláveis coletadas em áreas industriais, e entre 5% e 40% da concentração total dos metais, nas partículas inaláveis coletadas em áreas urbanas (VOUTSA & SAMARA, 2002).

2. OBJETIVOS

O material particulado em suspensão na atmosfera é coletado e analisado por diferentes razões. As partículas são mensuradas e analisadas para se verificar se estão em conformidade com os padrões de qualidade do ar, para se identificar e quantificar espécies químicas que podem ser nocivas à saúde humana e ao ambiente e para se determinar suas fontes de emissão (CHOW *et al*, in KEITH, 1996).

Devido à existência de fontes poluidoras na cidade de Ouro Preto e outras próximas a ela, como uma fábrica de alumínio e a emissão veicular, este trabalho teve por objetivos:

- Determinar as concentrações do material particulado atmosférico na cidade de Ouro Preto, no período de maio de 2002 a maio de 2003, e relacioná-las com as condições de precipitação pluviométrica;
- Contribuir para a avaliação da qualidade do ar na cidade de Ouro Preto, através da comparação das concentrações do material particulado atmosférico, expressas pelo parâmetro legal PTS, com os níveis estabelecidos pela legislação ambiental brasileira por meio da Resolução 03/90 (CONAMA, 1992).
- Determinar as concentrações de metais pesados associados ao material particulado em suspensão na atmosfera da cidade de Ouro Preto, notadamente aqueles de reconhecido perfil tóxico cujos limites sejam estabelecidos por agências reguladoras internacionais (ATSDR, 2001; WHO, 2000).
- Correlacionar as concentrações de PTS com as concentrações dos elementos metálicos analisados, de modo a evidenciar o grau de dependência entre elas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDOS

3.1.1. LOCALIZAÇÃO, CLIMA, RELEVO E ECONOMIA

A área estudada está localizada no núcleo urbano da sede do município de Ouro Preto, situado na porção central do estado de Minas Gerais, na parte sudeste do Quadrilátero Ferrífero. As coordenadas geográficas da cidade são aproximadamente 20º30' de latitude sul e 44º33' de longitude oeste. A área estudada possui um relevo predominantemente montanhoso, caracterizado por cristas rochosas e vales encaixados, entre o flanco sul da Serra de Ouro Preto e o flanco oeste da Serra do Itacolomi. A altitude no centro da cidade é 1.160 metros. A temperatura média anual é de 17,4º C, enquanto que as temperaturas médias máxima e mínima são 22,6ºC e 13,1ºC, respectivamente. A precipitação média anual é de 2018 mm, com distribuição bastante irregular e concentrada no período compreendido entre os meses de outubro a março. O clima de Ouro Preto é classificado como tropical de altitude. Os ventos predominantes na cidade são de sudeste para noroeste. As redes de drenagem do município pertencem às bacias do Rio São Francisco e do Rio Doce (IBGE, 2005).

No ano de 2000 a população de Ouro Preto era de 65.731 habitantes, sendo que 84,9% residiam em áreas urbanas. A economia do município está fortemente apoiada nas atividades de mineração e de metalurgia e o setor industrial absorve 32,5% da população economicamente ativa; os setores de prestação de serviços e administração pública ocupam 42,2%. O restante é absorvido pelos setores agropecuário, extração vegetal, comércio, transporte e comunicação (IBGE, 2005).

3.1.2. ASPECTOS GEOLÓGICOS

As rochas que ocorrem na área estudada são aquelas típicas do Quadrilátero Ferrífero. Do ponto de vista litoestratigráfico, as litologias pertencem aos Grupos Nova Lima, Caraça e Itabira. Os xistos do Grupo Nova Lima aparecem sempre muito

alterados. Em superfície, são normalmente argilosos nas colorações vermelha, rósea e amarelada. O Grupo Caraça compõe-se das Formações Moeda e Batatal. Os quartzitos da Formação Moeda podem aparecer frescos ou alterados, e neste caso, são friáveis e de cor cinza-esbranquiçada. Os filitos da Formação Batatal apresentam normalmente coloração cinza média a escura. Em superfície, estão normalmente muito alterados e são relativamente raros, devido à cobertura vegetal. O Grupo Itabira está representado pelos itabiritos da Formação Cauê. As rochas apresentam alternância de níveis milimétricos de quartzo e hematita (óxido de ferro). Em superfície, estão muito alteradas e friáveis (SILVA *et al*, 2001). Ocorre, ainda, na área em estudo, uma região com cobertura laterítico-bauxítica composta principalmente por hidróxidos de alumínio hidratados e óxidos de ferro, de titânio, sílica e aluminossilicatos.

3.1.3. FONTES POTENCIALMENTE POLUIDORAS

O processamento industrial de metais, desde a fase de tratamento do minério até a obtenção do produto final, implica em emissão de gases e particulados para a atmosfera. O município de Ouro Preto abriga uma fábrica de alumínio em seu núcleo urbano, pertencente à empresa Novelis (ex-ALCAN), localizada aproximadamente 2 km a sul-sudoeste do centro histórico da cidade, no vale do Ribeirão Funil. Apesar do esforço da empresa em diminuir suas emissões industriais, ainda resultam emanações decorrentes de sua atividade produtiva. O minério utilizado na obtenção do alumínio metálico é a bauxita e sua purificação é feita pelo processo Bayer, que utiliza solução de soda cáustica, NaOH, para digerir os compostos de alumínio presentes na bauxita, sob condições moderadas de temperatura e pressão (CONSTANTINO *et al*, 2002). O processo utiliza também criolita sintética, Na_3AlF_6, como fundente do óxido de alumínio durante a eletrólise. As emissões de uma indústria de alumínio primário são provenientes principalmente da calcinação do hidróxido de alumínio para a produção de óxido de alumínio, a alumina, e das cubas de redução do processo eletrolítico para a produção do alumínio metálico (PRADO FILHO, 1993).

Próxima à cidade de Ouro Preto, aproximadamente 6 km a sudoeste do centro histórico, localiza-se uma fábrica de ferro-ligas, de propriedade da empresa Rio Doce Manganês, que também contribui emitindo material particulado para a atmosfera. Adicionalmente, nos últimos anos tem aumentado expressivamente o tráfego de veículos leves, caminhões e ônibus na cidade. Além disso, empresas mineradoras da região podem estar contribuindo para o aumento da concentração de material particulado na atmosfera de Ouro Preto.

Contribuem também para a presença de material particulado atmosférico em Ouro Preto a suspensão de partículas provenientes de solos e rochas alteradas e friáveis existentes na área estudada e próximos a ela.

3.2. PONTOS DE AMOSTRAGEM

Os pontos de amostragem do material particulado atmosférico, coletado como PTS, estão situados no bairro Pilar, no prédio da antiga FEBEM, atualmente ocupado pela Secretaria de Saúde da Prefeitura Municipal de Ouro Preto e na Escola de Minas da Praça Tiradentes. As estações de amostragem do Pilar e da Escola de Minas estão localizadas no centro histórico da cidade de Ouro Preto. A estação da FEBEM está localizada no limite oeste do núcleo urbano da cidade, estando sujeita a uma menor influência de poluentes atmosféricos provenientes de fontes antropogênicas locais. Por isso, este ponto foi escolhido como o ponto de amostragem do branco. As estações de amostragem fazem parte da rede de monitoramento da qualidade do ar pertencente à empresa Novelis, que realizou todas as coletas do material particulado, forneceu os dados de PTS e disponibilizou os filtros de fibra de vidro contendo as amostras utilizadas nas análises químicas. A figura 6 mostra a localização das estações de amostragem cujos dados foram utilizados neste trabalho.

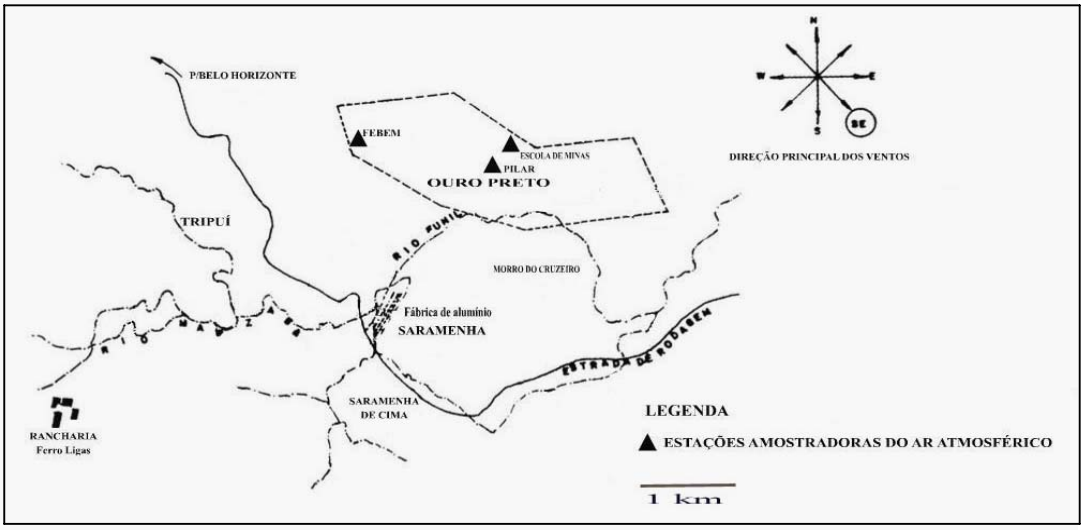


Figura 6: Localização dos pontos de amostragem do material particulado atmosférico.

3.3. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

A amostragem do material particulado atmosférico seguiu a metodologia estabelecida pela Norma ABNT-NBR 9547 (ABNT, 1997). Esta norma é baseada em norma da *EPA* (USEPA, 1988).

3.3.1. AMOSTRADOR DE GRANDES VOLUMES (HI-VOL)

A coleta do material particulado atmosférico foi feita pelo método que utiliza o amostrador de grandes volumes, usualmente designado por HI-VOL, do inglês *high volume sampler*, mostrado na figura 7.

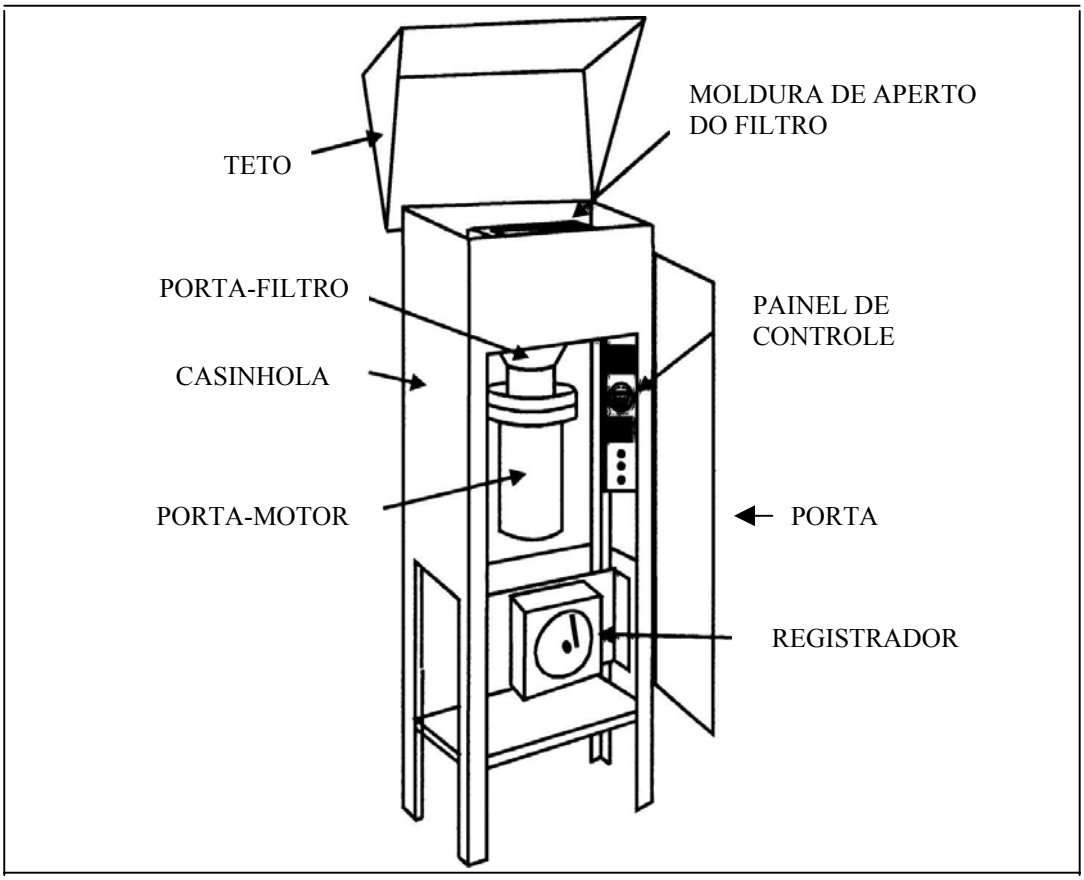


Figura 7: Amostrador de grandes volumes com teto e porta abertos. Fonte: ENERGÉTICA (2001).

O equipamento é formado por três partes principais: o conjunto motor aspirador/porta filtro, a casinhola de abrigo e os dispositivos auxiliares de indicação de vazão, de programação de tempo, de regulagem de tensão e de medida do tempo de amostragem. O aparelho aspira um fluxo conhecido e controlado de ar através de um filtro de fibra de vidro, posicionado no porta-filtro, por um período contínuo de 24 horas em cada amostragem. As partículas com diâmetro aerodinâmico entre 0,3 μm e 100 μm são retidas na superfície do filtro. A figura 8 ilustra a direção do fluxo de ar dentro da casinhola de abrigo. As partículas de diâmetro maior que 100 μm não são coletadas em função da vazão imprimida e da geometria de entrada de ar da casinhola. No anexo 1 estão descritas as especificações do amostrador de ar utilizado.

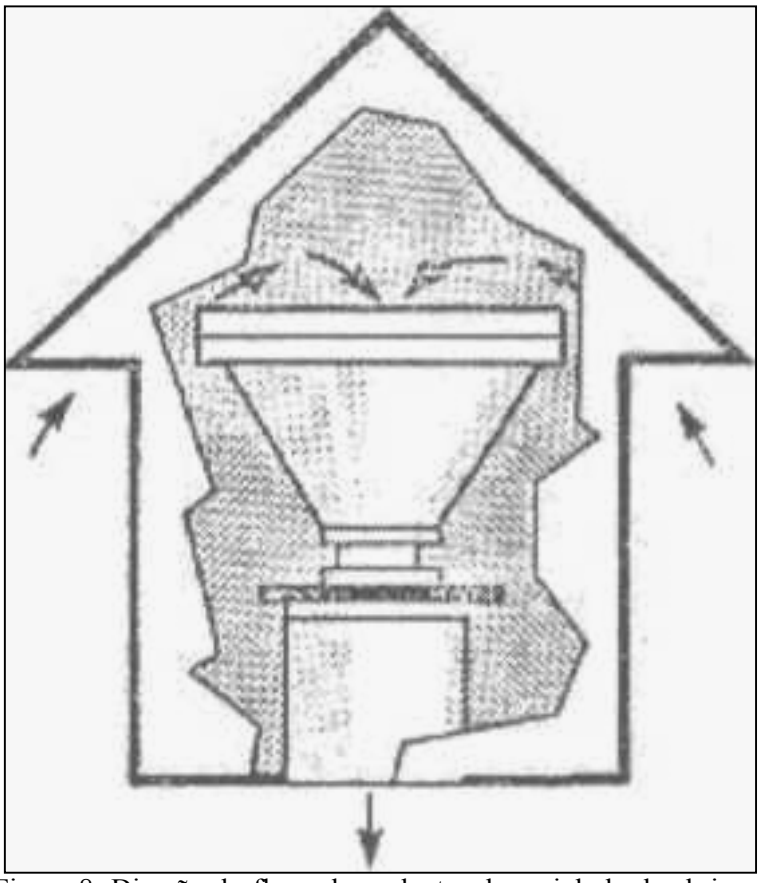


Figura 8: Direção do fluxo de ar dentro da casinhola de abrigo do amostrador de grandes volumes. Fonte: ENERGÉTICA (2001).

3.3.2. FILTROS

Um filtro para amostragem de partículas em suspensão deve apresentar propriedades como possibilitar a retenção das partículas e ao mesmo tempo permitir a passagem do fluxo de ar, bem como prover a coleta de certa quantidade de amostra que facilite a determinação da concentração de PTS. Os principais tipos de filtro são de fibra de vidro, fibra de quartzo recoberta com membrana de Teflon®, celulose, fibra de quartzo, policarbonato e nitrato/acetato de celulose (EPA, 1999).

O filtro utilizado neste trabalho era de fibra de vidro, da marca Energética, de dimensões 203 mm x 254 mm (8 pol x 10 pol) e área de coleta de 40.645 mm^2 (63 pol^2), com uma eficiência de coleta de no mínimo 99% para partículas com diâmetro igual ou superior a 0,3 μm, baixa resistência ao fluxo de ar e pouca afinidade por umidade (ENERGÉTICA, 2001).

3.3.3. PROGRAMA DE AMOSTRAGEM

Os dados obtidos em um programa de amostragem somente são úteis dentro de séries históricas (MELO, 1997). As médias anuais fazem sentido se um número mínimo de medições for realizado ao longo do ano. Pelo método do HI-VOL, é feita uma medição a cada seis dias, para que sejam coletadas amostras em todos os dias da semana (CHOW *et al*, in KEITH, 1996; MELO, 1997).

Neste trabalho, as amostragens foram realizadas durante vinte e quatro horas a cada seis dias, no período de maio de 2002 a maio de 2003. A coleta das amostras foi feita simultaneamente nos três pontos de amostragem.

3.4. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PTS

Para a determinação da concentração de PTS, o filtro foi identificado e acondicionado em dessecador por vinte e quatro horas, antes e após a coleta, para evitar a hidratação. A massa do material particulado retido no filtro, expressa em microgramas (μg), foi calculada pela diferença entre as pesagens do filtro limpo e

contendo a amostra. O volume de ar amostrado, expresso em metros cúbicos (m^3), foi calculado a partir da vazão medida e do tempo de amostragem, sendo ainda corrigido para as condições-padrão, ou seja, temperatura de 25ºC e pressão de 760 mmHg (CONAMA, 1990; ABNT, 1997).

A concentração das partículas totais em suspensão, expressa em $\mu g/m^3$, foi determinada pela expressão:

$$\text{Concentração} = \frac{\text{massa das partículas}}{\text{volume de ar amostrado}}$$

3.5. MÉTODOS ANALÍTICOS

Para a realização das análises químicas foi utilizada a estrutura do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

3.5.1. PREPARAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO PARA DIGESTÃO

Antes de cada amostra ser submetida à digestão, foi retirada de cada filtro uma fração de área 645 mm^2 (2 pol^2), correspondente a 3% da área total coletada no filtro. Para o corte da fração do filtro, foi utilizado um cortador de pizza de aço inoxidável. Como o filtro foi acondicionado dobrado ao meio, para evitar perda de material, o mesmo foi posicionado dessa maneira entre duas placas acrílicas de superfície lisa de dimensões 25 cm x 30 cm. Na placa inferior foram feitos sulcos paralelos distantes 25,4 mm (1 pol) e na placa superior foram feitas fendas coincidentes com os sulcos daquela. Isso permitiu uma maior estabilidade nas incisões, de modo a minimizar as perdas de material amostrado. As fotografias do anexo 2 mostram as placas de acrílico e o cortador de aço inoxidável utilizados para o corte dos filtros. Procedimento semelhante para corte do filtro foi utilizado em um estudo sobre

chumbo em material particulado atmosférico na cidade de Coimbra, Portugal (HARRISON *et al*, 1997).

O manuseio do material deu-se sobre uma bancada previamente limpa com álcool etílico a 95%, sendo que cada filtro foi manipulado com pinças de plástico com bordas lisas.

3.5.2. DIGESTÃO ÁCIDA EM FORNO DE MICROONDAS

A preparação convencional de amostras para análise utiliza o aquecimento de soluções ácidas em chapa quente. A temperatura de reação é limitada pelo ponto de ebulição em pressão atmosférica da mistura ácida. Além disso, a exposição aos vapores pelo analista e as contaminações das amostras são outros fatores de preocupação no uso deste método tradicional. A digestão das amostras no forno de microondas permite que se trabalhe com recipientes fechados a pressões elevadas e, consequentemente, temperaturas mais altas, devido à utilização de materiais de alta resistência mecânica e transparentes à energia radiante, como os frascos de Teflon® PFA, e devido aos sistemas de controle de tempo de digestão e potência disponíveis no forno (KRUG *et al*, 1999). A energia de microondas é absorvida rapidamente por líquidos polares ou por soluções iônicas, normalmente ácidas, provocando a dissolução da amostra em pouco tempo.

A digestão do material particulado para extração dos metais foi realizada em forno de microondas marca CEM Corporation modelo MDS 2000. No anexo 3 são apresentadas as especificações técnicas do equipamento (CEM, 1997).

A metodologia inicialmente empregada foi aquela proposta por EPA (1999). Cada filtro foi colocado no interior de um tubo centrífuga de polisulfonato (PSF) de capacidade 30 mL, adicionando-se em seguida 10 mL da solução de extração preparada pela diluição de 55 mL de HNO_3 concentrado e 165 mL de HCl concentrado para 1 litro de solução. Esta solução ácida diluída, segundo o método proposto, é suficiente para dissolver os metais associados ao material particulado atmosférico. Cada tubo PSF foi colocado em um vaso de Teflon PFA contendo 31 mL de água deionizada, e irradiado em forno de microondas com potência de 486 W

por 23 minutos. Mas o tubo PSF não resistiu às condições propostas no método, furando a tampa ou vazando material pela rosca da tampa. As fotografias apresentadas no anexo 4 mostram o ocorrido.

Em função disso, a digestão foi feita colocando-se as duas polegadas quadradas cortadas do filtro diretamente no frasco Teflon PFA, utilizando 4 mL de água-régia. Este procedimento mais agressivo foi adotado para se obter o conteúdo metálico total no material particulado (VOUTSA & SAMARA, 2002). Procedimento semelhante foi utilizado em um estudo sobre metais em material particulado atmosférico na cidade de Cartagena, Espanha (MORENO-GRAU *et al*, 2000). Foi feita uma pré-digestão por 1 hora com o frasco aberto, para permitir o escape dos gases inicialmente produzidos. Em amostras com muita matéria orgânica, e este não é o caso das amostras de material particulado, o tempo de pré-digestão deve ser de várias horas. Em seguida, foram acrescentados 2 mL de água ultrapura, obtida em um purificador de água da marca Milli-Q Plus. A amostra foi, então, irradiada com 100 % da potência do microondas, aproximadamente 640 W, e pressão de 40 psi durante 10 minutos no primeiro estágio, 80 psi durante 5 minutos no segundo estágio e 100 psi durante 5 minutos no último estágio. O filtro de fibra de vidro, por suas características físicas e químicas, não foi digerido. Após serem filtradas e avolumadas em balões de 25 mL com água ultrapura, as amostras solubilizadas foram armazenadas em frascos de polietileno com tampa rosqueável para posterior análise. Para a preparação do "branco matriz", foram utilizados os mesmos ácidos Merck P.A. empregados no preparo das amostras e duas polegadas quadradas cortadas de um filtro não utilizado, submetidos ao mesmo programa de digestão do forno de microondas.

3.5.3. ANÁLISE DOS METAIS NO MATERIAL PARTICULADO

A técnica da espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) foi utilizada para a determinação da concentração dos metais (tabela 3) nos extratos do material particulado atmosférico (EPA, 1999).

A espectrometria de emissão atômica com fonte de excitação de plasma de argônio é um método analítico com faixa linear de trabalho capaz de determinar elementos majoritários, minoritários e traços em curtos intervalos de tempo, nas mais diferentes amostras (VOGEL, 2002). Seu princípio baseia-se na excitação dos elementos em solução por meio de um plasma sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de rádio-freqüência. O plasma pode atingir temperaturas de até 10.000 K, diminuindo os efeitos de matriz.

Para a escolha do comprimento de onda (λ) observou-se a linha espectral de cada elemento em que fosse possível obter maior sensibilidade do equipamento. Os valores de λ utilizados na determinação dos diferentes elementos podem ser vistos na tabela 3.

Tabela 3: Comprimentos de onda utilizados na determinação dos elementos pelo ICP-AES e respectivos limites de detecção.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção (ng/m^3)
Al	167,078	1,4
As	193,759	5,2
Be	234,861	0,1
Cd	226,502	0,3
Co	230,786	1,0
Cr	267,716	0,5
Cu	324,754	2,6
Fe	259,940	0,4
Mn	257,610	0,1
Mo	202,030	1,2
Ni	341,476	1,5
Pb	220,351	15,0
Zn	213,856	2,0

O equipamento utilizado foi o da marca SPECTRO modelo CIROS^{CCD} e as condições de operação do ICP-AES são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4: Condições de operação do ICP-AES para a análise dos elementos nos extratos do material particulado atmosférico coletado como PTS.

Potência do gerador	1.250 W
Fluxo de gás do nebulizador	0,90 L/min
Fluxo de gás auxiliar	1 L/min
Fluxo de gás refrigerante	12 L/min
Nebulizadores utilizados	Lichtie (ppb) e cross-flow (ppm)

Na calibração do equipamento, soluções-padrão com concentrações adequadas às curvas de trabalho foram empregadas. Um material padrão de referência (NIST 1640) foi utilizado para verificar a exatidão do método de extração. A taxa de recuperação para os metais no material padrão de referência estava entre 90% e 110%. De modo a determinar a precisão do processo analítico, quatro amostras foram analisadas em duplicata. Os valores médios dos coeficientes de variação obtidos (em geral, menor que 10%) podem ser considerados satisfatórios para análises ambientais.

A concentração final do elemento presente no PTS foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$C = \frac{T \ x \ 787,5}{V_{ar}}$$

em que:

C = concentração do elemento no material particulado, em $\mu g/m^3$

T = concentração do elemento no extrato, obtida em leitura no ICP, em $\mu g/mL$

787,5 = fator de conversão aplicado devido à relação entre a área do filtro de 2 pol^2 submetida à digestão e a área total de coleta do filtro de 63 pol^2 e também ao volume de 25 mL do balão em que a amostra foi avolumada

V_{ar} = volume de ar amostrado, em m^3.

A vidraria, os recipientes de plástico e demais materiais utilizados nas armazenagens e determinações analíticas foram mantidos em solução de ácido nítrico 2,5% v/v, por 48 horas para descontaminação, sendo em seguida enxaguados diversas vezes em água destilada e finalmente em água ultrapura e mantidos em uma estufa a 60ºC até a secagem.

3.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

O tratamento estatístico utilizado neste trabalho empregou os programas Excel e Statistica versão 5.0. Foi feito o resumo estatístico das concentrações dos metais analisados. Os resultados foram também apresentados em gráficos do tipo *box-plot*, que mostram a distribuição das concentrações dos metais nas estações de amostragem. Nestes gráficos, são representados a mediana, os valores máximo e mínimo das concentrações e o desvio interquartítico, cujo nível superior é dado pelo terceiro quartil e o nível inferior é dado pelo primeiro quartil e entre os quais estão ordenadas 50% das medidas de concentração. Os gráficos *box-plot* informam, dessa forma, a variabilidade e a simetria dos dados (MAGALHÃES e LIMA, 2004). Foram também realizadas correlações dos metais entre si e dos metais com PTS, nas mesmas estações. O método de correlação utilizado foi o de Pearson, que mede o grau de dependência linear entre variáveis (BRAULE, 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de PTS e dos metais analisados no material particulado são apresentados e discutidos para cada estação amostradora. Os resultados de PTS são também relacionados com as condições de precipitação pluviométrica observadas durante o período de amostragem na cidade de Ouro Preto.

4.1. PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO

Os dados de concentração de PTS obtidos no período de maio de 2002 a maio de 2003, na estação amostradora instalada no bairro Pilar (Estação 1), foram avaliados comparando com os padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90, conforme observado na figura 9.

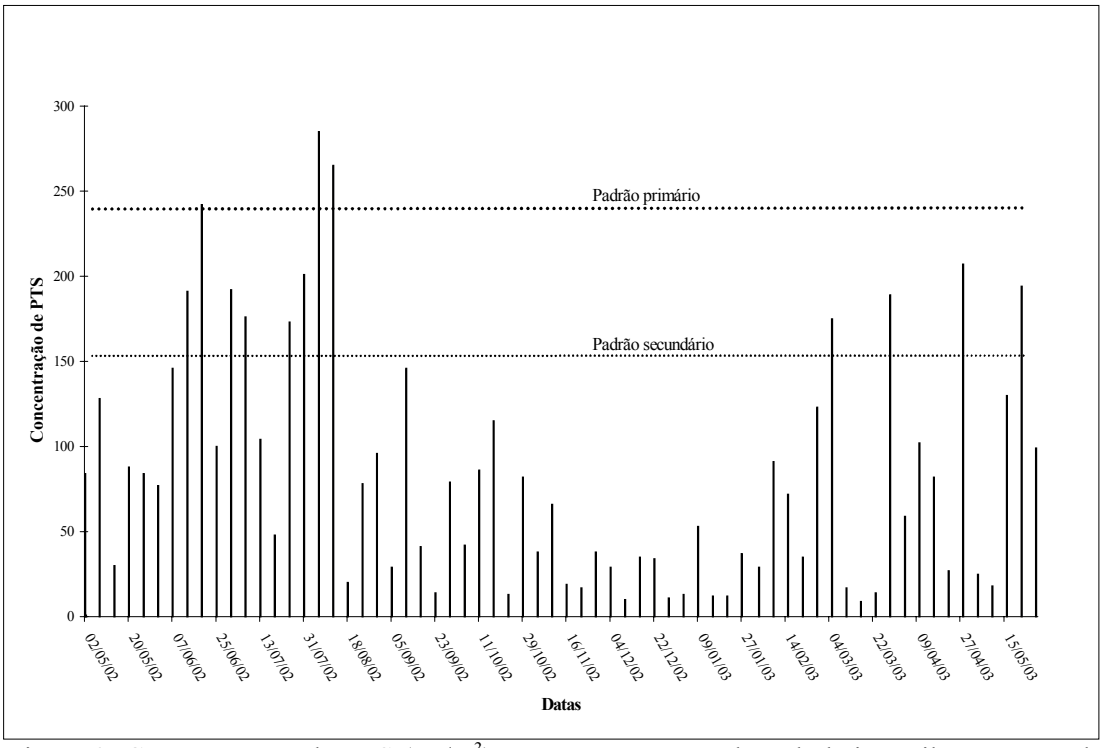


Figura 9: Concentrações de PTS ($\mu g/m^3$) na estação amostradora do bairro Pilar, no período de maio de 2002 a maio de 2003, comparadas aos padrões de qualidade do ar (CONAMA, 1990).

Verifica-se que o padrão primário legal de 240 $\mu g/m^3$, para períodos curtos de 24 horas, foi excedido três vezes ao longo do período de estudo, de um ano, não estando, portanto, em conformidade com a legislação. Este padrão não deve ser excedido mais de uma vez ao longo de um ano. O padrão secundário de 150 $\mu g/m^3$, para períodos curtos de 24 horas, foi excedido nove vezes ao longo do período de estudo. No entanto, a legislação prevê que somente os padrões primários são aplicáveis na avaliação da qualidade do ar, enquanto não for definida a classificação do território nacional de acordo com o uso pretendido.

As maiores concentrações para o PTS na estação do Pilar foram obtidas nos meses de abril a agosto de 2002 e abril e maio de 2003, correspondentes ao outono e ao inverno no hemisfério sul. Esta tendência sazonal foi também observada na cidade argentina de La Plata (BILOS *et al,* 2001), assim como em cidades do hemisfério norte nos meses de outono e inverno, como Cartagena, Espanha e Copenhagen, Dinamarca (MORENO-GRAU, 2000). O comportamento observado na figura 9 provavelmente é devido às condições meteorológicas na região de Ouro Preto, onde os índices de precipitação pluviométrica são menores nestas estações do ano.

Por outro lado, as mais baixas concentrações de PTS na estação do Pilar foram obtidas nos meses correspondentes à primavera e ao verão, pois as chuvas afetam as concentrações de PTS significativamente. As precipitações favorecem a depuração atmosférica, promovendo a remoção das partículas suspensas por deposição úmida (QUEROL *et al,* 1998; RAGOSTA *et al,* 2002). A figura 10 mostra a precipitação pluviométrica mensal para o período de estudo. Pode-se constatar que o período compreendido entre os meses de setembro de 2002 e março de 2003 foi responsável por 89,7% da precipitação total no período. O mês de janeiro de 2003 registrou o maior índice de precipitação pluviométrica, de 502,1 mm.

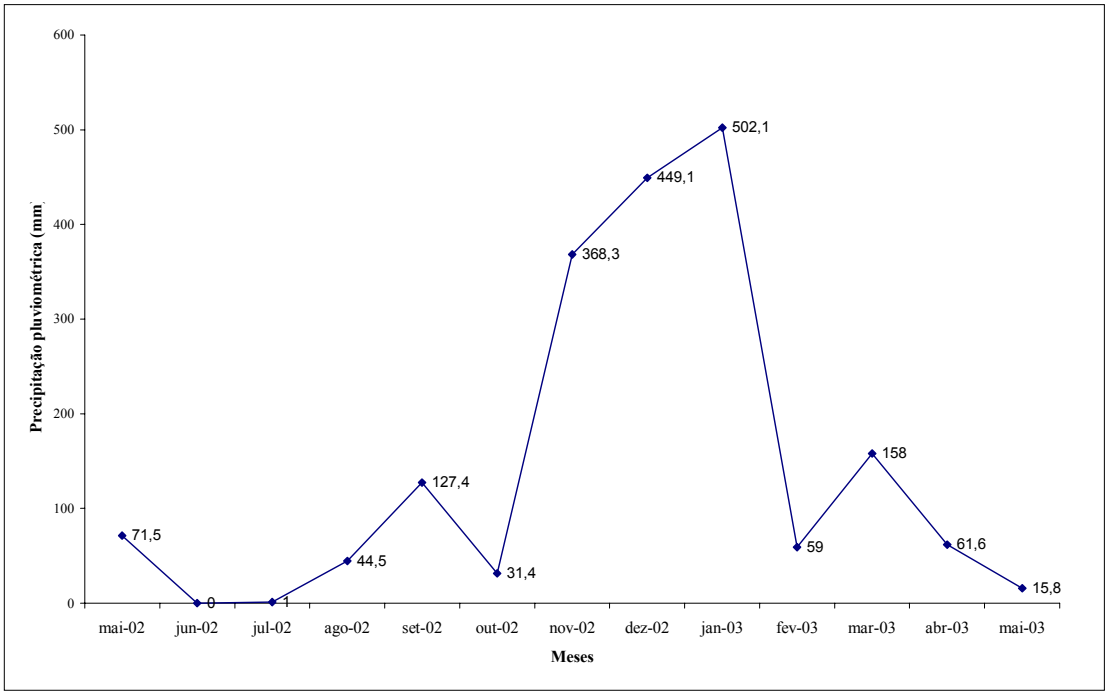


Figura 10: Precipitação pluviométrica mensal (mm) para o período de maio de 2002 a maio de 2003, medida na estação meteorológica da empresa Novelis.

Assim como na estação do Pilar, as concentrações de PTS nas estações da FEBEM e da Escola de Minas foram avaliadas em comparação com os padrões da qualidade do ar da legislação brasileira. As concentrações de PTS, em ambas as estações, não excederam uma única vez sequer o padrão primário de 240 $\mu g/m^3$ para períodos curtos de 24 horas. Na estação da FEBEM nem mesmo o padrão secundário de 150 $\mu g/m^3$ foi alcançado. Na estação da Escola de Minas, este limite foi ultrapassado 4 vezes no período estudado. As figuras 11 e 12 mostram as concentrações de PTS registradas nas estações da FEBEM e da Escola de Minas. Os resultados encontrados na estação da FEBEM justificam a escolha dessa estação como referência ao "branco".

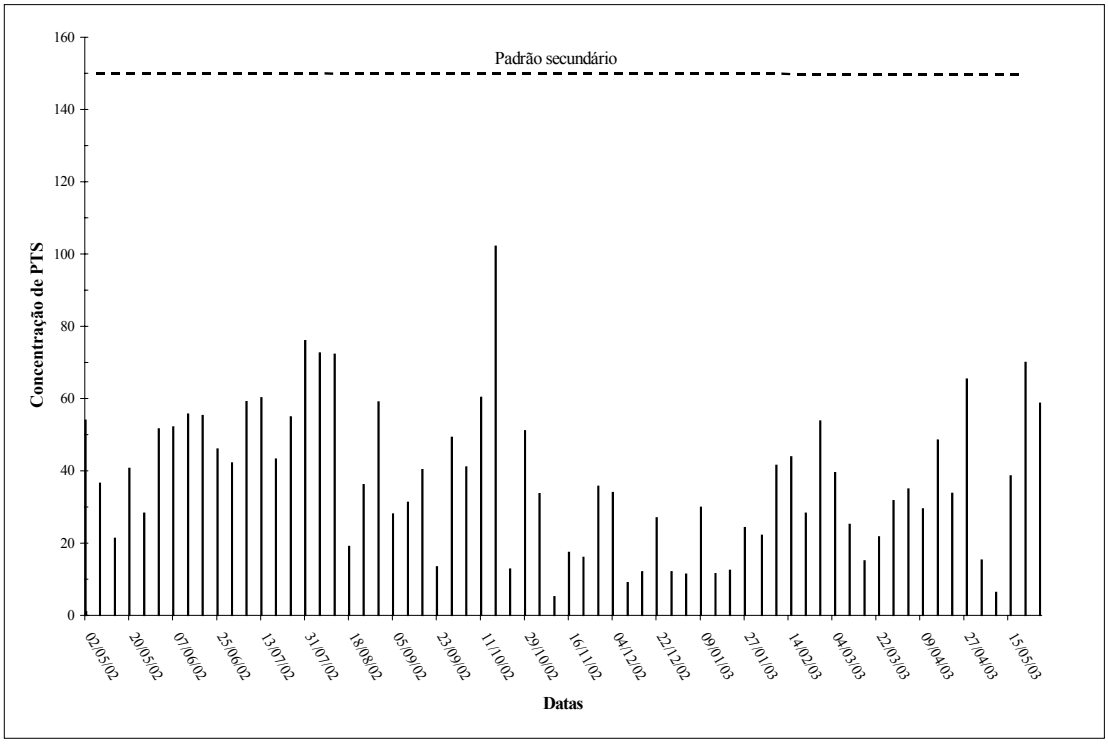


Figura 11: Concentrações de PTS na estação amostradora da FEBEM, no período de maio de 2002 a maio de 2003, comparadas aos padrões de qualidade do ar (CONAMA, 1990).

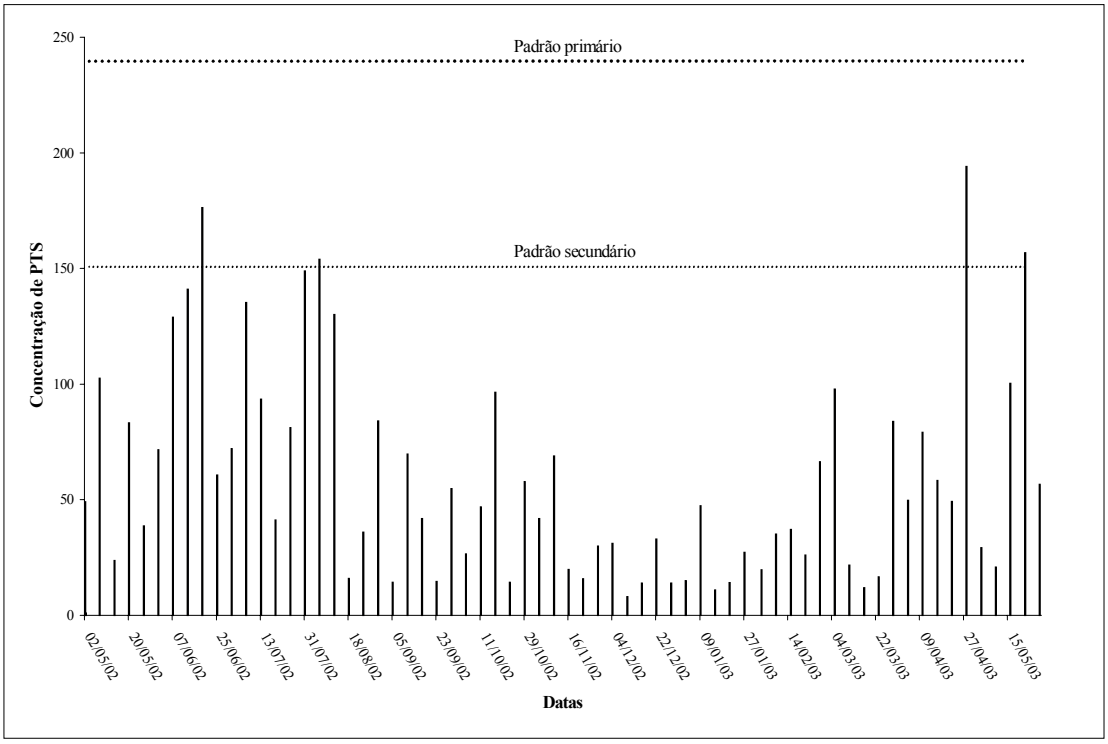


Figura 12: Concentrações de PTS na estação amostradora da Escola de Minas, no período de maio de 2002 a maio de 2003, comparadas aos padrões de qualidade do ar (CONAMA, 1990).

Da mesma forma que na estação do Pilar, as concentrações de PTS nas outras estações foram maiores nos meses correspondentes ao outono e ao inverno, e foram menores nos meses de primavera e verão. Este comportamento similar observado nas três estações de amostragem pode ser melhor visualizado na figura 13.

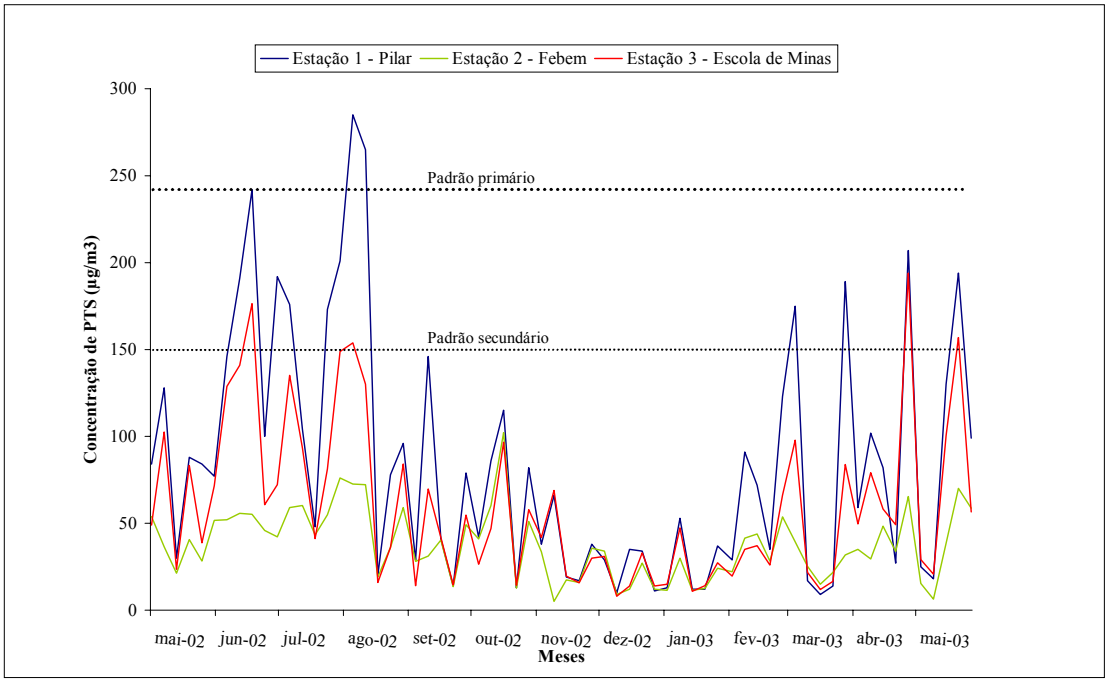


Figura 13: Concentrações de PTS nas estações de amostragem do Pilar, FEBEM e Escola de Minas, no período de maio de 2002 a maio de 2003, comparadas aos padrões nacionais de qualidade do ar (CONAMA, 1990).

Apesar de não se tratar de um parâmetro meteorológico, é importante salientar que a topografia da área estudada exerce influência no comportamento dos poluentes atmosféricos, especialmente das partículas em suspensão. Fundos de vale e regiões mais baixas são locais que dificultam a dispersão e favorecem a concentração do material particulado. O vento tende a descer as encostas, principalmente à noite, e se direcionar para os fundos de vale (BRAGA *et al*, 2002). Isto provavelmente explica as nítidas diferenças entre as concentrações de PTS medidas nos períodos de seca nas três estações, mostradas na figura 13. A estação do Pilar está localizada em um dos pontos mais baixos do centro histórico de Ouro Preto, próxima ao sopé do morro do Curral. A estação da Escola de Minas está localizada no alto do morro de Santa Quitéria, em um dos pontos mais altos do centro histórico da cidade. As

concentrações de PTS foram sistematicamente mais altas na estação do Pilar. Isto fica evidente nos valores medidos no dia 19 de junho de 2002, em que os valores são 242 $\mu g/m^3$ na estação do Pilar e 176 $\mu g/m^3$ na estação da Escola de Minas, e nos dias 6 de agosto de 2002, cujos valores são 285 $\mu g/m^3$ e 154 $\mu g/m^3$, e 12 de agosto de 2002, cujos valores são 265 $\mu g/m^3$ e 130 $\mu g/m^3$, respectivamente.

A estação da FEBEM, por estar localizada no limite do núcleo urbano da cidade, está sujeita a uma menor influência de poluentes atmosféricos provenientes de fontes antropogênicas locais. Neste ponto, durante os meses de seca as concentrações de PTS foram significativamente menores do que aquelas observadas nas estações do Pilar e da Escola de Minas. Entre outubro de 2002 e fevereiro de 2003, meses de maiores índices de precipitação pluviométrica no período estudado, as concentrações de PTS são equivalentes nas três estações.

Além dos resultados apresentados anteriormente, o grau de comprometimento da qualidade do ar na área de estudos pode ser verificado por meio das médias geométricas anuais das concentrações de PTS, em comparação com os padrões estabelecidos pela legislação e mostrados na figura 14. Percebe-se que em nenhuma estação amostradora o padrão primário de 80 $\mu g/m^3$ foi ultrapassado no período estudado. Até mesmo o padrão secundário de 60 $\mu g/m^3$ não foi alcançado. As médias geométricas anuais calculadas para as concentrações de PTS nas estações do Pilar, FEBEM e Escola de Minas foram 56 $\mu g/m^3$, 32 $\mu g/m^3$ e 43 $\mu g/m^3$, respectivamente. Dessa maneira, pode-se afirmar que é boa a qualidade do ar na área abrangida por esse estudo, em relação a este parâmetro legal no período avaliado.

O anexo 5 mostra as concentrações de PTS registradas nas estações de amostragem do Pilar, FEBEM e Escola de Minas, no período de maio de 2002 a maio de 2003.

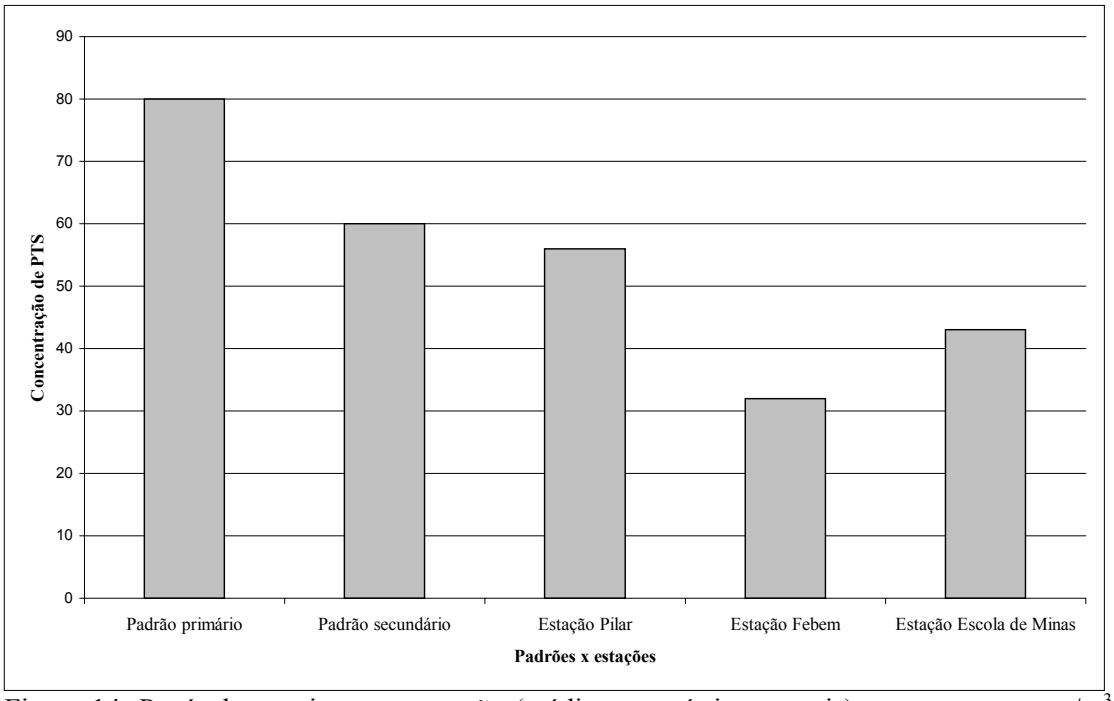


Figura 14: Partículas totais em suspensão (médias geométricas anuais), expressas em $\mu g/m^3$, amostradas nas estações do Pilar, FEBEM e Escola de Minas e padrões primário e secundário (CONAMA, 1990).

4.2. CONCENTRAÇÃO DE METAIS

As análises químicas realizadas mostraram concentrações variáveis para os metais presentes no material particulado coletado nas estações de amostragem do Pilar, FEBEM e Escola de Minas. As tabelas 5, 6 e 7 apresentam os respectivos resumos estatísticos das concentrações dos metais associados ao PTS. Foram relacionados os elementos majoritários originados de fontes antropogênicas (Al, Fe e Zn), os elementos minoritários e os elementos traços classificados como metais pesados de reconhecido perfil toxicológico, tais como Cr, Cu, Mn, Ni e Pb (ATSDR, 2002; WHO, 2000). As concentrações dos elementos As, Be, Cd, Co e Mo ficaram abaixo do limite de detecção do ICP-AES. Os elementos constituintes de minerais e rochas, de origem predominante de fontes naturais, tais como Ca, Mg, K, Si, dentre outros, não foram considerados neste estudo.

Tabela 5: Resumo estatístico das concentrações dos metais associados ao PTS, expressas em ng/m^3, para a estação do Pilar.

	Média	Mediana	Desv. pad.	Intervalo	Mínimo	Máximo
Al*	32,6	31,5	11,3	38,6	15,7	54,3
Cr	16,3	16,3	3,3	11,2	12,0	23,2
Cu	165,0	143,0	78,2	322,0	27,0	349,0
Fe*	2,8	2,6	1,4	5,0	0,5	5,6
Mn	113,5	121,0	53,3	193,5	17,7	211,3
Ni	47,3	26,5	38,9	108,1	6,9	115,0
Pb	41,7	33,4	29,9	96,3	13,1	109,4
Zn*	30,9	30,9	6,4	23,2	20,0	43,2

(*) Concentrações expressas em μg/m^3.

Tabela 6: Resumo estatístico das concentrações dos metais associados ao PTS, expressas em ng/m^3, para e estação da FEBEM.

	Média	Mediana	Desv. pad.	Intervalo	Mínimo	Máximo
Al*	23,1	23,2	2,7	9,9	18,1	28,0
Cr	15,7	15,1	2,3	7,3	12,7	20,0
Cu	159,4	154,5	55,2	214,0	75,0	289,0
Fe*	3,1	3,1	1,7	5,3	0,8	6,1
Mn	177,6	109,4	152,5	521,2	28,7	550,0
Ni	13,9	11,9	7,2	30,2	7,9	38,1
Pb	15,6	14,3	3,0	12,0	13,4	25,4
Zn*	28,9	28,4	3,7	13,7	22,7	36,4

(*) Concentrações expressas em μg/m^3.

Tabela 7: Resumo estatístico das concentrações dos metais associados ao PTS, expressas em ng/m^3, para a estação da Escola de Minas.

	Média	Mediana	Desv. pad.	Intervalo	Mínimo	Máximo
Al*	26,1	25,9	6,2	18,4	16,7	35,1
Cr	15,5	15,2	2,0	6,2	12,5	18,7
Cu	209,9	168,0	107,3	356,0	55,0	411,0
Fe*	3,0	2,6	1,4	4,7	1,2	5,8
Mn	96,1	69,3	52,4	204,9	35,7	240,6
Ni	32,5	18,5	26,4	73,3	7,6	80,9
Pb	19,2	14,1	9,8	32,7	13,0	45,7
Zn*	28,7	28,2	4,3	16,0	21,8	37,8

(*) Concentrações expressas em μg/m^3.

Previsivelmente destacou-se o alumínio, que apresentou altas concentrações ambientais. Como já citado anteriormente, a fábrica de alumínio da empresa Novelis está situada no núcleo urbano da cidade de Ouro Preto, a uma distância entre 2 km e 2,5 km das estações de amostragem. Além disso, há uma extensa área, sem cobertura vegetal e formada por material laterítico rico em Al_2O_3, situada a sul-sudeste das estações. A direção preferencial de ventos é de sudeste (IBGE, 2005), conforme mostrado na figura 6. Esta área abrange os bairros do Morro do Cruzeiro e Bauxita e provavelmente contribui para as concentrações de Al por ressuspensão do solo.

Para se fazer a distinção entre as contribuições natural e antropogênica para as concentrações dos metais, faz-se necessário um estudo futuro que determine a granulometria, a morfologia e a composição elementar das partículas em suspensão. Uma técnica de análise de superfícies apropriada a esse objetivo é a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de energia dispersiva. O filtro de fibra de vidro utilizado neste estudo para coleta das amostras não possibilita a visualização e a análise das partículas pelo MEV, pois ficam retidas entre as fibras do filtro (FEPAM, 1998).

Em relação ao elemento zinco, suas concentrações foram elevadas nas três estações de amostragem. Na estação do bairro Pilar, a concentração média foi 30,9 μg/m^3, enquanto que nas estações da FEBEM e da Escola de Minas as concentrações

médias foram 28,9 μg/m^3 e 28,7 μg/m^3, respectivamente. Estes valores estão muito acima de concentrações para o Zn associado ao material particulado registradas em outras cidades altamente impactadas, no Brasil e no mundo (GIODA *et al*, 2004; QUITÉRIO, 2004; MOHANRAJ *et al*, 2004; Ragosta *et al*, 2002). A tabela 8 apresenta as concentrações médias de metais registradas nas estações de amostragem de Ouro Preto e de outras cidades.

Tabela 8: Concentrações médias de metais registradas em Ouro Preto e outras cidades.

Referência	Local	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Este trabalho	Pilar	32,6	16,3	165,0	2,8	113,5	47,3	41,7	30,9
Este trabalho	FEBEM	23,1	15,7	159,4	3,1	177,6	13,9	15,6	28,9
Este trabalho	Escola de Minas	26,1	15,5	209,9	3,0	96,1	32,5	19,2	28,7
Gioda, 2004	Volta Redonda	—	—	160,0	4,0	200,0	16,0	224,0	4,0
Quitério, 2004	Rio de Janeiro	5,8	421,0	335,0	38,9	1216,0	0,5	101,0	2,1
Mohanraj *et al,* 2004	Coimbatore, India	—	14,2	388,6	—	—	31,4	143,5	0,5
Ragosta *et al*, 2002	Tito Scalo, Itália	—	13,0	58,0	0,5	27,0	5,0	60,0	0,3
ATSDR, 2002		—	100,0	—	—	500,0	200,0	1500,0	—
WHO, 2000		—	1100,0	—	—	150,0	—	500,0	—

Concentrações em ng/m^3, exceto para Al, Fe e Zn (μg/m^3); (—) não disponível.

Em Volta Redonda, a concentração média de Zn foi 4,0 μg/m^3 nas estações monitoradas pela Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente (FEEMA) do Estado do Rio de Janeiro no ano de 1999 (GIODA *et al*, 2004). No distrito industrial de Santa Cruz, na zona oeste da cidade do Rio de Janeiro, um estudo realizado no período de março de 2001 a fevereiro de 2002, a concentração média de Zn foi 2,1 μg/m^3 (QUITÉRIO, 2004).

Em relação a Ouro Preto, os altos valores das concentrações médias de Zn em todas as estações de amostragem provavelmente são devidos à dissolução deste metal

presente como contaminante na composição do filtro de fibra de vidro utilizado na coleta das amostras de PTS (ENERGÉTICA, 2001). Mesmo que a solução ácida utilizada na extração dos metais (3 partes de HCl concentrado e 1 parte de HNO_3 concentrado) não seja capaz de dissolver as fibras do filtro, uma parcela do Zn presente em sua superfície pode ter sido solubilizada, contribuindo significativamente para os altos valores de concentração deste metal. Nos procedimentos de extração dos metais no material particulado, um filtro limpo ("branco") foi submetido às mesmas condições de digestão das amostras. Este filtro era de um tipo similar e do mesmo fabricante do tipo utilizado na coleta das amostras. Os teores de contaminantes em ambos os tipos de filtro são de mesma ordem de grandeza, exceto para o Zn, cujo teor é milhares de vezes maior no modelo utilizado nas amostragens do material particulado (ENERGÉTICA, 2001). Em função disso, os dados de concentrações de Zn deste estudo muito provavelmente refere-se à contaminação dos filtros e não às concentrações ambientais do período de amostragem.

As concentrações de Fe também se destacaram. Na estação do Pilar, a concentração média foi 2,8 $\mu g/m^3$, enquanto que nas estações da FEBEM e da Escola de Minas foram 3,1 $\mu g/m^3$ e 3,0 $\mu g/m^3$, respectivamente. As atividades de mineração existentes em torno da cidade e as emissões da fábrica de ferro-ligas contribuem para estes valores de concentração. Além dessas fontes, material ressuspenso também contribui, pois as rochas denominadas itabiritos, abundantes na região, são ricas em óxido férrico. Há, ainda, como já mencionado, uma área próxima às estações de amostragem com solo laterítico-bauxítico com alto teor de Fe_2O_3.

As concentrações médias dos demais elementos apresentaram valores variados para as estações. Conforme pode ser verificado na tabela 8, as concentrações dos metais pesados não ultrapassaram os limites estabelecidos pela agência de controle ambiental norte-americana EPA (ATSDR, 2002) e pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000). Deve-se ressaltar que esses limites de concentração foram estabelecidos para a fração inalável do material particulado (PM_{10}), de diâmetro inferior a 10 μm. Para efeito de comparação estes dados podem ser considerados válidos, pois aproximadamente 80% das partículas em suspensão na atmosfera

correspondem a esta fração (FEPAM, 1998). O enriquecimento de metais pesados no PM_{10} é maior que no PTS (QUITÉRIO, 2004; DOCKERY *et al*, 1993).

Por essa razão, é recomendável que se desenvolva um estudo futuro em Ouro Preto com informações sobre a distribuição de tamanho e as concentrações de metais pesados nas frações inalável e alveolar do material particulado, de diâmetros inferiores a 10 μm e 2,5 μm, respectivamente.

As distribuições das concentrações dos metais nas estações de amostragem podem também ser visualizadas nos gráficos das figuras 15 a 21. Nos gráficos do tipo *box-plot* destas figuras, as concentrações dos elementos Al e Fe estão expressas em $\mu g/m^3$ e as concentrações dos elementos Cr, Cu, Mn, Ni e Pb estão expressas em ng/m^3.

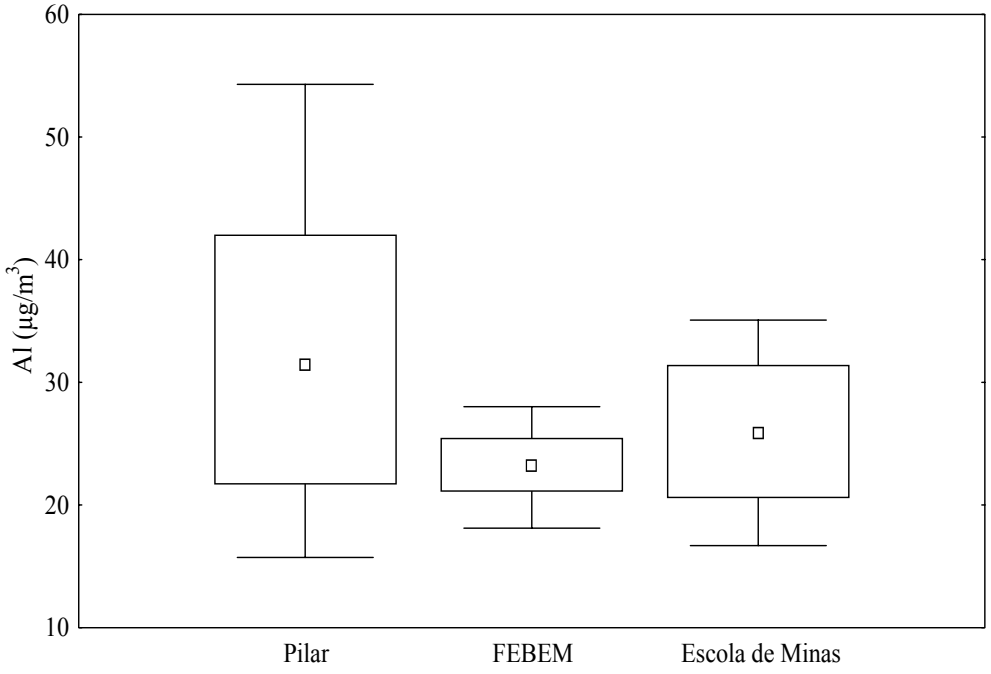


Figura 15: Distribuição das concentrações de Al, expressa em $\mu g/m^3$, nas estações de amostragem. A mediana é representada pelo quadrado pequeno, o desvio interquartítico é representado pelo retângulo maior e os valores mínimo e máximo são indicados pelas barras inferior e superior, respectivamente.

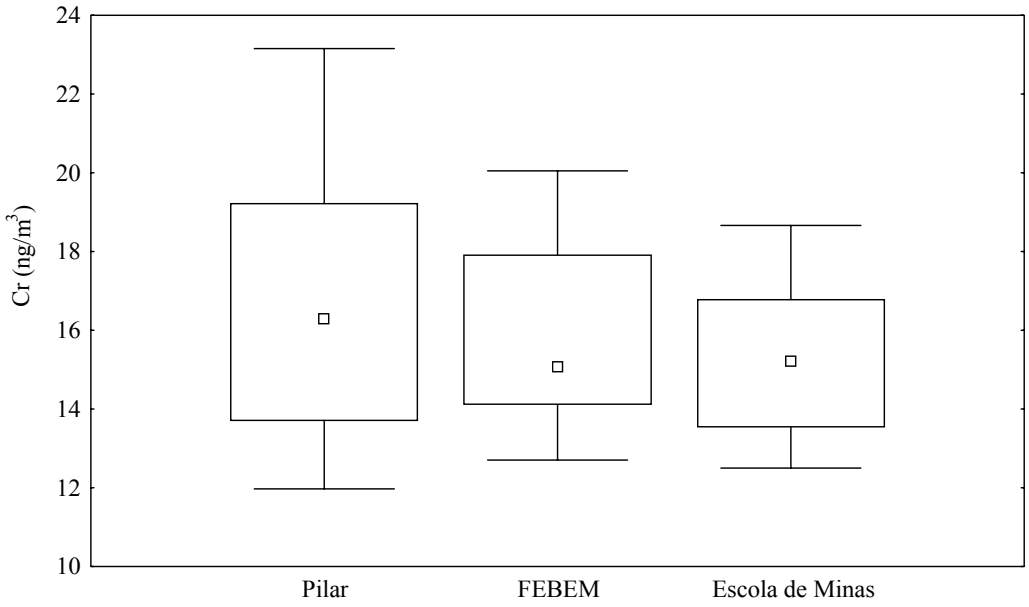


Figura 16: Distribuição das concentrações de Cr, expressa em ng/m^3, nas estações de amostragem. A mediana é representada pelo quadrado pequeno, o desvio interquartítico é representado pelo retângulo maior e os valores mínimo e máximo são indicados pelas barras inferior e superior, respectivamente.

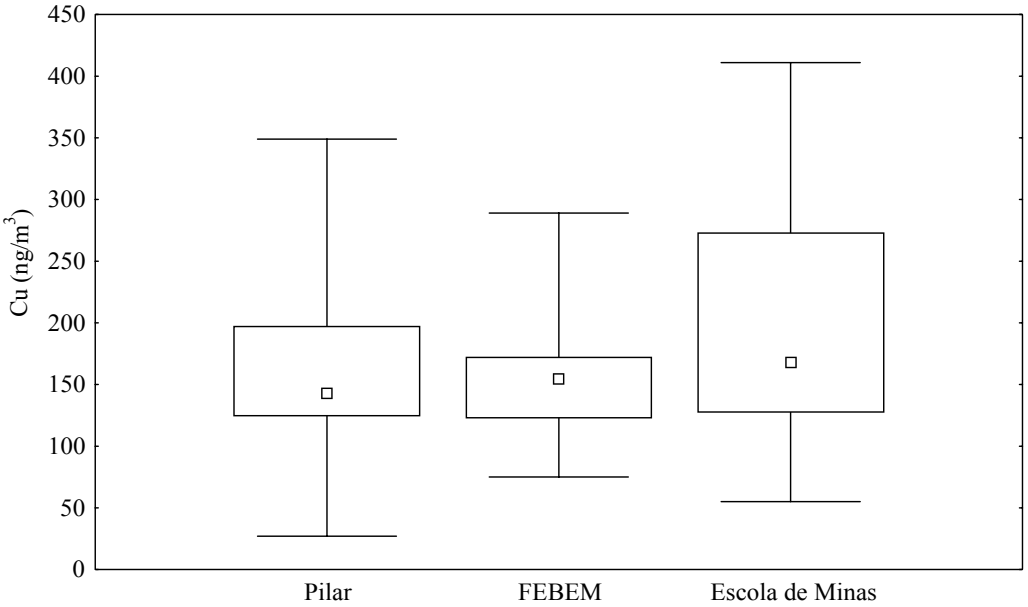


Figura 17: Distribuição das concentrações de Cu, expressa em ng/m^3, nas estações de amostragem. A mediana é representada pelo quadrado pequeno, o desvio interquartítico é representado pelo retângulo maior e os valores mínimo e máximo são indicados pelas barras inferior e superior, respectivamente.

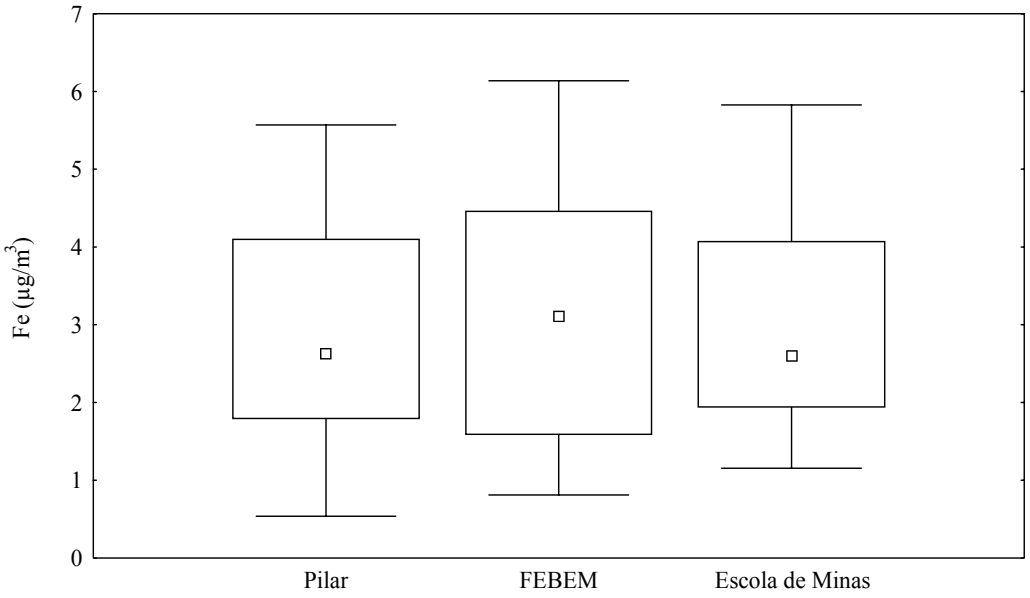


Figura 18: Distribuição das concentrações de Fe, expressa em µg/m^3, nas estações de amostragem. A mediana é representada pelo quadrado pequeno, o desvio interquartítico é representado pelo retângulo maior e os valores mínimo e máximo são indicados pelas barras inferior e superior, respectivamente.

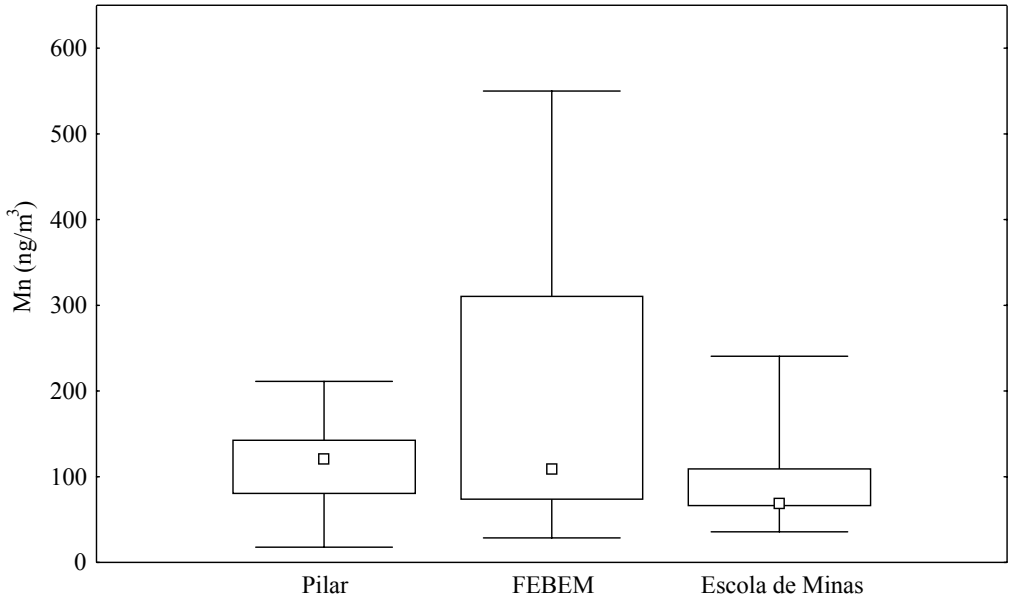


Figura 19: Distribuição das concentrações de Mn, expressa em µg/m^3, nas estações de amostragem. A mediana é representada pelo quadrado pequeno, o desvio interquartítico é representado pelo retângulo maior e os valores mínimo e máximo são indicados pelas barras inferior e superior, respectivamente.

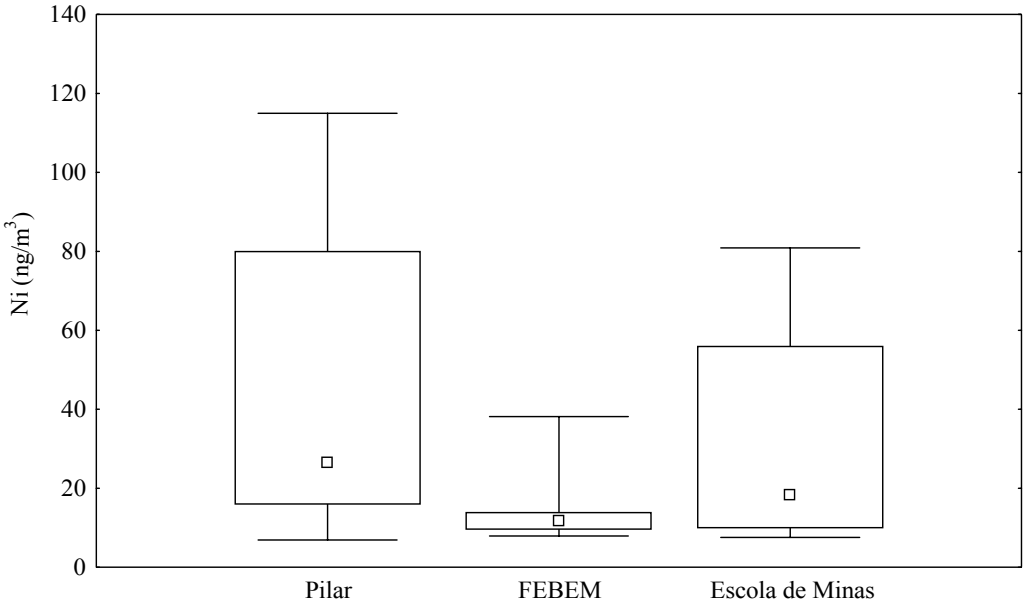


Figura 20: Distribuição das concentrações de Ni, expressa em ng/m^3, nas estações de amostragem. A mediana é representada pelo quadrado pequeno, o desvio interquartítico é representado pelo retângulo maior e os valores mínimo e máximo são indicados pelas barras inferior e superior, respectivamente.

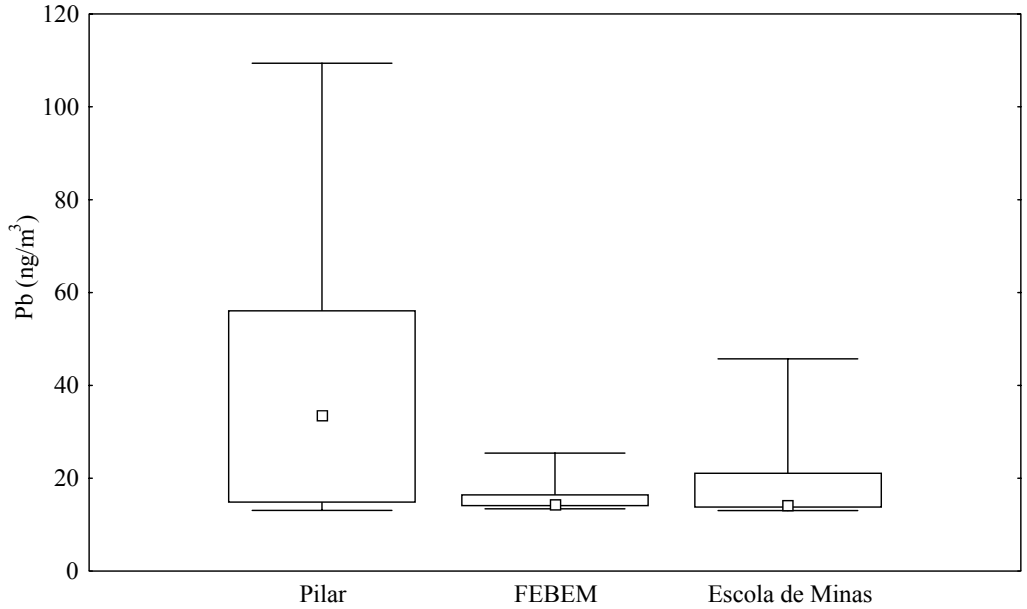


Figura 21: Distribuição das concentrações de Pb, expressa em ng/m^3, nas estações de amostragem. A mediana é representada pelo quadrado pequeno, o desvio interquartítico é representado pelo retângulo maior e os valores mínimo e máximo são indicados pelas barras inferior e superior, respectivamente.

Verifica-se que os elementos Al, Cr, Ni e Pb apresentaram concentrações mais elevadas na estação do Pilar, evidenciando ser este ponto o mais impactado ambientalmente por material particulado e metais associados no período estudado. As concentrações de Fe e Mn mais elevadas ocorreram na estação da FEBEM. Este ponto, por estar situado no limite da cidade, está mais sujeito à contribuição de material particulado originado de rochas intemperizadas, especialmente o itabirito rico em Fe e contendo o Mn associado. As concentrações mais elevadas de Cu foram registradas na estação da Escola de Minas, localizada na Praça Tiradentes. Estas concentrações podem estar relacionadas ao intenso tráfego veicular nas ruas próximas a este ponto de amostragem. Estudos realizados nas cidades de Coimbatore, Índia (MOHANRAJ *et al*, 2004) e São Paulo, Brasil (ARTAXO & CASTANHO, 2001) relatam que o tráfego veicular é uma importante fonte de emissão de Cu. Metais estão presentes como aditivos na composição de óleos de motores para evitar a oxidação e auxiliar a lubrificação, sendo liberados para a atmosfera nos gases de exaustão dos veículos (STEVEN, 1997).

Para se evidenciar os resultados de associação dos metais ao PTS, determinou-se o coeficiente de correlação de Pearson. As tabelas mostram os coeficientes de correlação dos metais entre si e dos metais com as concentrações de PTS para as estações de amostragem do Pilar, FEBEM e Escola de Minas.

Na estação do Pilar, as correlações entre as concentrações dos metais e as concentrações de PTS foram baixas, exceto para Al, Ni e Pb. Em relação ao Al, esta significativa correlação pode estar associada à maior proximidade desta estação com as fontes de emissão, notadamente a fábrica de alumínio. Apresentaram, ainda, boa correlação os pares Al/Cr, Al/Ni e Al/Pb.

Tabela 9: Coeficientes de correlação entre os metais e PTS para a estação do Pilar.

	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	PTS
Al	1,00							
Cr	0,63	1,00						
Cu	-0,28	-0,09	1,00					
Fe	0,66	0,62	0,02	1,00				
Mn	0,56	0,39	-0,18	0,56	1,00			
Ni	0,83	0,38	-0,31	0,65	0,50	1,00		
Pb	0,92	0,62	-0,18	0,59	0,40	0,76	1,00	
PTS	0,87	0,41	-0,33	0,68	0,47	0,98	0,82	1,00

Na estação da FEBEM, somente as concentrações de Fe e Mn apresentaram correlação com o PTS. O par Fe/Mn apresentou boa correlação.

Tabela 10: Coeficientes de correlação entre os metais e PTS para a estação da FEBEM.

	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	PTS
Al	1,00							
Cr	0,66	1,00						
Cu	-0,39	-0,24	1,00					
Fe	0,19	0,48	-0,17	1,00				
Mn	0,04	0,16	-0,28	0,76	1,00			
Ni	0,30	0,14	-0,32	0,30	0,70	1,00		
Pb	0,38	0,69	-0,01	-0,08	-0,24	-0,18	1,00	
PTS	0,02	0,31	0,08	0,77	0,70	0,31	-0,04	1,00

Na estação da Escola de Minas, as concentrações de PTS apresentaram correlação com as concentrações de Al, Fe e Ni. A correlação PTS/Al não foi tão significativa quanto na estação do Pilar, talvez devido ao fato deste ponto ser menos impactado por PTS quanto aquele, em função de sua maior altitude e da maior distância das fontes de emissão. O par Al/Ni apresentou boa correlação.

Tabela 11: Coeficientes de correlação entre os metais e PTS para a estação da Escola de Minas.

	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	PTS
Al	1,00							
Cr	0,64	1,00						
Cu	-0,46	-0,29	1,00					
Fe	0,56	0,50	-0,02	1,00				
Mn	0,37	0,10	-0,31	0,25	1,00			
Ni	0,80	0,53	-0,23	0,78	0,41	1,00		
Pb	0,39	0,67	-0,21	0,58	0,20	0,37	1,00	
PTS	0,80	0,54	-0,31	0,78	0,37	0,95	0,46	1,00

Ao se confrontar os coeficientes de correlação dos metais entre si e dos metais com o PTS nas estações envolvidas neste estudo, verifica-se que as variações das concentrações dos metais podem estar relacionadas às associações entre eles em diferentes tipos de partículas, especialmente aquelas de dimensões reduzidas. Por suas características aerodinâmicas, essas partículas são deslocadas pela ação dos ventos, em diferentes direções e velocidades, para regiões distantes daquelas que as originaram.

5. CONCLUSÕES

No presente estudo, a avaliação do material particulado coletado no ar da cidade de Ouro Preto é apresentada com base nos dados obtidos no período de maio de 2002 a maio de 2003. Em relação aos dados de concentrações de PTS, pode-se afirmar que:

- ✓ É boa a qualidade do ar em Ouro Preto. Esta conclusão está fundamentada na legislação ambiental brasileira. A Resolução 03/90 CONAMA, que estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar, determina para o PTS, em seu artigo 3º, as concentrações médias geométricas anuais de 80 $\mu g/m^3$ e 60 $\mu g/m^3$, respectivamente aos padrões primário e secundário. No período estudado, as concentrações médias de PTS registradas foram 56 $\mu g/m^3$ para a estação do Pilar, 32 $\mu g/m^3$ para a estação da Febem e 43 $\mu g/m^3$ para a estação da Escola de Minas. Verifica-se que nem mesmo o padrão secundário foi alcançado nos pontos de amostragem.

- ✓ Nenhum episódio crítico de poluição do ar foi registrado no período estudado. A Resolução 03/90 CONAMA estabelece níveis de atenção, alerta e emergência para a qualidade do ar, caso as concentrações de PTS alcancem os níveis de 375 $\mu g/m^3$, 625 $\mu g/m^3$ e 875 $\mu g/m^3$, respectivamente. Entretanto, na estação do Pilar o padrão primário de 240 $\mu g/m^3$ para o período de 24 horas foi ultrapassado nos dias 6 de junho (242 $\mu g/m^3$), 6 de agosto (285 $\mu g/m^3$) e 12 de agosto de 2002 (265 $\mu g/m^3$). Nas estações da FEBEM e da Escola de Minas este limite legal não foi ultrapassado uma única vez sequer.

- ✓ As concentrações de PTS apresentaram variação sazonal no período do estudo. As condições climáticas, especialmente as precipitações pluviométricas, influíram nos valores registrados, pois os níveis mais elevados ocorreram nos meses de outono e inverno, de baixa precipitação, e os níveis inferiores ocorreram nos meses de primavera e verão, de maior precipitação de chuvas.

Os metais associados às partículas em suspensão em Ouro Preto mostraram concentrações variadas para os elementos estudados. Em relação a esses dados, pode-se afirmar que:

- ✓ As concentrações de Al podem ser atribuídas às fontes antropogênicas e naturais existentes no núcleo urbano de Ouro Preto. A estação mais afetada é a do Pilar, devido à maior proximidade com as fontes. A correlação mais significativa entre PTS e Al foi observado nesta estação.

- ✓ As concentrações de Cr, Mn, Ni e Pb, mesmo tendo sido determinadas nas partículas totais em suspensão, de diâmetro até 100 μm, foram inferiores, em todas as estações, aos limites estabelecidos por agências reguladoras para esses metais nas partículas inaláveis, de diâmetro inferior a 10 μm.

- ✓ Em relação aos elementos Fe e Mn, a boa correlação entre as suas concentrações juntamente com os maiores valores para as mesmas na estação da FEBEM, ponto de amostragem de maior contribuição natural, indicam como sendo biogênica a principal origem desses metais.

- ✓ As concentrações de Cu não se correlacionam com as concentrações dos demais metais e com as concentrações de PTS, sendo suas maiores concentrações na estação da Escola de Minas, ponto de amostragem mais impactado por tráfego veicular, indicando ser essa a principal origem desse metal.

Frente ao exposto, pode-se concluir que a qualidade do ar na área estudada não esteve comprometida, em relação às concentrações de PTS, no período estudado. No que diz respeito aos metais, exceto para o Al, como já era esperado, pode-se afirmar que a contaminação de PTS por metais pesados é baixa. Entretanto, os resultados não permitem conclusões precisas sobre as fontes de emissão e a distribuição das concentrações dos metais nas diferentes frações do material particulado atmosférico na cidade de Ouro Preto. Para que conclusões mais precisas possam ser obtidas novas pesquisas são necessárias.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os tópicos mencionados a seguir não foram objeto do presente estudo e poderão ser abordados em futuros trabalhos. São eles:

- ✓ Estudos que tenham por objetivo a caracterização química do material particulado, associando a presença de espécies químicas danosas à saúde humana, como metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), à fração inalável e àquela que alcança os brônquios e alvéolos pulmonares. Estas frações possuem diâmetros inferiores a 10 μm e 2,5 μm, respectivamente.
- ✓ Somente a determinação das concentrações de PTS e dos metais associados não possibilita uma avaliação segura a respeito da origem das partículas em suspensão na atmosfera da área estudada. A identificação de fontes pode ser melhor avaliada utilizando-se técnicas de análise de superfícies, como a microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (SEM-EDS). Essa técnica fornece simultaneamente, para uma partícula individualizada, a composição química elementar, a morfologia e a granulometria. Neste estudo sugerido, a influência dos parâmetros meteorológicos, como temperatura, umidade relativa, precipitação pluviométrica e direção e velocidade de ventos, deve ser considerada, pois causam diferenças sazonais e interferem nas condições de transporte e dispersão de poluentes.
- ✓ Na maioria dos trabalhos já realizados, é determinada apenas a concentração total dos metais no material particulado. Entretanto, a determinação das frações dos elementos solúveis em diferentes meios pode fornecer informações úteis sobre a especiação química, sua origem a partir de fontes específicas de emissão ou sua potencial biodisponibilidade. Para tal, seria feita uma extração seqüencial usando reagentes seletivos para separar as diferentes formas dos metais, ou seja, a fração solúvel em meio aquoso, óxidos e carbonatos ou a fração ligada à matéria orgânica. A biodisponibilidade pode ser estimada usando técnicas de extração *in vitro* com agentes sintéticos análogos aos fluidos humanos.

7. REFERÊNCIAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grandes volumes: NBR-9547*, 1997.
- ARTAXO, P. e CASTANHO, A. *Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study*. Atmospheric Environment 35 (2001) 4889-4902.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Regulations and guidelines applicable*. Disponível em www.atsdr.cdc.gov. Acessado em setembro de 2004.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BILOS, C. *et al. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina.* Environmental Pollution 111 (2001) 149-158.
- BRAGA, B. *et al*. *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
- BRAULE, R. *Estatística Aplicada com Excel.* Rio de Janeiro: Campus, 2001.
- CASTANHO, A. *A Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo.* Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1999.
- CEM CORPORATION. *Manual de operação MDS 2000: Sistema de digestão por microondas*. São Paulo: Superlab, 1997.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *O Ar Que Respiramos*, editado pela CETESB, 1992.
- CHAN, L. *et al. Spatial variation of mass concentration of roadside suspended particulate matter in metropolitan Hong Kong.* Atmospheric Environment 35 (2001) 3167-3176.

- CHOW, J. *et al. Particulate Matter: Measurements Methods and Sampling Strategies*. In: KEITH, L. *Principles of Environmental Sampling*. Washington: American Chemical Society, 1996. p. 539-573.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução 03*, 1990.
- CONSTANTINO, V. *et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita.* Química Nova 25 (2002) 490-498.
- DOCKERY *et al*. *An association between air pollution and mortality in six US cities*. The New England Journal of Medicine 329 (1993) 1753-1759.
- ENERGÉTICA. *AGV-PTS: Manual de operação*. Rio de Janeiro: Energética, 2001.
- FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. *Qualidade do Ar*. Disponível em http://www.feam.br/ar.htm. Acessada em 15 de maio de 2004.
- FEPAM/RS – Fundação de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul. *Avaliação da poluição atmosférica.* Porto Alegre: FEPAM, 1998.
- FERNANDEZ, A. *et al. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation.* Chemosphere Global Change Science 2 (2000) 123-136.
- FERNANDEZ ESPINOSA *et al. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles.* Atmospheric Environment 36 (2002) 773-780.
- GIODA, *et al. Evaluation of air quality in Volta Redonda, the main metallurgical industrial city in Brazil.* Journal of Brazilian Chemical Society 15 (2004) 856-864.
- GOYAL, S. *Effect of Winds on SO_2 and Suspended Particulate Matter Concentrations in Delhi*. Atmospheric Environment 36 (2002) 2925-2930.
- HARRISON, R. *et al*. *Comparative receptor modelling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan)*. Atmospheric Environment 31 (1997) 3309-3321.

- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *O Brasil, Município por Município.* Disponível em http://www.ibge.gov.br/cidadesat/conteudo.htm. Acessado em 6 de fevereiro de 2004.
- KEITH, L. *Principles of Environmental Sampling*. Washington: American Chemical Society, 1996.
- KRUG, F. *Métodos de Decomposição de Amostras.* Piracicaba: CENA-USP,1999.
- MAGALHÃES, M. e LIMA, A. *Noções de Estatística e Probabilidade.* São Paulo: EDUSP, 2004.
- MELO, G.B. *Efluentes Atmosféricos e Qualidade do Ar.* Belo Horizonte: UFMG, 1997.
- MOHANRAJ, R. *et al*. *Heavy metals in airborne particulate matter in Coimbatore*. Environmental Contamination and Toxicology 47 (2004) 162-167.
- MORENO-GRAU, S. *et al. Particulate matter and heavy metals in the atmospheric aerosol from Cartagena, Spain.* Atmospheric Environment 34 (2000) 5161-5167.
- MUNN *et al*. *Atmospheric issues in Canada*. The Science of the Total Environment 203 (1997) 1-11.
- NING *et al. aerosol size distribution and elemental composition in urban areas of northern China.* Atmospheric Environment 30 (1996) 2355-2362.
- NRIAGU, J. *A History of global metal pollution.* Science 272 (1996) 223.
- PANDEY, P. *et al*. *Trace elemental composition of atmospheric particulate at Bhilai in Central-East India*. The Science of the Total Environment 215 (1998) 123–134.
- PRADO FILHO, J. *Uso de bioindicadores para monitoramento do ar.* Ambiente 7 (1993) 57-64.

- QUEROL, X. *et al. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: chemical characterization.* Atmospheric Environment 32 (1998) 719-731.
- QUITÉRIO, S. *et al*. *Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro*. Atmospheric Environment 38 (2004) 321-331.
- RAGOSTA, M. *et al. Source origin and parameters influencing levels of heavy metals in TSP, in an industrial background area of Southern Italy.* Atmospheric Environment 36 (2002) 3071-3087.
- SEINFELD, J. *Urban air pollution: State of the science.* Science 243 (1989) 745-752.
- SILVA, C. *et al*. *Geometria fractal dos veios de quartzo na Serra de Ouro Preto*. Revista Brasileira de Geociências 31 (2001) 247-256.
- STEVEN, H. *Particulate emissions rates from in-use high-emitting vehicles recruited in Orange County, California*. Environment Science Technology 31 (1997) 3405-3412.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using Inductively Coupled Plasma Spectroscopy,* 1999.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Selection, Preparation and Extraction of Filter Material,* 1999.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Integrated Sampling of Suspended Particulate Matter in Ambient Air, Overview,* 1999.
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air:*

*Continuous Measurement of PM_{10} Suspended Particulate Matter in Ambient Air, Overview,*1999.

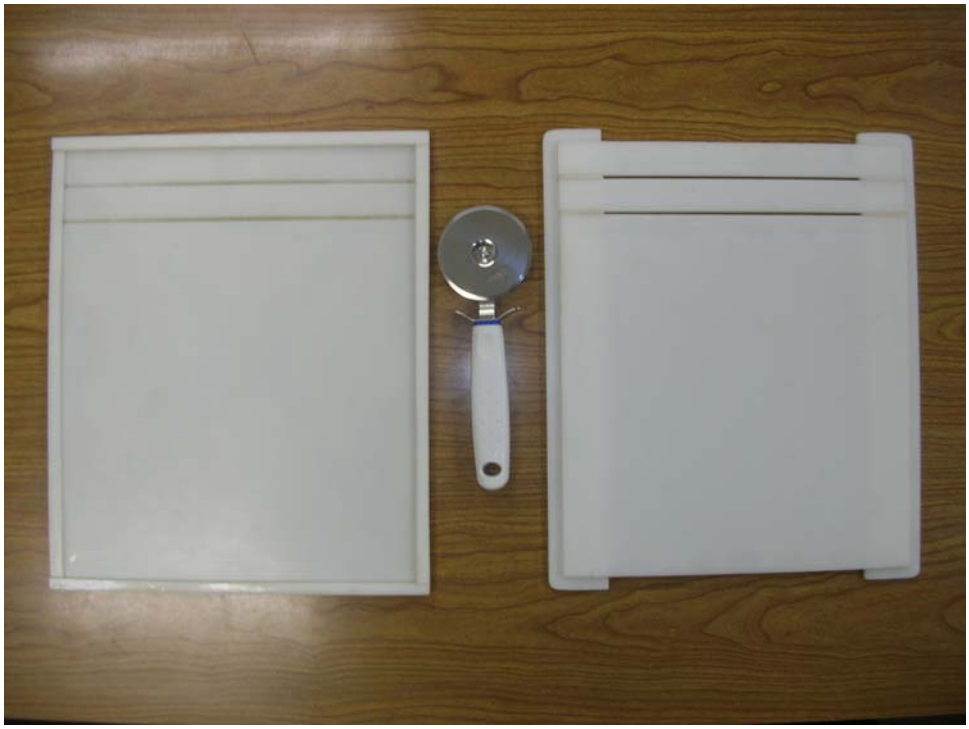
- US EPA – United States Environmental Protection Agency. *Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere*, 1988.
- VAN DINGENEN *et al*. *A European Aerosol Phenomenology.* Atmospheric Environment 38 (2004) 2561-2577.
- VOGEL, A. *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.
- VOUTSA, D. & SAMARA, C. *Labile and bioaccessibile fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas.* Atmospheric Environment 36 (2002) 3583-3590.
- WATSON, J. *Effects of Environmental Measurement Variability on Air Quality Decisions*. In: KEITH, L. *Principles of Environmental Sampling*. Washington: American Chemical Society, 1996. p. 575-586.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Air Quality Guidelines for Europe*. Copenhagen: WHO Regional Publications nº 91, 2000. 288 p.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide*, 2003. 98 p.

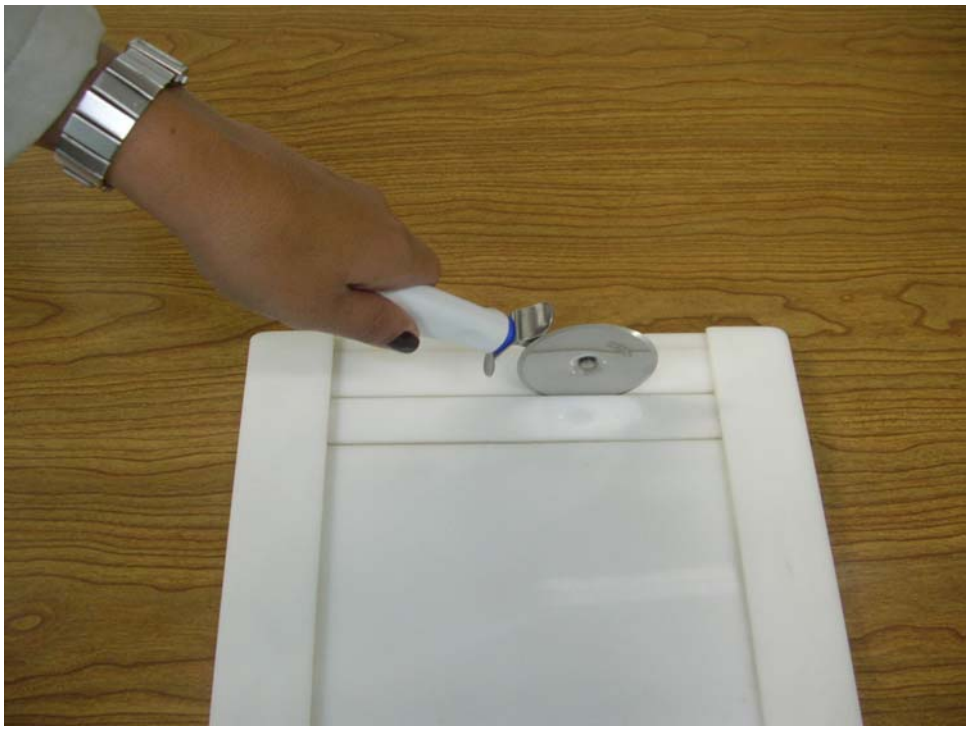
Anexo 1: Especificações técnicas do amostrador de grandes-volumes (HI-VOL).

Casinhola	Alumínio anodizado
Moto-aspirador	Dois estágios, refrigeração direta, 120 V/60 Hz, monofásico, 145 mm de diâmetro.
Faixa de vazão	1,1-1,70 m^3/min
Faixa de potência	760 - 840 W
Faixa de amperagem	6,7 -7,4 A
Faixa de vácuo	87 - 128 cm H_2O
Faixa de rotação	17.700 - 18.700 RPM
Peso	30 kg
Altura	137 cm
Laterais da tampa	47 x 47 cm
Laterais da base	38 x 38 cm
Nível do filtro	107 cm
Porta-filtro	8 x 10 polegadas (20,3 x 25,4 cm)
Registrador de vazão	Transdutor de pressão, para carta circular de 4 polegadas de diâmetro, giro de 24 h, 120 V/60 Hz.
Timer	Digital, resolução de 1 segundo, com programação semanal, bi-volt, 60 Hz.
Horâmetro	Eletromecânico, resolução de 1/1000 h, 110 V/60 Hz.
Variador de tensão (VARI-VOL)	Potenciômetro a estado sólido, 110 V/60 Hz, 880 W (potência de saída).

Fonte: ENERGÉTICA, 2001.

Anexo 2: Fotografias das placas de acrílico e do cortador de aço inoxidável utilizados para o corte dos filtros.





Anexo 3: Especificações do forno de microondas MDS 2000.

Faixa de potência de microondas	0 a 100% da potência total (630 watts, ±50 watts programáveis em incrementos de 1%)
Dispositivos de segurança	Três intertravas independentes de segurança da porta, um sistema monitor do intertravamento além de dois disjuntores, são usados em cada instrumento. O instrumento é equipado com um sistema de intertravamento de mesa giratória que faz a mesa girar quando o sistema de microondas é ligado.
Leituras	Uma tela alfanumérica e um bip para resposta ao operador.
Controles do operador	Um teclado com 22 teclas é utilizado na entrada de dados e no controle dos ciclos de aquecimento por microondas.
Peso e dimensões totais	41,7 kg 50,9 cm de fundo, 45,7 cm de largura e 48,9 cm de altura
Exigências elétricas	120 VCA, 60 Hz, 15A @ 120 VCA 240 VCA, 50 Hz, 10A @ 240 VCA Mudanças na tensão da rede podem afetar a saída de potência de microondas
Saída para impressora	25 pinos. (Sistema compatível com as impressoras IBM, Epson, Okidata, ASC II, Star NX 1020, e HP Thinkjet)
Saída para computador	RS 232, 9 pinos, compatível c/ IBM AT

Fonte: CEM Corporation, 2001.

Anexo 4: Fotografias dos tubos de polissulfonato capacidade 30 mL. Os tubos do centro e à direita não resistiram às condições de digestão propostas no método EPA.

Anexo 5: Concentrações de PTS, expressas em $\mu g/m^3$, registradas nas estações amostradoras do Pilar, FEBEM e Escola de Minas, no período de maio de 2002 a maio de 2003.

Data	Estação Pilar PTS $\mu g/m^3$	Estação FEBEM PTS $\mu g/m^3$	Estação Esc. Minas PTS $\mu g/m^3$
02/05/02	84	54	49
08/05/02	128	37	102
14/05/02	30	21	24
20/05/02	88	41	83
26/05/02	84	28	39
01/06/02	77	52	72
07/06/02	146	52	129
13/06/02	191	56	141
19/06/02	242	55	176
25/06/02	100	46	61
01/07/02	192	42	72
07/07/02	176	59	135
13/07/02	104	60	93
19/07/02	48	43	41
25/07/02	173	55	81
31/07/02	201	76	149
06/08/02	285	73	154
12/08/02	265	72	130
18/08/02	20	19	16
24/08/02	78	36	36
30/08/02	96	59	84
05/09/02	29	28	14
11/09/02	146	31	70
17/09/02	41	40	42
23/09/02	14	13	15
29/09/02	79	49	55
05/10/02	42	41	27
11/10/02	86	60	47
17/10/02	115	102	97
23/10/02	13	13	14
29/10/02	82	51	58
04/11/02	38	34	42
10/11/02	66	5	69

Data	Estação Pilar PTS $\mu g/m^3$	Estação FEBEM PTS $\mu g/m^3$	Estação Esc. Minas PTS $\mu g/m^3$
16/11/02	19	17	20
22/11/02	17	16	16
28/11/02	38	36	30
04/12/02	29	34	31
10/12/02	10	9	8
16/12/02	35	12	14
22/12/02	34	27	33
28/12/02	11	12	14
03/01/03	13	11	15
09/01/03	53	30	47
15/01/03	12	12	11
21/01/03	12	13	14
27/01/03	37	24	27
03/02/03	29	22	20
09/02/03	91	41	35
15/02/03	72	44	37
21/02/03	35	28	26
27/02/03	123	54	66
05/03/03	175	39	98
11/03/03	17	25	22
17/03/03	9	15	12
23/03/03	14	22	17
29/03/03	189	32	84
04/04/03	59	35	50
10/04/03	102	30	79
16/04/03	82	48	58
22/04/03	27	34	49
28/04/03	207	65	194
04/05/03	25	15	29
10/05/03	18	6	21
16/05/03	130	39	100
22/05/03	194	70	157
28/05/03	99	59	57