

Angélica Baganha Ferreira

**Avaliação do risco humano a poluentes atmosféricos por
meio de biomonitoramento passivo: um estudo de caso em
São Mateus do Sul, Paraná**

Tese apresentada à Faculdade de Medicina da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências

Área de concentração: Patologia

Orientadora: Profa. Dra. Mitiko Saiki

**São Paulo
2009**

Aos meus pais, **João** e **Ayda**, que sempre estarão presentes em minha vida;

Aos meus filhos **Thiago** e **Robinson**, que eu lhes sirva de inspiração;

Ao meu marido **José Teófilo**, que eu seja motivo de admiração;

Ao meu cunhado **Renato** e minha irmã **Lanza**, muito obrigada.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Hilário Nascimento Saldiva, à Profa. Dra Mitiko Saiki, ao Prof. Dr. Raymundo Soares de Azevedo Neto, à Dra Heloisa Maria de Siqueira Bueno pelo incentivo, apoio, e por tornarem a realização deste trabalho possível.

À Dra. Andreza Portella Ribeiro pelo auxílio inestimável em todas as etapas deste trabalho, pela paciência e, sobretudo, pela amizade.

Ao Prof. Dr. José Osman dos Santos pela ajuda e sugestões em etapas decisivas deste trabalho;

À Dra. Regiani Carvalho-Oliveira, Dr. Marcos Scapin e Dra. Vera Salvador pelo auxílio irrestrito na preparação e análise das amostras.

À Dra. Adriana Pires pela amizade, apoio, incentivo, companheirismo e por em tantas vezes ter me socorrido em minhas dúvidas.

Ao Dr. Hélivio Rech e Vanessa Nátalli que muito me ajudaram com as coletas em São Mateus do Sul.

À Maria Martha Baganha de Miranda pelo apoio e auxílio nas traduções.

À Liduvina da Silva Neta de Barros que sempre esteve disposta a me ajudar com os assuntos burocráticos da pós-graduação.

À Dra. Ana Cristina Mielli pela amizade e companheirismo.

À CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

Esta tese está de acordo com as seguintes normas, em vigor no momento desta publicação:

Referências: adaptado de *International Committee of Medical Journals Editors* (Vancouver).

Universidade de São Paulo. Faculdade de Medicina. Serviço de Biblioteca e Documentação. *Guia de apresentação de dissertações, teses e monografias*. Elaborado por Anneliese Carneiro da Cunha, Maria Julia de A. L. Freddi, Maria F. Crestana, Marinalva de Souza Aragão, Suely Campos Cardoso, Valéria Vilhena. 2ª ed. São Paulo: Serviço de Biblioteca e Documentação; 2005.

Abreviaturas dos títulos dos periódicos de acordo com *List of Journals Indexed in Index Medicus*.

Sumário

Resumo

Summary

1	Introdução.....	1
1.1	Poluição atmosférica e saúde. A problemática na cidade de São Mateus do Sul, Paraná	2
1.2	O biomonitoramento da poluição atmosférica pela análise de cascas de árvores	7
1.3	Considerações gerais sobre a área de estudo e sobre o desenvolvimento das atividades de processamento do xisto	9
1.3.1	O município de São Mateus do Sul, Paraná.....	10
1.3.2	O xisto pirobetuminoso.....	11
1.3.3	A ocorrência de xisto no mundo.....	12
1.3.4	A ocorrência do xisto no Brasil.....	13
1.3.5	Ocorrência de xisto em São Mateus do Sul e a Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX)	15
1.3.6	A mineração do xisto	17
1.3.7	O processamento do xisto	19
1.3.8	A descrição das etapas do processamento do xisto	22
1.3.9	A degradação do meio-ambiente e da saúde da população.....	24
1.4	A técnica analítica da espectrometria de fluorescência de raios X (XRF).....	25
1.5	O modelo de atenuação empregado para a avaliação da mobilidade dos elementos Fe, S e Si no ar de São Mateus do Sul, Paraná.....	27
2	Objetivos	30
2.1	Objetivo geral do estudo.....	31
2.2	Objetivos específicos.....	31
3	Métodos	32
3.1	Amostragem.....	33
3.1.1	Amostras de cascas de árvores	33
3.1.2	Amostras de material particulado PM _{2,5}	36
3.1.3	Amostras de xisto	38

3.2	Dados de saúde da população de São Mateus do Sul.....	38
3.3	Procedimento de coleta e tratamento das amostras para análise	40
3.3.1	Amostras de cascas de árvores	40
3.3.2	Amostras de material particulado PM _{2,5}	40
3.3.3	Amostras de xisto	42
3.4.1	Procedimento para análise das amostras de cascas de árvores pela técnica de EDXRF.....	42
3.4.2	Procedimento para análise do material particulado PM _{2,5} pela técnica de EDXRF.....	44
3.4.3	Procedimento para análise das amostras de xisto pela técnica de EDXRF.....	44
3.5	Tratamento de dados	45
3.5.1	Mapas de distribuição das concentrações dos elementos	45
3.5.2	Mapa de distribuição de doenças respiratórias.....	46
3.5.3	Mapas de atenuação das concentrações dos elementos Fe, S e Si....	46
3.5.4	Teste estatístico t de Student	50
3.5.5	Análise fatorial com extração por componentes principais (PCA) ..	50
3.5.6	Análise de variância (ANOVA)	50
4	Resultados	51
4.1	Controle analítico dos resultados.....	52
4.2	Resultados da análise de amostras de xisto pela técnica de EDXRF.....	55
4.3	Resultados da análise das cascas de árvores pela técnica de EDXRF	56
4.4	Mapas de distribuição das concentrações dos elementos Fe, S e Si obtidas em cascas de árvores coletadas em São Mateus do Sul	60
4.5	Resultados dos elementos Fe, S e Si obtidos na análise de material particulado PM _{2,5} coletado em São Mateus do Sul.....	62
4.6	Mapas de distribuição das concentrações dos elementos Fe, S e Si obtidas na análise de PM _{2,5}	63
4.7	Mapas de atenuação dos elementos Fe, S e Si para resultados de concentrações obtidos em cascas de árvores	65
4.8	Resultados de dados de saúde da população de São Mateus do Sul.....	67
4.9	Tratamentos estatísticos	68
4.9.1	Análise fatorial com extração por componentes principais (PCA) ..	68
4.9.2	Análise de variância (ANOVA)	70

5	Discussão	72
5.1	Concentrações de Fe, S e Si obtidas nas amostras analisadas neste trabalho	73
5.2	Mapas de distribuição das concentrações de Fe, S e Si em cascas de árvores coletadas em São Mateus do Sul	74
5.3	Mapas de distribuição das concentrações de Fe, S e Si obtidas na análise de PM _{2,5} coletados em São Mateus do Sul	76
5.4	Mapas de atenuação de Fe, S e Si para resultados de concentrações obtidos em cascas de árvores	76
5.5	Mapa de distribuição da incidência de doenças respiratórias	78
5.6	Análise estatística dos dados	79
5.7	Considerações sobre os resultados de mapas de atenuação obtidos usando as concentrações de elementos obtidas em cascas de árvores e mapas de distribuição das concentrações em PM _{2,5}	80
6	Conclusões.....	82
7	Referências.....	84

Resumo

Ferreira AB. *Avaliação do risco humano a poluentes atmosféricos por meio de biomonitoramento passivo : um estudo de caso em São Mateus do Sul, Paraná* [tese]. São Paulo. Faculdade de Medicina. Universidade de São Paulo; 2009. 90p.

Em países em desenvolvimento significantes fontes de poluição do ar podem ocorrer em áreas que não possuem uma qualificada estrutura de medição dos contaminantes. Neste contexto, a simplificação dos métodos de medição de partículas no ambiente, tais como impactador portátil e a acumulação de elementos traço em cascas de árvores podem fornecer informações na determinação da área de influência da fonte emissora de poluição. Neste estudo foram combinadas medidas de acumulação dos elementos traço em cascas de árvores e de partículas finas (diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm) em filtros para avaliar os possíveis efeitos sobre a saúde da população das emissões de uma indústria de xisto operando em São Mateus do Sul, PR. As análises foram realizadas pela técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) para determinação dos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, V e Zn nas cascas de árvores e Fe, S e Si no material particulado $\text{PM}_{2.5}$. Dados de saúde da população estudada foram coletados nos prontuários médicos dos pacientes no posto de saúde local. Mapas de distribuição das concentrações dos elementos foram obtidos. Estes mapas foram utilizados para identificar “hot spots” de poluição, para estimar a mobilidade dos elementos Fe, S e Si presentes no ar, bem como para correlacionar as concentrações destes elementos com dados da saúde da população local. O programa geoestatístico SURFER 8.0 (Golden software Surfer) e o modelo de atenuação foram utilizados nos tratamentos de dados e os softwares STATISTIC 8.0 e SPSS 13.0 utilizados nos testes estatísticos. Os resultados obtidos indicam significativa associação entre morbidade respiratória e as emissões industriais. Estes resultados mostram que as emissões da indústria de xisto afetam a saúde dos habitantes da cidade de São Mateus do Sul. Isto também foi demonstrado nas medições das concentrações dos elementos no $\text{PM}_{2.5}$ e na acumulação de elementos traço nas cascas de árvores. A análise fatorial e a análise descritiva, feitas a partir das concentrações determinadas nas cascas de árvores, considerando a direção dos ventos a partir da indústria de xisto sugerem que Fe, S e Si podem ser usados como marcadores da poluição desta indústria. A combinação da caracterização espacial da poluição e dados clínicos mostrou que os efeitos adversos foram significativos ($p = 0,042$, ANOVA) para a população com mais de 38 anos. A partir dos resultados obtidos, também podemos concluir que a utilização de cascas de árvores como bioindicador é uma estratégia adequada em estudos sobre impacto ambiental em regiões sem rede convencional de monitoramento da poluição atmosférica.

Descritores: 1.Poluição do ar 2.Biomonitoramento ambiental 3.Casca de planta 4.Material particulado 5.Saúde da população urbana 6.Poluentes industriais

Summary

Ferreira AB. *Human risk assessment for air pollution by passive biomonitoring: a case study in São Mateus do Sul, Paraná, Brazil* [thesis]. São Paulo. "Faculdade de Medicina. Universidade de São Paulo"; 2009. 90p.

In developing countries significant sources of air pollution may go undetected in areas that do not have qualified structure to measure air contaminants. In this context, simplified methods of measuring ambient particles, such as portable impactors and trace elements accumulate in tree barks, may provide information to identify areas influenced by source emissions. In this study, simplified methods to measure trace elements in tree barks and in fine particles in filters to evaluate the possible health effects of the emissions of a shale oil plant operating in São Mateus do Sul (Paraná, Brazil) were used. These analyses were carried out by energy dispersive X ray fluorescence spectrometry (EDXRF) to determine concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, V and Zn in tree bark and Fe, S and Si in particulate matter PM_{2.5}. Health data of respiratory diseases of the studied population was obtained from the patient files from the local public health center. The resulting data were evaluated obtaining element concentration distribution maps. These maps were also used to identify hot spots, to estimate element mobility of Fe, S and Si present in the air, as well as, to correlate element concentrations found with health data of the local population. The SURFER geo-statistical software (Golden software Surfer) and the attenuation model of concentration were used to treat these results. For statistical tests, STATISTIC® 8.0 software and SPSS 13.0 was used. Results obtained indicated significant associations between respiratory morbidity and industrial emissions. Thus the emissions from the shale oil industry affect the health of inhabitants of the city of São Mateus do Sul. This was also demonstrated by measurements of element concentrations in PM_{2.5} and the accumulation of trace elements in tree barks. Factor analysis and the descriptive analysis (ANOVA) of element concentrations in tree barks downwind of the shale plant suggest that Fe, S and Si may be used as tracers of shale industry pollution. The combination of spatial characterization of pollution and clinical data revealed that adverse effects were significant ($p = 0.042$, ANOVA) for the population older than 38 years. From the results obtained it was also concluded that the use of tree bark as a bioindicator is an adequate strategy in environmental impact studies in those areas with no conventional network of air pollution monitoring.

Descriptors: 1.Air pollution 2.Environmental monitoring 3.Plant bark 4.Particulate matter 5.Urban health 6.Industrial pollutants

1 Introdução

1.1 Poluição atmosférica e saúde. A problemática na cidade de São Mateus do Sul, Paraná

Entre as possíveis contaminações do meio ambiente por agentes tóxicos, a poluição do ar é aquela com maior abrangência, com capacidade de “exportar” poluentes sem limites geográficos precisos. A movimentação dos principais poluentes primários, aliada a muitos processos de formação de poluentes secundários, por meio de reações fotoquímicas, torna a avaliação da poluição do ar e suas conseqüências para a saúde humana um dos mais complexos problemas em toxicologia ambiental.

Podemos dizer que a poluição do ar possui três braços que interagem: a fonte geradora de resíduos, o meio dispersor aéreo e os elementos receptores. A fonte pode ser contínua, como a chaminé de uma termoelétrica, ou intermitente, como uma queimada agrícola. Uma vez lançado na atmosfera, o poluente original pode transformar-se, como os gases sulfurados, transformados em chuva ácida, ou seja, solução aquosa de ácidos, como o sulfúrico. A dispersão dos poluentes é afetada pelas condições atmosféricas, sujeita a zonas de alta ou baixa pressão, inversões térmicas, correntes de convecção e regime de ventos. Os ventos são o principal meio de dispersão dos poluentes na atmosfera. A partir da rosa dos ventos local, é possível avaliar direção e destino dos poluentes gerados numa zona de alta taxa de emissões. A topografia regional, como regiões de baixadas (vales), e a existência de obstáculos ao vento, como montanhas e agrupamentos de edifícios altos, determinam os caminhos

preferenciais dos ventos, sendo a dispersão prejudicada, com acúmulo de poluentes junto às fontes. Considerando o tamanho das partículas, as maiores sedimentam nas vizinhanças da fonte, enquanto as partículas menores e os gases espalham-se para uma área maior. Quanto aos receptores, concentração, natureza e tempo de exposição aos poluentes determinam a extensão dos efeitos. O modo como a poluição atmosférica afeta o homem varia muito de um indivíduo para outro, em função da saúde, idade e susceptibilidade individual. No caso de animais e vegetais, depende da espécie e das condições individuais. A tolerância aos poluentes é função direta da concentração e do tempo de exposição.

É por meio da rede de monitoramento que se pode verificar a evolução das concentrações dos poluentes atmosféricos e aferir a eficácia dos processos de controle de emissões. Áreas carentes de recursos técnicos e financeiros ficam muitas vezes frente a situações de contaminação que se tornam problemáticas, dada a escassez de recursos ou capacidade técnica para a análise.

Neste cenário, o conceito de “hot spot” de poluição vem ganhando força, progressivamente. As regiões próximas de avenidas, e ao redor de indústrias são exemplos de áreas onde as concentrações de poluentes são mais altas que a média regional. Estes “hot spots” não são adequadamente caracterizados pelas redes de monitoramento convencional, que visam predominantemente estabelecer a concentração média de uma cidade ou região. A identificação destes “hot spots” é importante para a proteção da saúde e estabelecimento de medidas mitigadoras para este segmento da população exposto às concentrações mais elevadas de poluentes. Assim, é importante que sejam desenvolvidas estratégias para estimar-se o nível de contaminação que independam de métodos instrumentais sofisticados, que implicam em elevados recursos para a sua aquisição e, principalmente, manutenção por longo prazo.

O material particulado é o poluente atmosférico mais consistentemente associado a efeitos adversos à saúde humana, sendo as populações mais suscetíveis, as crianças, idosos e aquelas que apresentam doenças respiratórias (Bakonyi et al., 2004; Braga et al., 2001; Cançado et al., 2006; Conceição et al., 2001; Saldiva et al., 1994, 1995). Ele é uma mistura de partículas líquidas e sólidas em suspensão no ar, servindo de meio de transporte para outras substâncias, como hidrocarbonetos e metais, que se agregam às partículas. Sua toxicidade depende de sua composição (definida pela fonte emissora) e dimensão de suas partículas (Bueno-Guimarães, 2005). O tamanho das partículas é expresso em relação ao seu tamanho aerodinâmico, definido como o diâmetro de uma esfera densa que tem a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão (Dockery e Pope, 1994). Em geral estas partículas podem ser divididas em dois grupos, a saber:

- Partículas grandes, com diâmetro entre 2,5 e 30 μm , derivadas de dispersão mecânica do solo ou outros materiais da crosta terrestre, que apresentam características básicas, contendo silício, titânio, alumínio, ferro, sódio e cloro.

- Partículas de menor tamanho, com diâmetro menor que 2,5 μm , derivadas da combustão de fontes móveis e estacionárias, como automóveis, incineradores e termoelétricas, têm maior acidez, podendo atingir as porções mais inferiores do trato respiratório, prejudicando as trocas gasosas. Entre seus principais componentes temos carbono, chumbo, vanádio, bromo e os óxidos de enxofre e nitrogênio.

Estudos utilizando plantas como bioindicadores têm mostrado que as emissões da indústria do xisto afetam a vegetação (Ots, 2003; Ots e Reisner, 2007), mas os possíveis efeitos sobre a saúde das concentrações ambientais derivadas das emissões provenientes da indústria do xisto ainda não foram determinados.

A cidade de São Mateus do Sul, Paraná, está localizada em uma região rica em xisto, onde uma grande indústria, mostrada na Figura 1 produz óleo, gás e enxofre, por aquecimento do material orgânico (querogênio), a uma temperatura de cerca de 500 °C (SIX, 2009).



Figura 1. Foto da indústria do xisto de São Mateus do Sul (fonte Hélio Rech)

Em todas as fases do processamento do xisto (mineração, transporte, extração e armazenamento de resíduos), há grande produção de material particulado que é levado pelo vento, atingindo áreas vizinhas e afetando a qualidade do ar. Na queima do xisto betuminoso os principais poluentes atmosféricos são os materiais particulados, óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio. Estudos mostram que as partículas emitidas por indústrias de xisto têm distribuição bimodal, com mediana modal de 24 ± 4 nm e 52 ± 9 nm (Morawska et al., 2006), dentro de um intervalo de tamanho que pode causar impacto na saúde humana (Arbex et al., 2004; Donaldson, 2001; Pope, 2000; Pope et al., 2002; Saldiva et al., 2002).

Em São Mateus do Sul, devido aos benefícios econômicos da indústria do xisto, a cidade expandiu-se em direção à indústria, como é mostrado na Figura 2, criando condições de alta interação entre as emissões industriais e a população local.

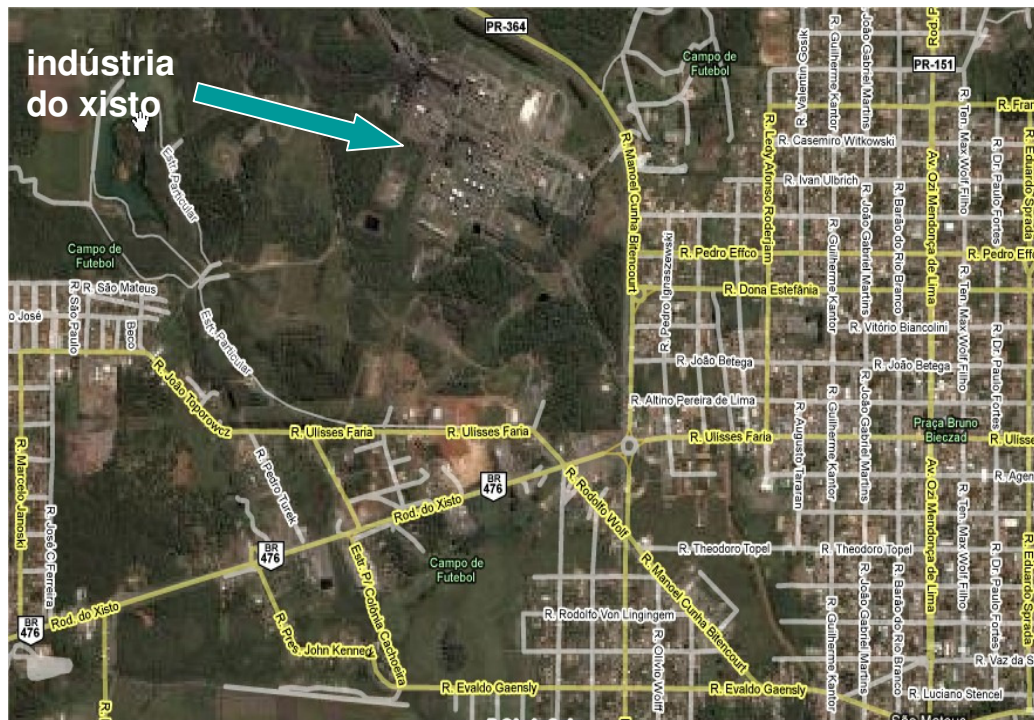


Figura 2. Foto mostrando a localização da indústria do xisto na cidade de São Mateus do Sul (fonte SIX, 2009)

No entanto, a área de influência das emissões da indústria do xisto e seus possíveis efeitos sobre a saúde não tem sido verificadas, uma vez que medições da poluição do ar não estão disponíveis nesta área. Na verdade, esta é uma situação bastante comum nos países em desenvolvimento, onde importantes fontes de poluição do ar podem ocorrer em áreas que não possuem o devido monitoramento destes contaminantes.

Face ao exposto, o Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo decidiu verificar a viabilidade da utilização de técnicas simplificadas de medição da poluição atmosférica na detecção de efeitos adversos para a saúde. Para isto, foram determinadas as concentrações de elementos traço em cascas de árvores, numa vasta área da cidade de São Mateus do Sul e nas proximidades da indústria do xisto. Além disso, foram efetuadas campanhas de medição de partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), depositado em filtros em cinco regiões da cidade, utilizando-se um impactador portátil e considerando a direção preferencial dos ventos em relação à indústria do xisto. A variação espacial dessas medições foi correlacionada com a distribuição espacial da morbidade respiratória, obtidos a partir do sistema de saúde do município. Os resultados indicaram associações significativas entre as emissões da indústria do xisto e morbidade respiratória.

1.2 O biomonitoramento da poluição atmosférica pela análise de cascas de árvores

O uso de plantas como biomonitores da poluição tem sido considerado como uma alternativa bastante adequada, proporcionando uma medida da exposição integrada ao longo de um determinado período. Cascas de árvores têm sido analisadas em muitos estudos como biomonitores de poluição do ar. A poluição de grandes áreas pode ser investigada com a coleta e análise de amostras de cascas, não havendo limitação de temporada, pois a casca está disponível durante todo o ano.

A coleta é fácil e a técnica de amostragem não prejudica a vitalidade da árvore, uma vez que apenas a casca é removida. Além disso, amostras em replicatas da mesma árvore são possíveis de serem coletadas. As despesas de pessoal e material para a coleta das cascas é pequena e o tempo necessário disponibilizado é curto.

As cascas atuam como uma pele protetora para a árvore, protegendo, mas, ao mesmo tempo, acumulando aerossóis. Embora algumas espécies tenham cascas com camadas de estrutura simples, outras podem exibir uma complexa estrutura irregular, sendo constituída por camadas de diferentes idades. A acumulação de aerossóis atmosféricos e de partículas em suspensão aérea ocorre tanto por meio da deposição seca como úmida. As partículas em suspensão no ar, devido ao impacto podem ser mantidas aderidas após a colisão com a casca (Beckett et al., 1998 apud Schelle, 2004). A retenção de partículas atmosféricas nas cascas é promovida pela eletricidade da superfície (Pye, 1987 apud Schelle, 2004) fazendo das cascas um eficiente coletor. As partículas em suspensão dissolvidas na água da chuva também podem ser depositadas nas cascas, embora a influência deste processo seja menos clara. Além disso, nutrientes absorvidos pelas árvores a partir do solo ou folhas poderiam ser transportados para a casca (Lepp, 1975 apud Schelle, 2004), mas essa contribuição é considerada insignificante.

Um dos primeiros estudos para medir os elementos traço nas cascas de árvores foi a determinação de Pb originário das emissões veiculares (Barnes et al., 1976 apud Schelle, 2004). As cascas de árvores são reconhecidas como eficazes amostradores passivos da poluição atmosférica, em especial para os metais pesados (Martin et al., 1982 apud Schelle, 2004). Como as cascas de árvores estão continuamente expostas ao ambiente, ao longo de um período de vários anos, podem

fornecer informações precisas sobre as mudanças que ocorrem nas condições do ar de um ecossistema (Santamaria e Martín, 1996; Walkenworst et al., 1993 apud Schelle, 2004). As cascas de árvores são frequentemente utilizadas na análise da deposição de metais pesados, enxofre e ácidos poluentes (Böhm et al., 1998; Schulz et al., 1999; Tuerkan et al., 1994). Vários estudos foram realizados em áreas impactadas por indústrias metalúrgicas: Próximo a uma fundição no Reino Unido, elevadas concentrações de Zn e Pb nas cascas de árvores foram registradas por Little, (1974) apud Schelle, (2004). Symenoides, (1979) apud Schelle, (2004) apresentou dados semelhantes para Cu, Zn, Cd e Pb em áreas vizinhas de uma fundição na Suécia. Na Finlândia, níveis elevados de Cu e Ni foram citados por Poikolainen, (1997) próximos a uma refinaria de Ni. Em um estudo nigeriano, Kakalu, (1993) relatou elevadas concentrações de Cd, Cu, Pb, Mn, Fe, Ni e Zn. Larsson e Helminasaari, (1998) relataram o acúmulo de Cu e Ni em cascas de pinheiros próximos a uma fundição usando a técnica de análise por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Schelle et al., (2001), utilizaram fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) para determinar Pb, Zn, Cu, Ni, Al, Sn, Fe, Cr, Mn, Ti, As, Cd, Sb, e Ag em cascas de árvores de áreas industriais, urbanas e rurais em diversas cidades do mundo, localizando e caracterizando regiões poluídas. Também Selin et al., (1993) abordaram a técnica de EDXRF na análise multielementar de cascas de árvores.

1.3 Considerações gerais sobre a área de estudo e sobre o desenvolvimento das atividades de processamento do xisto

1.3.1 O município de São Mateus do Sul, Paraná

O município de São Mateus do Sul está localizado na porção Sul do estado do Paraná, a 140 km de Curitiba e a 65 km de Irati, compreendido entre as coordenadas geográficas 25°44' a 26°08' de latitude Sul e 50°09' a 50°39' de longitude Oeste (Figura 3). Este município ocupa uma área de 1.342,61 km², sendo que 375,92 km² de área urbana e 966,69 km² de área rural. Está localizado a uma altitude de 835 m e a circulação de vento predominante é no sentido Oeste-Leste (W-E). Possui uma população de 40.791 habitantes e densidade populacional de 29, 1 habitantes/km² (IBGE, 2009).

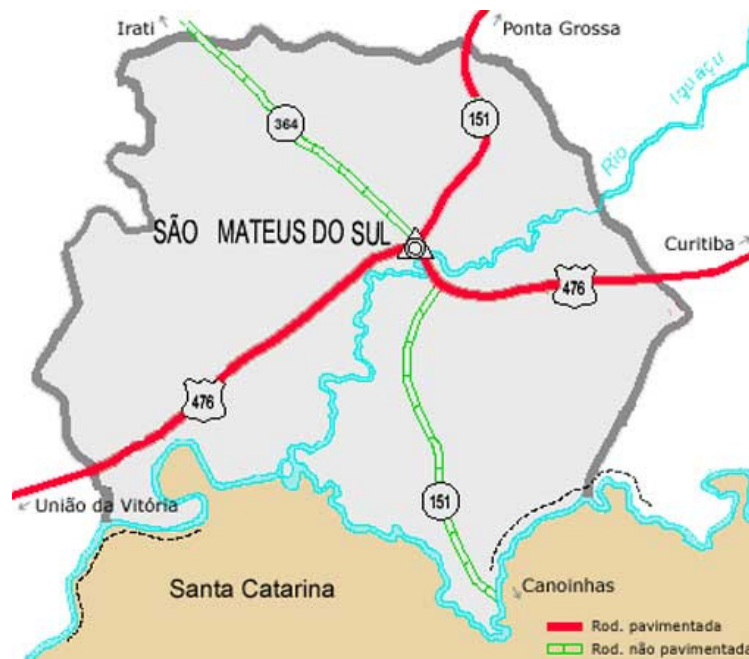


Figura 3. Mapa que mostra a localização do município de São Mateus do Sul no Estado do Paraná (fonte: SIX, 2009)

Relativamente às atividades de desenvolvimento desta cidade convém salientar que na época da colonização (feita por emigrantes do sul do país, imigrantes ucranianos, alemães e poloneses) predominavam as atividades agrícolas e extrativas,

com ênfase na madeira e erva-mate, sendo a agricultura favorecida na região pelo seu clima subtropical úmido, chuvas uniformes ao ano e temperatura média de 18 a 20 °C. Já nesta época os alemães procuravam explorar o petróleo do xisto iniciando-se assim a fundação de uma colônia que teve o nome de Santa Maria, mais tarde Maria Augusta e finalmente São Mateus do Sul, cujo município foi criado em 21/09/1908 (IBGE, 2009).

Segundo o Departamento Nacional de Pesquisa Mineral (DNPM), a rocha sedimentar industrializada e designada “xisto” pela Petrobras possui a definição geológica correta de “folhelho oleífero pirobetuminoso”. Porém, será usado nesse trabalho o termo xisto em substituição a definição do DNPM, pois este é amplamente utilizado e consagrado pela Petrobras.

1.3.2 O xisto pirobetuminoso

O xisto pirobetuminoso ou folhelho pirobetuminoso é uma rocha sedimentar do tipo oleífera, normalmente argilosa que contém material orgânico de composição complexa disseminado em sua matriz mineral. A matéria orgânica foi convertida por processos bacterianos e químicos no fundo de grandes lagos ou mares interiores ao longo de milhões de anos, num polímero complexo, o querogênio, que contém pequena quantidade de nitrogênio e oxigênio. O querogênio não pode ser extraído pelos solventes comuns do petróleo, mas pode ser transformado em óleo e gás quando a rocha é submetida a temperaturas relativamente elevadas, operação conhecida como retortagem ou pirólise. A fração mineral da rocha pode incluir argila, minerais, carbonatos e sílica, dependendo do ambiente de deposição.

A importância atribuída ao xisto advém da possibilidade de se produzir durante a extração do óleo e deste, devidamente beneficiado, e pelos processos convencionais de refino, os mesmos derivados do petróleo de poço: nafta, gás liquefeito de petróleo (GLP), gás combustível (gás de xisto), óleo combustível (gasolina, óleo diesel), e também enxofre. No processamento do xisto é gerada uma infinidade de subprodutos e rejeitos que são utilizados na produção de vidros, cimento, cerâmica vermelha e argila expandida, que é empregada em concretos estruturais e isolantes termo-acústico. O xisto é considerado a maior fonte em potencial de hidrocarbonetos (Espaço Conhecer Petrobras, 2009; História do Petróleo, 2009).

1.3.3 A ocorrência de xisto no mundo

Os recursos em xisto existentes no mundo são extremamente abundantes. Estima-se que a quantidade de óleo, como reserva potencial, é muitas vezes superior a conhecida de petróleo de poço. Há ocorrência de xisto de diferentes composições minerais e idades em várias partes do mundo. Entretanto, somente em poucos locais, encontra-se em atividade unidades para aproveitamento dos recursos do xisto, para obtenção de óleo ou produção de energia através de usinas termoelétricas. Os Estados Unidos detêm a maior reserva mundial de xisto, seguido pelo Brasil. Na Figura 4 são indicados os países com as maiores reservas mundiais de xisto (SIX, 2009).



Figura 4. Mapa com a localização das maiores reservas de xisto no mundo (fonte SIX, 2009).

1.3.4 A ocorrência do xisto no Brasil

A ocorrência de xisto em diversos estados do Brasil tem sido identificada por meio da pesquisa geológica. A maior parte do xisto localizado em território nacional pertence à Formação Irati, mostrada na Figura 5, que foi definida pela primeira vez por White (1908) com o nome de "schisto preto do Irati".

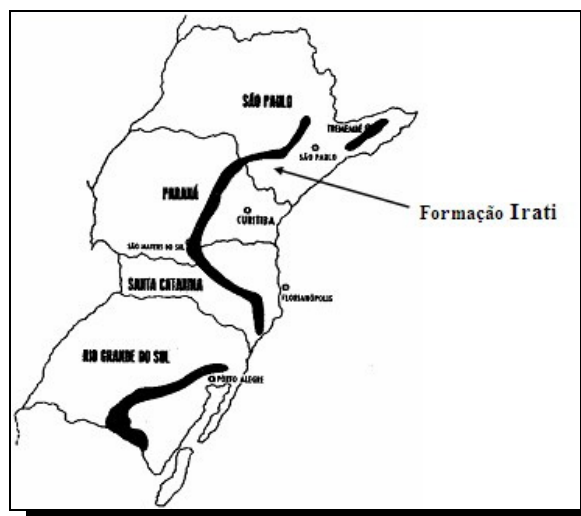


Figura 5. Mapa de afluência da Formação Irati (fonte Cigolini et al., 2001)

A Formação Irati constitui parte integrante da coluna de sedimentos paleozóicos de idade Permiana da Bacia do Paraná que abrange os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás. Segundo Fulfaro et al., 1980; Zálan et al., 1990 apud Simões e Fittipaldi, 1992 “a Formação Irati dividida nos membros Taquaral e Assistência, possui espessura entre 40 e 70 m, e é constituída principalmente de folhelhos pirobetuminosos, folhelhos pretos não betuminosos, dolomitos cinzentos alternando com folhelhos escuros, por vezes nodulosos, calcários mais ou menos dolomitizados, siltitos, folhelhos e arenitos finos, cinzentos, arenitos de granulação fina a grossa e conglomerática”. Esta Formação apresenta as condições mais favoráveis ao aproveitamento econômico dos seus recursos em óleo. Devido a este fato houve a intensificação dos trabalhos de pesquisa pela Petrobras principalmente na jazida de São Mateus do Sul, no estado do Paraná (SIX, 2009).

Atualmente o processo Petrosix é o único processo de retortagem do xisto de grande eficiência, e que, mesmo sendo desenvolvido para o xisto pirobetuminoso da Formação Irati, no Brasil, pode ser adaptado para a maioria das reservas de xisto no mundo, conferindo a Petrobras uma posição de domínio tecnológico neste segmento. Esta Formação representa uma reserva de 700 milhões de barris de óleo (1barril é igual a 159 litros), 9 milhões de toneladas de gás liquefeito do petróleo (GLP), 25 bilhões de m³ de gás de xisto e 18 milhões de toneladas de enxofre (Espaço Conhecer Petrobras, 2009; SIX, 2009).

1.3.5 Ocorrência de xisto em São Mateus do Sul e a Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX)

Em 1949, o governo Federal decidiu investigar cientificamente as potencialidades do xisto e a viabilidade econômica de sua industrialização. Em 1954 foi criada a Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso (CIXB) para estudar a construção de uma usina na cidade de Tremembé, Vale do Paraíba, São Paulo, com capacidade de produção de 10 mil barris diários de óleo de xisto. Com a criação da Petrobras, o acervo desta Comissão foi incorporado a ela e no ano seguinte, com as primeiras prospecções em São Mateus do Sul, deu início a um novo processo de transformação do xisto chamado de Petrosix. Em 1957 ocorreram os testes com o xisto da Formação Irati extraído da jazida de São Mateus do Sul e em 1973, instalou-se a primeira Unidade Protótipo de Irati (UPI) no município, comprovando a viabilidade técnica do processo e com capacidade de processamento de uma tonelada de minério de xisto ao dia. Em 1991 entrou em operação a segunda unidade, denominada de Módulo Industrial (MI) consolidando a tecnologia Petrosix ®. Em 1993 foi implantado o Parque Tecnológico. O Parque Tecnológico da SIX é um dos maiores do mundo em plantas-piloto de grande porte. É composto por unidades criadas para suprir as demandas dos variados processos de refino e também laboratórios com equipamentos de última geração que dão suporte a todas as unidades do Parque. Hoje, o processo Petrosix ® é reconhecido mundialmente como o mais avançado no aproveitamento industrial desse minério. Das 7.800 toneladas de xisto processadas ao dia pela Unidade de São Mateus do Sul, são geradas cerca de 480 toneladas de óleo combustível, 90 toneladas de nafta industrial, 120 toneladas de

gás de xisto, 45 toneladas de gás liquefeito de petróleo (GLP) e 75 toneladas de enxofre. (Espaço Conhecer Petrobras, 2009; SIX, 2009). Na Figura 6 é apresentada a fotografia da maquete da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX). A Unidade também possui grande destaque pelo aproveitamento de pneus por meio da reciclagem de 140 mil toneladas por ano. Os pneus são misturados ao xisto, onde passam pelo mesmo processo utilizado para extração dos derivados. No co-processamento de pneu e xisto são obtidos gases, óleo combustível e enxofre. Cada pneu retornado fornece 52% de óleo, 2,4% de água, 3,6 % de gás e 42 % de resíduo que misturado ao xisto já beneficiado, serve de insumo para termoelétricas ou pode retornar ao solo (SIX, 2009).

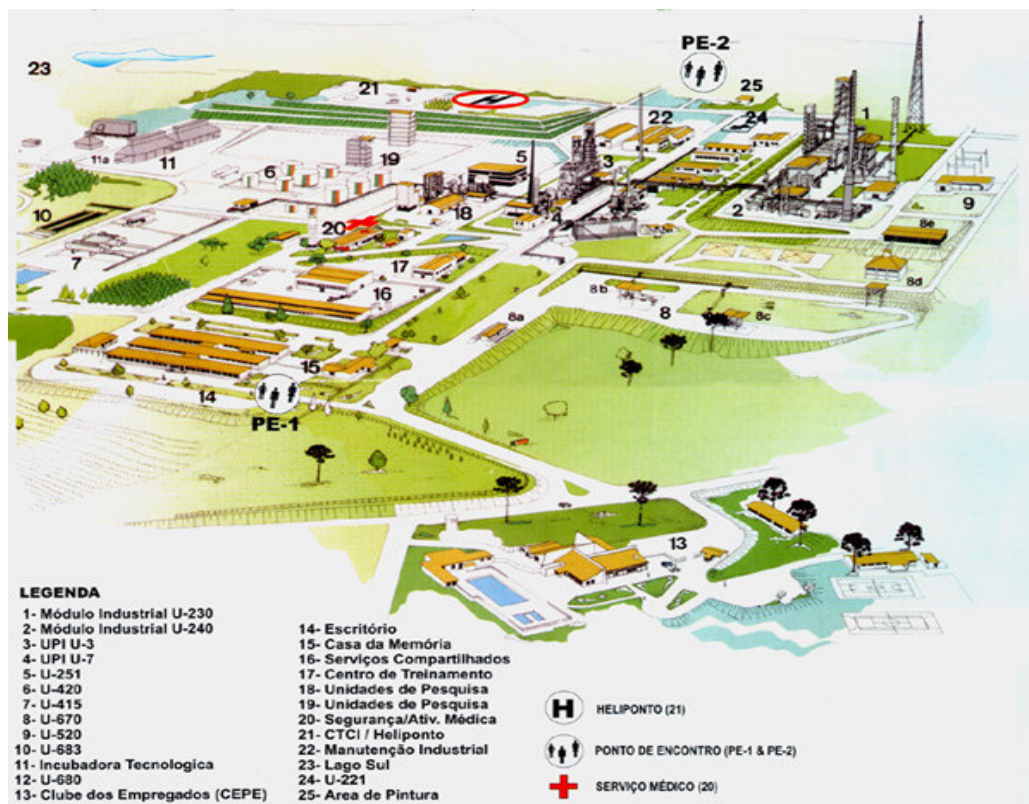


Figura 6. Fotografia da maquete da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX) em São Mateus do Sul, Paraná (fonte SIX, 2009)

A jazida de xisto de São Mateus do Sul é formada de três camadas sendo duas de xisto (rochas de coloração negra a acastanhada) separadas por uma camada de material estéril (intermediária). A camada superior de xisto apresenta espessura média de 6,40 m e teor médio de óleo de 6,4% e a camada inferior de xisto apresenta espessura média de 3,20 m e teor médio de óleo de 9,1%. Na Figura 7 é mostrado o esquema das camadas da jazida de xisto em São Mateus do Sul (SIX, 2009).

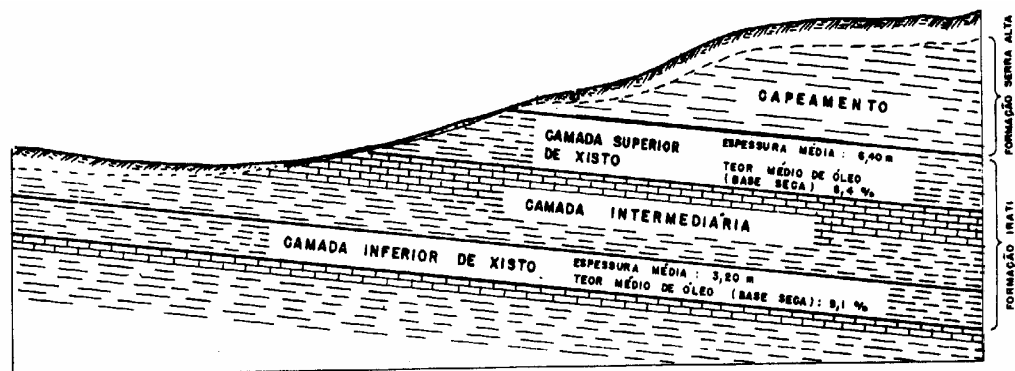


Figura 7. Esquema do corte típico da Formação Irati em São Mateus do Sul (fonte SIX, 2009)

1.3.6 A mineração do xisto

A mineração a céu aberto (Figura 8) é uma atividade na qual há uma grande produção de material particulado prejudicial à saúde da população e ao meio ambiente. Este processo de poluição do ar ocorre no município de São Mateus do Sul devido à exploração do xisto.



Figura 8. Foto da área de mineração da SIX (fonte Hélivio Rech)

A jazida de xisto como a da Formação Irati, pela sua característica tabular, com grande extensão lateral e ocorrendo a pouca profundidade, vem sendo explorada pelo método de tiras paralelas (stripping mining) de 25 m de largura, com recuperação simultânea da área minerada. A extensão da cava de mineração é de 1.800 m. Para efeito de mineração, a jazida é dividida em quatro camadas distintas:

- Capeamento - camada estéril composta por argila e rocha, situada acima da camada superior de xisto com espessura variável;
- Xisto superior - camada superior de xisto, com 6,5 m de espessura;
- Camada intermediária - camada de rocha estéril em óleo, com espessura média de 9 m, situada entre as camadas superior e inferior de xisto e
- Xisto inferior - camada inferior de xisto, com 3,2 m de espessura.

A camada intermediária, as camadas de xisto e o capeamento são desmontados por meio do uso de explosivos antes de serem escavadas. Há a remoção simultânea do capeamento e da camada intermediária, liberando as camadas de xisto para as operações de perfuração, desmonte e escavação. Inerente ao método de lavra

em tiras os rejeitos são depositados na cava da tira anterior da qual as camadas de minério já foram removidas. A recuperação das áreas mineradas é realizada de forma sistemática no decorrer da lavra, utilizando a deposição dos rejeitos, entre eles o xisto retornado (xisto que já passou pelo processo de retortagem ou pirólise), para restauração do relevo e em seguida recobrimento com argila e solo vegetal. O xisto liberado é transportado por caminhões para tratamento, onde o material é submetido a diversos processos de britagem e peneiramento. Depois deste tratamento, o xisto é conduzido para alimentar a unidade de processamento com uma distribuição granulométrica definida e a uma vazão adequada à capacidade de processamento.

Desde o início das atividades em São Mateus do Sul, a Petrobras operou em três minas, Upi, Cachoeira e Paiol Grande e explorou aproximadamente 5,0 dos 84 km² da jazida. Em 2004 foi iniciada a exploração da jazida Rio da Pedra, que se estendeu até 2008, quando uma nova frente de lavra denominada de Dois Irmãos, foi aberta. Estima-se a retirada diária de 7,8 mil toneladas de minério com um efetivo de 350 pessoas. A área industrial ocupa outras 130 pessoas (SIX, 2009).

1.3.7 O processamento do xisto

O sistema de processamento do xisto desenvolvido e patenteado pela Petrobras, denominado processo Petrosix, se caracteriza por empregar um mecanismo de alimentação contínua na retorta, em que na entrada e na saída há um sistema de selagem com gás e água e que permite a operação contínua do sistema e com menor perda de calor. Neste processo, a elevada temperatura provoca o craqueamento do material orgânico (querogênio), um processo denominado de

pirólise ou retortagem, no qual são extraídos óleo, enxofre e diversos gases. Após o processamento, a massa de sólido ainda se encontra com temperatura superior ao do ambiente e o resfriamento se processa em duas fases. Na primeira, ocorre o resfriamento com gás circulante em contra corrente em temperatura próxima a 200 °C e na segunda, utiliza-se banho de água. Em seguida, a massa de sólido, denominada xisto retortado, é transportada por correias e colocada em caminhões, até o pátio de descanso, situado na área de mineração. No pátio, o xisto retortado é disposto em montículos na forma de cones de quatro a seis metros de diâmetro e até quatro metros de altura, para impedir a autocombustão. Lá ele permanece a céu aberto até atingir a temperatura ambiente. Nesse processo, vapor d'água e gases prejudiciais ao meio ambiente e à saúde, desprende-se para a atmosfera, como é mostrado na Figura 9.



Figura 9. Foto dos montículos de xisto retortado que são dispostos no pátio até atingir a temperatura ambiente, liberando vapor d'água e gases para a atmosfera (fonte Hélivio Rech)

A destinação final do xisto retornado, como já foi dito anteriormente, é a recuperação das áreas degradadas pela mineração. Além disso, são gerados no processo de preparação do xisto para a retorta cerca de 20% de finos de xisto que não podem ser utilizados no processo Petrosix, devido à sua granulometria. Esse resíduo, o qual é diferenciado do xisto retornado, retorna à área de mineração e atualmente é depositado sobre o solo à espera de uma solução definitiva. São depositados cerca de 1,5 toneladas de finos de xisto ao dia, aumentando a produção de material particulado (Figura 10).



Figura 10. Foto da montanha de finos de xisto (ao fundo, do lado direito da estrada). A seta indica a montanha de finos de xisto (fonte HÉlvio Rech)

1.3.8 A descrição das etapas do processamento do xisto

No fluxograma da Figura 11 são mostradas as etapas do processamento do xisto.

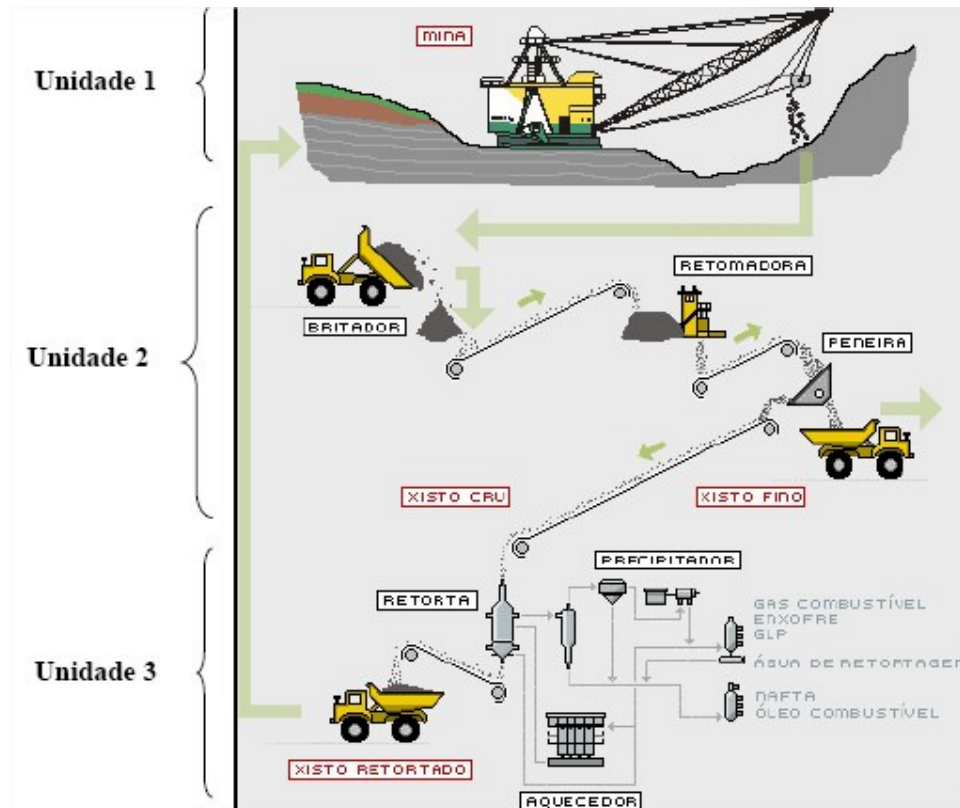


Figura 11. Fluxograma geral do processo Petrosix (fonte SIX, 2009).

No processo Petrosix, a Unidade 1 é responsável pela mineração a céu aberto, onde a lavra do xisto é feita por tiras. Na seqüência, escavadeiras de mineração carregam os caminhões, com capacidade entre 10 e 20 toneladas, que transportam o xisto para o britador, onde ele é britado, peneirado (Unidade 2) e classificado em tamanho específico para que possa ir para a retorta. A granulometria adequada para a

retorta do xisto está entre 6 e 70 mm. Acima desse tamanho o xisto volta para uma segunda britagem, abaixo dessa granulometria surge o primeiro subproduto, os finos de xisto.

A Unidade 3 tem início quando o xisto entra na retorta, e é retornado a temperatura que varia de 450 a 550 °C (Petrobras, 1982; SIX, 2009).

No processo de retortagem, o querogênio se decompõe pela ação do calor, sendo que uma grande parte vaporiza da rocha-mãe na forma de hidrocarboneto gasoso. Após o resfriamento, os hidrocarbonetos gasosos se condensam e constituem o óleo combustível e a fração que não se condensa constitui os gases da pirólise: sulfídrico (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2), etc. Na retortagem ocorrem, também, as transformações da matéria inorgânica do xisto, como por exemplo: a pirita gera gás sulfídrico e SO_x (que devem ser eliminados antes de serem lançados na atmosfera); os carbonetos decompõem-se parcialmente em óxidos e gás carbônico. Após a retortagem, os produtos obtidos do xisto ainda precisam ser tratados a fim de que estejam prontos para o uso. Os gases provenientes da retortagem (gases de pirólise) precisam passar por tratamento que serve para separar a água do gás, recuperar hidrocarbonetos e enxofre, e remover o gás sulfídrico. Os produtos obtidos após o tratamento dos gases da pirólise são: nafta (matéria-prima de solventes), GLP (gás de cozinha), enxofre (utilizado na agricultura, em indústrias farmacêuticas e de vulcanização) e gás de xisto. Este gás de xisto pode ser utilizado como matéria-prima para a indústria petroquímica produzir amônia (NH_3), uréia (CON_2H_4), etileno (C_2H_4), butadieno (C_4H_6), benzeno (C_6H_6) e tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) (Espaço Conhecer Petrobras, 2009). Os subprodutos ou descartes através do processo

Petrosix são: finos de xisto, cinzas de xisto (insumo industrial para a produção de cimento), torta oleosa (combustível sólido alternativo para lenha e carvão), xisto retortado, calxisto (corretivo de acidez para solos), água de retortagem (adubos e defensivos agrícolas), agente antipó, sela-trincas, emulsão e agente rejuvenecedor (aditivos para mistura asfáltica) (Petrobras, 1997; SIX 2009).

1.3.9 A degradação do meio-ambiente e da saúde da população

Nas atividades de mineração a céu aberto (afrouxamento das camadas por meio de explosivos, transporte, britagem) ocorre intensa produção de material particulado que é carregado pelos ventos atingindo áreas vizinhas e regiões próximas. No processo de retortagem do xisto, há a liberação de compostos orgânicos e inorgânicos na forma líquida, gasosa, ou sólidos dissolvidos em água.

Na Unidade de São Mateus do Sul, a mineração e a extração do óleo estão conjugados. Há ainda o agravante da deposição ao solo de finos de xisto (também carregado pelo vento à longa distância) e do xisto retortado, que é aquecido a altíssima temperatura, provocando alterações na atmosfera durante o processo de resfriamento, com a emissão de gases potencialmente prejudiciais ao meio ambiente e à saúde da população.

1.4 A técnica analítica da espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)

Será abordada, neste item, de maneira resumida, a metodologia de espectrometria de fluorescência de raios X a ser utilizada na análise elementar das cascas de árvores, de amostras de xisto e PM_{2,5}. A técnica analítica instrumental de fluorescência de raios X (XRF) tem sido utilizada na avaliação qualitativa e quantitativa da composição química em vários tipos de amostras: de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. A técnica de XRF é de grande importância na análise de amostras biológicas, permitindo determinar macro elementos como cálcio e potássio, elementos traços, como cobre e chumbo, e não-metais como enxofre (Richardson, 1995). É uma técnica não-destrutiva, portanto depois de analisada, a amostra pode ser guardada para futuras análises. Trata-se do método ideal para análises periódicas nos estudos de monitoramento de atividades industriais (Richardson et al., 1992). Esta técnica apresenta capacidade para determinações multielementares simultâneas (dos elementos sódio até urânio), análises qualitativa e quantitativa e, além disso, apresenta insensibilidade à forma química, isto é, não depende de que forma os elementos de interesse se encontram (Leyden, 1984). A análise multielementar instrumental por XRF quantifica a intensidade da radiação fluorescente que é produzida pelos elementos químicos componentes da amostra quando esta é irradiada por raios X. Essa irradiação causa uma mudança no nível de energia dos elétrons que passam a emitir linhas espectrais com energia e intensidade característica da concentração do elemento na amostra (sendo esta concentração expressa em termos de massa desse elemento dividido pela massa total da amostra).

Quando o elemento de uma amostra é excitado com raios X ele ejeta os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e assim, elétrons dos níveis mais afastados

Na WDXRF são empregados os detectores proporcional e o cristal cintilador sólido de NaI (TI) e para EDXRF é empregado o detector de silício ativado com lítio, Si (Li).

Até 1966 a técnica de XRF era realizada por espectrômetros por dispersão do comprimento de onda, WDXRF, entre o cristal difrator e o detector. Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si (Li), capaz de reconhecer raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia, EDXRF, também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático (Bertin, 1975).

A técnica de EDXRF, mais simplificada que a WDXRF, é largamente empregada na análise qualitativa e quantitativa, atingindo limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas e da ordem de 1 a 20 ppt para amostras líquidas. É uma técnica de grande importância em análises multielementares instrumentais, devido a sua simplicidade, velocidade e custo analítico, sendo de grande importância nas análises multielementares em amostras biológicas.

1.5 O modelo de atenuação empregado para a avaliação da mobilidade dos elementos Fe, S e Si no ar de São Mateus do Sul, Paraná

A atenuação natural de um contaminante em um ecossistema é definida como um processo que ocorre no meio ambiente onde a intervenção do homem não está presente em momento algum. A massa, toxicidade, mobilidade, volume ou

concentração dos contaminantes vai diminuindo naturalmente, até atingir valores naturais (Wasserman e Queiroz, 2004). O modelo de atenuação de concentração proposto neste trabalho baseia-se no trabalho de Ribeiro, (2006) e Wasserman e Queiroz, (2004). Este modelo consiste na distribuição espacial dos metais nos sedimentos de superfície gerando valores que descrevem a atenuação dos teores do metal a partir de um "ponto quente" ou "hot spot" (ponto de elevada concentração do metal) em diferentes direções, ou seja, o modelo simula a mobilidade do metal na área de estudo, neste caso, a Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Ele permite avaliar, a partir de dados de concentração de um poluente, o seu comportamento em um determinado ecossistema a fim de estimar a sua mobilidade. Este modelo de atenuação foi aplicado em sistemas aquáticos utilizando dados das análises de amostras de sedimentos. Ribeiro, (2006) mostrou um panorama da situação da contaminação da Baía de Sepetiba por metais, dando uma contribuição importante ao conhecimento do comportamento e mobilidade dos metais Zn, Cd, Pb, Cu e Ni.

No estudo feito com cascas de árvores de São Mateus do Sul foi utilizado o modelo de atenuação para avaliar a mobilidade dos elementos Fe, S e Si no ar da cidade.

Após a elaboração dos mapas de concentrações dos elementos Fe, S e Si, foram selecionadas nestes mapas, as regiões onde existe maior densidade de isolinhas de concentração. A partir destas regiões, foram traçadas várias radiais em todas as direções, de tal modo que se obtivesse o maior número de pontos representativos da área de estudo. Várias radiais foram inseridas (utilizando as ferramentas de trabalho do programa SURFER) em função do número de regiões com grande densidade de isolinhas (no mapa de concentração gerado para cada elemento). Em seguida, clicando com o mouse no ponto de intersecção da radial com

a isolinha, registraram-se as coordenadas do mesmo, gerando-se, então, um arquivo de três variáveis, sendo duas coordenadas geográficas: longitude e latitude (x e y), e uma concentração (z) para cada ponto. Este arquivo foi exportado para o programa Excel que, a princípio, gera 3 células (que contêm os dados x, y e z). Posteriormente, foram criadas mais 4 células, que correspondem, respectivamente, à longitude e à latitude média entre dois pontos, a concentração média, além da distância euclidiana (D). A distância euclidiana, D, entre os pontos consecutivos foi calculada, trigonometricamente, pelas suas coordenadas geográficas. Foi criada uma quinta célula a qual corresponde à atenuação (A) do elemento estudado. O valor de A para cada intervalo de isolinha foi calculado pela seguinte equação (Ribeiro, 2006):

$$A = \Delta[\text{Me}] D^{-1} \quad (1)$$

Onde $\Delta[\text{Me}]$ é a diferença entre a concentração da primeira isolinha e da segunda isolinha e D é a distância euclidiana entre duas isolinhas consecutivas. Os valores de A, com as respectivas coordenadas, foram representados em um novo mapa de isolinhas, agora da atenuação da concentração do elemento, na área de estudo.

A atenuação A é dada em $(\mu\text{g/g})/\text{m}$.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral do estudo

Verificar se cascas de árvores podem ser utilizadas para avaliação do risco humano a poluentes atmosféricos.

2.2 Objetivos específicos

Identificar os elementos poluidores do ar em São Mateus do Sul e correlacionar as suas concentrações com os dados de saúde da população local;

Identificar “hot spot” de poluição;

Aplicar o modelo de atenuação para estimar a mobilidade dos elementos Fe, S e Si no ar de São Mateus do Sul e para estudo da correlação com dados de saúde da população local.

3 Métodos

3.1 Amostragem

3.1.1 Amostras de cascas de árvores

A etapa de coleta de amostras de cascas de árvores para o presente trabalho aconteceu em abril de 2006. Os pontos de coleta na cidade de São Mateus do Sul foram determinados previamente, de modo a se obter amostras cobrindo toda área urbana da cidade (esta área já foi descrita no Capítulo 1 no item 1.3.1.). Os 62 pontos de coleta de cascas de árvores na área de estudo, bem como a localização da indústria do xisto, da área de mineração, da chaminé de extração do xisto, da indústria cerâmica, da região de baixada (vale), do rio Iguaçu, da direção norte (N) no mapa e também da direção predominante dos ventos são mostradas na Figura 13. A posição geográfica destes pontos de coleta foi obtida durante o trabalho de campo, com a ajuda de um GPS (Sistema de Posicionamento Global), em coordenadas UTM (Universal Transversal de Mercator).

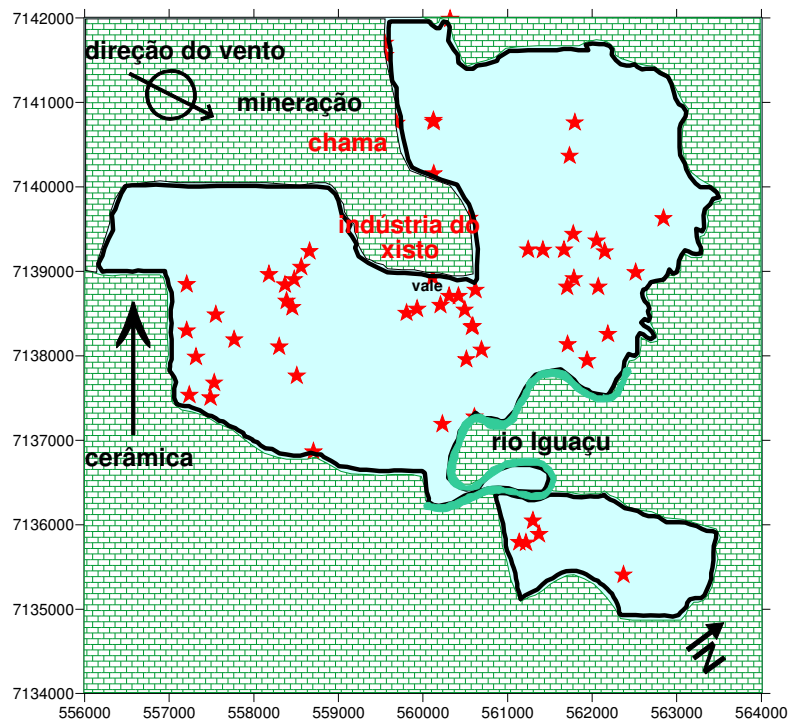


Figura 13. Mapa de cidade de São Mateus do Sul, indicando os locais de coleta de cascas de árvores, bem como, os locais das principais indústrias (do xisto e cerâmica), da área de mineração, da chama da extração do xisto, da região de baixada (vale), do rio Iguaçu, indica a direção norte (N) no mapa e também a direção predominante dos ventos

UTM é um sistema referencial de localização terrestre baseado em coordenadas métricas definidas para cada uma das 60 zonas UTM na Projeção Universal Transversal de Mercator e cujos eixos cartesianos de origem são o Equador, para coordenadas N (norte) e o meridiano central de cada zona, para coordenadas E (leste). As coordenadas N (norte) crescem de S para N e são acrescidas de 10.000.000 m para não se ter valores negativos ao sul do Equador que é a referência de origem; já as coordenadas E (leste) crescem de W para E, acrescidas de 500.000 m para não se ter valores negativos a oeste do meridiano central (Coordenadas UTM, 2009).

Na Tabela 1 são mostradas as coordenadas em UTM de cada ponto de coleta de cascas de árvores em São Mateus do Sul.

Tabela1. Coordenadas geográficas dos pontos de coleta de cascas de árvores

Amostra	UTM (m) Eixo X	UTM (m) Eixo Y	Amostra	UTM (m) Eixo X	UTM (m) Eixo Y
1	558476	7138914	32	561418	7139264
2	562053	7139373	33	557315	7137999
3	560609	7137287	34	559552	7141569
4	561703	7138827	35	560124	7140800
5	560229	7137202	36	561785	7138927
6	561218	7135797	37	557237	7137546
7	557206	7138857	38	562514	7138997
8	561138	7135802	39	561298	7136056
9	561733	7140379	40	557487	7137515
10	562369	7135418	41	557768	7138201
11	560512	7137969	42	560115	7138935
12	562186	7138268	43	560124	7140780
13	561371	7135898	44	558658	7139247
14	557550	7138498	45	561794	7140773
15	558386	7138660	46	560125	7140167
16	560320	7142000	47	558705	7136875
17	561710	7138147	48	562842	7139637
18	558179	7138975	49	558560	7139061
19	558368	7138852	50	560420	7138718
20	560587	7138363	51	560310	7138718
21	558507	7137773	52	560492	7138553
22	562071	7138827	53	560578	7138353
23	559687	7140766	54	560620	7138790
24	562149	7139245	55	560470	7139552
25	561243	7139267	56	561776	7139452
26	560206	7138610	57	558300	7138118
27	559549	7141716	58	560693	7138082
28	561941	7137957	59	557206	7138310
29	558453	7138583	60	560548	7139642
30	561668	7139265	61	559805	7138518
31	559930	7138565	62	557530	7137690

A cidade de Caucaia do Alto, distante cerca de 50 km do centro da cidade de São Paulo foi escolhida como sítio controle, pois é considerada como região não poluída. As atividades agrícolas constituem a principal fonte de economia desse município. Estudos mostram que os níveis de poluentes atmosféricos nesta região são insignificantes (Guimarães et al., 2000).

Foram coletadas 7 amostras de cascas de árvores na cidade de Caucaia do Alto em agosto de 2006 para uso na comparação de resultados com aqueles encontrados em cascas de árvores coletadas na cidade de São Mateus do Sul.

3.1.2 Amostras de material particulado $PM_{2,5}$

A coleta de material particulado $PM_{2,5}$ em filtros foi realizada durante os meses de setembro e outubro de 2006. Foram coletados $PM_{2,5}$ em 5 pontos diferentes da cidade de São Mateus do Sul, levando em consideração a direção preferencial dos ventos que passa pela indústria do xisto, durante 5 dias, de modo que as amostras pudessem indicar a poluição do ar na cidade. Na Figura 14 são mostrados os 5 pontos nos quais foram coletados amostras de $PM_{2,5}$ em filtros. Também neste caso, para cada local amostrado foi usado GPS para obtenção das coordenadas geográficas. Na Tabela 2 estão as coordenadas em UTM para as amostras de material particulado coletado.

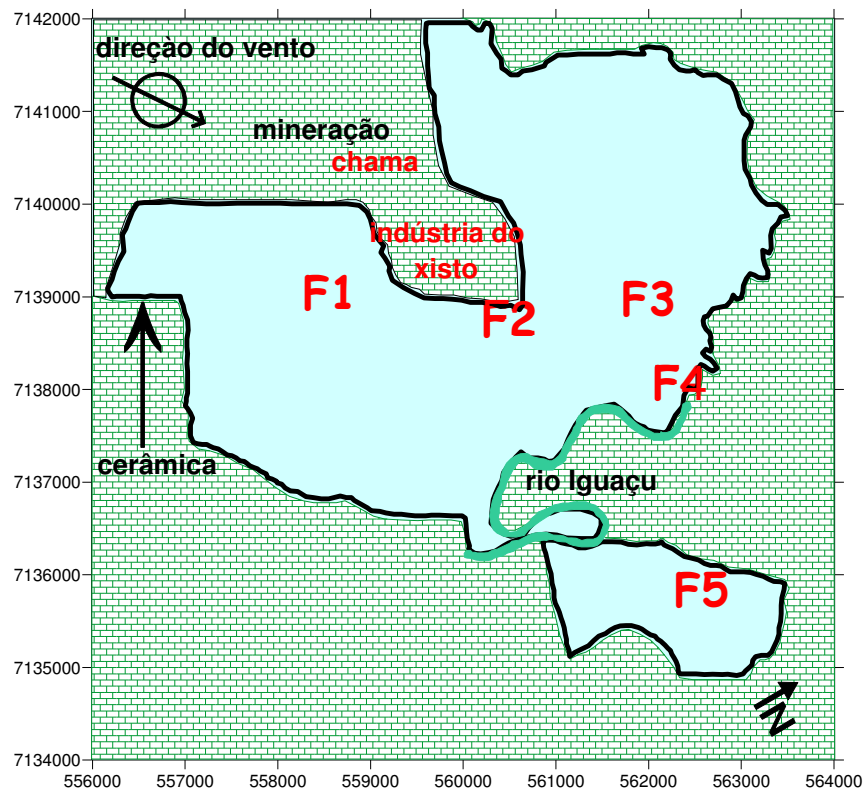


Figura 14. Pontos F1 a F5 de coleta de PM_{2,5} em filtros na cidade de São Mateus do Sul

Tabela 2. Coordenadas geográficas dos pontos de coleta de PM_{2,5} em filtros

Pontos de coleta	UTM (m)	
	Eixo X	Eixo Y
F1	558560	7139061
F2	560494	7138777
F3	562000	7139000
F4	562340	7138091
F5	562571	7135855

3.1.3 Amostras de xisto

Foram coletadas 5 amostras de xisto dentro da área de mineração da SIX, em setembro de 2006, para análise e correlação com os resultados dos elementos encontrados com aqueles obtidos para cascas de árvores.

3.2 Dados de saúde da população de São Mateus do Sul

Os dados de saúde foram obtidos nos prontuários do Posto de Saúde local, de casos de doenças que ocorreram no período entre 1997 e 2006. A obtenção destes dados de saúde foi realizada em outubro de 2006. Foram coletados dados de aproximadamente 3000 pacientes. Entretanto, somente 245 residências destes pacientes puderam ser georreferenciadas. Na Figura 15 é mostrada a localização das residências. Houve uma grande limitação na coleta de dados de saúde devida principalmente à falta de informatização destes prontuários médicos. Para obtenção destes 245 endereços dos pacientes em coordenadas geográficas UTM, cada endereço foi localizado no mapa da cidade com a ajuda de um aplicativo específico do programa SURFER.

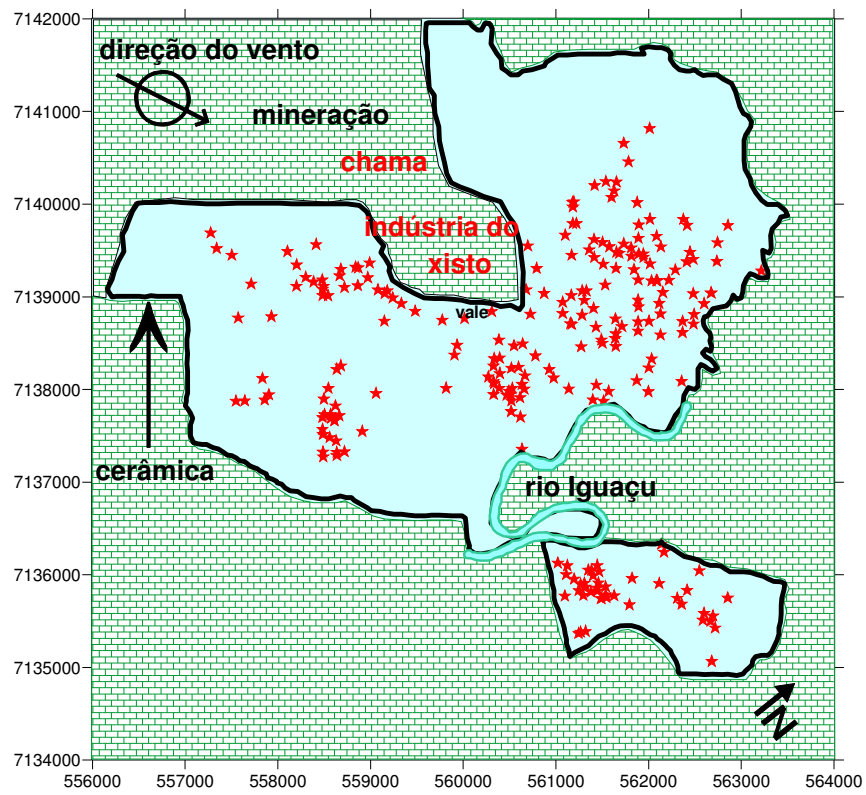


Figura 15. Mapa da cidade de São Mateus do Sul com a localização das residências dos pacientes

3.3 Procedimento de coleta e tratamento das amostras para análise

3.3.1 Amostras de cascas de árvores

As cascas removidas dos troncos das árvores usando uma faca afiada foram guardadas em sacos de papel. No tratamento destas amostras foram retirados eventuais líquens ou/e musgos nelas presentes. A poeira presente nas superfícies das amostras foi removida com o uso de uma escova de dentes. As amostras não foram lavadas para não haver perda do material de interesse (que foi adsorvido nas cascas). Para análise, a parte superficial externa das cascas (cerca de 3 mm) (Schelle et al., 2001) foi removida com o uso de um ralador de titânio (99% de pureza para não haver contaminação). O material obtido foi passado em uma peneira com telas de 0,2 mm de abertura, de modo a obter a casca na forma de pó. Uma massa de 0,5 a 0,6 g da amostra e de 2,5 g de ácido bórico (H_3BO_3 p.a.) foram colocadas em um cilindro, e prensadas por 60 segundos com a ajuda de uma prensa de 4 toneladas de força, para obter pastilhas de dupla camada (amostra de casca e ácido bórico) com 20 mm de diâmetro. As pastilhas preparadas foram guardadas em um dessecador contendo sílica e posteriormente foram analisadas pelo método de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF).

3.3.2 Amostras de material particulado $PM_{2,5}$

As amostras de $PM_{2,5}$ foram coletadas em filtros de policarbonato com 0,8 μ m de porosidade e 37 mm de diâmetro (Isopore Membrane Filters TM Policarbonato,

Millipore, E.U.A.) utilizando impactador Harvard (Air Diagnostics, Harrison, ME) programado para operar com uma vazão de 10 L min^{-1} durante um período de 24h (Figura 16) (Kendall et al., 2004; Mauad et al., 2008). A coleta foi realizada por cinco dias em cada ponto de amostragem de modo a obter 25 amostras para toda área em estudo. Os filtros de policarbonato foram secos durante 24h em uma estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ antes e após a exposição e depois foram pesados em balança analítica (também antes e após a exposição) para determinação da massa coletada e cálculo da concentração de $\text{PM}_{2,5}$ no ar.



Figura 16. Foto do impactador Harvard (bomba de sucção do ar e coletor) utilizado na coleta de $\text{PM}_{2,5}$

3.3.3 Amostras de xisto

As amostras de xisto coletadas manualmente foram guardadas em sacos de papel. No tratamento, estas amostras foram limpas com escova de dentes e trituradas manualmente em um almofariz de ágata. O material obtido foi passado em uma peneira com telas de 0,2 mm de abertura, de modo a obter o xisto na forma de pó. Uma massa de 0,5 a 0,6 g da amostra e de 2,5 g de ácido bórico (H_3BO_3 p.a.) foram colocadas em um cilindro, e prensadas por 60 segundos com a ajuda de uma prensa de 4 toneladas de força, para obter pastilhas de dupla camada (amostra de xisto e ácido bórico) com 20 mm de diâmetro. As pastilhas preparadas foram guardadas em dessecador contendo sílica e posteriormente foram analisadas pelo método de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF).

3.4.1 Procedimento para análise das amostras de cascas de árvores pela técnica de EDXRF

O método utilizado para a determinação dos elementos das cascas de árvores foi a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) (Böhm et al., 1998; Schelle et al., 2001). Para aumentar a sensibilidade da detecção da energia dos raios X dispersos, a análise foi feita em atmosfera de vácuo, sendo feito um condicionamento prévio das amostras para que estivessem livres de umidade. Este condicionamento foi feito utilizando-se um dessecador contendo sílica gel, por um período mínimo de 24h. Esse método foi realizado utilizando-se equipamento EDX 700HS, Shimadzu Corporation Instrumentos Analíticos Divisão

Kyoto, Japão. O EDX-700HS, da Shimadzu, utiliza tubo gerador de raios X de ródio (Rh-target tube), voltagem de 5 a 50 KV, corrente de 1 a 1000 μ A e um detector dos raios-X de Si (Li). Foram realizadas 3 leituras para cada pastilha em uma superfície de 10 mm de diâmetro, obtendo-se do aparelho uma média das 3 medições. Nas cascas de árvores foram determinados os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, V e Zn obtidos em unidades de massa do elemento por massa total da amostra. A foto do aparelho utilizado nas análises é mostrada na Figura 17.



Figura 17. Foto do equipamento de EDXRF utilizado

3.4.2 Procedimento para análise do material particulado PM_{2,5} pela técnica de EDXRF

O método utilizado para determinação da composição dos elementos do material coletado sobre os filtros, também foi EDXRF. A análise foi realizada em uma atmosfera de vácuo (o que requer condicionamento prévio dos filtros, como o realizado com as amostras de cascas de árvores), com 3 leituras também de cada filtro, sobre a superfície de 10 mm de diâmetro da amostra de filtro. Foram determinados os elementos Fe, S e Si. Um filtro branco não-exposto foi analisado e sua contribuição descontada a partir dos resultados das amostras. Os resultados foram obtidos em ng cm⁻² de cada elemento. Após a obtenção da massa do elemento em 1 cm², a massa total do elemento do material particulado na superfície exposta do filtro para coleta foi calculada. A concentração de cada elemento no ar foi calculada dividindo a massa do elemento pelo volume de ar aspirado para cada filtro (Mauad et al., 2008). O equipamento utilizado para análise do PM_{2,5} foi o mesmo usado para a análise das cascas de árvores.

3.4.3 Procedimento para análise das amostras de xisto pela técnica de EDXRF

O método utilizado para a determinação dos elementos do xisto também foi EDXRF.

Para aumentar a sensibilidade da detecção da energia dos raios X dispersos, a análise também foi feita em atmosfera de vácuo, sendo feito um condicionamento prévio das amostras para que estivessem livres de umidade.

Este condicionamento foi feito utilizando-se um dessecador contendo sílica gel, por um período mínimo de 24h.

Foram realizadas 3 leituras para cada pastilha com uma superfície de 10 mm de diâmetro, obtendo-se do aparelho uma média das 3 medições. No xisto também foram determinados os elementos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, V e Zn, sendo obtidos em unidades de massa do elemento por massa total da amostra. O equipamento utilizado para análise do xisto foi o mesmo usado para a análise das cascas de árvores e PM_{2,5}.

3.5 Tratamento de dados

3.5.1 Mapas de distribuição das concentrações dos elementos

As concentrações dos elementos Fe, S e Si obtidos na análise das amostras de cascas de árvores e no material particulado PM_{2,5} de São Mateus do Sul e os dados das coordenadas geográficas em UTM obtidos nos pontos de coleta, foram utilizados na obtenção de mapas de distribuição de concentrações dos elementos na região estudada. Para isto, o mapa da cidade foi dividido em quadrantes QA, QB, QC e QD e utilizado o software SURFER versão 8.0, da Golden Software na elaboração desses mapas.

3.5.2 Mapa de distribuição de doenças respiratórias

O mapa da cidade também foi dividido em quadrantes QA, QB, QC e QD para obtenção do mapa de distribuição de doenças respiratórias. O número total de pacientes e o número de pacientes com doenças respiratórias foram determinados para cada quadrante por meio dos dados das coordenadas geográficas em UTM obtidos nos endereços residenciais destes pacientes. A porcentagem de número de casos de pacientes com doenças respiratórias foi obtida dividindo o número de pacientes com doenças respiratórias pelo número total de pacientes em cada quadrante da cidade. Com esta porcentagem foi confeccionado o mapa de distribuição de doenças respiratórias em São Mateus do Sul, também por meio do programa SURFER versão 8.0.

3.5.3 Mapas de atenuação das concentrações dos elementos Fe, S e Si

Os mapas de atenuação foram construídos a partir das concentrações dos elementos Fe, Si e S nas cascas de árvores e de suas coordenadas geográficas em UTM, sendo o mapa da cidade também dividido em quadrantes QA, QB, QC e QD. Para tanto, foram utilizados o aplicativo Excel (Microsoft Office, 2003) e também o programa de modelagem geoestatística SURFER 8.0. A seguir, são apresentadas de maneira bastante resumida as principais etapas para a construção dos mapas de atenuação.

Etapas para aplicação do modelo de atenuação:

1. Inicialmente gera-se, no programa Excel, um arquivo com os dados de longitude, latitude e concentração do elemento em cada ponto de coleta;
2. No programa SURFER gera-se o mapa de isolinhas de concentração (a partir do arquivo criado no Excel);
3. No mapa de isolinhas, traçam-se várias radiais em todas as direções, de modo a se obter o maior número de pontos representativos da área estudada. Os passos que devem ser seguidos nesta etapa do modelo são exemplificados na Figura 18 (com um número bem menor de radiais, para que haja uma melhor visualização);

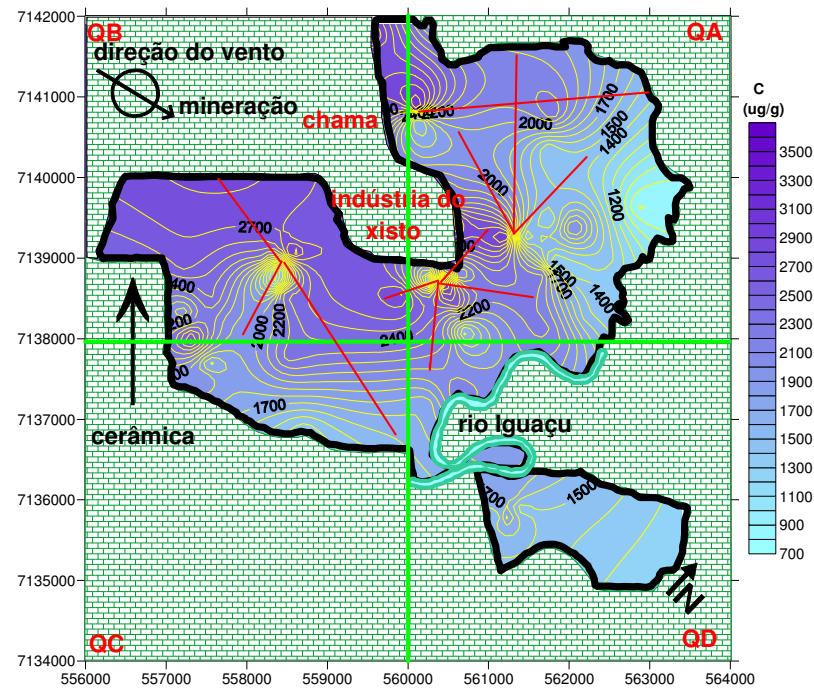


Figura 18. Mapa da distribuição da concentração de S (gerado a partir dos 62 pontos de coleta), para exemplificação dos passos descritos no item 3. O número de radiais nesta Figura não é representativo da área de estudo

4. Ao clicar com o mouse no ponto de interseção da radial com a isolinha, o programa SURFER abre uma janela, onde constam as coordenadas do referido ponto, ao lado destas coordenadas, deve-se digitar o valor da concentração da isolinha. Salvam-se estes dados como um arquivo de extensão de bloco de notas (bln). Por exemplo: “digit. bln”. O número de arquivos gerados dependerá do número de radiais traçadas nos mapas de isolinhas de concentração. Na Figura 19 são exemplificados os passos que devem ser seguidos nesta etapa do modelo;

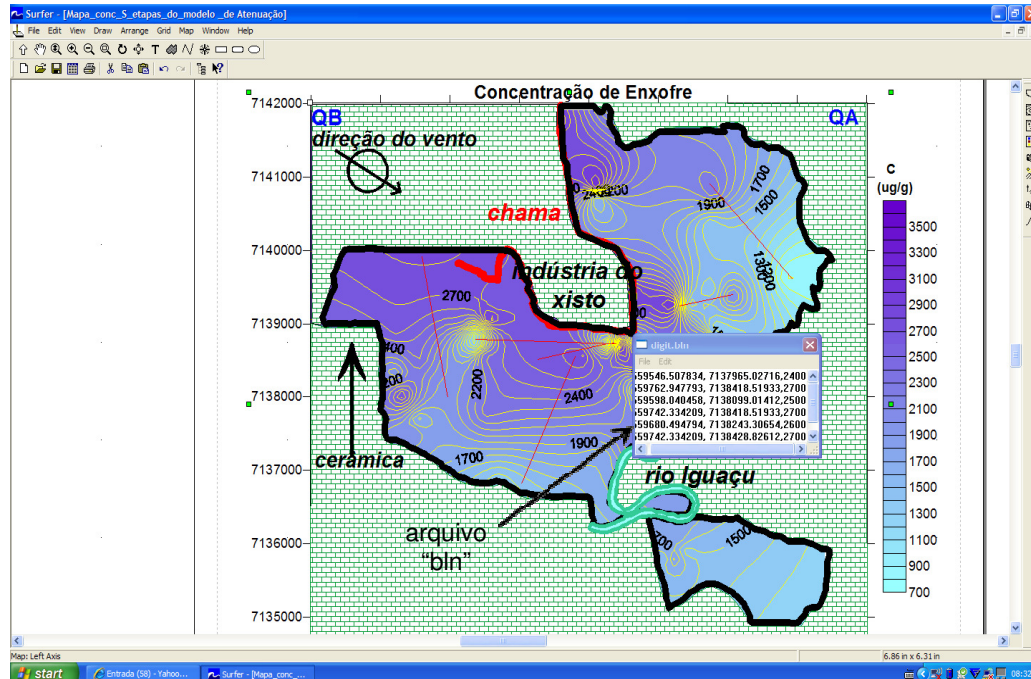


Figura 19. Representação da etapa descrita no item 4. Cada arquivo “bln” (gerado para cada radial) possui um grande número de pontos com os dados das coordenadas e as respectivas concentrações

5. Os vários arquivos de extensão “bln” (com os novos dados de coordenadas e concentração do elemento analisado) são abertos no programa Excel. Nesta etapa, pode-se observar que a partir do primeiro conjunto de dados (longitude,

- latitude e concentração), o modelo simula um número significativamente maior de dados de coordenadas, com as respectivas concentrações. Por exemplo, os dados obtidos para o S (neste trabalho) são referentes aos 62 pontos de coleta de cascas de árvores em São Mateus do Sul, Paraná. O novo conjunto de dados possui mais de mil pontos com as respectivas coordenadas e valores de concentração (simulados para a cidade de São Mateus do Sul);
6. Ainda no Excel, com o novo conjunto de dados (longitudes e latitudes médias, concentração média, distância euclidiana (D)) calcula-se a atenuação (A) do elemento, de acordo com a Equação 1 apresentada no Capítulo 1, item 1.5.
 7. Gera-se uma nova planilha, com as longitudes e latitudes médias (entre dois pontos consecutivos) e os valores de (A);
 8. Por último, novamente usando o programa SURFER, gera-se o mapa de atenuação do elemento estudado. Como exemplo, na Figura 20 é mostrado o mapa de atenuação do elemento S.

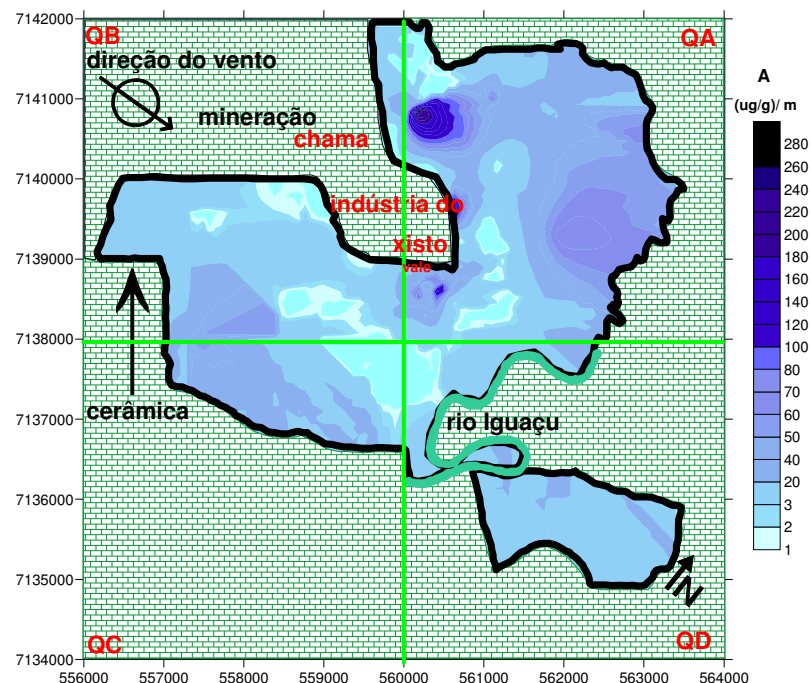


Figura 20. Mapa da atenuação da concentração de S

3.5.4 Teste estatístico t de Student

Para testar a igualdade entre as concentrações dos elementos presentes nas amostras de cascas de árvores de São Mateus do Sul e as de Caucaia do Alto, o teste estatístico t de Student foi aplicado utilizando o programa STATISTIC ® 8.0 para Windows.

3.5.5 Análise fatorial com extração por componentes principais (PCA)

Para identificação de possível fonte poluidora e como esta se relaciona com os dados de saúde dos pacientes, a análise fatorial com extração por componentes principais (Yeomans and Golder, 1982; Johnson and Wichern, 1992) foi aplicada utilizando o programa para Windows STATISTIC® 8.0.

3.5.6 Análise de variância (ANOVA)

Para avaliar se existe uma correlação significativa entre a fonte poluidora e casos de doenças respiratórias bem como a idade dos pacientes, o teste da análise de variância (ANOVA), seguida pelo post-hoc de Tukey e Bonferroni foi aplicado utilizando o programa para Windows SPSS versão 13.0. A correlação foi considerada significativa quando $p < 0,05$.

4 Resultados

4.1 Controle analítico dos resultados

A exatidão e a precisão dos resultados das análises das amostras de cascas de árvores foram verificadas por meio da análise dos materiais de referência certificados NIST 1547 Peach Leaves e JB2 Basalt, provenientes respectivamente do National Institute of Standards and Technology, EUA e Geological Survey of Japan. Estes materiais de referência foram analisados no decorrer das análises das amostras de cascas de árvores.

Nas Tabelas 3 e 4 estão os resultados obtidos para os materiais de referência NIST 1547 Peach Leaves and JB2 Basalt, respectivamente.

Tabela 3. Concentrações dos elementos obtidos na análise do material de referência NIST 1547 Peach Leaves

Elementos	Este estudo			Valores do certificado
	Média ± DP ^a (n)	DPR ^b , %	E _R ^c %	
Cd (µg g ⁻¹)	n.d. ^d			0,026 ± 0,003
Cu (µg g ⁻¹)	3,7 ± 0,2 (10)	6,0	1,0	3,7 ± 0,4
Fe (µg g ⁻¹)	219,7 ± 14,1 (10)	6,4	0,8	218 ± 14
Mn (µg g ⁻¹)	97,9 ± 10,6 (10)	10,8	0,1	98 ± 3
Ni (µg g ⁻¹)	n.d. ^d			0,69 ± 0,09
Pb (µg g ⁻¹)	0,84 ± 0,16 (10)	19,0	3,4	0,87 ± 0,03
S, (%)	0,20 ± 0,08 (10)	0,4	0,0	0,2 ^e
V (µg g ⁻¹)	n.d. ^d			0,37 ± 0,03
Zn (µg g ⁻¹)	18,0 ± 1,0 (10)	5,6	0,6	17,9 ± 0,4

^a – média aritmética e desvio padrão; (n) indica o número de determinações ^b – desvio padrão relativo; ^c – erro relativo percentual; ^d – não detectado; ^e – valor informativo.

Tabela 4. Concentração de SiO₂ obtido na análise do material de referência geológica JB2 Basalt

Composto	Média ± DP ^a (n)	DPR ^b	E _R ^c	Valor do certificado
SiO ₂ (%)	53,3 ± 0,4 (10)	0,7	1,5	52,54 ± 0,03

^a – média aritmética e desvio padrão; (n) indica o número de determinações ^b – desvio padrão relativo; ^c – erro relativo percentual

O teor de Si obtido na forma de óxido (SiO₂) foi convertido para a forma de Si elementar quando necessário.

A exatidão e a precisão dos resultados das análises das amostras de material particulado PM_{2,5} foram avaliadas analisando o material de referência NIST 2783 Air Particulate on Filter Media, proveniente do National Institute of Standards and Technology, EUA. Os resultados obtidos nas análises em replicatas deste material de referência estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações de Fe, S e Si obtidos no material de referência NIST 2783 Air Particulate on filter media

Elementos	Este estudo			Valor do certificado
	Média ± DP ^a (n)	DPR ^b %	E _R ^c %	Média ± DP
Fe, ng cm ⁻²	27485 ± 4784 (14)	17,4	3, 7	26500 ± 1600
S, ng cm ⁻²	1028 ± 29 (14)	2,8	2, 1	1050 ± 260
Si, ng cm ⁻²	58467 ± 315 (14)	0,5	0, 2	58600 ± 1600

^a – média aritmética e desvio padrão; (n) indica o número de determinações ^b – desvio padrão relativo ;
^c – erro relativo

4.2 Resultados da análise de amostras de xisto pela técnica de EDXRF

As concentrações dos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, V e Zn obtidos por meio da técnica de EDXRF nas 5 amostras de xisto coletados na área de mineração da SIX em São Mateus do Sul são apresentadas na Tabela 6. Nesta Tabela são apresentadas as médias aritméticas e os desvios padrão.

Tabela 6. Concentrações dos elementos obtidos na análise das amostras de xisto

Elementos	Média ± DP
Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$	4,01 ± 0,01
Co, $\mu\text{g g}^{-1}$	77 ± 1
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	21 ± 1
Cu, $\mu\text{g g}^{-1}$	32 ± 1
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	21445 ± 15
Mn, $\mu\text{g g}^{-1}$	130,03 ± 0,02
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$	4,2 ± 0,2
Pb, $\mu\text{g g}^{-1}$	15,1 ± 0, 1
S, $\mu\text{g g}^{-1}$	11335 ± 10
Si, $\mu\text{g g}^{-1}$	118422 ± 54
V, $\mu\text{g g}^{-1}$	66 ± 1
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	28 ± 1

4.3 Resultados da análise das cascas de árvores pela técnica de EDXRF

As concentrações dos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, V e Zn obtidos por meio da técnica de EDXRF nas 62 amostras de cascas de árvores de São Mateus do Sul e nas 7 amostras de cascas de árvores de Caucaia do Alto, são apresentadas na Tabela 7. Nesta Tabela são apresentadas as médias aritméticas, os desvios padrão, mediana e faixas das concentrações dos elementos.

Tabela 7. Concentrações dos elementos encontrados em amostras de cascas de árvores de São Mateus do Sul e Caucaia do Alto

Elementos	Origem das Amostras					
	São Mateus do Sul, PR			Caucaia do Alto, SP		
	Média ± DP	Mediana	Min-Máx	Média ± DP	Mediana	Min-Máx
Cd, $\mu\text{g g}^{-1}$	4 ± 3	4	1-12	4 ± 1	4	2-6
Co, $\mu\text{g g}^{-1}$	79 ± 55	59	16-272	76 ± 40	67	21-148
Cr, $\mu\text{g g}^{-1}$	17 ± 12	14	7-83	17 ± 14	12	6-49
Cu, $\mu\text{g g}^{-1}$	32 ± 10	31	16-60	31 ± 10	27	21-46
Fe, $\mu\text{g g}^{-1}$	4177 ± 3175	2909	525-16528	888 ± 337	704	618-1553
Mn, $\mu\text{g g}^{-1}$	335 ± 176	287	135-839	294 ± 160	219	146-548
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$	5 ± 3	5	1-14	4 ± 1	4	2-5
Pb, $\mu\text{g g}^{-1}$	13 ± 7	11	3-48	10 ± 4	9	6-15
S, $\mu\text{g g}^{-1}$	2429 ± 664	2382	1469-3760	1202 ± 64	1210	1077-1270
Si, $\mu\text{g g}^{-1}$	14890 ± 2698	11012	558-71738	722 ± 450	632	174-1168
V, $\mu\text{g g}^{-1}$	64 ± 33	54	18-134	49 ± 35	38	19-123
Zn, $\mu\text{g g}^{-1}$	29 ± 14	26	3-86	23 ± 14	19	9-48

As médias das concentrações dos elementos obtidos para o xisto e para as cascas de árvores de São Mateus do Sul foram colocados no gráfico da Figura 21 para melhor visualização. Nesta Figura 21 pode se observar que os elementos Fe, S e Si estão presentes no xisto em concentrações mais elevadas quando comparadas com as dos demais elementos determinados neste material.

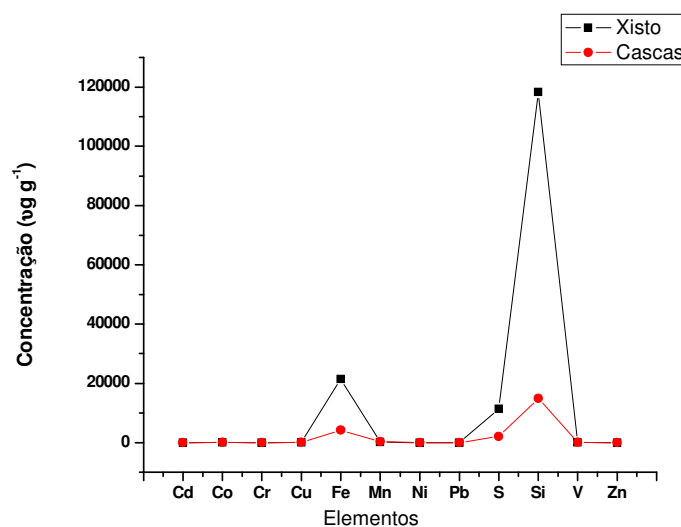


Figura 21. Média das concentrações dos elementos obtidos nas amostras de xisto e de cascas de árvores pela técnica de EDXRF

Para um estudo comparativo entre as concentrações dos elementos encontrados nas cascas de árvores de São Mateus do Sul e as de Caucaia do Alto, o teste estatístico t de Student foi aplicado. As concentrações dos elementos Fe, S e Si nas cascas de árvores de São Mateus do Sul foram consideradas estatisticamente diferentes das concentrações encontradas em amostras de cascas de árvores de Caucaia do Alto, quando $p \leq 0,05$.

Na Figura 22 pode se também observar que as concentrações dos elementos Fe, S e Si obtidos em amostras de cascas de árvores de São Mateus do Sul foram mais altas que as de Caucaia do Alto. As concentrações dos demais elementos determinados nestas duas amostras de origens distintas foram estatisticamente iguais.

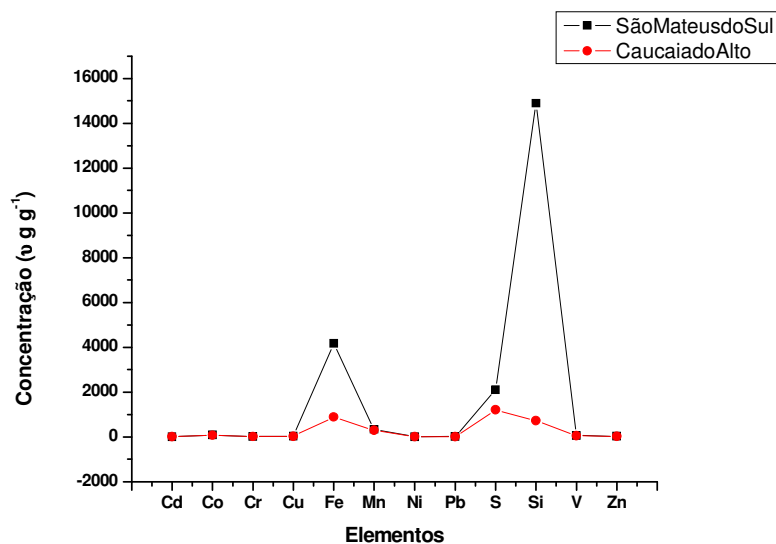


Figura 22. Média das concentrações dos elementos encontrados em amostras de cascas de árvores de São Mateus do Sul e Caucaia do Alto.

Foi feito também um estudo comparativo entre os resultados de Fe e S obtidos nas cascas de árvores de São Mateus do Sul com valores da literatura. Este estudo comparativo não foi realizado para Si uma vez que não foram encontrados trabalhos sobre determinação deste elemento em cascas de árvore como é mostrado na Tabela 9.

Tabela 9. Estudo comparativo entre os resultados de Fe e S encontrados nas cascas de árvores de São Mateus do Sul com valores da literatura

Referências	Local de coleta de amostras (nível de poluição)	Elementos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
		Fe (Média \pm DP)	S (Média \pm DP)
Este trabalho	São Mateus do Sul, PR (muito poluído)	4177 \pm 3175	2429 \pm 664
Böhm et al., (1998)	República Checa (muita poluição)	2917	1035
Poikolainen, (1997)	Norte da Finlândia e Península Kola (não poluído)	102 \pm 67	373 \pm 71
Schulz et al., (1999)	Parque Nacional de Jostedalsbreen, Noruega (não poluído)	100 \pm 4	
Schulz et al., (1999)	Syktywkar, Rússia (não poluído)	111 \pm 2	
Schulz et al., (1999)	Bialowieska, Polônia (pouca poluição)	240 \pm 5	
Schulz et al., (1999)	Neuglobsow, Alemanha (pouca poluição)	400 \pm 4	
Schulz et al., (1999)	Rosa (Alemanha) (muita poluição)	3490 \pm 210	
Schelle et al., (2001)	Parque isolado na cidade de Sheffield, Reino Unido (não poluído)	967	
Schelle et al., (2001)	Via principal movimentada na cidade de Sheffield, Reino Unido (muito poluído)	3570	
Schelle et al., (2001)	Nobres, localizada na clareira da Floresta Amazônica (não poluído)	240	
Schelle et al., (2001)	Cubatão, área industrial (muito poluído)	5109	
Schelle et al., (2001)	São Paulo, em rua movimentada do centro da cidade (poluído)	554	

4.4 Mapas de distribuição das concentrações dos elementos Fe, S e Si obtidas em cascas de árvores coletadas em São Mateus do Sul

Nos mapas de distribuição das concentrações dos elementos, as áreas mais escuras indicam os locais de maiores concentrações dos elementos. Os mapas de distribuição das concentrações de Fe, S e Si estão apresentados nas Figuras 23, 24 e 25, respectivamente.

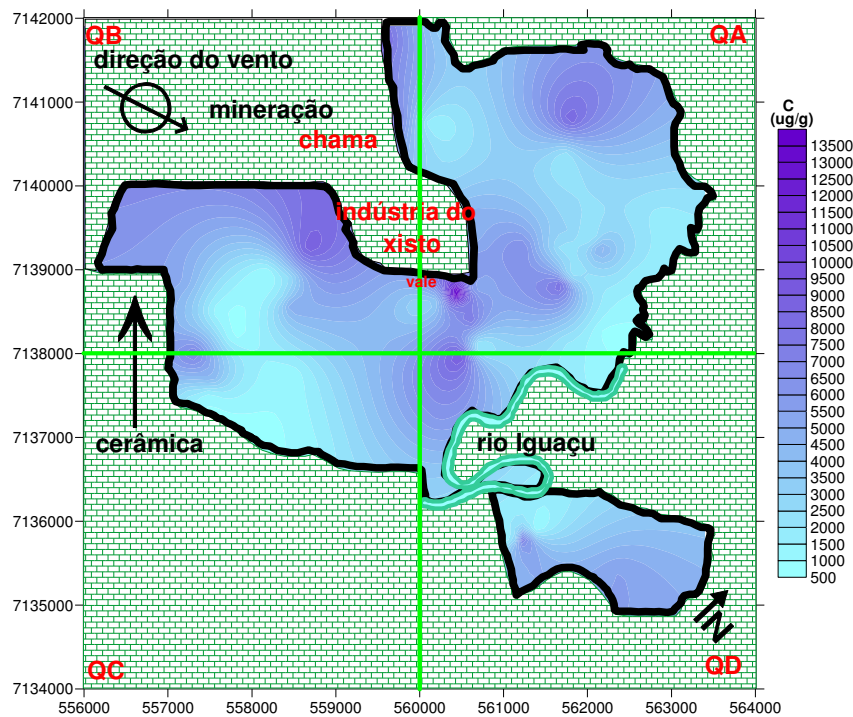


Figura 23. Mapa da distribuição das concentrações de Fe obtidas em cascas de árvores de São Mateus do Sul

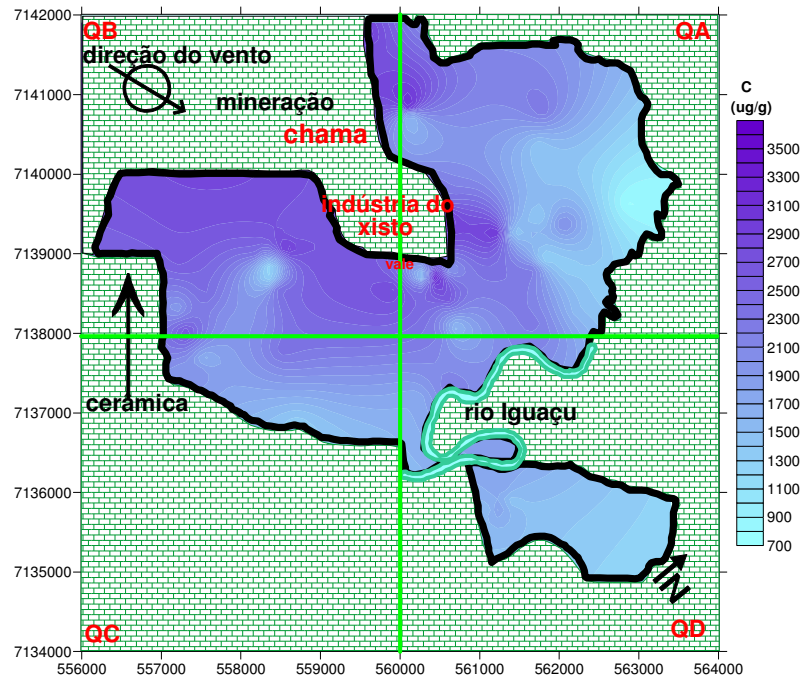


Figura 24. Mapa da distribuição das concentrações de S obtidas em cascas de árvores de São Mateus do Sul

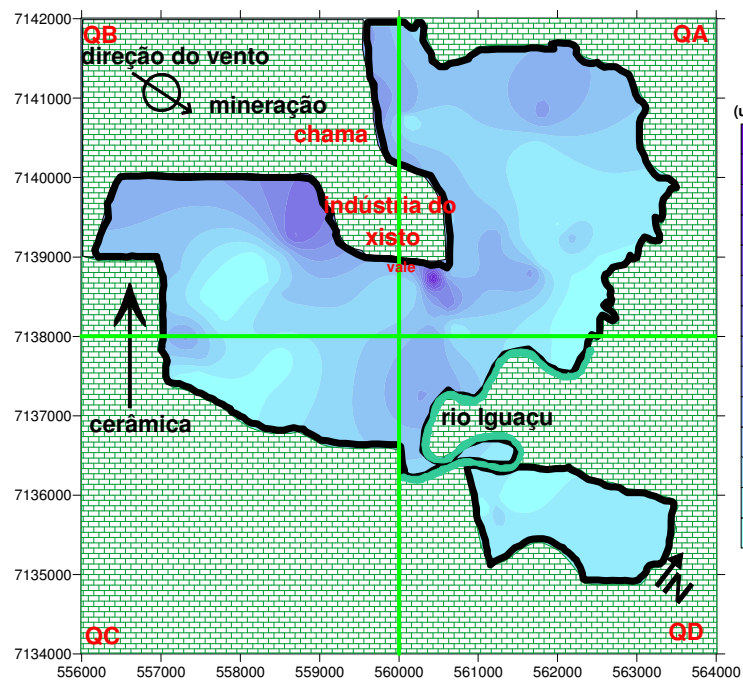


Figura 25. Mapa da distribuição das concentrações de Si obtidas em cascas de árvores de São Mateus do Sul

4.5 Resultados dos elementos Fe, S e Si obtidos na análise de material particulado PM_{2,5} coletado em São Mateus do Sul

Na Tabela 10 estão apresentadas as concentrações de Fe, S e Si obtidos na análise do material particulado PM_{2,5} coletados nos cinco pontos de amostragem (F1, F2, F3, F4 e F5) juntamente com valores da literatura para estudo comparativo.

Tabela 10. Concentrações de Fe, S e Si obtidos na análise do material particulado PM_{2,5} neste trabalho e valores da literatura

Locais		Elementos (ng m ⁻³)			Referências
		Fe	S	Si	
São Mateus do Sul (indústria xisto)	F1	327	430	798	Este trabalho
São Mateus do Sul (indústria xisto)	F2	549	900	718	Este trabalho
São Mateus do Sul (indústria xisto)	F3	111	733	171	Este trabalho
São Mateus do Sul (indústria xisto)	F4	136	568	247	Este trabalho
São Mateus do Sul (indústria xisto)	F5	104	397	329	Este trabalho
Los Angeles		99		52	Chow et al., (1994) apud Kang et al., (2004)
Cidade do México		560			Chow et al., (2002) apud Kang et al., (2004)
Barcelona		260		490	Quero et al., (2001) apud Kang et al., (2004)
Seoul		257			Park , (2001) apud Kang et al., 2004
Ch'ongyu		146		360	Kang et al., (1997) apud Kang et al., (2004)
Helsinki- época de incêndios silvestres		Min 34,8 Máx 103	Min 171 Máx 1300	Min 27,4 Máx 131	Sillanpää et al., (2005)

4.6 Mapas de distribuição das concentrações dos elementos Fe, S e Si obtidas na análise de $PM_{2,5}$

Nas Figuras 26, 27 e 28 são apresentados, respectivamente os mapas da distribuição das concentrações de Fe, S e Si, obtidas na análise de $PM_{2,5}$. Nestes mapas, as cores indicam a gradiente de concentração dos elementos.

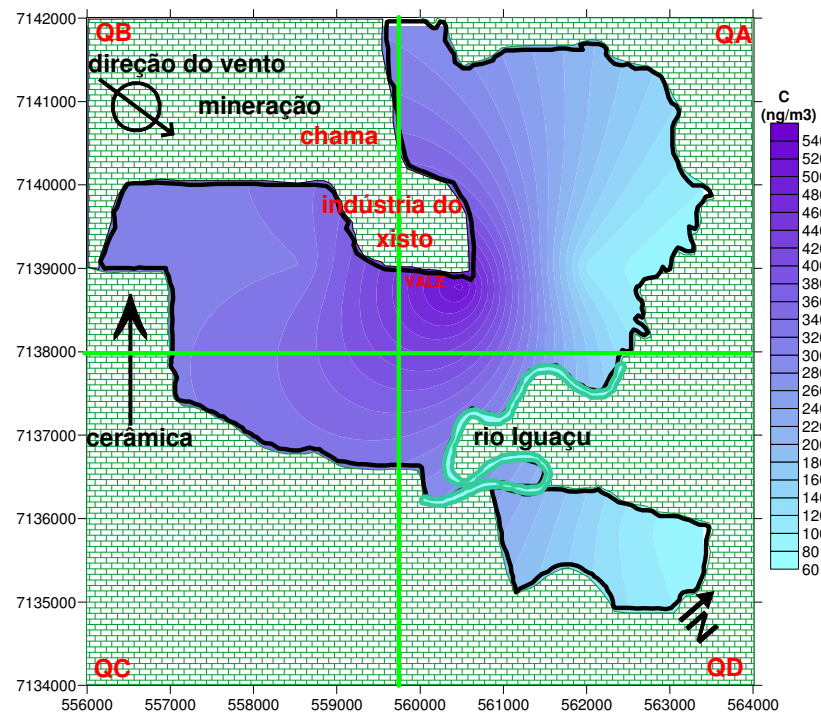


Figura 26. Mapa da distribuição das concentrações de Fe obtidos na análise de $PM_{2,5}$

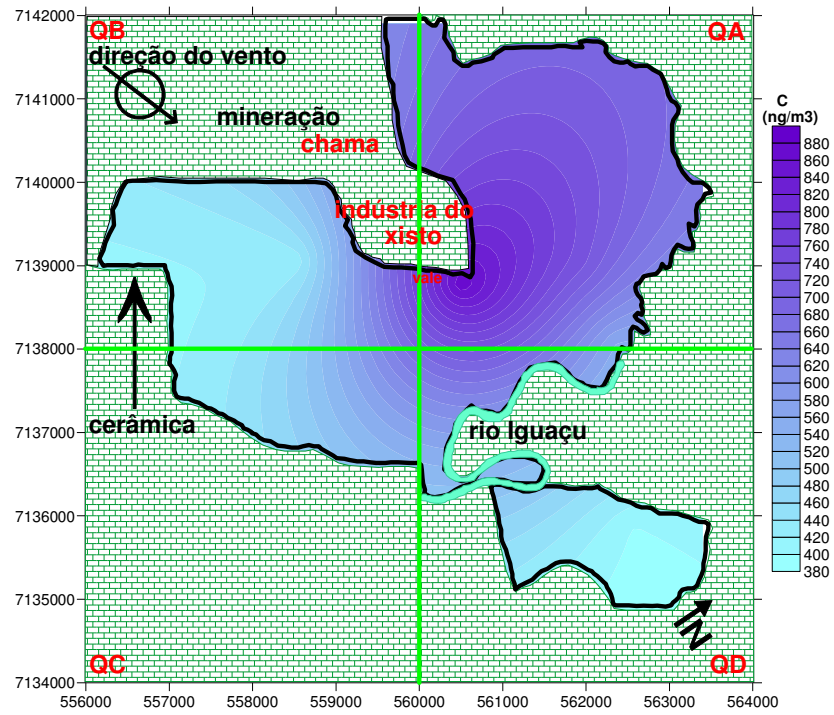


Figura 27. Mapa da distribuição das concentrações de S obtidos na análise de PM_{2,5}

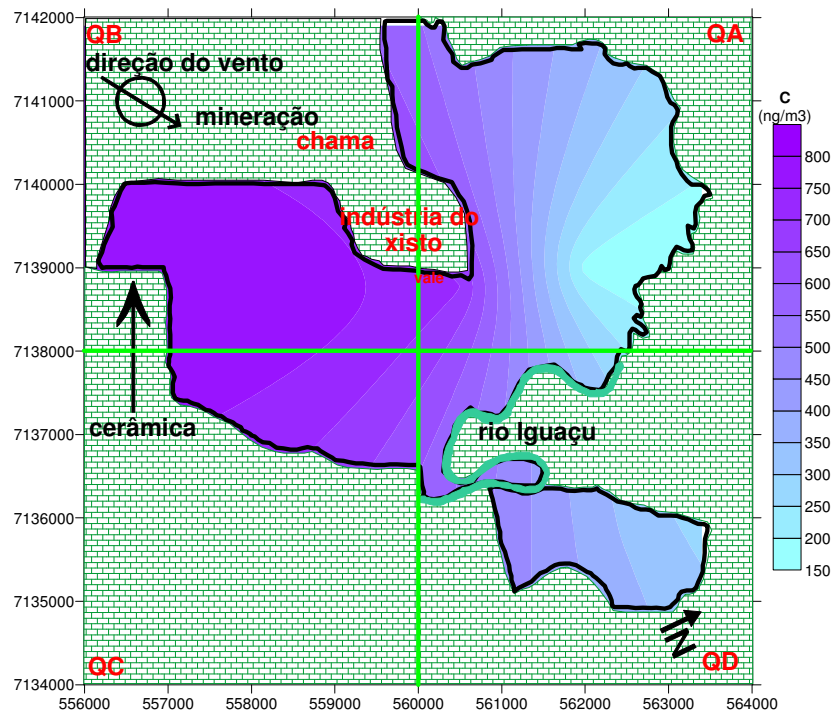


Figura 28. Mapa da distribuição das concentrações de Si obtidos na análise de PM_{2,5}

4.7 Mapas de atenuação dos elementos Fe, S e Si para resultados de concentrações obtidos em cascas de árvores

Para elaboração destes mapas foi aplicado o modelo de atenuação. Este modelo fornece informações a respeito da mobilidade do elemento, uma vez que simula o seu comportamento à medida que vai se afastando do local onde ele está mais concentrado. Segundo esta proposta do modelo de atenuação, os mapas gerados a partir das concentrações dos elementos devem mostrar regiões onde a retenção do elemento é alta (maior valor de atenuação) e, conseqüentemente, a disponibilidade é baixa. As Figuras 29, 30 e 31 mostram os mapas de atenuação obtidos para os elementos Fe, S e Si. Nestas Figuras a escala A apresentada é denominada de atenuação do elemento e é expressa em unidades de $(\mu\text{g/g})/\text{m}$. Os locais mais escuros indicam “hot spots” de retenção dos elementos.

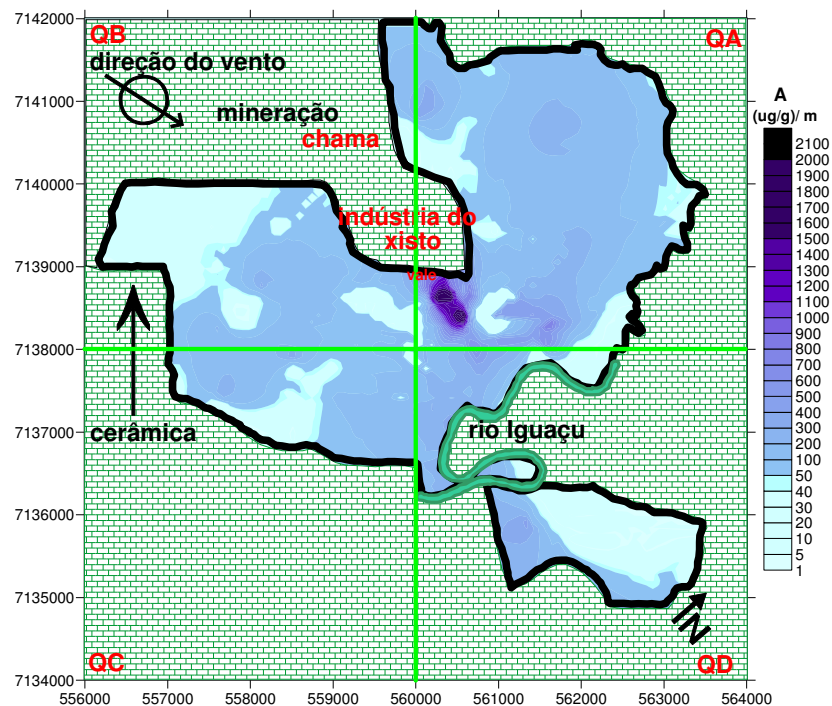


Figura 29. Mapa de atenuação de Fe obtido para as cascas de árvores



Figura 30. Mapa de atenuação de S obtido para as cascas de árvores

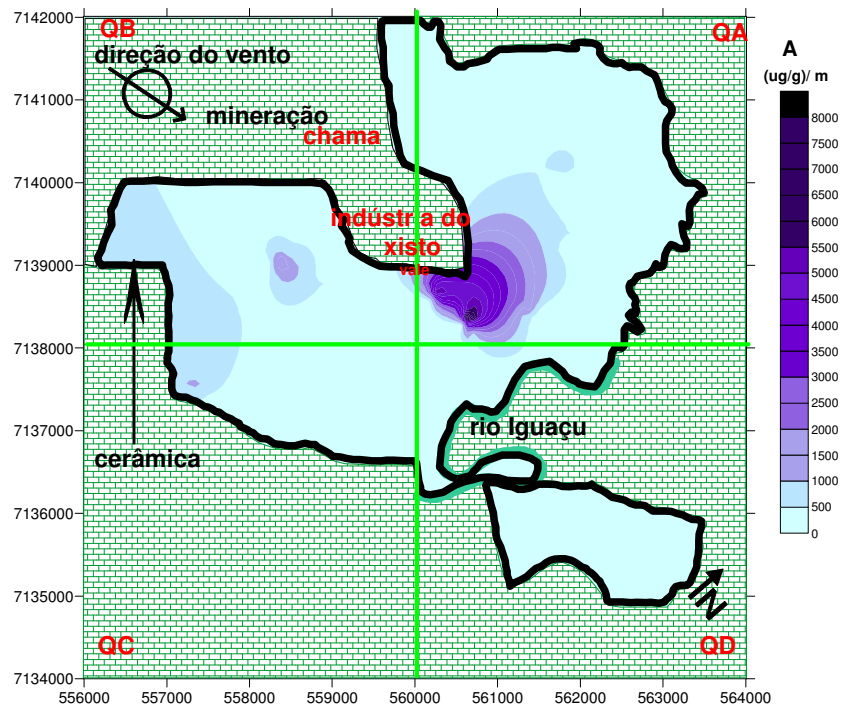


Figura 31. Mapa de atenuação de Si obtido para as cascas de árvores.

4.8 Resultados de dados de saúde da população de São Mateus do Sul

Na Tabela 11 é mostrado para cada quadrante do mapa de São Mateus do Sul, o número de pacientes com doenças respiratórias, o número total de pacientes e também a porcentagem de pacientes com doenças respiratórias.

Tabela 11. Número de pacientes com doenças respiratórias, número total de pacientes e a porcentagem de pacientes com doenças respiratórias

Quadrantes do mapa	Número de pacientes com doenças respiratórias	Número total de pacientes	Porcentagem de pacientes com doenças respiratórias
QA	100	115	87
QB	41	48	85
QC	17	23	74
QD	46	59	78

Usando os dados de porcentagem de pacientes com doenças respiratórias obtidos para cada quadrante, foi gerado o mapa de distribuição de doenças respiratórias na cidade de São Mateus do Sul, apresentado na Figura 32. Neste mapa aparecem também os pontos de coleta de $PM_{2,5}$ (F1 a F5) indicando as maiores concentrações encontradas de Fe, S e Si no ar.

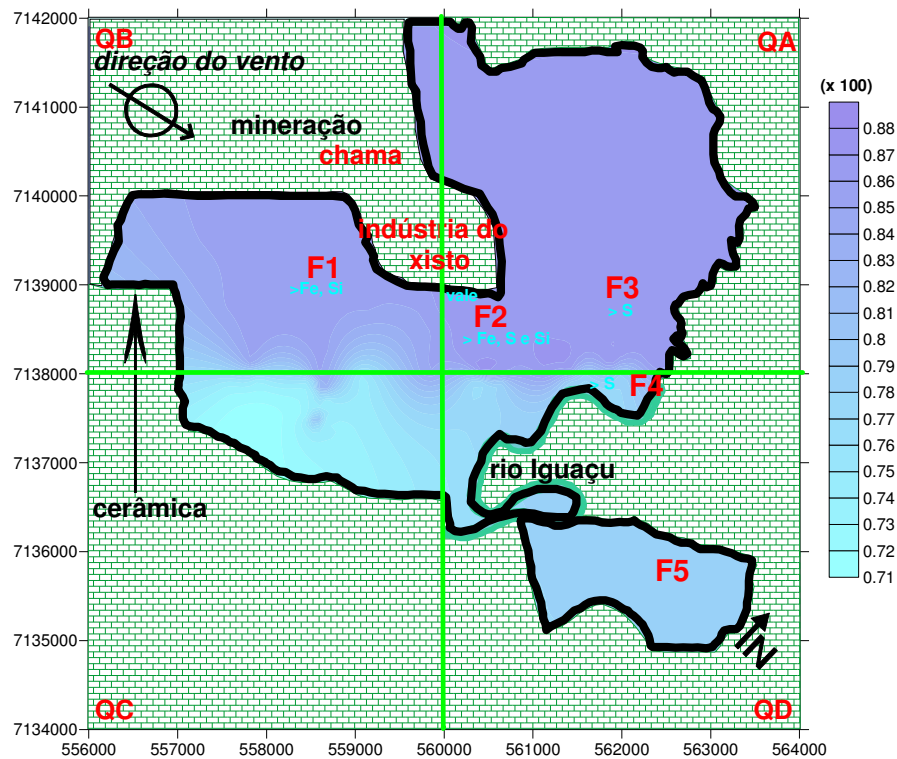


Figura 32. Mapa da distribuição dos pacientes com doenças respiratórias e pontos de amostragem de $PM_{2,5}$ (F1 a F5) indicando as mais altas concentrações de Fe, S e Si encontradas no ar da cidade

4.9 Tratamentos estatísticos

4.9.1 Análise fatorial com extração por componentes principais (PCA)

Com o intuito de identificar as fontes naturais e antropicas dos elementos estudados, os resultados obtidos para as cascas de árvores foram analisados aplicando análise fatorial com extração por componentes principais (PCA). Utilizando-se os mapas de distribuição das concentrações de cada um dos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, V e Zn construídos com o programa SURFER

com dados das cascas de árvores de São Mateus do Sul e inserindo nestes mesmos mapas os endereços dos pacientes, foi possível confeccionar uma tabela de concentração de cada um dos elementos (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, V e Zn) para cada endereço de cada paciente. A partir desta tabela foi aplicado o teste da análise fatorial para determinação da fonte emissora e como ela está relacionada com as doenças respiratórias dos pacientes por meio do programa STATISTIC 8.0 para Windows. Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos parâmetros estatísticos obtidos de cargas fatoriais para cada um dos elementos, os autovalores e porcentagem da variância total.

Tabela 12. Cargas fatoriais, autovalores e porcentagem da variância total

Variáveis	F1	F2	F3
Cd	0,561570		
Co			0,411107
Cr	0,837372		
Cu	0,556294		
Fe		0,813005	
Mn			0,778504
Ni			0,809148
Pb	0,924389		
S		0,818063	
Si		0,909821	
V	0,826543		
Zn	0,920423		
Autovalores	5,325099	1,910510	1,085000
Variância Total (%)	44,37582	15,92091	9,04167

4.9.2 Análise de variância (ANOVA)

Na aplicação da ANOVA, os coeficientes dos Fatores 1, 2 e 3, obtidos durante a análise fatorial para cada local de amostragem (residência dos pacientes) foram categorizados em 3 níveis (tercis). A frequência de doenças respiratórias (número de eventos respiratórios / total de eventos dos pacientes) foi considerada a variável dependente dos tercis de cada Fator e a idade dos pacientes foi dividida em 4 categorias (1 a 6, 7 a 13, 14 a 36 e 38 a 93 anos). Tivemos resultado positivo somente para o Fator 2 (Figura 33). Ele mostra que o maior número de doenças respiratórias ocorre na infância, categoria 1(1-6 anos) e que estas vão diminuindo gradativamente conforme a idade aumenta, tanto no tercil nível 1 como no tercil nível 2. Isto muda no tercil nível 3, onde as doenças respiratórias dobram na categoria 4 (38-93 anos).

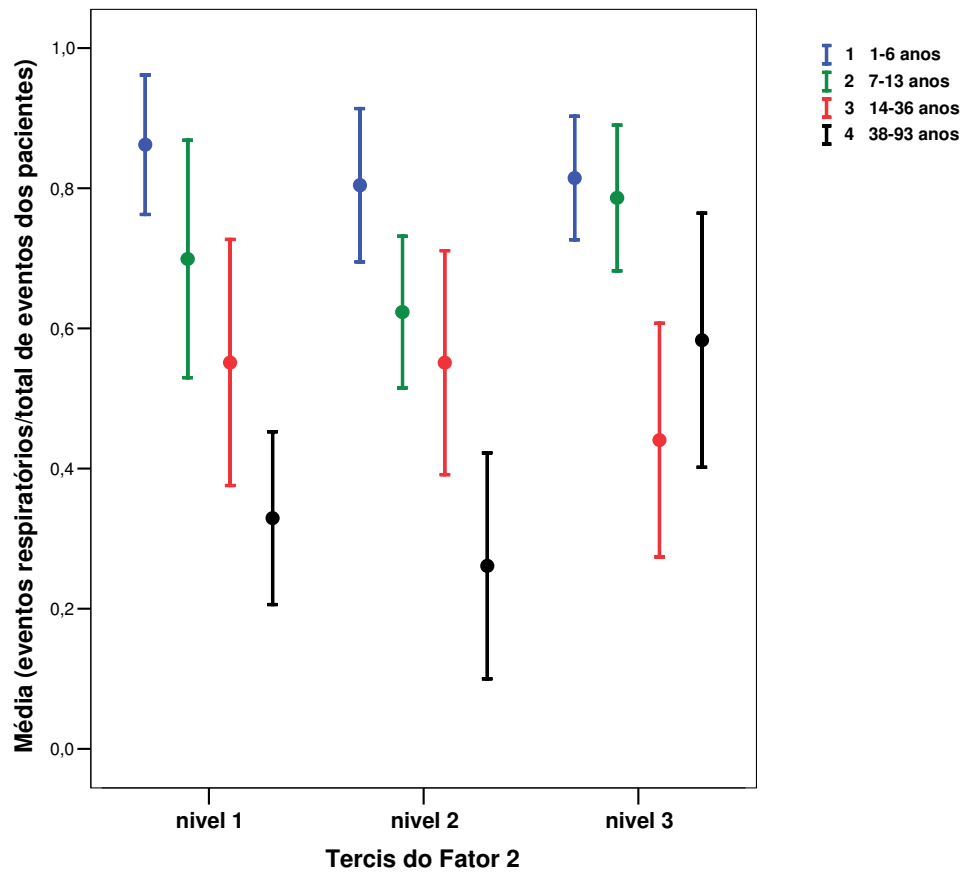


Figura 33. Média (e correspondente erro padrão) da razão (eventos respiratórios / total de eventos dos pacientes) em função das categorias do Fator 2 (Fe, S e Si), desagregados por quartis dos grupos etários.

5 Discussão

5.1 Concentrações de Fe, S e Si obtidas nas amostras analisadas neste trabalho

A exatidão e a precisão dos resultados obtidos nas análises de materiais de referência certificados demonstraram a viabilidade da aplicação da técnica EDXRF na análise das amostras estudadas neste trabalho.

Os resultados das determinações de Fe, S e Si obtidos em cascas de árvores quando comparadas com aquelas encontradas no xisto (Tabela 6, Figura 21) indicam que estes elementos presentes nas cascas são originários do xisto. Além disso, os dados de concentrações destes elementos encontrados em altos teores em cascas de árvores de São Mateus do Sul quando comparadas com aquelas encontradas em cascas de Caucaia do Alto, uma região considerada “limpa” indicam que as emissões destes elementos ocasionaram maior retenção ou acúmulo nas cascas de árvores (Tabela 7 e Figura 22) de São Mateus do Sul. Também os resultados da Tabela 9, mostram que São Mateus do Sul é uma cidade com altas concentrações de Fe e S nas cascas de árvores. As concentrações destes dois elementos nas cascas de árvores de São Mateus do Sul foram mais altas que aquelas encontradas em amostras de áreas consideradas de elevada poluição como da República Checa, da Alemanha, de Cubatão no Brasil e do Reino Unido.

Por outro lado, a comparação dos teores de Fe, S e Si obtidos no material particulado PM_{2,5} coletado em São Mateus do Sul (Tabela 10) foram da mesma ordem

de grandeza que os encontrados em amostras coletadas em cidades com grande população e alta industrialização (Chow et al., 1994 e 2002 apud Kang et al., 2004; Quero et al., 2001 apud Kang et al., 2004; Park, 2001 apud Kang et al.; Kang et al., 1997 apud Kang et al., 2004 e Sillanpää et al., 2005).

Uma vez que São Mateus do Sul é uma cidade pequena, com predomínio de atividades agrícolas além da indústria do xisto, podemos aferir que estas altas concentrações de Fe, S e Si são provenientes das emissões desta indústria na cidade.

5.2 Mapas de distribuição das concentrações de Fe, S e Si em cascas de árvores coletadas em São Mateus do Sul

As concentrações de Fe encontradas nas cascas de árvores variam em todos os pontos de amostragem da cidade de São Mateus do Sul, sendo que os altos teores foram observados próximos a indústria do xisto como é mostrado na Figura 23.

O Fe é um dos principais constituintes químicos do xisto (Tabela 6). Sendo assim, é muito provável que a fonte mais relevante deste elemento, em São Mateus do Sul esteja associada às atividades desta indústria.

Da mesma forma que o Fe, o S também faz parte da constituição química do xisto (Tabela 6). Suas maiores concentrações foram obtidas em cascas coletadas no entorno da indústria e em áreas adjacentes. Conforme apresentado na Figura 24, a influência das emissões de S da indústria de xisto parece ser mais evidente podendo

este elemento ser considerado seu marcador, uma vez que ele é produzido pela alta temperatura de combustão, um processo que emite partículas finas e ultrafinas, que tendem a apresentar um comportamento quase-gás, alcançando uma maior área de distribuição (Morawska et al., 2006).

Na indústria do xisto, a emissão de Si está relacionada com a perfuração, um processo que resulta na liberação de partículas grossas (WHO - Air quality and health, 2005) que apresentam uma alta taxa de deposição. Na Figura 25 pode se observar que a área de influência do Si está localizada principalmente na área de mineração “com deslocamento” na direção do vento para a cidade e ao redor da indústria do xisto, com uma distribuição espacial mais restrita que a do S e Fe, indicando que a dispersão de Si depende do tamanho de suas partículas. Isto, provavelmente reflete a maior granulometria das partículas com Si geradas durante o processo (em comparação com Fe e S) ou reflete a redução da altura da fonte de emissão isto é, na mineração a produção de partículas ocorre a nível de solo e na retortagem, a nível de chaminé (the flare device), como no caso de S, favorecendo uma maior dispersão. Ou ainda no caso do Si, ambos os fatores (granulometria das partículas que contêm este elemento e a altura da fonte de emissão) podem estar afetando a sua dispersão. Além da origem do Si estar associado aos processos de mineração a céu aberto do xisto, comum em São Mateus do Sul, na cidade existe ainda várias indústrias cerâmicas, cujas atividades não preconizam tratamentos.

Portanto, atividades antropogênicas estão contribuindo para a intensa poluição da cidade em estudo, São Mateus do Sul.

5.3 Mapas de distribuição das concentrações de Fe, S e Si obtidas na análise de PM_{2,5} coletados em São Mateus do Sul

De acordo com os mapas de distribuição de concentrações em PM_{2,5}, as amostras coletadas nos quadrantes QA, QB, QC apresentaram os mais altos teores de Fe e Si conforme mostram a Figura 26 e 28, respectivamente. Estes resultados podem ser também examinados nos dados da Tabela 10 onde se verifica que nos pontos F1 e F2 o material particulado apresentou as mais altas concentrações destes elementos no ar.

As mais altas concentrações de S foram obtidas no quadrante QA (Figura 27), onde estão os pontos de coleta F2, F3 e F4 cujos pontos de amostragem apresentaram altas concentrações deste elemento, conforme mostra a Tabela 10.

Conforme esperado, os mais altos teores dos elementos Fe, S e Si foram observados nas regiões dos quadrantes QA e QB onde estão inseridas as duas maiores indústrias (xisto e cerâmica) de São Mateus do Sul.

5.4 Mapas de atenuação de Fe, S e Si para resultados de concentrações obtidos em cascas de árvores

Aos resultados de concentrações de Fe, S e Si encontradas em cascas de árvores foram aplicados o modelo de atenuação, conforme já descrito, este modelo dá as informações sobre a mobilidade do elemento, simulando o seu comportamento à medida que se afasta da sua fonte de emissão. Portanto os mapas de atenuação permitiram a identificação de áreas onde ocorre a retenção dos elementos. Os mapas de atenuação

obtidos permitiram a identificação de “hot spots” dentro da cidade, fornecendo informações adicionais sobre as variações de concentração na exposição da população.

De acordo com o mapa de atenuação gerado para o Fe (Figura 29), os maiores valores de atenuação deste elemento estão próximos da principal fonte de emissão deste metal (a indústria do xisto), apresentando um “hot spot” de atenuação exatamente no local onde foram observadas as maiores concentrações do metal em cascas de árvores. As informações obtidas por meio do mapa de atenuação indicam que o Fe apresenta baixa mobilidade (maior retenção) justamente numa região de vale (baixada) em São Mateus do Sul. Provavelmente, a baixa altitude da área atua como barreira geológica, impedindo sua circulação aérea. Estes resultados obtidos para cascas de árvores foram comprovados pelo mapa de distribuição em $PM_{2,5}$ que também apresenta altas concentrações nesta região (Figura 26).

Na Figura 30 é apresentado o mapa de atenuação obtido com os dados das concentrações de S encontrada em amostras de cascas de árvores. Nesta Figura são observados dois “hot spots” de atenuação no quadrante QA: um localizado na região de vale (semelhante ao Fe, Figura 26), porém em menor intensidade e outro, bastante intenso, ao norte do quadrante QA. Nesta região localiza-se a chama (the flare device) que funciona como uma fonte de emissão contínua de S para o meio ambiente, pois no processo de retortagem, o xisto é aquecido a altas temperaturas, gerando óleo, gás e enxofre. Portanto, apesar de a circulação de ar ser intensa, ela não é suficiente para dissipar o S e ele se deposita no local, como é observado (também) no mapa de distribuição de concentrações de S no $PM_{2,5}$ (Figura 27), onde as mais altas concentrações estão nas regiões onde foram observados “hot spots” de atenuação deste elemento.

Apesar das concentrações mais elevadas de Si terem sido observadas nas regiões dos quadrantes QA, QB e QC, o mapa de atenuação apresenta o “hot spot” de Si exatamente na região de vale (baixada) da cidade. Em São Mateus do Sul a circulação de vento predominante é no sentido Oeste-Leste (W-E); assim o Si que é gerado na indústria cerâmica e nos processos de mineração a céu aberto é carregado na direção leste da cidade, mas como existe uma barreira geológica (região de vale) ele fica retido no mesmo local onde o Fe apresentou “hot spot” de atenuação. O mapa de atenuação gerado para Si está de acordo com as informações obtidas no mapa de distribuição de Si obtidas usando dados de análise de $PM_{2,5}$ (Figura 28).

5.5 Mapa de distribuição da incidência de doenças respiratórias

As informações obtidas por meio do tratamento pelo modelo de atenuação foram concordantes com as obtidas nos mapas de concentrações de elementos nas cascas de árvores e no $PM_{2,5}$.

Foi feita uma comparação entre os mapas de distribuição das concentrações dos elementos e atenuação (Figuras 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31), com o mapa de distribuição de doenças respiratórias (Figura 32), na tentativa de correlacionar as informações obtidas a partir das análises de cascas de árvores e de material particulado $PM_{2,5}$ com os possíveis casos de doenças respiratórias em São Mateus do Sul.

A Figura 32 mostra que as regiões com as maiores incidências de doenças respiratórias estão situadas no quadrante QA e QB. Portanto, o mapa gerado com os dados de saúde se mostrou coerente com as informações obtidas com o modelo de

atenuação (que estima a mobilidade dos elementos estudados, Figuras 29, 30 e 31), com as informações obtidas com os mapas de distribuição das concentrações em cascas de árvores e $PM_{2,5}$ (Figuras 23, 24, 25, 26, 27 e 28) e também com as concentrações destes elementos no ar, apresentadas na Tabela 10.

5.6 Análise estatística dos dados

A análise fatorial com extração por componentes principais (PCA) e a análise de variância das concentrações dos elementos encontrados nas cascas de árvores sugerem que Fe, S e Si podem ser utilizados como marcadores da indústria de xisto na cidade de São Mateus do Sul.

Na verdade, a análise fatorial, agrupou esses elementos em um único Fator, reforçando esta interpretação.

De acordo com o critério Kaiser (Yeomans e Golder, 1982) utilizado para avaliar os resultados encontrados, foram consideradas três componentes principais, que representaram 70% da variância total (Tabela 12):

Fator 1 (elementos Cd, Cr, Cu, Pb, V e Zn).

Fator 2 (elementos Fe, S e Si).

Fator 3 (elementos Co, Mn e Ni).

Interpretamos que o Fator 2 é representativo das atividades da indústria de xisto, devido à presença de S (emitidos durante a produção do óleo) e Fe e Si, relacionados à mineração e perfuração do xisto. O Fator 1 está provavelmente

relacionado ao tráfego e não temos hipótese para explicar o Fator 3. Os Fatores 1 e 3 não apresentaram nenhuma associação estatisticamente significativa com a saúde.

Por outro lado, a frequência de pacientes com idade superior a 38 anos aumentou com o aumento da contribuição do Fator 2 no seu local de residência ($p = 0,042$), ou seja, a combinação de caracterização espacial da poluição e os dados clínicos retrataram apenas efeitos adversos na população idosa. Este achado pode ser o resultado de dois eventos. Uma possibilidade é que os eventos respiratórios bastante comuns em crianças mascaram os reais efeitos da influência da poluição do ar nas mesmas.

Por outro lado, podemos postular que as emissões da indústria do xisto induzem efeitos adversos, como resultado da exposição cumulativa e da diminuição das defesas respiratórias com a idade. Neste cenário, é plausível que os indivíduos idosos sejam um melhor bioindicador para os efeitos adversos das emissões da indústria do xisto na saúde da população da cidade de São Mateus do Sul.

5.7 Considerações sobre os resultados de mapas de atenuação obtidos usando as concentrações de elementos obtidas em cascas de árvores e mapas de distribuição das concentrações em $PM_{2,5}$

Os mapas de atenuação das concentrações de elementos obtidos a partir da análise de cascas de árvores foram elaborados por meio da interpolação de dados de concentrações e de coordenadas geográficas de 62 amostras de cascas de árvores que geraram dados de concentração e de coordenadas geográficas de mais de 1000 amostras. Esses mapas nos dão uma imagem espacial muito pontual da distribuição

dos elementos nas cascas de árvores, mostrando os locais que os elementos ficam retidos na cidade. Para a obtenção destes mapas de atenuação das concentrações foi necessário apenas a coleta e análise das cascas. Esta coleta foi realizada por 2 pessoas durante 2 dias.

Os mapas de distribuição das concentrações em $PM_{2,5}$ foram confeccionados com a média das concentrações em 5 pontos de amostragem e suas coordenadas geográficas. Como os dados são apenas de 5 pontos, o programa de computação SURFER gera uma imagem extrapolada, não pontual. Para a confecção destes mapas foi necessário a utilização de impactador portátil e de filtros de policarbonato, sendo este material extremamente caro, necessitando também, cuidados com sua segurança. O tempo despendido para esta coleta foi de 25 dias. A análise foi a mesma tanto para as cascas como para o $PM_{2,5}$. Os resultados obtidos apresentados por meio de mapas de atenuação (Figuras 29, 30 e 31) foram praticamente idênticos aos apresentados pelos mapas de distribuição das concentrações em $PM_{2,5}$ (Figuras 26, 27 e 28).

Portanto, podemos afirmar que os mapas de atenuação das concentrações em cascas de árvores substituem muito bem os mapas de distribuição das concentrações em $PM_{2,5}$.

6 Conclusões

A partir dos resultados obtidos, podemos concluir que a utilização de cascas de árvores no georreferenciamento de poluentes do ar, é uma estratégia adequada em estudos sobre os impactos ambientais e sua correlação com a saúde pública, podendo ser utilizada na avaliação do risco humano a poluentes atmosféricos, sendo uma alternativa de monitoramento abrangente, preciso, de baixo custo, fácil manuseio e implantação. Neste contexto, a abordagem utilizada neste estudo pode ser de grande utilidade para a análise ambiental em zonas com emissões aéreas de poluentes e que não possuem uma rede de monitoramento convencional.

As concentrações de Fe, S e Si obtidas no $PM_{2,5}$ corroboraram as informações obtidas com os dados de concentrações destes elementos em cascas de árvores. As determinações destes elementos nestas amostras indicaram uma correlação significativa com os dados de saúde. Por meio deste estudo da distribuição espacial das concentrações de elementos presentes nas cascas de árvores conclui-se que os indivíduos com idade superior a 38 anos são os mais afetados pela poluição em São Mateus do Sul, dobrando a frequência de ocorrência de casos de doenças respiratórias.

Os mapas de distribuição das concentrações dos elementos mostraram uma distribuição mais uniforme, não indicando locais da cidade que possam ser correlacionados com incidência de doenças respiratórias. Por outro lado, a aplicação do modelo de atenuação para a elaboração de mapas de atenuação permitiu a identificação de “hot spots” de poluição, sugerindo as principais regiões onde é maior a ocorrência das doenças respiratórias.

7 Referências

Arbex MA, Cançado JED, Pereira LAA, Braga ALF, Saldiva PHN. Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. *J Bras Pneumol*. 2004;30(20):158-175.

Bakonyi SMC, Danni-Oliveira IM, Martins LC, Braga ALF. Air pollution and respiratory diseases among children in the city of Curitiba, Brazil. *Rev. Saúde Pública*. 2004;38(5):695-700.

Barnes D, Hamadah MA, Ottaway JM. The lead, copper and zinc content of tree rings and bark a measurement of local metallic pollution. *Sci Total Environ*. 1976;5:63-7.

Beckett MP, Feer-Smith PH, Taylor GJ. Their Role in Reducing the Effects of Particulate Pollution. *Environ Pollut*. 1998;99:347-60.

Bertin EP. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. London: Plenum Press; 1975.

Böhm P, Wolterbeek H, Verbug T, Musílek L. The use of tree bark for environmental pollution monitoring in the Czech Republic. *Environ Pollut*. 1998;102:243-50.

Braga AL, Saldiva PHN, Pereira LA, Menezes JJ, Conceição GM, Lin CA, Zanobetti A, Schwartz J, Dockery DW. Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in Sao Paulo, Brazil. *Pediatr Pulmonol*. 2001;31(2):106-13.

Brook NRR, Reeves RD. Effect of lead from motor vehicle exhausts on trees along a major thoroughfare in Palmerston North, New Zealand. *Environ Pollut*. 1974;6:149-58.

Bueno-Guimarães HM. *Avaliação do efeito tóxico do PM₁₀ no desenvolvimento embrionário do Gallus domesticus*. [Tese]. São Paulo: Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo; 2005.

Cançado JED, Braga ALF, Pereira LAA, Arbex MA, Saldiva PHN, Santos UPS. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. *J Bras Pneumol*. 2006;32(1):5-11.

Chow JC, Watson JG, Lu Z, Lawson DR. Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air quality study. *Atmos Environ*. 1994;28:2061-80.

Chow JC, Watson JG, Edgerton SA, Vega E. Chemical Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during Winter 1997. *Sci Total Environ*. 2002;287:177- 01.

Cigolini A, et al. *Paraná: quadro natural, transformações territoriais e economia*. 2. Ed. São Paulo: Saraiva; 2001.

Coordenadas UTM, 2009. Disponível em:
http://www.unb.br/ig/glossario/verbete/coordenadas_utm.htm

Conceição GM, Miraglia SG, Kishi HS, Saldiva PHN, Singer JM. Air pollution and child mortality: a time-series study in Sao Paulo, Brazil. *Environ Health Perspect*. 2001;109(3):347-50.

Dockery DW, Pope CA^{3rd}. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Ann Rev Public Health*. 1994;15:107-32.

Donaldson K, Stone V, Clouter A, Renwick L, MacNee W. Ultrafine Particles. *Occup Environ Med*. 2001;58:211-16.

Espaço Conhecer Petrobrás. Disponível em:
<http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/Produtos/xisto.asp>.

Fúlfaro VJ, Gama Jr EG, Soares PC. *Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná, São Paulo*. Paulipetro. (Relatório BP 008/80); 1980.

Guimarães ET, Domingos M, Alves ES, Caldini N, Lobo DJ, Lichtenfels AJ, Saldiva PHN. Detection of the genotoxicity of air pollutants in and around the city of São Paulo (Brazil) with the Tradescantia-micronucleus (Trad-MCN) assay. *Envi Exp Bot*. 2000;1:44(1):1-8.

História do Petróleo. Disponível em:
<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/xisto.html>.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=412560>.

Johnson RA, Wichern, DW. *Applied multivariate statistical analysis*. 3rd Ed. New Jersey, USA: Prentice-Hall International Editions; 1992.

Kakalu SE. Biological monitoring of atmospheric trace metal deposition in North-Eastern Nigeria. *J Environ Monitor*. 1993;28:137-43.

Kang BW, Lee HS, Kim HKA. Seasonal variation of elemental composition of fine particles in the Ch'ongju area using PIXE. *J Korean Soc Atmos Environ*. 1997;13:307-17.

- Kang CM, Sunwoo Y, Lee HS, Kang BW, Lee SK. Atmospheric concentrations of PM_{2.5} trace elements in the Seoul urban area of South Korea. *J Air and Waste Manage Assoc.* 2004;54:432-39.
- Kendall M, Guntern J, Lockyer NP, Jones FH, Hutton BM, Lippmann M, Tetley TD. Urban PM_{2.5} surface chemistry and interactions with bronchoalveolar lavage fluid. *Inhal Toxicol.* 2004;16:115-29.
- Larsson C, Helminasaari HS. Accumulation of elements in the annual rings of Scots pine trees in the vicinity of a copper-nickel smelter measured by scanning EDXRF. *J X-Ray Spectrom.* 1998;27: 133-39.
- Leyden DE. *Fundamentals of X-Ray Spectrometry - as Applied to Energy Dispersive Techniques*; Trator X-Ray, INC.; Califórnia, 1984; cap. 1, 2 e 7.
- Lepp NWJ. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environ Pollut.* 1975;9:49-61.
- Little P. *Airborne Zinc, Lead, and Cadmium pollution and their effects on soil and vegetation*. [Tese]. Reino Unido: Universidade de Bristol; 1974.
- Martin MH, Coughtrey PJ. *Biological monitoring of heavy metal pollutants*. London: Applied Sciences Publishers; 1982.
- Mauad T, Rivero DHRF, Oliveira RC, Lichtenfels AJFC, Guimarães ET, André PA, Kasahara DI, Bueno HMS, Saldiva PHN. Chronic exposure to ambient levels of urban particles affects mouse lung development. *Am J Respir Crit Care Med.* 2008;178:721-8.
- Morawska L, Johnson GR, He C, Ayoko GA, Lim MC, Swanson C, Ristovski ZD, Moore M. Particle number emissions and source signatures of an industrial facility. *Environ Sci & Technol.* 2006;1;40(3):803-14.
- Ots K, Reisner V. The radial increment and stemwood element concentrations of Scots pine in the area influenced by the Narva power plants in Northeast Estonia. *Environ Monit Assess.* 2007;130(1-3):465-74.
- Ots K. Impact of emission from oil shale fueled power plants on the growth and foliar elemental concentrations of Scots pine in Estonia. *Environ Monit Assess.* 2003;85(3):293-8.
- Park SS. *Atmospheric Concentrations of Trace Elements in the Kwangju, Korea*. [Dissertação]. Korea: Kwangju Institute of Science and Technology; 2001.

Petrobras - *Industrialização do Xisto em São Mateus do Sul*. Rio de Janeiro: Editora da Petrobrás; 1997.

Petrobras. *A Industrialização do Xisto no Brasil*. Rio de Janeiro: Editora da Petrobrás; 1982.

Poikolainen J. Vegetation and Soil database for Arctic Alaska and the Taimyr Peninsula, Russia. *Water, Air and Soil Pollut.* 1997;60:337-59.

Pope CA^{3rd}, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, Thurston GD. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-Term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA.* 2002; 6;287(9):1132- 41.

Pope CA^{3rd}. Epidemiology of Fine Particulate Air Pollution and Human Health: Biologic Mechanisms and Who's at Risk? *Environ. Health Perspect.* 2000;108(4):713- 23.

Pye K. *Aeolian dust and dust deposits*. Cambridge University Press, Cambridge; 1987.

Quero X, Alastuey A, Rodrigues S, Plana F, Ruiz CR, Cots N, Massague G, Puig O. PM₁₀ and PM_{2,5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan Area, Catalonia, Spain. *Atmos Environ.* 2001;35:6407-19.

Ribeiro AP. *Procedimento de fracionamento comparado a Modelo de Atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. [Tese]. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2006.

Richardson DHS. *Pollution Monitoring with Lichens*. Richmond Publishing, Slough; 1992.

Richardson M, Shore M, Hartree R, Richardson RM. The use of X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of plants, especially lichens, employed in biological monitoring. *Sci Total Environ.* 1995;176:97-105.

Saldiva PHN, Lichtenfels AJ, Paiva OS, Barone IA, Martins MA, Massad E, Pereira JC, Xavier VP, Singer JM, Bohm GM. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in Sao Paulo, Brazil: a preliminary report. *Environ Res.* 1994;65(2):218-25.

Saldiva PHN, Pope CA 3rd, Schwartz J, Dockery DW, Lichtenfels AJ, Salge JM, Barone I, Bohm GM. Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in Sao Paulo, Brazil. *Arch Environ Health.* 1995;50(2):159-63.

Saldiva PHN, Clarke RW, Coull BA, Stearns RC, Lawrence J, Murthy GG, Diaz E, Koutrakis P, Suh H, Tsuda A, Godleski JJ. Lung inflammation induced by concentrated ambient air particles is related to particle composition. *Am J Respir Crit Care Med.* 2002;165(12):1610-17

Samet JM, Speizer FE, Bishop Y, Spengler JD, Ferris BG Jr. The relationship between air pollution and emergency room visits in an industrial community. *J Air Pollut Control Assoc.* 1981;31:236-40.

Santamaria JM, Martín A. Tree bark as a bioindicator of air pollution in Navarra, Spain. *Water, Air and Soil Pollut.* 1996;98:381-87.

Schelle E, Staton I, Clarkson P, Bellis DJ, McLeod CW. Rapid multielement analysis of tree bark by EDXRF. *J Environ Anal Chem.* 2001;82:785-93.

Schelle EL. Multielement Analysis of Tree Bark with Special Reference to Measurement and Mapping of Air Pollution. [Tese]. Reino Unido: Universidade de Sheffield; 2004.

Schulz H, Popp P, Huhn G, Stärk H-J, Schüürmann G. Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks. I. Temporal and spatial variations. *Sci Total Environ.* 1999;232:49-58.

Selin E, Standzzenieks P, Bormanand J, Teeyasoontranont V. Multi-element Analysis of Tree Rings by EDXRF. *J X-Ray Spectrom.* 1993;4 281-85.

Sillanpää M, Saarikoski S, Hillamo R, Pennanen A, Makkonen U, Spolnik Z, Grieken RV, Koskentalo T, Salonen RO. Chemical composition, mass size distribution and source analysis of long-range transported wildfire smokes in Helsinki. *Sci Total Environ.* 2005;350:119-35.

Simões MG, Fittipaldi FC. Fósseis da região de Rio Claro. Arquivo do Município de Rio Claro; 1992.

SIX- Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/pesquisa/index.asp>

Symenoides C. Tree-ring analysis for tracing the history of pollution: Application to a study in northern Sweden. *Environ Toxicol Water Qual.* 1979;8:482-86.

Türkan I, Henden E, Celik Ü, Kivilcim S. Comparison of moss and bark samples as biomonitors of heavy metals in a highly industrialized area in Izmir, Turkey. *Sci Total Environ.* 1995;166:61-7.

Walkenworst A, Hagemeyer J, Breckle SW. in: *Plants as Biomonitors*. Markert B. VCH, New York; 1993:523- 40.

Wasserman JC, Queiroz EL. The attenuation of concentrations model: a new method for assessing mercury mobility in sediments. *Química Nova*. 2004;27:17-21.

White IC. Relatório sobre as Coal Measures e rochas associadas ao sul do Brasil. In: Relatório final da Comissão dos estudos das Minas de carvão de Pedra do Brasil. Parte 1, Imprensa Nacional, Rio de Janeiro; 1908.

WHO, Air quality and health, 2005. Disponível em: http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_231.pdf.

Yeomans AK, Golder AP. The Guttman-Kaiser Criterion as a Predictor of the Number of Common Factors. *The Statistician*. 1982;31:221- 29.

Zálan PV, Wolf S, Conceição JCJ, Marques A, Astolfi MAM, Vieira IS, Appi VT, Neto EVS, Cerqueira Jr. The Paraná Basin, Brasil: Origem e evolução de bacias sedimentares, *AAPG Memoir*. 1990;601-708.