



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E  
BIOLÓGICA**

**Determinação de mercúrio total no material particulado  
atmosférico do Distrito Federal, Brasil**

**Lourdes Martins de Moraes**

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

**Brasília-DF**

**2016**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA**

**Determinação de mercúrio total no material particulado  
atmosférico do Distrito Federal, Brasil**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

**Lourdes Martins de Moraes**

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza

**Brasília-DF**

**2016**

## Resumo

A frequência de alertas referentes à degradação da qualidade do ar está cada vez maior por parte da Organização Mundial da Saúde (OMS) devido ao crescente número de estudos que relacionam a poluição atmosférica e seu efeito em saúde. O mercúrio é um metal com baixo ponto de fusão que pode estar presente no ambiente atmosférico e ser transportado por grandes distâncias e pode ter ação nociva à saúde humana. O mercúrio em material particulado atmosférico pode ter origem tanto natural como resultante de atividade humana. Em 1989, a OMS estimava que entre 2.000 e 3.000 toneladas/ano de mercúrio era emitida por atividades industriais no mundo (WHO, 1989), sendo que 2% ficariam em suspensão na atmosfera (MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000). O material particulado atmosférico de quatro sítios de amostragem do ar do Distrito Federal foi submetido à análise de quantificação de mercúrio total com finalidade de monitoramento ambiental. Os pontos de amostragem são representativos porque dois localizam-se na região central de Brasília, Rodoviária e Setor Comercial Sul, e os outros na região administrativa da Fercal, Ciplan e Fercal, que tem impacto de atividade mineradora. Os dados apontam para uma concentração de mercúrio total atmosférico nas regiões monitoradas na faixa entre <LD e  $0,31\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com maior concentração encontrada nos locais da Fercal. Testes estatísticos demonstraram que não há diferença significativa entre as concentrações de material particulado total nos locais Rodoviária e Setor Comercial Sul, nem entre as concentrações de mercúrio nos locais Rodoviária e Fercal. Quanto à sazonalidade, entre os períodos seco e chuvoso, as distribuições de concentração de material particulado e de mercúrio não apresentaram diferenças significativas estatisticamente. Além disso, a análise da normal climatológica apoia a hipótese de que os poluentes da região mineradora podem se espalhar pelo Distrito Federal.

**Palavras-chave:** mercúrio total atmosférico/ material particulado atmosférico total/ química atmosférica.

## **Abstract**

The frequency of alerts concerning the degradation of air quality is increasing by the World Health Organization (WHO) due to the increasing number of studies linking air pollution and its health effects. Mercury is a metal with a low melting point that may be present in the atmospheric environment and be transported over long distances and may have harmful action to human health. The mercury in atmospheric particulate matter can have both natural origin as a result of human activity. In 1989, WHO estimated that between 2,000 and 3,000 tons / year of mercury was emitted by industrial activities in the world (WHO, 1989), and 2% would be suspended in the atmosphere (MICARONI; BUENO, GARDEN, 2000). The atmospheric particulate matter four sampling sites from the air of Distrito Federal was submitted to quantification of total mercury in environmental monitoring purpose. The sampling points are representative because two are located in central Brasília, Rodoviária and Setor Comercial Sul, and others in the administrative region of Fercal, Ciplan and Fercal, that impacts of mining activity. The data point to a concentration of the total atmospheric mercury in the regions monitored in the range of <LOD and 0,31 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ , with the highest concentration found in sites Fercal. Statistical tests showed no significant difference between the total particulate matter concentrations in Rodoviária and Setor Comercial Sul locations or between mercury concentrations in Rodoviária and Fercal sites. Regarding seasonality, between the dry and rainy seasons, the distributions of concentration of particulate matter and mercury showed no statistically significant differences. Furthermore, the analysis of climatological normals supports the hypothesis that the pollutants in the mining region can spread the Distrito Federal.

**Keywords:** total atmospheric mercury/ airborne pollutant/ atmospheric chemistry.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **Lourdes Martins de Moraes**, matrícula nº **14/0106685**, intitulada “**Determinação de mercúrio total no material particulado atmosférico do Distrito Federal, Brasil**”, apresentada no Auditório Verde do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 26 de fevereiro de 2016.

Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza  
Presidente da Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Vicente Elias Bernardi  
Membro Titular (FUP/UnB)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Poliana Dutra Maia  
Membro Titular (FUP/UnB)

Prof. Dr. Luiz Fabrício Zara  
Membro Suplente (FUP/UnB)

Em 26 de fevereiro de 2016.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Capacidade de penetração das partículas em relação a seu poder de penetração do organismo e doenças associadas. Ilustração adaptada de (FUNDACENTRO, 2001).....	7
Figura 2. Mapa localizando os pontos de amostragem (Rodoviária, SCS, Fercal e Ciplan) no Distrito Federal com as divisões das cidades. Fonte: Adaptação do Atlas do Distrito Federal (CODEPLAN, 1984). ....	14
Figura 3. Proximidades da fábrica de cimentos Ciplan e observação da emissão de material particulado em 24/12/2015 às 10h30.....	16
Figura 4. Amostrador de grandes volumes – AGV com cabeça amostradora de material particulado total em suspensão. Na esquerda, representação do manual do fabricante e na direita fotografia do equipamento em campo. Fonte: (DIAS, 2012)..	19
Figura 5. Espectrômetro de absorção atômica Zeeman RA-915+. ....	20
Figura 6. Curva analítica: Sinal analítico x Quantidade de mercúrio. ....	26
Figura 7. Box-plot dos resultados de concentração material particulado total (PTS) agrupados por local de amostragem. ....	33
Figura 8. Box-plot de resultados de concentração de mercúrio na atmosfera [Hg] agrupados por local.....	34
Figura 9. Gráfico box-plot para resultados de material particulado agrupados por sazonalidade. ....	36
Figura 10. Gráfico do tipo box-plot para resultados de concentração de mercúrio [Hg] agrupados por sazonalidade. ....	37
Figura 11. Círculo de correlação unitários com nuvem de variáveis. ....	39
Figura 13. Mapa localizando as Estações de Monitoramento de a Qualidade do ar e Estação Meteorológica no Distrito Federal. Fonte: Adaptação do Atlas do Distrito Federal(CODEPLAN, 1984). ....	43
Figura 14. Ponto de amostragem do Setor Comercial Sul. ....	53
Figura 15. Ponto de amostragem da Rodoviária. ....	53
Figura 16. Ponto de amostragem da Fercal. ....	54
Figura 17. Ponto de amostragem da Ciplan. ....	54
Figura 18. Forma de estocagem do filtro de fibra de vidro em folha A4. ....	55

Figura 19. Detalhe do filtro aberto expondo sua área com material particulado atmosférico depositado .....	55
Figura 20. <i>Boalt</i> de quartzo utilizado para colocação da amostra no equipamento. .	56
Figura 21. Molde de plástico para retirada de alíquota fixa das amostras. ....	56
Figura 22. Amostra pronta para a leitura no equipamento: Alíquota cortada e colocada dentro do <i>Boalt</i> .....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação dos níveis aceitáveis de material particulado total e suas frações. ....	8
Tabela 2. Resultados obtidos na bibliografia para concentração de mercúrio atmosférico.....	11
Tabela 3. Valores da curva analítica: quantidades de mercúrio e absorbâncias obtidas.....	25
Tabela 4. Leituras do branco para a determinação dos Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ). ....	27
Tabela 5. Dados do ensaio de repetitividade analítica. L1 a L7: leituras.....	27
Tabela 6. Variáveis meteorológicas. ....	29
Tabela 7. Resultados dos testes de normalidade Kolmogorov-Smirnov das variáveis por local.....	30
Tabela 8. Resultado do teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov das variáveis por sazonalidade. ....	31
Tabela 9. Estatística descritiva dos dados Material Particulado Total e Concentração de Mercúrio por local.....	32
Tabela 10. Estatística descritiva dos dados Material Particulado Total e Concentração de Mercúrio por local.....	32
Tabela 11. Resultados da aplicação do teste de Fischer para a variável PTS por local.....	35
Tabela 12. Resultados da aplicação do teste de Fischer para a variável concentração de mercúrio [Hg] por local.....	35
Tabela 13. Resultado da aplicação do teste Kruskal-Wallis para os resultados de concentração de material particulado total agrupados por sazonalidade.....	36
Tabela 14. Resultado da aplicação de teste univariado de significância para concentração de mercúrio [Hg] agrupada por sazonalidade. ....	38
Tabela 15. Matriz de correlação entre os fatores e as variáveis. ....	38
Tabela 16. Direção predominante dos ventos em Brasília segundo a Normal Climatológica 60-90 do INMET.....	42
Tabela 17. Resultados das análises e dados brutos.....	58



## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ABNT NR	Norma Regulamentadora estabelecida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGV	Amostrador de grandes volumes
AGV-PTS	Amostrador de grandes volumes para partículas totais em suspensão
CODEPLAN-DF	Companhia de Planejamento do Distrito Federal
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
CVAAS	Espectrometria de absorção atômica por vapor frio
FAO	Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação
FUNDACENTRO	Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho
[Hg]	Concentração de mercúrio
IBRAM-DF	Instituto Brasília Ambiental
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
OMS	Organização Mundial da Saúde
PTS	Material particulado total em suspensão

SCS	Setor Comercial Sul
UE	União Europeia
UNEP	Programa Ambiental das Nações Unidas
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UTM	Universal Transversa de Mercator

# Sumário

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	1
1.1- Introdução .....	2
1.2.1- Objetivo.....	3
1.2.2- Objetivos Específicos .....	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2- Revisão Bibliográfica .....	5
2.1-Poluição atmosférica .....	5
2.2.2-Efeitos do material particulado atmosférico em saúde .....	8
2.3.1- O mercúrio.....	8
2.3.2-Estudos de mercúrio na atmosfera .....	9
2.4- A espectrometria de absorção atômica por decomposição térmica direta	11
MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
3- Materiais e Métodos.....	14
3.1.1-Áreas de estudo e fontes de poluentes locais .....	14
3.2.1-Amostragem.....	17
3.2.2-Amostrador de grandes volumes (AGV).....	18
3.3.1-Métodos analíticos.....	20
3.3.3- Estocagem e preparação para análise direta para mercúrio .....	21
3.4-Tratamento Estatístico.....	23
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4- Resultados e Discussão .....	25
4.1- Controle analítico e figuras de mérito .....	25
4.2- Resultados e discussão .....	27
4.3- Análise de componente principal.....	38
4.4- Informações dos deslocamentos das massas de ar .....	41
CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS .....	44
5- Conclusão .....	45
6- Perspectivas.....	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	47
6- Referências Bibliográficas.....	48
APÊNDICES.....	52
7.1- Apêndice 1.....	53

7.2- Apêndice 2.....	55
7.3- Apêndice 4.....	58

# **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## 1.1- Introdução

Os níveis de poluição atmosférica e seus efeitos em saúde tem conseguido grande destaque nos últimos tempos graças ao empenho da Organização Mundial da Saúde (OMS) na conscientização das populações.

Nesse contexto de preocupação crescente com o tema, as cidades têm se estruturado para realizar o monitoramento da qualidade do ar e mitigar as grandes fontes de emissão de poluição. No Brasil, esse monitoramento deve ser feito pelos estados sobre a determinação da Resolução Conama nº 3/1990.

No Distrito Federal, o acompanhamento da qualidade do ar é executado pelo órgão ambiental local o Instituto Brasília Ambiental (IBRAM-DF) desde 2005 por meio de uma pequena rede de amostradores manuais localizados na região central de Brasília e na região administrativa da Fercal. Essa metodologia permite a possibilidade da extração de alíquotas do sistema atmosférico.

A região do centro de Brasília apresenta grande trânsito de veículos e fluxo considerável de pessoas. A Fercal apresenta a característica de ser a única região distrital que apresenta atividade mineradora, com a presença de duas cimenteiras, usinas de asfalto e pedreira, sendo apontada pelo órgão ambiental local como a região com maior fragilidade do ponto de vista de risco ambiental relacionado à qualidade do ar atmosférico.

Essa pesquisa tem a finalidade de analisar a quantidade de mercúrio total no conteúdo dos filtros obtidos no monitoramento da qualidade do ar do Distrito Federal, para verificar se há alteração entre as áreas pesquisadas e avaliar a potencialidade de efeito das distintas atividades antrópicas locais sobre a qualidade do ar. Essa análise pode ser relevante para nortear ações de políticas públicas ou desencadear a tomada de medidas mitigadoras.

### **1.2.1- Objetivo**

Este trabalho tem por objetivo estudar a variação da concentração de mercúrio total no material particulado atmosférico coletado em quatro pontos de amostragem, dois próximos ao centro de Brasília e dois na região da Fercal no intervalado de um ano.

### **1.2.2- Objetivos Específicos**

- I. Determinação da concentração de mercúrio total coletado nos filtros de monitoramento de material particulado total (PTS);
- II. Avaliação da normalidade das distribuições de concentração de mercúrio e material particulado total;
- III. Análise de variâncias em relação a locais e à sazonalidade para verificação da existência de diferenças significativas;
- IV. Avaliação da correlação entre as variáveis por meio da análise das componentes principais.

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**



## **2- Revisão Bibliográfica**

### **2.1-Poluição atmosférica**

Um poluente atmosférico é qualquer agente interno ou externo de origem química, física ou biológica que resulte na alteração das características naturais de um ambiente (WHO, 2005).

Como a atmosfera é um ambiente complexo, os componentes presentes podem reagir entre si. Por isso, os poluentes podem ser classificados como poluentes primários, quando não sofrem ou ainda não sofreram reações químicas. Quando ocorre alguma reação, geralmente oxidação facilitada pela radiação solar, classifica-se como poluente secundário. A fuligem resultante da queima no motor de um carro é um poluente primário, o dióxido de nitrogênio resultante da fotoxidação do monóxido de nitrogênio, oriundo da queima incompleta em motor, é um poluente secundário (WHO, 2005).

Os poluentes atmosféricos são resultado de fontes ou origens. As fontes podem ser as mais diversas, desde flores que despejam partículas de pólen a chaminés que emitem toneladas de fumaça. Elas podem ser separadas entre fixas e móveis (WHO, 2005). Sendo as fontes fixas estáticas, como fogueiras, e as móveis meios de transporte.

A poluição atmosférica é um risco ambiental que tem ganhando grande projeção graças ao trabalho da Organização Mundial da Saúde. Em 2014, a OMS estimou que apenas 12% da população mundial vive em cidades com qualidade do ar em conformidade aos padrões estabelecidos comprovadamente pelo monitoramento e por relatórios frequentes (WHO, 2014).

Em abril de 2014, a OMS publicou relatório estimando que em 2012 ocorreram 3,7 milhões de mortes de pessoas com menos de 60 anos de idade causadas pela poluição atmosférica (WHO, 2014). Englobando nesse estudo casos afetados tanto pela qualidade do ar interno (em ambientes fechados) e externo (ar livre).

No Brasil, uma pesquisa realizada pela Universidade de São Paulo em 2015 estima que em 15 anos devam ocorrer 250 mil mortes causadas pela

degradação da qualidade do ar atmosférico, das quais 25% ocorrerão na cidade de São Paulo (VORMITTAG; DO NASCIMENTO; SALDIVA, 2014).

A OMS elenca como poluentes mais relevantes, pela capacidade de cada um em deteriorar a qualidade de vida das pessoas, podendo resultar em óbitos, os seguintes: material particulado em suspensão, ozônio, dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre (WHO, 2005).

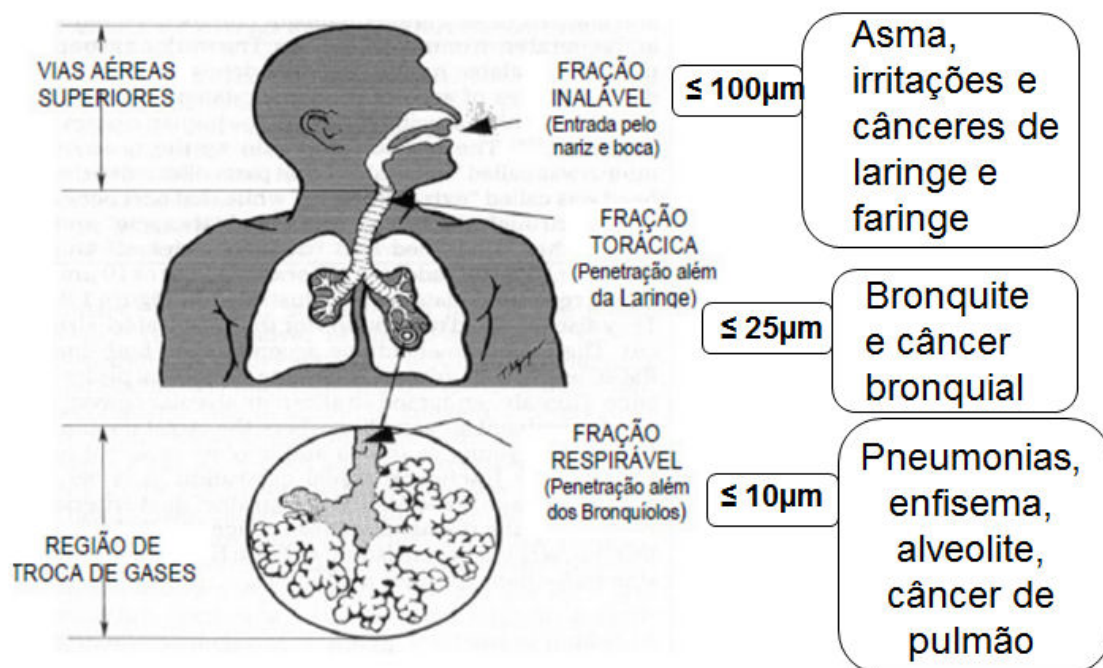
### **2.2.1-Material particulado atmosférico em suspensão**

Material particulado atmosférico em suspensão (PTS) é a mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, nas formas sólida e líquida, que fica difusa no ar (WHO, 2003). Trata-se, portanto, de um poluente com composição variada altamente dependente das fontes de emissão de partículas presentes nos locais. São exemplos de possíveis constituintes do material particulado em suspensão a poeira proveniente da ressuspensão do solo, a fuligem resultante da chaminé da caldeira de um hospital, bactérias e vírus em suspensão e partículas salinas evaporadas das águas do mar.

O diâmetro aerodinâmico das partículas, ou seja, o seu volume é uma variável muito relevante. Compreende o material particulado total todas as partículas com até 50 $\mu$ m de raio aerodinâmico (DIAS, 2012). Essas são chamadas partículas grossas ou PTS.

As partículas consideradas inaláveis, capazes de penetrar na região torácica do sistema respiratório humano, correspondem as com até 10 $\mu$ m e até 2,5 $\mu$ m de raio aerodinâmico, conhecidas como PM10 (partículas finas) e PM2,5 (partículas ultrafinas) respectivamente (KAMPA; CASTANAS, 2008).

A periculosidade em relação ao dano a saúde humana é relacionada à concentração de material particulado em suspensão, ao tempo de exposição e ao tamanho dessas partículas. Sendo que quanto menores forem as partículas, mais perigosas à saúde humana devido a sua maior capacidade de penetração nas vias respiratórias. Essa capacidade de penetração das partículas em relação às suas dimensões e a seu poder de geração de doenças estão apresentados na Figura 1. Nela percebemos que as frações com dimensões menores não são filtradas satisfatoriamente pelas vias aéreas superiores e podem chegar aos alvéolos pulmonares causando as doenças graves.



**Figura 1.** Capacidade de penetração das partículas em relação a seu poder de penetração do organismo e doenças associadas. Ilustração adaptada de (FUNDACENTRO, 2001).

A União Europeia (EU) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) preconizam a obrigatoriedade do monitoramento das partículas finas. A legislação brasileira, por meio da Resolução Conama nº 3/1990 impõe aos estados o monitoramento do material particulado total e do material particulado com até  $10\mu\text{m}$  (CONAMA, 1990). Além disso, os valores aceitáveis desses poluentes também são divergentes, percebe-se na Tabela 1 que o Brasil é menos rigoroso quanto à concentração desses poluentes na atmosfera (IEMA, 2012). Soma-se, nesse contexto, o fato de que a maior parte das cidades brasileiras não realizarem o monitoramento da qualidade do ar, sequer dos poluentes elencadas na resolução do Conama citada. O Distrito Federal monitora apenas material particulado total em suspensão e fumaça.

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os níveis aceitáveis de material particulado. Percebe-se que as legislações editadas mais recentemente são mais restritivas que a legislação brasileira tanto em relação ao monitoramento de todas as frações do material particulado quanto aos níveis aceitáveis dos poluentes. Nesse quesito, percebemos que o Brasil tem uma legislação desatualizada e em dissonância em relação ao indicado pela

Organização Mundial da Saúde (OMS) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).

**Tabela 1.** Comparação dos níveis aceitáveis de material particulado total e suas frações.

<b>Comparação dos Padrões de Material Particulado (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>						
<b>Local- Ano de edição</b>	<b>Fração grossa (PTS)</b>		<b>Frações finas (PM10)</b>		<b>Frações ultrafinas (PM2,5)</b>	
	Média Anual	Média de 24hs	Média Anual	Média de 24hs	Média Anual	Média de 24hs
OMS-2005	-	-	20	50	10	25
Europa - 2005	-	-	50	40	25	-
Brasil-1990	80	240	50	150	-	-
São Paulo - 2013	80	240	40	120	20	60
USEPA - 2005	-	-	-	150	15	35

\*Não há regulamentação de nível aceitável quando espaço estiver tracejado.

## **2.2.2-Efeitos do material particulado atmosférico em saúde**

Estudos divulgados pela OMS relacionam a exposição prolongada ao material particulado total à redução do tempo de vida, à elevação das taxas de sintomas de bronquites em crianças e redução da função pulmonar tanto em adultos quanto crianças (WHO, 1999). As concentrações elevadas das frações mais finas têm muitos estudos e são relacionadas a mortes prematuras, doenças cardiovasculares, elevação no número de internações e ocorrências de cânceres.

### **2.3.1- O mercúrio**

O mercúrio é um elemento de ocorrência natural na crosta terrestre com abundância estimada de  $80\mu\text{g}/\text{Kg}$  (WHO, 2003). Suas formas de apresentação são a elementar (metálica), a orgânica (metilmercúrio) e a inorgânica (sais). As formas comuns de liberação ao meio ambiente são as atividades vulcânicas, as ações de intemperismo em rochas e algumas atividades humanas.

As ações antrópicas mais relevantes para a emissão de mercúrio são as minerações de alguns metais, as incinerações e as queimas de carvão (LEE, 1999).

A forma de exposição mais danosa à saúde humana é a orgânica, quando após ser fixado como metilmercúrio por bactérias, bioacumula-se em peixes e animais aquáticos e acabam por atingir grandes concentrações em organismos que se alimentem dos peixes contaminados (biomagnifica-se). As formas menos nocivas de mercúrio podem entrar em contato com essas bactérias naturalmente e tornarem-se metilmercúrio (SONDREAL; BENSON; PAVLISH; RALSTON, 2004).

Os casos de contaminação humana são vastamente abordados pela literatura científica. No Brasil, destaca-se a contaminação na região amazônica causada pela mineração artesanal de ouro e resultou em teores elevados de concentração de mercúrio nas populações ribeirinhas devido a sua alimentação se basear no consumo de peixes. Essa região apresenta um quadro de bioacumulação e de biomagnificação. Estudo realizado por Souza e Barbosa indicou teor médio mercúrio no cabelo dos ribeirinhos é da ordem de 19,1µg/g, enquanto o teor máximo arbitrado pela Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO/OMS) é de 7µg/g (SOUZA; BARBOSA, 2000).

As formas elementar e orgânica são muito tóxicas ao sistema nervoso central e periférico humanos. A inalação de seu vapor produz resultados deletérios aos sistemas nervoso, digestivo, imunológico, pulmonar e renal\_ em casos agudos pode ser fatal. Os sais inorgânicos são corrosivos a pele e aos tecidos com que entram em contato (WHO, 2003).

### **2.3.2-Estudos de mercúrio na atmosfera**

A principal forma atmosférica do mercúrio é a elementar (vapor metálico). Nessa condição, esse metal fica propenso a reações de oxidação ou de redução a depender dos componentes dissolvidos na atmosfera. Em geral, os componentes atmosféricos mais comuns são ozônio, peróxido de hidrogênio e peróxidos orgânicos (WHO, 2003).

O vapor de mercúrio pode permanecer em suspensão atmosférica por até 2 anos, podendo ser transportado por longa distância, mas também pode ocorrer uma rápida reação de oxidação na presença do gás ozônio. As chuvas servem como agentes de limpeza do ar em relação a esse poluente por promoverem ambiente ideal para a oxidação dos vapores de ozônio em  $Hg^{2+}$  e outras formas (WHO, 2003). Estima-se que as ações humanas elevaram 3-6

vezes o nível médio de mercúrio atmosférico em relação aos estimados antes da revolução industrial (MASON; DRISCOLL; CHAN; JACOB; PIRRONE, 2013).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) afirmou em 2003 que trabalhadores expostos a um nível de mercúrio elementar no ar de pelo menos  $20\mu\text{g}/\text{m}^3$  por vários anos apresentam distúrbios neurológicos e sintomas como tremores, insônia, perda de memória, efeitos neuromusculares, dores de cabeça e prejuízos às funções cognitiva e motora (WHO, 2003). Em 2007, a OMS divulgou como diretriz de nível de exposição seguro de mercúrio na atmosfera para saúde humana a concentração anual média de  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$  de ar e para casos de inalação de vapor de mercúrio em longo prazo a concentração máxima de  $0,2\mu\text{g}/\text{m}^3$  (WHO/FAO, 2007).

Em 2010, Pirrone *et al.* publicaram pesquisa que atualizou a estimativa de emissão global de mercúrio na atmosfera para 7.527 toneladas por ano (ton/ano). Eles estimaram que anualmente 5.207 toneladas de mercúrio fossem emitidas para atmosfera proveniente de fontes naturais, incluindo nessas a nova emissão de material depositado de todas as fontes possíveis. Os processos industriais seriam responsáveis por 2.320 ton/ano. Nesse total de emissão industrial, os maiores contribuintes são as fábricas abastecidas por combustíveis fósseis (810 ton/ano), a mineração de ouro artesanal (400 ton/ano), a fabricação de metais não ferrosos (310 ton/ano), a produção de cimento (236 ton/ano), os depósitos de lixo (187 ton/ano) e a produção de soda cáustica (163 ton/ano). (PIRRONE; CINNIRELLA; FENG; FINKELMAN; FRIEDLI; LEANER; MASON; MUKHERJEE; STRACHER; STREETS; TELMER, 2010).

Em 2013, Pérez estimou que a queima de florestas na região Amazônica do Brasil emitem aproximadamente 8 toneladas por ano de mercúrio para a atmosfera. As causas dessas emissões são a queima da biomassa e do solo. Nessa pesquisa ele conclui com dados experimentais que 70% de emissões são causadas pela queima do solo, enquanto a biomassa contribui apenas com 30%. Esses resultados indicam que a serapilheira e as folhas correspondem apenas a ~10% da biomassa amazônica, contudo são responsáveis por ~90% das emissões de mercúrio provenientes da queima de biomassa (PÉREZ; JAVIER, 2013).

A Tabela 2 apresenta níveis de concentração de mercúrio encontrados em pesquisas em vários locais do mundo. Essas pesquisas foram feitas de formas distintas, com metodologias e técnicas variadas entre si. Contudo, percebe-se que as concentrações em todos os locais estão na faixa de concentração de  $\text{ng/m}^3$  de ar.

**Tabela 2.** Resultados obtidos na bibliografia para concentração de mercúrio atmosférico.

Local	Faixa/valor médio de concentração do Hg na atmosfera	Referência
Estados Unidos	10 a $20\text{ng/m}^3$ de ar, com níveis maiores em áreas industrializadas	(USEPA, 1984)
Suécia	2 a $6\text{ng/m}^3$ de ar e $10\text{-}15\mu\text{g/m}^3$ em região de minas e refinaria de mercúrio e campos agrícolas tratados com fungicidas com esse metal	(BROSSET; LORD, 1991)
Yan San, Seul, Coréia	$3,65 \pm 2,61\text{ng/m}^3$	(KIM; BROWN; KWON; KIM; SOHN, 2016)
Inglaterra	Cerca de $2,0\text{ng/m}^3$	(BROWN; GODDARD; BUTTERFIELD; BROWN; ROBINS; MUSTOE; MCGHEE, 2015)
África do Sul	Ponto do Cabo – média de $10,6\text{ng/L}$ Pretória – média de $15,8\text{ng/L}$	(GICHUKI; MASON, 2013)
China	$81 \pm 39 \text{pg/m}^3$	(SCHLEICHER; CHEN; CHEN; CEN; NORRA, 2016)
Polônia	Material particulado até $10\mu\text{m}$ : $47,3 \text{ng/m}^2\text{d}$	(STYSZKO; SZEAMOWIAT; KISTLER; KASPER-GIEBL; SAMEK; FURMAN; PACYNA; GOLÁS, 2015)
Região Sul do Mar Báltico	$2\text{pg/m}^3$ e $142\text{pg/m}^3$	(BELDOWSKA; SANIEWSKA; FALKOWSKA; LEWANDOWSKA, 2012)

## 2.4- A espectrometria de absorção atômica por decomposição térmica direta

A técnica mais utilizada para a determinação de mercúrio é da espectrometria de absorção atômica por vapor frio (CVAAS). Trata-se de uma técnica bastante difundida pela sua rapidez de análise, contudo exige a

utilização de amostras líquidas (STYSZKO; SZRAMOWIAT; KISTLER; KASPER-GIEBL; SAMEK; FURMAN; PACYNA; GOLÁS, 2015). Portanto, matrizes sólidas, como a estudada nesse caso, exigem uma etapa de digestão com ácidos minerais como nítrico, clorídrico, sulfúrico, fluorídrico ou perclórico, numa mistura ácida ou na adição de peróxido de hidrogênio. Além da assistência de ultrassom, chapa de aquecimento ou micro-ondas.

Em oposição a essa realidade, a técnica de absorção atômica por decomposição térmica direta surge com a eliminação da etapa de digestão da amostra. Nesse tipo de análise, uma alíquota da amostra é submetida a aquecimento e o vapor gerado é direcionado a uma armadilha seletiva de amálgama de ouro onde ocorre a medição do sinal analítico.

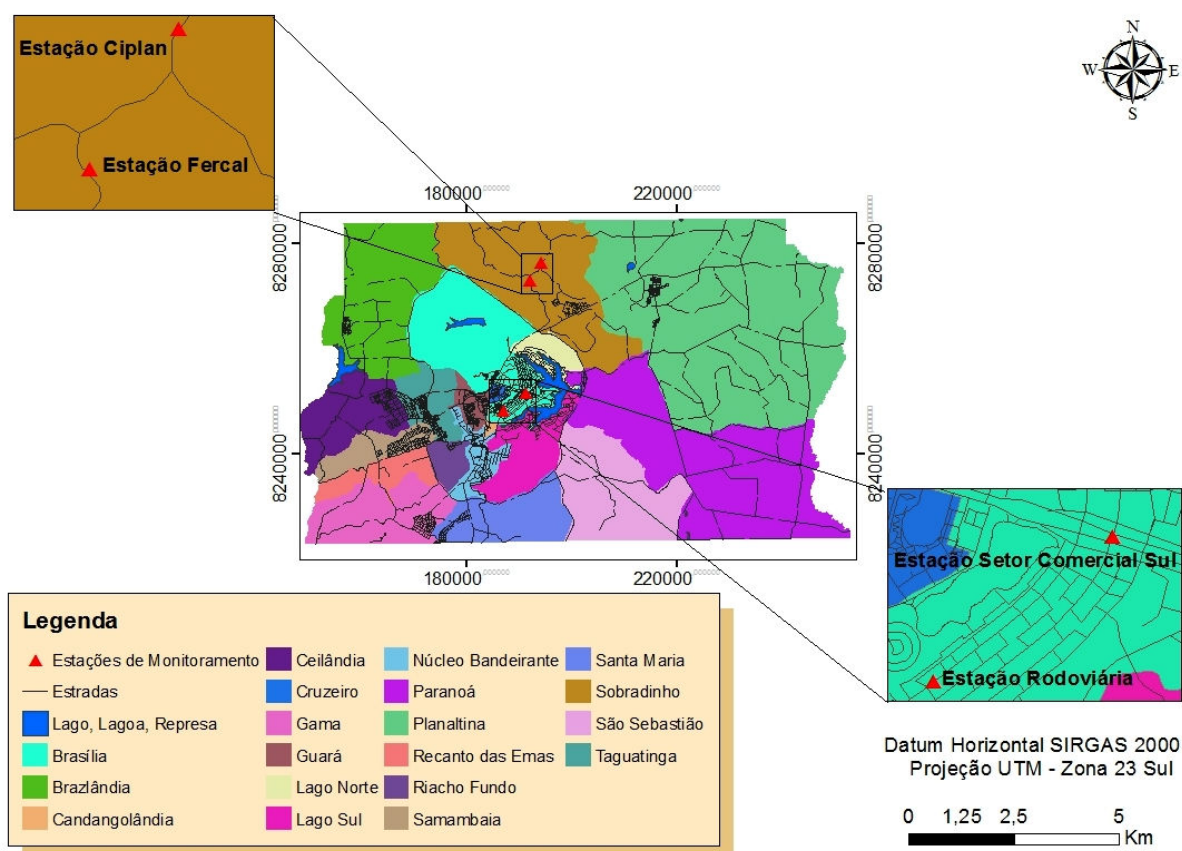


## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### 3- Materiais e Métodos

#### 3.1.1-Áreas de estudo e fontes de poluentes locais

As áreas de estudo situam-se no Distrito Federal, Brasil. As amostragens ocorreram em quatro pontos. A Figura 2 localiza os pontos de amostragem e o ponto de alocação da estação meteorológica de monitoramento utilizada. Abaixo, segue um resumo simples das características mais relevantes de cada ponto de amostragem, com as respectivas localizações geográficas (longitude, latitude) em coordenadas no sistema Universal Transversa de Mercator (UTM), todas na zona 23. O Apêndice 1 apresenta fotografias das estações de monitoramento.



**Figura 2.** Mapa localizando os pontos de amostragem (Rodoviária, SCS, Fercal e Ciplan) no Distrito Federal com as divisões das cidades. Fonte: Adaptação do Atlas do Distrito Federal (CODEPLAN, 1984).

Rodoviária (191172, 8251810): estação de amostragem da qualidade do ar localizada na plataforma inferior da Rodoviária de Brasília, na região central da capital. Trata-se de um ponto bastante representativo por apresentar grande circulação de pessoas e veículos pesados movidos a diesel (ônibus), além de estar próxima ao eixo rodoviário onde circulam muitos veículos leves;

Setor Comercial Sul - SCS (186891, 8248341): amostragem realizada próximo a um ponto de ônibus em frente ao Hospital de Base de Brasília. Trata-se de um ponto de grande movimentação de pessoas, com fluxo de veículos leves e ônibus de pequeno porte, além da carga de poluentes expelida pela chaminé da caldeira da unidade de saúde citada;

Fercal (192074, 8273161): estação localizada na praça central da comunidade de Engenho Velho na região administrativa da Fercal. Trata-se de um local próximo ao aglomerado populacional. A região tem a característica relevante de ser a única do Distrito Federal a ter atividade minerária, duas fábricas de produção de cimento, além de outras atividades poluidoras como usinas asfálticas e pedreira. Essas indústrias utilizam combustíveis derivados do petróleo para geração de energia, na forma de queima de coque e óleos, há também uma dessas fábricas (Votorantin) que coprocessa pneus para aquecimento dos fornos;

Ciplan (194194, 8276517): amostragens realizadas no estacionamento da Fábrica de Cimentos Planalto S/A, localizada na região administrativa da Fercal. Uma das grandes fontes de poluentes localizadas na região administrativa da Fercal. Essa unidade utiliza como combustível coque e óleo derivado de petróleo. A Figura 3 apresenta a fotografia das proximidades desse local, com a nuvem de emissão de material particulado comum durante o funcionamento da unidade fabril.



**Figura 3.** Proximidades da fábrica de cimentos Ciplan e observação da emissão de material particulado em 24/12/2015 às 10h30.

Cada local tem suas fontes de poluentes próprias, elencadas acima, entretanto as estações Rodoviária e Setor Comercial Sul têm características similares do ponto de vista de que seu maior impacto advém de queima de combustíveis fósseis, sendo um característica comum da maior parte das regiões administrativas do Distrito Federal. Resumo publicado por Fiorentino e Fostier faz estudo preliminar a respeito das emissões de mercúrio por combustíveis veiculares (gasolina e diesel) na região metropolitana de São Paulo, as pesquisadoras obtiveram os resultados de concentração de mercúrio de 0,033ng/g em álcool combustível, em gasolina 0,24ng/g e em diesel 0,23ng/g (FIORENTINO, J. C.; FOSTIER, 2004). Esses resultados demonstram que a emissão de mercúrio resultante da queima veicular é relevante por considerarmos a frota crescente, contudo mais pesquisas são necessárias para determinar a emissão de mercúrio na queima de biodiesel e do diesel S-10.

As estações Fercal e Ciplan têm a similaridade de estarem geograficamente próximas e na área em que há muitas fontes fixas de poluentes atmosféricos, como chaminés de fornos e moinhos. A produção de cimento é uma das maiores fontes de metais e metalóides para o meio ambiente, relatório do Programa Ambiental das Nações Unidas estima que essa atividade é responsável por 9% da emissão global e mercúrio (UNEP,

2013). Estudo para avaliação do impacto dessa atividade em saúde humana realizado nos Estados Unidos concluiu que a população próxima não estava em risco elevado devido à exposição de mercúrio (DONG; BANK; SPENGLER, 2015), ocorre que é sabido que a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA) atua de forma mais rígida que os órgãos ambientais brasileiros.

Além de que o relevo da região administrativa da Fercal é bastante acidentado, com o povoamento e a concentração das atividades minerárias localizados na porção mais baixa circundada por montes, o que resulta em muitas vezes numa má dispersão de poluentes atmosféricos.

Pesquisadores chineses correlacionaram o ciclo do mercúrio com o processo de fabricação de cimento, demonstrando que esse tipo de atividade pode elevar a quantidade de mercúrio presente na atmosfera (WANG; WANG; ZHANG, YHANG; WU; HAO, 2016). Na Coreia, Won e Lee estimaram que a emissão anual de mercúrio pelas cimenteiras é entre 1,17 e 1,53 toneladas por ano, que indica que entre 68 e 89% do mercúrio que entra na planta fabril é liberado para a atmosfera (WON; LEE, 2012).

### **3.2.1-Amostragem**

A metodologia aplicada para a amostragem do material particulado atmosférico total em suspensão consiste no uso de amostradores de grandes volumes com a utilização de filtros de fibra de vidro. Trata-se da metodologia indicada como de referência pela USEPA e regulamentada no Brasil pela NBR-9547.

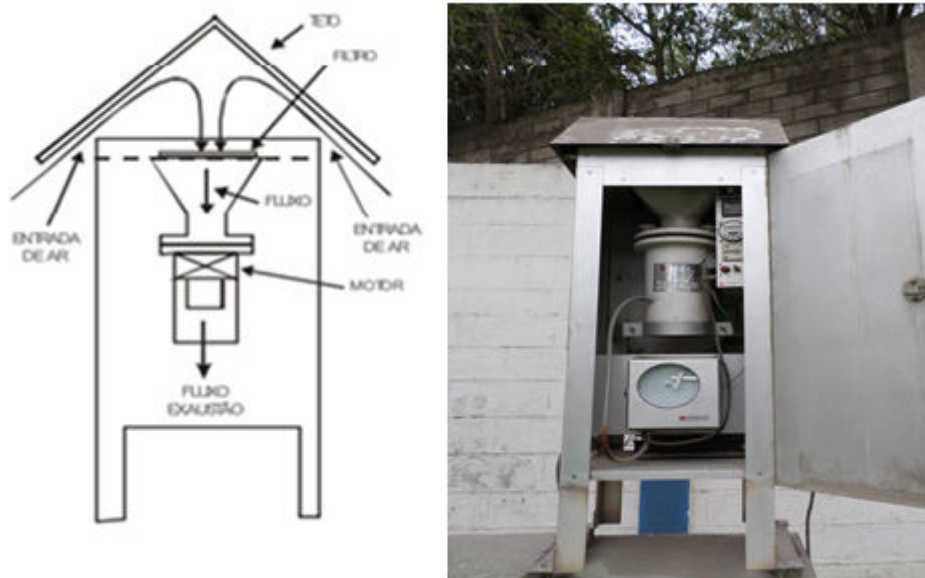
Essa metodologia consiste na passagem forçada de determinado volume de ar por meio filtrante durante o período de 24 horas. As vazões de amostragem são variáveis e cada amostragem tem seu registro de volume de ar total amostrado. Os filtros passam por processo de condicionamento de umidade, ficando por pelo menos 24 horas em estufa à 30°C. Sendo realizada pesagem anterior e posterior à utilização em balança analítica.

As amostras foram coletadas entre os meses de agosto de 2014 a julho de 2015, resultando no período de um ano de monitoramento com a realização de 30 amostragens em cada local.

### **3.2.2-Amostrador de grandes volumes (AGV)**

O amostrador de grandes volumes (AGV) é um equipamento que força a passagem de um volume controlado de ar atmosférico por um filtro por meio da sucção realizada por um motor. Ele pode ser utilizado para amostrar o material particulado total ou uma fração específica, a depender do *inlet* ou da cabeça utilizada (parte da porção superior)(BAKER; STUART, 2007).

Os amostradores utilizados nesse estudo são da marca Energética e têm *inlet* para material particulado total (AGV-PTS) e está apresentado na Figura 4. A calibração desse equipamento é muito importante, pois é por meio dela que o controle da quantidade de ar amostrado é realizado. Ela é descrita no manual do fabricante (DIAS, 2012), consiste na utilização de um copo calibrador padrão de vazão do tipo orifício crítico com volume conhecido acoplado a um manômetro de coluna d'água, faz-se passar o ar nesse volume conhecido com aplicação de obstáculos (placas com furos). Para cada placa, cinco são utilizadas ao total, haverá uma pressão resultante no manômetro e um registro no registrador de vazão. Ao final, as variáveis são relacionadas de forma a definir uma reta de calibração em função do sinal do registrador de vazão.



**Figura 4.** Amostrador de grandes volumes – AGV com cabeça amostradora de material particulado total em suspensão. Na esquerda, representação do manual do fabricante e na direita fotografia do equipamento em campo. Fonte: (DIAS, 2012).

As máquinas são manuais, sendo necessária sua programação prévia de dia e horário de amostragem. Todas as amostragens foram realizadas entre 0h01 e 23h59 do dia indicado.

Antes e após a amostragem, o filtro utilizado tem a umidade condicionada por meio de guarda em estufa à 30°C por no mínimo 24h. Com a condição de umidade fixada, a diferença de peso antes e após a amostragem é considerada material particulado recolhido. Essa técnica é unicamente gravimétrica.

A faixa de concentração de material particulado no ar indicada para aplicação dessa técnica é entre  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $750\mu\text{g}/\text{m}^3$  (DIAS, 2012), passando desses valores o amostrador pode não conseguir manter a vazão do fluxo de ar devido à perda de carga ocasionada pela saturação do filtro (excesso de carregamento)(DIAS, 2012).

Esse equipamento permite a utilização de filtros nas dimensões 254x203mm de diversos materiais, como quartzo, teflon e celulose. Optamos, nesse estudo, pela utilização de filtros de fibra de vidro por sua maior acessibilidade no quesito custo.



### 3.3.1-Métodos analíticos

O equipamento utilizado para a determinação da concentração de mercúrio nas amostras foi o espectrômetro de absorção atômica Zeeman RA-915+ da marca russa *Lumex Instruments* apresentado na Figura 5. Trata-se de um equipamento aplicável para a determinação direta, ou seja, sem a necessidade de abertura de amostra. Ele é aplicável a diversas matrizes sólidas, líquidas e gasosas.



**Figura 5.** Espectrômetro de absorção atômica Zeeman RA-915+.

A rotina de análise aplicada foi a modo 1, que corresponde ao aquecimento da amostra entre 750 a 800°C. Essa faixa de temperatura de trabalho é a indicada para solo e poeira segundo o manual do equipamento por ser o suficiente para a pirólise dos materiais. A curva analítica e os experimentos de mérito analítico foram realizados nas mesmas condições. Inicialmente, o *boalt* (instrumento de quartzo para inserção da amostra no forno - Figura 20 do Apêndice 3) é limpo pela rotina de limpeza do equipamento, após seu arrefecimento, cada amostra foi cuidadosamente recortada com o molde e um estilete e colocada no *boalt* seguindo para a análise. O tempo de análise utilizado foi de 50s por se observar ser tempo suficiente para a pirólise completa do material analisado.



Em 2004, Sholupov *et al.* estudaram a aplicabilidade do RA-915+ em matrizes complexas. Eles listaram algumas vantagens da utilização desse equipamento, dentre as quais se destacam a aplicação direta, sem necessidade de abertura da amostra, a atomização independente que reduz o processamento dos dados e os erros, a aplicação em amostras diversas (exemplos amostras biológicas e ambientais) e a existência de uma rotina própria de limpeza. A desvantagem mais relevante é a possibilidade de ocorrência do “efeito memória” após leituras com concentrações de mercúrio muito altas, sendo preciso várias leituras para regularização dos sinais (SHOLUPOV; POGAREV; RYZHOV; MASHYANOV; STROGANOV, 2004).

Pandey *et al.* (PANDEY; KIM; BROWN, 2011), em artigo de revisão, listaram formas de avaliação ambiental do mercúrio atmosférico e elencaram a utilização desse analisador do mercúrio como uma forma já aplicada com sucesso em cenários ambientais. Nesse artigo os autores citam a pesquisa de Kim *et al.* (KIM; MISHRA; HONG, 2006) que comparou os níveis de mercúrio obtidos por Espectrometria de Absorção Atômica por Vapor Frio (CVAAS) e pelo analisador *Lumex* na atmosfera da Coreia do Sul e concluiu estatisticamente que os resultados tem boa correlação em ambiente urbano.

### **3.3.3- Estocagem e preparação para análise direta para mercúrio**

Após a amostragem e a determinação da concentração do material particulado atmosférico total. Os filtros foram guardados dobrados ao meio, cada um dentro de uma folha de papel tipo A4, as fotografias demonstrativas encontram-se no Apêndice 2. Essa estocagem buscou evitar a perda de material particulado e a contaminação das amostras.

Como a análise no espectrômetro Zeeman RA-915+ foi realizada da forma direta, não foi preciso uma etapa de abertura de amostra. Esse fato é facilitador sob o aspecto de simplicidade de realização das leituras e minimização de erros que poderiam ser adicionados com a etapa de abertura de amostra. Entretanto, a inexistência de uma etapa de abertura de amostra significa a falta de possibilidade da realização de uma pré-concentração que pode inviabilizar o resultado caso as concentrações nas amostras estivessem

fora da faixa de trabalho do equipamento (0,5-10.000µg/kg para sedimento e solo relatado por Sholupov *et al.*) (SHOLUPOV; POGAREV; RYZHOV; MASHYANOV; STROGANOV, 2004).

As amostras laboratoriais tiveram as dimensões 3x0,5cm por ser esse o tamanho destinado a amostra no *boalt* de quartzo de entrada da amostra (Figura 17 do Apêndice 3). Para aumentar a quantidade de amostra analisada e evitar a perda de material, o filtro foi cordado dobrado nessas dimensões com o uso de um gabarito de plástico (molde apresentado na Figura 16 do Apêndice 3), um estilete e uma pinça metálica. A cada amostra o gabarito e a pinça eram lavados em solução de ácido nítrico 10%, enxaguados com água *miliQ* e secos ao ar em local limpo e livre de poeira. A ponta do estilete era trocada a cada amostra. No Apêndice 3 estão as fotografias representativas do gabarito plástico e do resultado do corte nas Figuras 21e 22.

### **3.3.4- Conversão entre resultado laboratorial e resultado por amostra**

É preciso uma fórmula de conversão entre o resultado laboratorial e o resultado final da amostra. Primeiro pelo fato de que apenas 3 alíquotas de cada filtro foram analisadas, depois porque é necessário correlacionar as concentrações com a quantidade de ar amostradas para que o resultado represente a quantidade de mercúrio por metro cúbico de ar no local. Cada amostragem tem seu volume de ar determinado pelo amostrador.

A fórmula de conversão foi elaborada considerando a área útil do filtro (23x18cm=414cm<sup>2</sup>), a área analisada em cada alíquota (2x(3x0,5cm)=3cm<sup>2</sup>), sendo o fator de conversão aplicado 46 (414cm<sup>2</sup>/9cm<sup>2</sup>=46) por se tratarem de três alíquotas para cada amostra (3x3cm<sup>2</sup>=9cm<sup>2</sup>). Ela está representada na Equação 1.

**Equação 1.** Fórmula de conversão entre resultado laboratorial e resultado final.

$$[\text{Hg } (\mu\text{g}/\text{m}^3)] = \frac{46[\text{Hg } (\mu\text{g})]}{\text{Volume de ar } (\text{m}^3)}$$

### **3.4-Tratamento Estatístico**

Foram feitas análises estatísticas por meio da aplicação dos softwares Excel 2010 e *Statistica* 10. Inicialmente as variáveis foram submetidas a teste de normalidade, seguido de tratamento de estatística descritiva. Depois, foram realizados testes de variância amostral para verificação de diferenças significativas entre os grupos (agrupamento das amostras por local/ agrupamento por estação do ano – sazonalidade). Por fim, foi analisada a correlação entre as variáveis com a aplicação da técnica de análise das componentes principais.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4- Resultados e Discussão

### 4.1- Controle analítico e figuras de mérito

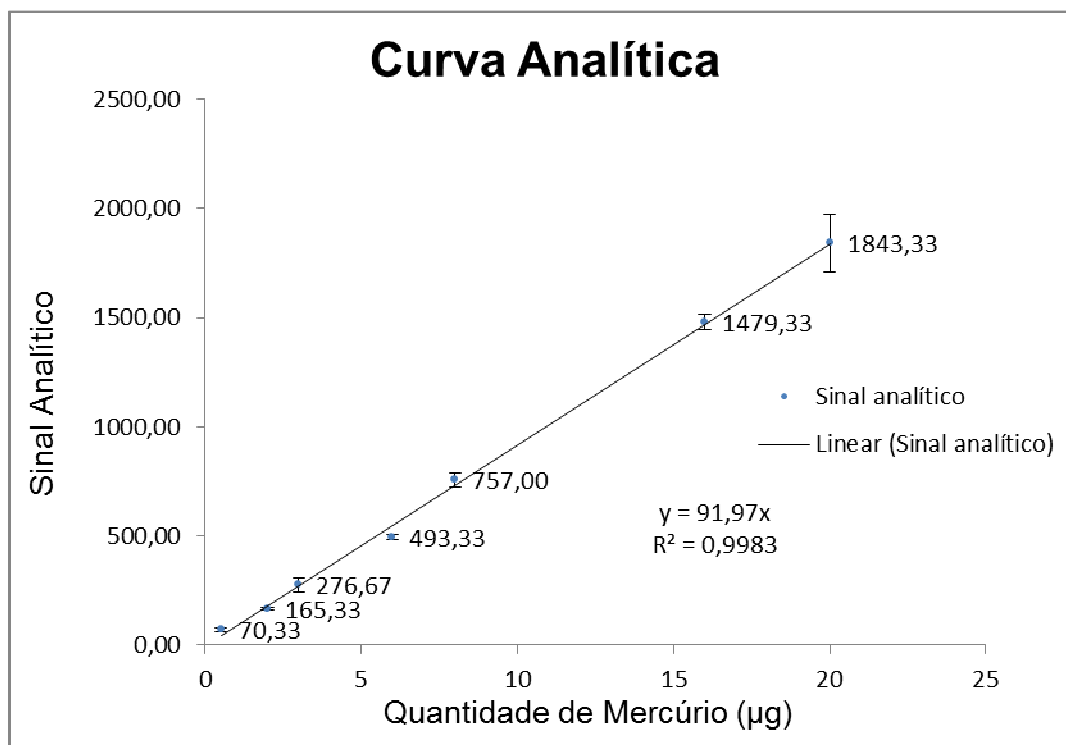
A curva analítica foi feita de forma a correlacionar o sinal de absorvância e quantidades conhecidas de mercúrio obtidas por meio da utilização da diluição de uma solução padrão de mercúrio de concentração 1.000 mg/L. A correlação aplicada foi a regressão linear, com uso do *software* Excel 2010.

A Tabela 3 apresenta os valores de quantidade de mercúrio, as absorvâncias das triplicatas L1, L2 e L3, seu valor médio, o desvio padrão da média e o coeficiente de correlação percentual das leituras.

**Tabela 3.** Valores da curva analítica: quantidades de mercúrio e absorvâncias obtidas.

Hg ( $\mu\text{g}$ )	Leituras da Absorvância			Média	Desvio	Coef. Var. (%)
	L1	L2	L3			
0,5	79	76	56	70,33	10,21	14,52
2	173	167	156	165,33	7,04	4,26
3	324	255	251	276,67	33,51	12,11
6	478	507	495	493,33	11,90	2,41
8	711	780	780	757,00	32,53	4,30
16	1503	1432	1503	1479,33	33,47	2,26
20	2030	1740	1760	1843,33	132,25	7,17

Esses valores resultaram em uma correlação linear com  $R^2$  de 0,9983 e equação de  $y=91,97x$  com  $y$  correspondente ao sinal analítico e  $x$  à quantidade de mercúrio na amostra. A Figura 6 apresenta a representação gráfica desses dados, demonstrando sua linearidade.



**Figura 6.** Curva analítica: Sinal analítico x Quantidade de mercúrio.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados em relação ao branco da matriz de análise, ou seja, por meio da análise de um filtro de fibra de vidro sem utilização. A Tabela 4 apresenta as leituras para o cálculo dos limites de detecção e quantificação. O limite de detecção foi calculado como  $3,3 \cdot S_b / 91,97$  e o limite de quantificação foi estimado como  $10 \cdot S_b / 91,97$  seguindo orientações de validação do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2007).

**Tabela 4.** Leituras do branco para a determinação dos Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ).

<b>Leituras do branco (sinal analítico)</b>	
13	
18	
-12	
9	
9	
16	
0	
<b>Média ± S<sub>b</sub> 7,57 ± 9,66</b>	
<b>LD 0,35µg</b>	
<b>LQ 1,05µg</b>	

Os dados obtidos no ensaio de repetitividade estão apresentados na Tabela 5. Cada leitura (L1 a L7) foi realizada com uma diluição distinta da solução padrão de mercúrio, de forma que se trata de amostras independentes. A aplicação da estatística descritiva possibilita a conclusão de que o nível de confiança dos resultados é de 90%.

**Tabela 5.** Dados do ensaio de repetitividade analítica. L1 a L7: leituras.

<b>Hg (µg)</b>	<b>Sinais analíticos</b>							<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Coef. Var. (%)</b>	<b>IC (α=0,1)</b>
	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>	<b>L6</b>	<b>L7</b>				
0,5	79	47	76	56	44	68	43	59,00	14,16	24,00	23,88
5	570	540	482	562	468	567	483	524,57	41,82	7,97	70,51
10	865	835	845	948	780	932	718	846,14	74,66	8,82	125,87

## 4.2- Resultados e discussão

Os dados brutos de concentração de material particulado total (PTS), concentração de mercúrio [Hg] estão apresentados na Tabela 17 disposta no Apêndice 4.

Idealmente seria interessante uma estação meteorológica completa em cada ponto de amostragem de material particulado total atmosférico, entretanto

essa não era a realidade à época do estudo, por isso foram utilizados os dados meteorológicos da estação Brasília 83377 do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) localizada nas coordenadas UTM na zona 23 (187128,86; 8253230.11). As variáveis utilizadas foram precipitação total (PT), temperatura máxima média (T Máx) e temperatura mínima média (T Min). A forma de representação dessas variáveis foi média mensal devido a grande distância entre essa estação meteorológica e os pontos de amostragem na região administrativa da Fercal, ela está distante 4.817,49m do sítio de análise do Setor Comercial Sul, 5.103,84m da Rodoviária, 20.726,12m da Fercal e 24.042,61m da Ciplan. Essa grande distância, principalmente dos locais Fercal e Ciplan impossibilita a utilização dos dados diários, contudo, considerou-se válida a aplicação dos dados mensais devido ao fato de que as estações climáticas são muito bem definidas no Distrito Federal.

A variável número de focos de queimadas (NFQ) corresponde ao somatório da quantidade de focos de queimadas detectadas pelo satélite de referência (NPP com resolução de 375m) durante o monitoramento de focos ativos por estado realizado pelo Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). E estão disponíveis no site do INPE (<http://www.cptec.inpe.br/>) e foram acessados em 01/12/2015.

Os valores dessas variáveis obtidas pela INMET e pelo CPTEC estão discriminados na Tabela 6. Observando os dados de precipitação total mensal definimos como os meses da estação chuvosa (acima de 90mm) no Distrito Federal do período analisado os meses entre outubro/2014 e abril/2015. Sendo os meses do período de estiagem (abaixo de 90 mm) os meses de agosto a setembro/2014 e maio a julho/2015. Essa diferença de estações chuvosa e seca foi analisada sob nomenclatura de análise de sazonalidade.



**Tabela 6.** Variáveis meteorológicas.

<b>Dados Meteorológicos</b>				
Mês	NFQ	PT (mm)	T Máx (°C)	T Min (°C)
Ago/14	99	0,00	27,88	14,96
Set/14	72	16,20	30,19	18,26
Out/14	34	201,40	29,90	18,44
Nov/14	0	192,10	27,27	18,32
Dez/14	0	366,70	26,09	17,88
Jan/15	1	93,90	29,16	17,96
Fev/15	0	127,00	26,82	18,13
Mar/15	0	345,50	26,09	17,92
Abr/15	0	206,80	26,85	18,28
Mai/15	2	49,90	24,66	16,02
Jun/15	1	0,00	25,48	14,49
Jul/15	15	0,80	27,17	14,85

PTS: média mensal de concentração de material particulado total em suspensão;  
 Hg: média mensal de concentração de mercúrio;  
 NFQ: número de focos de queimadas detectados pelos satélites do CPTEC/INPE;  
 PT: Precipitação mensal total;  
 T Máx: temperatura máxima média do mês;  
 T Min: Temperatura mínima média do mês.

Os dados brutos (Tabela 17 disposta no Apêndice 4) foram agrupados com os dados meteorológicos, na forma de repetição dos valores meteorológicos para os dados obtidos no mesmo mês. Posteriormente, esse conjunto foi submetido ao teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov (K-S) das variáveis por local e por sazonalidade. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 7 e 8 abaixo.

A Tabela 7 apresenta os resultados do teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov das variáveis em relação a cada localidade. Esse teste estatístico avalia como hipótese nula que os dados seguem uma distribuição normal e como hipótese alternativa que a distribuição não é normal. Percebemos que as variáveis apresentaram mesmo comportamento em relação à normalidade em todos os locais de amostragem. A interpretação desse teste é realizada pelo valor K-S p que quando for maior que o nível de significância ou p-crítico, resulta em dados com uma distribuição normal. (LOPES; BRANCO; SOARES, 2013). Apresentando distribuição normal em todos os locais a concentração de material particulado (PTS), a concentração

de mercúrio [Hg], a precipitação total (PT) e a temperatura máxima média mensal (Tmáx). E, também em todos os locais, as variáveis temperatura mínima média mensal (Tmin) e número de foco de queimadas mensais (NFQ) apresentam distribuição não normal.

**Tabela 7.** Resultados dos testes de normalidade Kolmogorov-Smirnov das variáveis por local.

Teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov			
Local=Setor Comercial Sul			
Variável	N	max D	K-S p
PTS	30	0,123115	p>0,20
Hg	30	0,190879	p>0,20
PT	30	0,180526	p>0,20
Tmax	30	0,144000	p>0,20
Tmin	30	0,349667	p<0,01
NFQ	30	0,355257	p<0,01
Local=Rodoviária			
Variável	N	max D	K-S p
PTS	30	0,098937	p>0,20
Hg	30	0,139257	p>0,20
PT	30	0,180526	p>0,20
Tmax	30	0,144000	p>0,20
Tmin	30	0,349667	p<0,01
NFQ	30	0,355257	p<0,01
Local=Fercal			
Variável	N	max D	K-S p
PTS	30	0,158810	p>0,20
Hg	30	0,148466	p>0,20
PT	30	0,180526	p>0,20
Tmax	30	0,144000	p>0,20
Tmin	30	0,349667	p<0,01
NFQ	30	0,355257	p<0,01
Local=CIPLAN			
Variável	N	max D	K-S p
PTS	30	0,069123	p>0,20
Hg	30	0,146751	p>0,20
PT	30	0,180526	p>0,20
Tmax	30	0,144000	p>0,20
Tmin	30	0,349667	p<0,01
NFQ	30	0,355257	p<0,01

\*Os resultados de K-S p em vermelho não apresentam distribuição normal.

Os dados foram divididos em relação à sazonalidade entre as estações seca e chuvosa. Conforme citado anteriormente, período chuvoso ocorreu entre outubro/2014 e abril/2015, enquanto o período de estiagem compreende os meses entre agosto e julho. A Tabela 8 apresenta o resultado do teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov para as variáveis em relação à sazonalidade. Nela percebemos que apenas a concentração de mercúrio apresentou distribuição normal nos dois períodos. As demais variáveis não apresentaram distribuição normal nas duas estações climáticas.

**Tabela 8.** Resultado do teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov das variáveis por sazonalidade.

Teste de Normalidade Kolmogorov-Smirnov Sazonalidade=Estação Seca			
Variável	N	max D	K-S p
PTS	52	0,220884	p<0,05
Hg	52	0,143305	p>0,20
PT	52	0,393375	p<0,01
Tmax	52	0,207986	p<0,05
Tmin	52	0,370660	p<0,01
NFQ	52	0,260369	p<0,01

Teste de Normalidade Kolmogorov-Smirnov Sazonalidade=Estação chuvosa			
Variável	N	max D	K-S p
PTS	68	0,236031	p<0,01
Hg	68	0,149792	P<0,10
PT	68	0,258425	p<0,01
Tmax	68	0,265404	p<0,01
Tmin	68	0,245755	p<0,01
NFQ	68	0,493953	p<0,01

\*Valores de K-S p em vermelho indicam distribuição não normal

Com essa avaliação quanto à normalidade da distribuição das variáveis, é possível avaliar a melhor forma de representação dos dados. Quando a distribuição for normal, avaliam-se os dados por média e seu desvio padrão. Quando os dados não seguem a distribuição normal, aplica-se a representação por mediana, mínimo e máximo. Por se tratar de um pequeno conjunto de dados, a estatística completa de material particulado e concentração de mercúrio no ar em relação a cada local está apresentada na Tabela 9.

**Tabela 9.** Estatística descritiva dos dados Material Particulado Total e Concentração de Mercúrio por local.

PTS - Material Particulado Total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						
Local	Número de Variáveis	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão da Média
SCS	30	71,78	65,07	28,95	153,62	31,02
Rodoviária	30	116,76	113,92	35,13	185,19	35,07
Fercal	30	307,07	258,15	48,81	858,01	164,83
Ciplan	30	802,63	821,21	224,38	1.399,58	283,54
[Hg] - Concentração de mercúrio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						
Local	Número de Variáveis	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão da Média
SCS	30	0,0466	0,0336	0,0012	0,1290	0,0308
Rodoviária	30	0,0799	0,0691	0,0261	0,1634	0,0357
Fercal	30	0,0931	0,0863	0,0573	0,1484	0,0250
Ciplan	30	0,1761	0,1811	0,0839	0,3130	0,0625

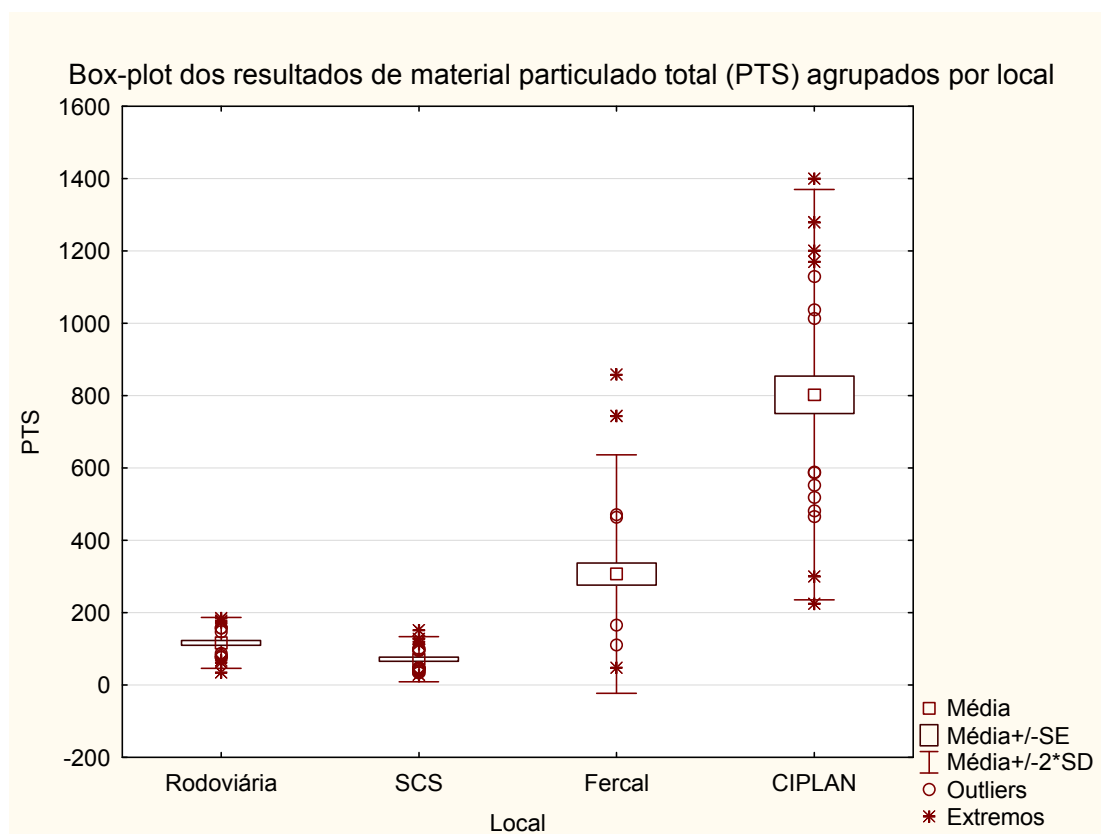
A Tabela 10 apresenta a estatística completa das variáveis concentração de material particulado total (PTS) e concentração de mercúrio [Hg] em relação à sazonalidade. Os resultados do teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov apontam que apenas a concentração de mercúrio no ar [Hg] apresenta distribuição normal.

**Tabela 10.** Estatística descritiva dos dados Material Particulado Total e Concentração de Mercúrio por local.

PTS - Material Particulado Total ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						
Local	Número de Variáveis	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão da Média
Estação Seca	52	371,29	199,53	59,29	1.399,58	370,87
Estação Chuvosa	68	288,82	162,32	28,95	1.279,20	300,39
[Hg] - Concentração de mercúrio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						
Local	Número de Variáveis	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão da Média
Estação Seca	52	0,0961	0,0880	0,0012	0,2840	0,0585
Estação Chuvosa	68	0,1011	0,0863	0,0092	0,3130	0,0662

Para as variáveis concentração de material particulado total (PTS) e concentração de mercúrio na atmosfera [Hg], foi realizada a análise de variâncias para verificar se existem diferenças entre as médias em relação à localidade e à sazonalidade. Para as variáveis apontadas com distribuição normal aplicamos o teste ANOVA one way (PTS e [Hg] agrupadas por local e [Hg] agrupada por sazonalidade). Para as variáveis sem distribuição normal foi aplicado o teste Kruskal-Wallis (PTS agrupada por sazonalidade).

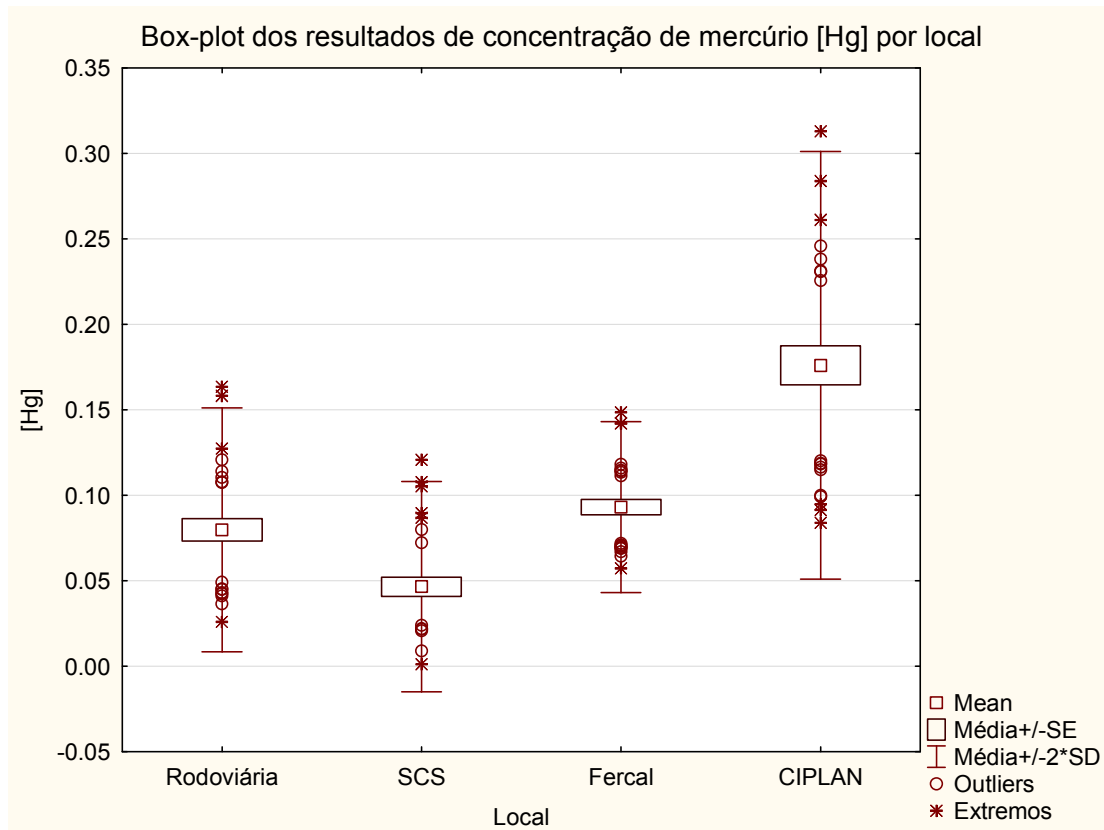
A Figura 7 apresenta o gráfico box-plot de resultados de concentração de material particulado total (PTS) agrupados por local de amostragem para uma visualização descritiva. Percebe-se que os dados nas estações Setor Comercial Sul e Rodoviária são mais homogêneos que os dados nas estações Fercal e Ciplan. As estações Fercal e Ciplan apresentam mais resultados de pontos extremos, demonstrando que as fontes emissoras não são regulares.



**Figura 7.** Box-plot dos resultados de concentração material particulado total (PTS) agrupados por local de amostragem.

A Figura 8 apresenta o gráfico tipo box-plot para os resultados de concentração de mercúrio atmosférico agrupados por local. Nele percebemos

que os locais de amostragem Setor Comercial Sul, Rodoviária e Fercal apresentam-se de forma mais homogênea que os dados da Ciplan.



**Figura 8.** Box-plot de resultados de concentração de mercúrio na atmosfera [Hg] agrupados por local

O teste de Fischer (teste LSD) foi aplicado para verificação de quais pares de variáveis diferem entre os diferentes locais de amostragem. A Tabela 11 apresenta os resultados da aplicação desse teste para a variável material particulado total (PTS) entre os locais de amostragem. Percebe-se que não há diferença significativa entre os locais Rodoviária e Setor Comercial Sul, esse resultado pode ser explicado pelo fato da grande proximidade entre as estações de amostragem. Entre os demais pontos, há diferença significativa quanto as concentrações de material particulado atmosférico, isso ocorre devido aos efeitos das diferentes fontes de poluentes de cada local e da ação dos fenômenos de dispersão de poluentes, tornando essas regiões distintas.

**Tabela 11.** Resultados da aplicação do teste de Fischer para a variável PTS por local.

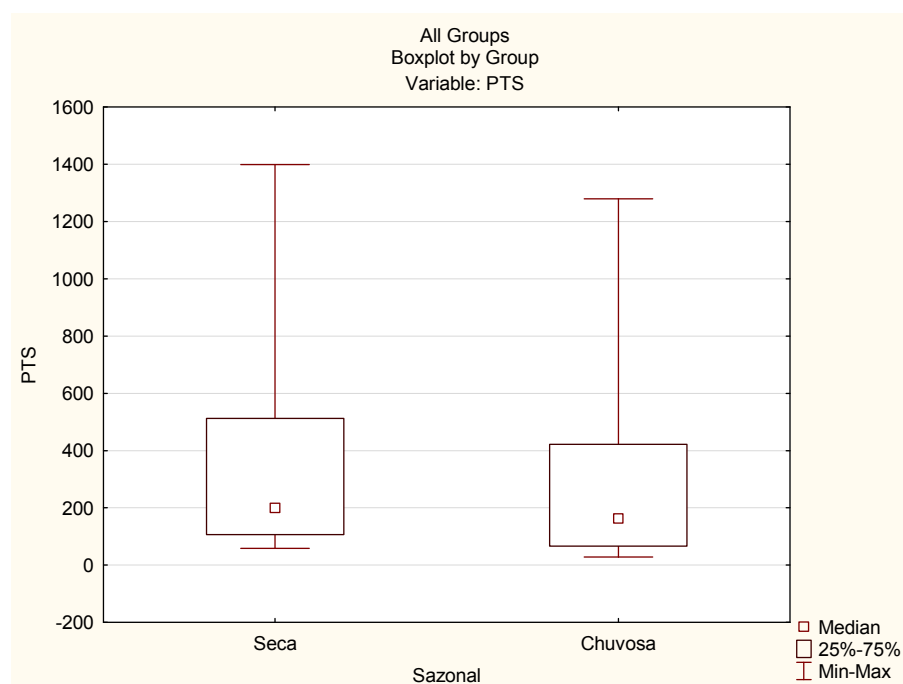
Teste LSD; variável PTS					
Probabilidades para testes Post Hoc					
Erro: Entre MS=27439, df=116,0					
Nº	Local	{1}	{2}	{3}	{4}
		116,76	71,777	307,07	802,63
1	Rodoviária		0,295125	0,000020	0,000000
2	SCS	0,295125		0,000000	0,000000
3	Fercal	0,000020	0,000000		0,000000
4	Ciplan	0,000000	0,000000	0,000000	

A Tabela 12 apresenta os resultados da aplicação desse teste para a variável material concentração de mercúrio na atmosfera [Hg] entre os locais de amostragem. Percebe-se que há similaridade entre essas concentrações entre os locais Fercal e Rodoviária, esse resultado é interessante, pois as duas estações tem outras mais próximas, podendo ser o resultado de massas de ar entre os dois locais.

**Tabela 12.** Resultados da aplicação do teste de Fischer para a variável concentração de mercúrio [Hg] por local.

Teste LSD; variável [Hg]					
Probabilidades para testes Post Hoc					
Erro: Entre MS=0,00169, df=116,0					
Nº	Local	{1}	{2}	{3}	{4}
		0,07897	0,04658	0,09319	0,17608
1	Rodoviária		0,002167	0,213701	0,000000
2	SCS	0,002167		0,000025	0,000000
3	Fercal	0,213701	0,000025		0,000000
4	Ciplan	0,000000	0,000000	0,000000	

Quanto à sazonalidade, a variável material particulado total não apresentou distribuição normal, por isso sua representação na forma gráfica de box-plot aplicou a mediana e os percentis. Esse gráfico apresenta-se na Figura 9. Percebe-se em sua análise que o nível de homogeneidade das amostras entre esses dois grupos é bastante parecido, além das faixas de concentração estarem muito próximas.



**Figura 9.** Gráfico box-plot para resultados de material particulado agrupados por sazonalidade.

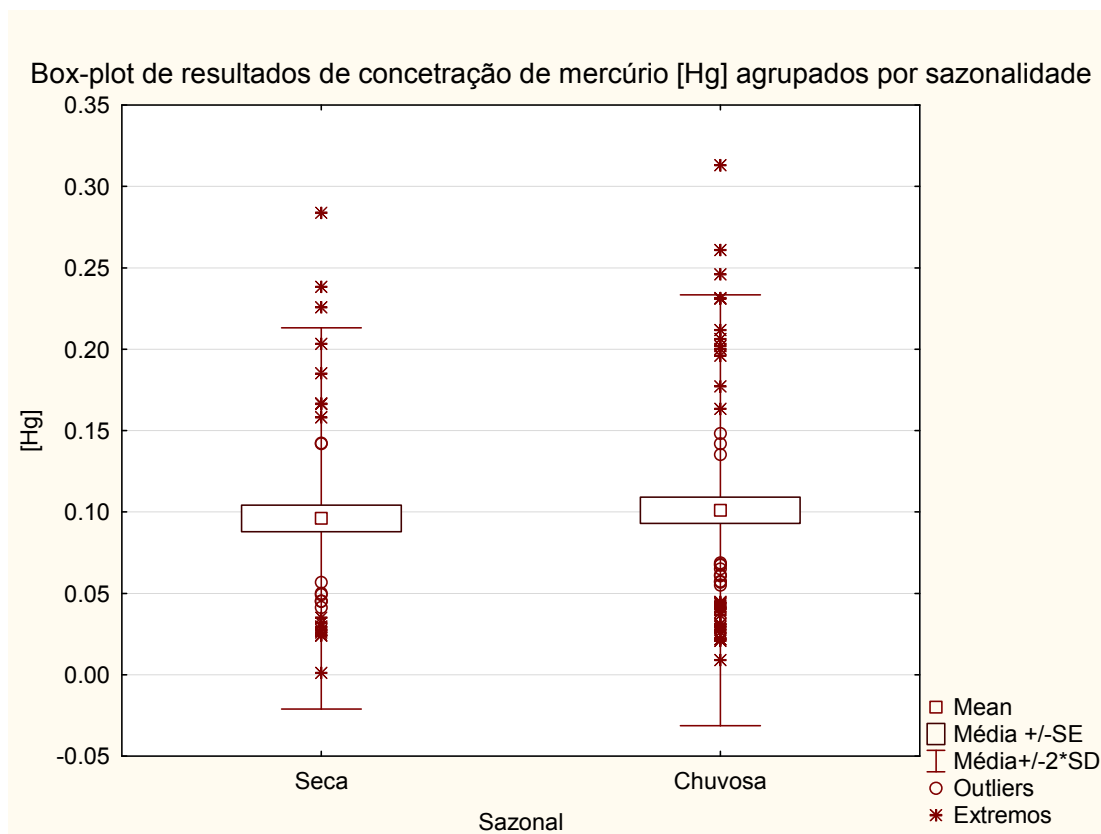
Como a distribuição de concentração de material particulado total por sazonalidade não é normal, para a análise de variância foi aplicado o teste Kruskal-Wallis. Nesse teste, a hipótese nula é que as amostras são de populações idênticas com mesma mediana. Os resultados estão apresentados na Tabela 13. Esse teste apresenta  $p=0,71$  que demonstra que os grupos (estações seca e chuvosa) não apresentam diferenças experimentais significativas entre si, fato que é confirmado pela similaridade entre as distribuições apresentada na Figura 9.

**Tabela 13.** Resultado da aplicação do teste Kruskal-Wallis para os resultados de concentração de material particulado total agrupados por sazonalidade.

<b>Material Particulado Total (PTS) agrupado por sazonalidade</b>			
Teste da Mediana; Mediana geral = 169,860			
Variável independente (grupo): Sazonalidade			
Chi-Quadrado=0,1357466 df=1 p=0,7125			
Mediana	Seca	Chuvosa	Total
Observada	25,0000	35,0000	60,0000
Esperada	26,0000	34,0000	
Obs.-Esperada	-1,0000	1,0000	
Observada	27,0000	33,0000	60,0000
Esperada	26,0000	34,0000	
Obs.-Esperada	1,0000	-1,0000	
Total: observada	52,0000	68,0000	120,0000



A distribuição da variável concentração de mercúrio [Hg] quanto à sazonalidade, que apresentou distribuição normal, está apresentada graficamente na Figura 10. Percebe-se que assim as distribuições são muito similares.



**Figura 10.** Gráfico do tipo box-plot para resultados de concentração de mercúrio [Hg] agrupados por sazonalidade.

A Tabela 14 apresenta o resultado da aplicação de teste ANOVA *one way* univariado de significância para concentração de mercúrio [Hg] agrupada por sazonalidade. Percebemos, com a análise dos valores de F e p, que quanto à sazonalidade, a concentração de mercúrio não apresenta diferenças significativas o que corrobora para a apresentação gráfica da Figura 10.

**Tabela 14.** Resultado da aplicação de teste univariado de significância para concentração de mercúrio [Hg] agrupada por sazonalidade.

Teste univariado de significância para [Hg] Parametrização sigma-restrita Hipótese de decomposição efetiva					
Efeito	SS	Graus de liberdade	MS	F	p
<b>Intercepto</b>	<b>1,145577</b>	<b>1</b>	<b>1,145577</b>	<b>288,9002</b>	<b>0,000000</b>
Sazonalidade	0,000723	1	0,000723	0,1824	0,670129
Erro	0,467906	118	0,003965		

### 4.3– Análise de componente principal

A técnica de análise da componente principal (ACP) foi aplicada para o conjunto total de dados, acompanhada pelos dados meteorológicos repetidos nas amostragens realizadas durante o mesmo mês.

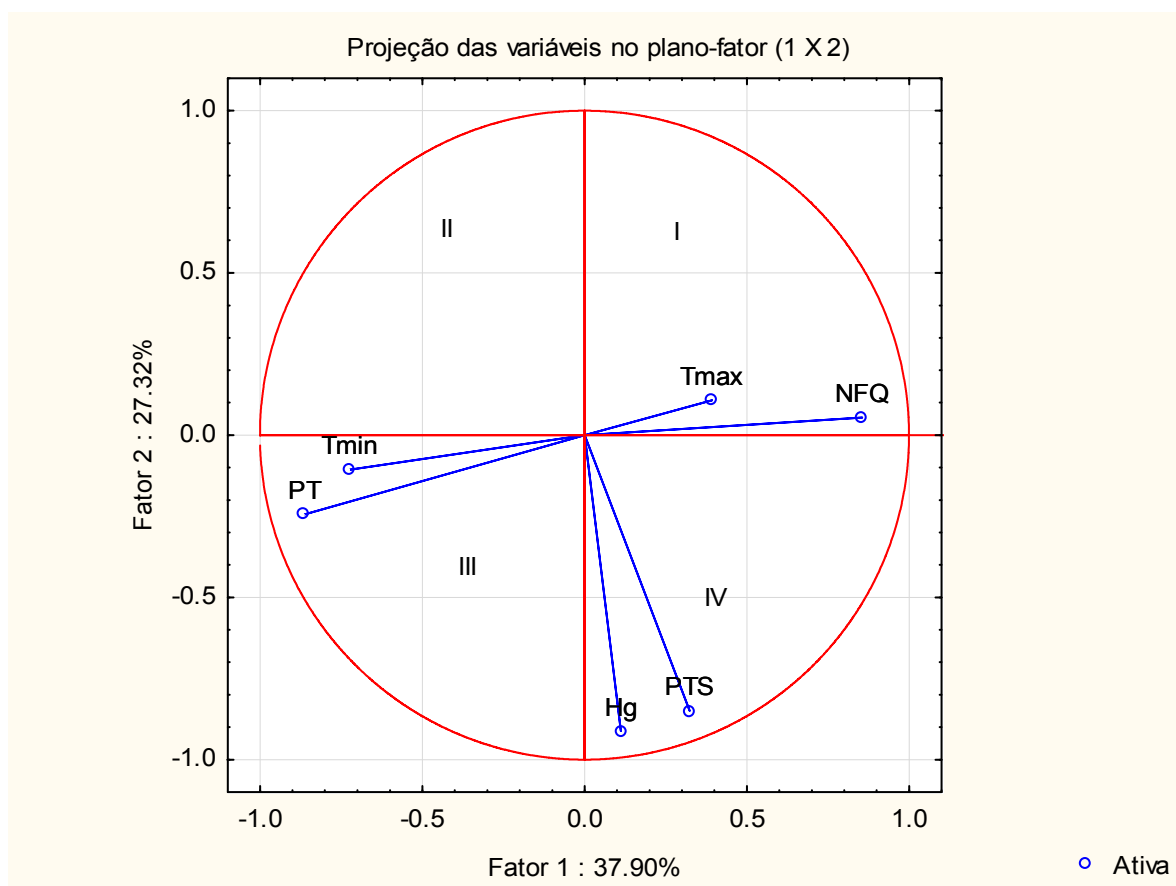
A Tabela 15 apresenta a matriz de correlação entre as variáveis originais e os fatores principais, os valores em destaque são os que apresentam uma significância maior que 0,6. Depreende-se que para o Fator 1 as variáveis mais importantes são número de foco de queimadas (NFQ), precipitação total mensal (PT) e temperatura mínima média mensal (Tmin). Para o Fator 2, as variáveis mais contribuintes são concentração de material particulado total (PTS) e concentração e mercúrio [Hg] e para o Fator 3 as variáveis mais contributivas são as temperaturas máxima média mensal (TMáx) e mínima média mensal (Tmin).

**Tabela 15.** Matriz de correlação entre os fatores e as variáveis.

Correlação entre os fatores e as variáveis (factor loadings)			
Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3
PTS	0,323373	<b>-0,849797</b>	0,055151
[Hg]	0,111498	<b>-0,911759</b>	-0,045833
NFQ	<b>0,854600</b>	0,053488	0,275633
PT	<b>-0,864229</b>	-0,244301	0,149691
Tmáx	0,392296	0,107656	<b>0,889530</b>
Tmin	<b>-0,725126</b>	-0,106719	<b>0,645229</b>

PTS: média mensal de concentração de material particulado total em suspensão;  
Hg: média mensal de concentração de mercúrio;  
NFQ: número de focos de queimadas detectados pelos satélites do CPTEC/INPE;  
PT: Precipitação mensal total;  
T Máx: temperatura máxima média do mês;  
T Min: Temperatura mínima média do mês.

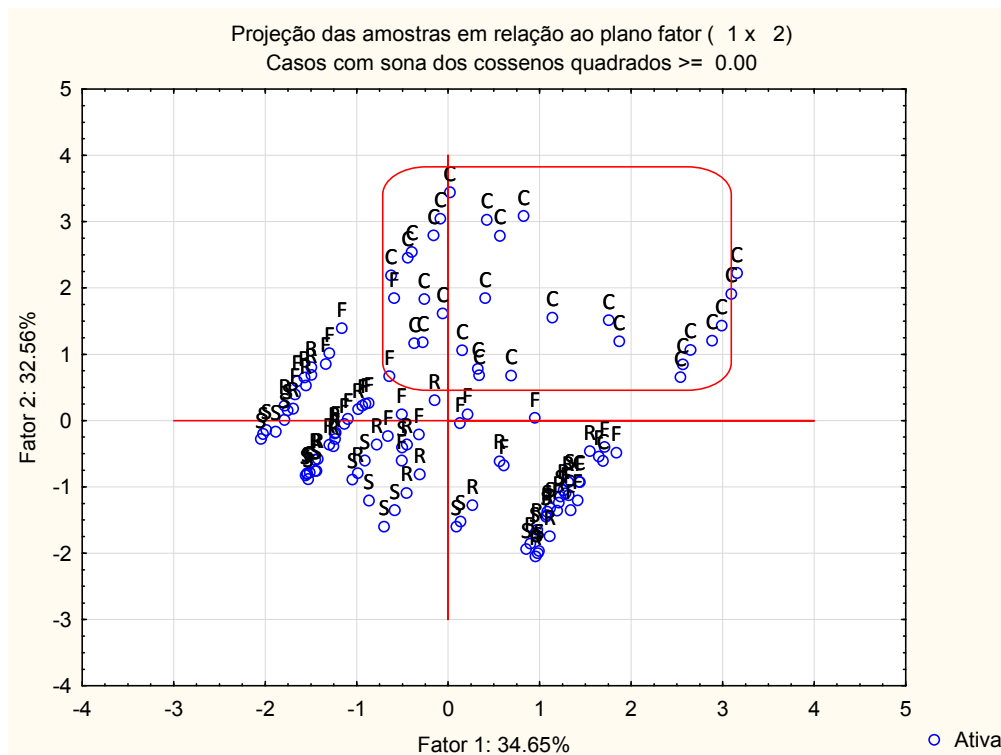
A Figura 11 apresenta o círculo de correlação unitário com nuvem de variáveis para os fatores 1 e 2. A interpretação desse gráfico é feita de forma que as variáveis que se sobrepõe tem uma representatividade bastante próxima e quão mais próximas as variáveis estiverem do círculo unitário maior contribuição elas têm. (VICINI; ADRIANO; SOUZA, 2005). Essa representação explica 65,22% dos resultados e demonstra que as concentração de material particulado total (PTS) e concentração de mercúrio Hg possuem representatividade muito próximas e sofrem influencia uma da outra por estarem no mesmo quadrante (IV). Como esperado as variáveis número de foco de queimadas (NFQ) e precipitação total (PT) apresentam representatividade inversamente proporcionais, assim como as temperaturas mínima e máxima médias mensais.



**Figura 11.** Círculo de correlação unitários com nuvem de variáveis.

A Figura 12 apresenta a dispersão das amostragens em relação ao plano fatorial (1 X 2). As amostragens do Setor Comercial Sul estão representadas por S, da Rodoviária por R, da Fercal por F e da Ciplan por C. Essa alteração na nomenclatura foi realizada para facilitar a interpretação da

figura. Essa projeção consegue explicar 67,21% dos resultados. O grande espalhamento dos resultados pode ser causado pelo fato da repetição das variáveis meteorológicas nas amostras realizadas no mesmo mês, contudo percebe-se um agrupamento dos resultados da Ciplan no primeiro quadrante, em destaque, enquanto os resultados dos outros locais se distribuem de forma dispersa no gráfico. Quando se correlaciona a nuvem de distribuição de variáveis, Figura 11, em relação à projeção das amostras, Figura 12, permite concluir que os resultados da região da Ciplan possuem uma maior contribuição em relação a esses dois fatores. Os resultados dos outros locais estão consideravelmente mais espalhados, possibilitando apenas a avaliação de que possuem menor contribuição



**Figura 12.** Projeção das amostras em relação ao plano fatorial (1 X 2).

#### **4.4- Informações dos deslocamentos das massas de ar**

A interpretação da ACP de que os resultados das amostragens na Ciplan apresentam maior contribuição para a formação dos Fatores 1 e 2, e considerando que o Fator 2 é formado principalmente pelas variáveis concentração de material particulado total e concentração de mercúrio na atmosfera, leva a formação de uma hipótese de que a região da Fercal tem maior contribuição em relação a poluição atmosférica nos outros pontos de amostragem.

A forma ideal de sondagem dessa hipótese é a instalação de uma estação meteorológica junto a cada ponto de amostragem para que os dados possam ser pareados ou modelados sem a adição de incertezas. Entretanto, não havia esse recurso nas estações de amostragem utilizadas.

Na tentativa de encontrar uma maneira de abordar esse quesito, uma aproximação para a direção predominante de deslocamento das massas de ar foi realizada por meio da adoção dos dados da normal climatológica de Brasília publicada pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

A análise do deslocamento das massas de ar busca verificar a hipótese de que a maior parte do mercúrio e do material particulado presentes nos demais locais podem ser provenientes da região da Fercal e dispersos pelo vento. A hipótese alternativa é de que o mercúrio e o material particulado presentes na atmosfera de cada local é oriundo de suas próprias fontes.

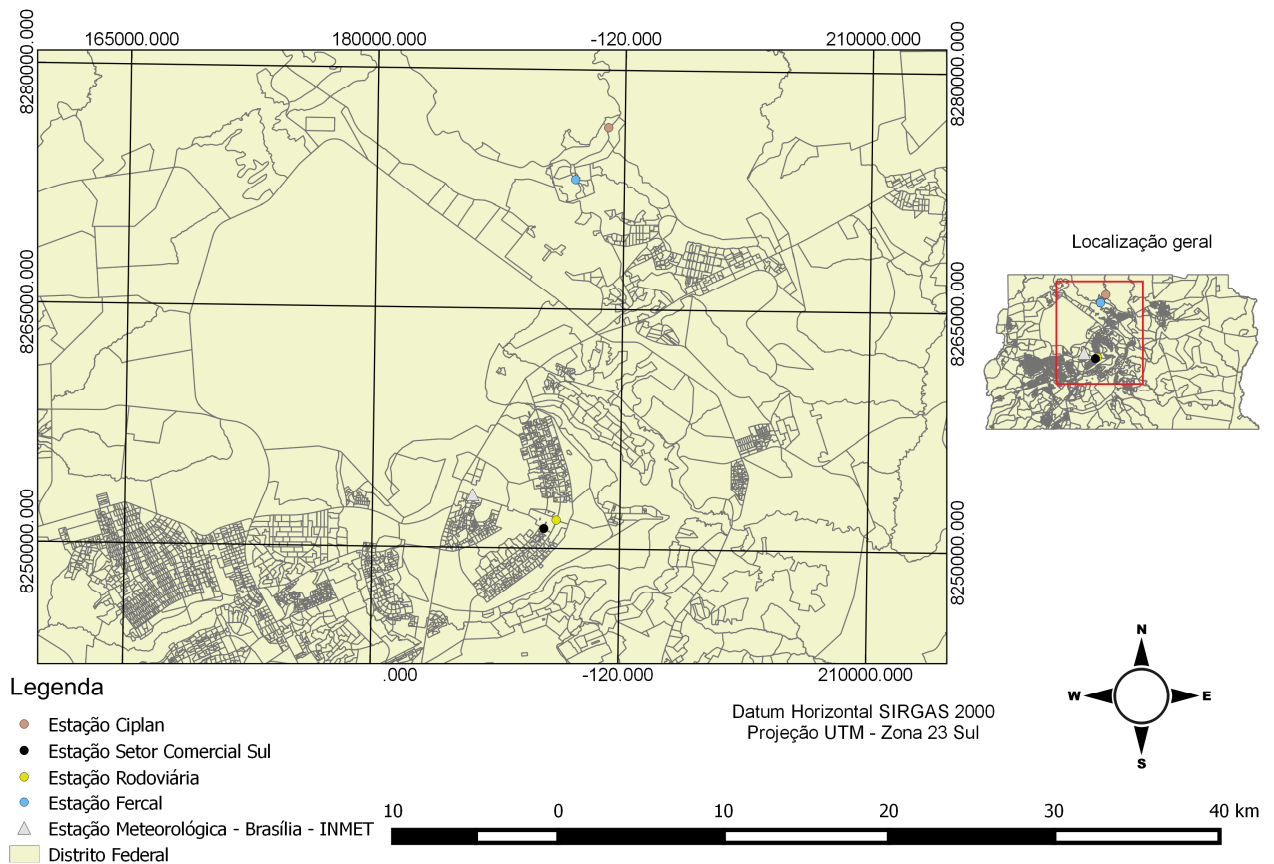
A climatológica consiste na média dos valores monitorados durante o período de 30 anos consecutivos. Os dados mais atuais para Brasília são do período de 01 de janeiro de 1961 a 31 de dezembro de 1990 e foram compilados e divulgados pelo INMET (INMET, 2003) e estão apresentados na Tabela 16. Nela percebemos que no período chuvoso (outubro a abril) os ventos são predominantemente nas direções noroeste e nordeste, enquanto na época de estiagem os ventos têm como direção predominante a leste.

**Tabela 16.** Direção predominante dos ventos em Brasília segundo a Normal Climatológica 60-90 do INMET.

<b>Mês</b>	<b>Direção Predominante</b>
Janeiro	Noroeste
Fevereiro	Nordeste
Março	Leste
Abril	Leste
Mai	Leste
Junho	Leste
Julho	Leste
Setembro	Leste
Outubro	Nordeste
Novembro	Noroeste
Dezembro	Noroeste

Segundo o INMET, a metodologia para avaliação da direção predominante dos ventos consiste no levantamento da frequência relativa de ocorrência do vento proveniente de oito direções principais (norte, nordeste, leste, sudeste, sul, sudoeste, oeste e noroeste). A análise é feita na forma das médias horárias de direção do vento referentes a cada mês, com posterior determinação da direção com maior frequência relativa, sujeita a restrição de que essa frequência deve ser superior a 20% (INMET, 2003). Portanto, a interpretação dos resultados apresentados na Tabela 16 é a região de onde o vento é proveniente.

Com o georreferenciamento apresentado na Figura 13, e considerando os pontos cardeais percebemos que no período chuvoso os ventos são provenientes da direção nordeste passando primeiro pelas estações no centro da região da Fercal e indo para a região de Brasília. No período seco, os ventos são predominantemente provenientes da região leste, passando da região da Fercal para a região de Brazlândia, não passando pelas estações na região de Brasília.



**Figura 13.** Mapa localizando as Estações de Monitoramento de a Qualidade do ar e Estação Meteorológica no Distrito Federal. Fonte: Adaptação do Atlas do Distrito Federal(CODEPLAN, 1984).

Isso corrobora para a hipótese de que os poluentes presentes na atmosfera de outros pontos do Distrito Federal podem ser provenientes da região da Fercal, atingindo Brasília na estação chuvosa. Contudo, é necessária a realização de estudos mais precisos com maior proximidade temporal e física dos dados meteorológicos monitorados. Além disso, podem ser feitos estudos na região administrativa de Brazlândia na estação seca para a sondagem de carregamento de material particulado com resíduos de atividade mineradora.

O efeito da deposição, ou seja, da queda das partículas da atmosfera para o solo não pode ser avaliado, indicando a necessidade de estudos de dispersão de poluentes. Para um estudo de dispersão de poluentes fiel ao sistema representado é necessária a entrada com dados meteorológicos precisos, por isso não foi possível sua realização.

## **CONCLUSÃO E PESPECTIVAS**



## 5- Conclusão

Os estudos de monitoramento de variáveis ambientais são muito importantes tanto para a determinação do grau de poluição local, quanto para a indicação de medidas a serem adotadas pelos atores envolvidos na comunidade.

Esse estudo serve como um monitoramento da atual situação da atmosfera dos pontos amostrados em relação ao poluente mercúrio no material particulado total em suspensão. Percebemos que os níveis de concentração de mercúrio na atmosfera do Distrito Federal são considerados baixos em relação aos indicados pela OMS ( $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mas estão acima dos observados em outros locais pela literatura. É perceptível que há uma elevação nos valores nos sítios localizados nas regiões com atividade mineradora ativa.

Quanto ao poluente material particulado atmosférico total, a situação do Distrito Federal é bastante preocupante na região administrativa da Fercal, as ultrapassagens dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira são constantes e muito provavelmente as populações próximas já sofrem com os sintomas da poluição atmosférica local.

Os órgãos ambientais fiscalizadores devem intensificar os trabalhos de auditoria e tomada de medidas mitigadoras nas fontes de emissão de material particulado na região administrativa da Fercal, com um monitoramento constante para acompanhamento da eficácia das medidas adotadas.

Percebe-se que a ausência de estações meteorológicas prejudicou bastante a análise dos deslocamentos das massas de ar e inviabilizou a realização de um estudo de dispersão de poluentes, foi utilizada a normal climatológica como um parâmetro para uma avaliação de como devem ter ocorrido esses deslocamentos, mas que não confere certeza à análise em questão. Essa aproximação nos permitiu sustentar a tese de que os poluentes da região mineradora se espalham pelos ares do Distrito Federal e podem estar afetando toda sua população.

## **6- Perspectivas**

As perspectivas para ampliação desse estudo são no sentido do aumento do conhecimento acerca da qualidade atmosférica do Distrito Federal. Existe a expectativa de realizar a análise de amostras de material atmosférico desses locais para se avaliar a concentração de alguns metais com o ICP-MS da Geocronologia.

Há, também, o interesse de realização da análise das águas das chuvas e da busca ou por monitores de frações mais finas do material particulado atmosférico ou pela análise granulométrica do material particulado total. Caso seja possível, nesse novo ramo de estudo, serão utilizados materiais certificados de referência e buscaremos a realização de estudos de modelagem de dispersão atmosférica que busquem correlacionar fontes de emissão de poluentes com os dados laboratoriais.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 6- Referências Bibliográficas

(USEPA), U. S. E. P. A. **Health effects assessmet for mercury.pdf**. Washington: [s.n.]. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/2000DAAZ.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1986+Thru+1990&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&>>. Acessado em 28/06/2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº3.**, 1990.

BAKER, PHILIP; STUART, B. Measurement of Air Quality. In: **ENVIRONMENTAL ENGINEERING**. [s.l: s.n.]. v. 3.

BELDOWSKA, M. et al. Mercury in particulate matter over Polish zone of the southern Baltic Sea. **Atmospheric Environment**, v. 46, p. 397–404, 2012.

BROSSET, C.; LORD, E. MERCURY IN PRECIPITATION AND AMBIENT AIR A NEW SCENARIO. **Water Air & Soil Pollution**, v. 56, n. 1, p. 493–506, 1991.

BROWN, R. J. C. et al. Ten years of mercury measurement at urban and industrial air quality monitoring stations in the UK. **Atmospheric Environment**, v. 109, p. 1–8, 2015.

CODEPLAN (COMPANIA DE PLANEJAMENTO DO DISTRITO FEDERAL). **Atlas do DF**. Brasília, 1984.

DIAS, J. W. C. **AGV PTS (Amostrador de grande volume para partículas totais em suspensão)**. Rio de Janeiro: [s.n.].

DONG, Z.; BANK, M. S.; SPENGLER, J. D. Assessing metal exposures in a community near a cement plant in the northeast U.S. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. 1, p. 952–969, 2015.

FIORENTINO, J. C.; FOSTIER, A. H. **Emissões de mercúrio por combustíveis veiculares na Região metropolitana de São Paulo ( RMSP )**. SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (SBQ). **Anais...2004**

FUNDACENTRO. **O tamanho das partículas de poeira suspensas no ar dos ambientes de trabalho**. [s.l: s.n.].

GICHUKI, S. W.; MASON, R. P. Mercury and metals in South African

precipitation. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 286–298, 2013.

BRASIL. Instituto Nacional de Meteorologia - **INMET. Normais Climatológicas do Brasil/1961-1990**. Brasília: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=clima/normaisclimatologicas>>. Acessado em 05/12/2015.

BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - **INMETRO. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. [s.l: s.n.].

KAMPA, M.; CASTANAS, E. H. BRASIL uman health effects of air pollution. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 2, p. 362–367, 2008.

KIM, K. H.; MISHRA, V. K.; HONG, S. The rapid and continuous monitoring of gaseous elemental mercury (GEM) behavior in ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 18, p. 3281–3293, 2006.

KIM, K.-H. et al. Atmospheric mercury at an urban station in Korea across three decades. **Atmospheric Environment**, v. 131, p. 124–132, 2016.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. Blucher ed. São Paulo: [s.n.].

LOPES, M. M.; BRANCO, V. T. F.; SOARES, J. B. UTILIZAÇÃO DOS TESTES ESTATÍSTICOS DE KOLMOROGOV-SMIRGOV E SHAPIRO-WIL PARA VERIFICAÇÃO DE NORMALIDADE PARA MATERIAIS DE PAVIMENTAÇÃO. **Transportes**, v. 21, n. 1, p. 59–66, 2013.

MASON, R. P. et al. Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 10, p. 4967–4983, 2013.

MESQUITA MICARONI, R. C. D. C.; SILVEIRA BUENO, M. I. M.; JARDIM, W. D. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487–495, 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - **MMA. Programa de Qualidade do Ar Experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia**. [s.l: s.n.].

PANDEY, S. K.; KIM, K.-H.; BROWN, R. J. C. Measurement techniques for mercury species in ambient air. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 899–917, 2011.

PÉREZ, M.; JAVIER, J. **Emissões de Mercúrio Proveniente da**

**Queima de Floresta Tropical na Região de Rio Branco (AC, Brasil).** [s.l.] UNICAMP, 2013.

PIRRONE, N. et al. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 13, p. 5951–5964, 2010.

SCHLEICHER, N. J. et al. Atmospheric particulate mercury in the megacity Beijing: Efficiency of mitigation measures and assessment of health effects. **Atmospheric Environment**, v. 124, p. 396–403, 2016.

SHOLUPOV, S. et al. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 6-7, p. 473–485, 2004.

SONDREAL, E. A. et al. An overview of air quality III: mercury, trace elements, and particulate matter. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 6-7, p. 425–440, 2004.

SOUZA, J. R. DE; BARBOSA, A. C. Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia. **Química Nova na Escola**, v. 12, p. 3–7, 2000.

STYSZKO, K. et al. Mercury in atmospheric aerosols: A preliminary case study for the city of Krakow, Poland. **Comptes Rendus Chimie**, 2015.

UNEP. **Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases, and Environmental Transport**Unep. [s.l: s.n.].

VICINI, L.; ADRIANO, O.; SOUZA, M. **Análise multivariada da teoria à prática**. Santa Maria, RS, Brasil: [s.n.].

VORMITTAG, E. M. P. A. A.; DO NASCIMENTO, N. C.; SALDIVA, P. H. N. Projeção da mortalidade, internações hospitalares na rede pública e gastos públicos em saúde decorrentes a poluição atmosférica no Estado de São Paulo de 2012 a 2030. **Instituto Saúde e Sustentabilidade**, 2014.

WANG, F. et al. Characteristics of mercury cycling in the cement production process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 27–35, 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Monitoring ambient air quality for health impact assessment**.WHO regional publications. **European series**. Genebra: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10791104>>. Acessado em 01/02/2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION/Food and Agriculture Organization of the United Nations - WHO/FAO. Evaluation of Certain Food Additives and

Contaminants: Sixty- seventh Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. **World Health Organization technical report series**, v. 940, p. 1–52, 2007.

WON, J. H.; LEE, T. G. Estimation of total annual mercury emissions from cement manufacturing facilities in Korea. **Atmospheric Environment**, v. 62, n. 2012, p. 265–271, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter , Ozone and Nitrogen Dioxide** Report on a WHO Working Group Bonn, Germany 13–15 January 2003. Genebra: [s.n.]. Disponível em: <[http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0005/112199/E79097.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/112199/E79097.pdf)>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects** World Health Organization Library. Genebra: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad50.pdf?ua=1>>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Ambient (outdoor) air quality and health.pdf**. Genebra: [s.n.].

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **JSCC based on CM Filter banks.pdf**. Genebra: [s.n.].

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Global update 2005**. [s.l: s.n.].

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Who cities.pdf**. Genebra: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-quality/en/#>>. Acessado em 05/12/2015.

# APÊNDICES



## 7.1- Apêndice 1

Registros fotográficos dos pontos de amostragem:



**Figura 14.** Ponto de amostragem do Setor Comercial Sul.



**Figura 15.** Ponto de amostragem da Rodoviária.



**Figura 16.** Ponto de amostragem da Fercal.



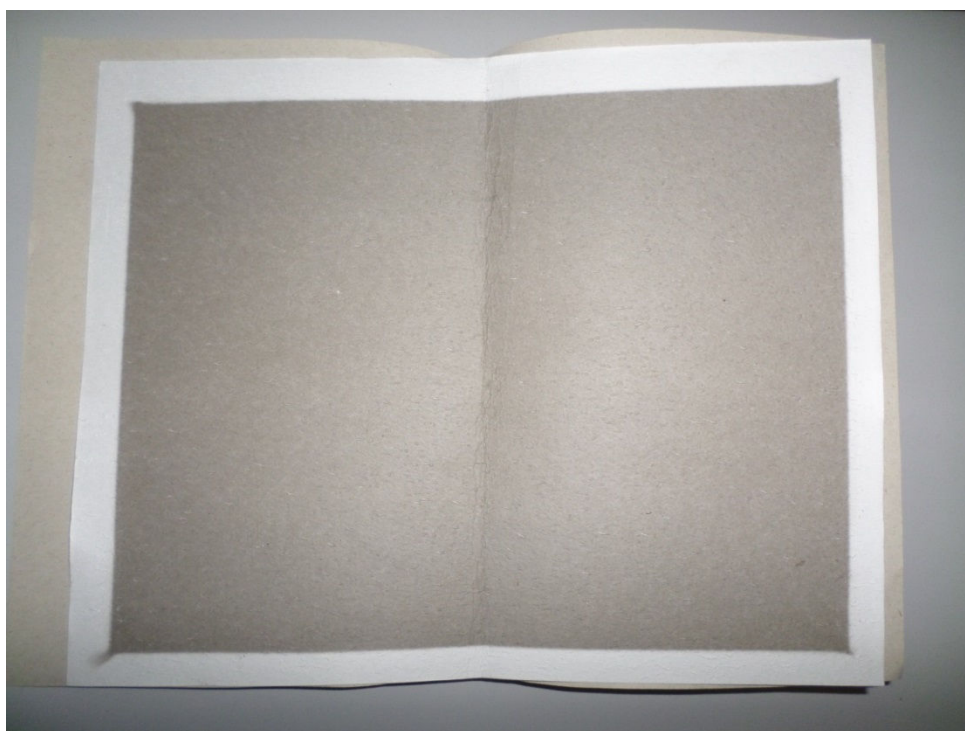
**Figura 17.** Ponto de amostragem da Ciplan.



## 7.2- Apêndice 2



**Figura 18.** Forma de estocagem do filtro de fibra de vidro em folha A4.



**Figura 19.** Detalhe do filtro aberto expondo sua área com material particulado atmosférico depositado

### 7.3- Apêndice 3



**Figura 20.** *Boalt* de quartzo utilizado para colocação da amostra no equipamento.



**Figura 21.** Molde de plástico para retirada de alíquota fixa das amostras.



**Figura 22.** Amostra pronta para a leitura no equipamento: Alíquota cortada e colocada dentro do *Boalt*.

### 7.3- Apêndice 4

**Tabela 17.** Resultados das análises e dados brutos.

<b>Local</b>	<b>Data</b>	<b>Hg (µg)</b>	<b>Volume ar (m<sup>3</sup>)</b>	<b>PTS (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>[Hg] (µg/m<sup>3</sup>)</b>
Rodoviária	01/08/2014	2,84	1723,39	122,78	0,08
Rodoviária	07/08/2014	4,62	1976,28	147,75	0,11
Rodoviária	16/08/2014	2,60	2107,74	107,18	0,06
Rodoviária	25/08/2014	5,16	1500,09	185,19	0,16
Rodoviária	31/08/2014	4,13	1572,96	139,61	0,12
Rodoviária	09/09/2014	2,12	1457,45	158,63	0,07
Rodoviária	27/09/2014	1,57	1590,38	125,63	0,05
Rodoviária	02/10/2014	2,23	1676,00	158,23	0,06
Rodoviária	29/10/2014	1,52	1152,95	109,02	0,06
Rodoviária	08/11/2014	2,65	1172,58	141,82	0,10
Rodoviária	27/11/2014	1,49	1242,65	108,72	0,06
Rodoviária	02/12/2014	2,85	1249,87	173,30	0,10
Rodoviária	04/12/2014	1,74	1177,46	119,49	0,07
Rodoviária	09/12/2014	3,08	1239,99	177,99	0,11
Rodoviária	13/01/2015	4,22	1186,60	108,55	0,16
Rodoviária	27/01/2015	2,77	1297,99	113,71	0,10
Rodoviária	05/02/2015	2,50	1433,71	101,55	0,08
Rodoviária	27/02/2015	1,47	1589,08	77,28	0,04
Rodoviária	08/03/2015	2,30	1567,11	62,98	0,07
Rodoviária	17/03/2015	3,60	1534,71	130,38	0,11
Rodoviária	03/03/2015	4,36	1572,40	88,40	0,13
Rodoviária	12/04/2015	1,61	1710,84	35,13	0,04
Rodoviária	18/04/2015	1,34	1681,39	82,73	0,04

Rodoviária	29/04/2015	2,51	1643,98	102,92	0,07
Rodoviária	05/05/2015	3,93	1632,36	114,13	0,11
Rodoviária	26/05/2015	1,68	1712,94	123,47	0,05
Rodoviária	06/06/2015	0,98	1732,78	69,08	>LQ
Rodoviária	29/06/2015	1,88	1757,85	105,75	0,05
Rodoviária	05/07/2015	1,53	1697,82	76,86	0,04
Rodoviária	31/07/2015	3,36	1686,37	134,47	0,09
SCS	01/08/2014	2,78	1469,00	82,16	0,09
SCS	07/08/2014	1,76	1615,63	112,84	0,05
SCS	16/08/2014	2,95	1511,98	98,28	0,09
SCS	21/08/2014	2,37	1505,52	128,53	0,07
SCS	27/08/2014	3,84	1461,17	152,62	0,12
SCS	09/09/2014	0,80	1522,53	101,74	>LQ
SCS	27/09/2014	0,04	1482,85	95,36	<LD
SCS	21/10/2014	0,28	1394,97	120,15	<LD
SCS	31/10/2014	0,86	1344,68	56,74	>LQ
SCS	08/11/2014	0,82	1436,76	69,18	>LQ
SCS	27/11/2014	1,03	1510,04	39,34	>LQ
SCS	02/12/2014	1,71	1787,07	48,40	0,04
SCS	04/12/2014	1,00	1493,45	51,29	>LQ
SCS	09/12/2014	1,37	1533,91	34,49	0,04
SCS	13/01/2015	3,44	1502,31	43,93	0,11
SCS	27/01/2015	0,88	1465,10	47,03	>LQ
SCS	05/02/2015	2,14	1514,63	53,41	0,07
SCS	27/02/2015	1,26	1508,51	46,33	0,04
SCS	03/03/2015	2,57	1475,79	35,78	0,08
SCS	11/03/2015	1,41	1454,12	64,16	0,04
SCS	27/03/2015	1,82	1465,95	94,41	0,06

SCS	12/04/2015	0,72	1512,87	28,95	>LQ
SCS	14/04/2015	0,71	1496,85	44,96	>LQ
SCS	29/04/2015	0,69	1508,86	46,33	>LQ
SCS	05/05/2015	0,80	1506,08	59,29	>LQ
SCS	26/05/2015	0,90	1501,65	84,97	>LQ
SCS	02/06/2015	0,97	1513,00	76,54	>LQ
SCS	29/06/2015	1,05	1510,58	80,83	=LQ
SCS	05/07/2015	1,15	1495,59	65,99	0,04
SCS	17/07/2015	3,54	1513,46	89,27	0,11
Fercal	01/08/2014	3,41	1511,39	471,16	0,10
Fercal	07/08/2014	3,33	1723,46	234,41	0,09
Fercal	14/08/2014	3,92	1524,28	464,22	0,12
Fercal	21/08/2014	2,42	1572,78	329,03	0,07
Fercal	27/08/2014	2,74	1601,19	398,02	0,08
Fercal	09/09/2014	3,29	1302,86	390,45	0,12
Fercal	28/09/2014	2,98	1227,64	341,63	0,11
Fercal	09/10/2014	2,00	1141,43	352,19	0,08
Fercal	29/10/2014	2,53	1372,28	308,03	0,08
Fercal	11/11/2014	3,15	1274,29	377,31	0,11
Fercal	27/11/2014	2,56	1341,82	297,43	0,09
Fercal	02/12/2014	2,12	1353,93	195,13	0,07
Fercal	04/12/2014	4,16	1289,53	317,25	0,15
Fercal	09/12/2014	3,33	1334,51	48,81	0,11
Fercal	13/01/2015	2,70	1349,80	240,18	0,09
Fercal	27/01/2015	1,68	1348,95	221,28	0,06
Fercal	03/02/2015	1,50	998,74	243,81	0,07
Fercal	27/02/2015	2,26	1031,68	241,68	0,10
Fercal	03/03/2015	4,77	1544,25	166,42	0,14



Fercal	11/03/2015	3,51	1478,65	858,01	0,11
Fercal	24/03/2015	3,87	1557,21	238,76	0,11
Fercal	12/04/2015	2,49	1627,27	111,60	0,07
Fercal	14/04/2015	2,70	1627,95	196,97	0,08
Fercal	18/04/2015	2,42	1593,00	190,21	0,07
Fercal	05/05/2015	4,98	1610,54	304,78	0,14
Fercal	26/05/2015	2,61	1525,85	272,50	0,08
Fercal	06/06/2015	2,74	1550,36	228,98	0,08
Fercal	29/06/2015	2,43	1612,55	213,88	0,07
Fercal	05/07/2015	2,10	1438,20	213,88	0,07
Fercal	31/07/2015	2,38	1701,73	744,07	0,06
CIPLAN	01/08/2014	11,37	1842,66	1000,08	0,28
CIPLAN	07/08/2014	9,50	1934,84	1170,12	0,23
CIPLAN	14/08/2014	5,22	1686,86	1399,58	0,14
CIPLAN	21/08/2014	3,71	1716,60	1201,33	0,10
CIPLAN	27/08/2014	6,49	1796,80	1037,18	0,17
CIPLAN	09/09/2014	6,63	1829,29	942,82	0,17
CIPLAN	27/09/2014	3,93	1808,76	835,32	0,10
CIPLAN	09/10/2014	7,23	1645,56	1279,20	0,20
CIPLAN	29/10/2014	5,33	1810,84	821,21	0,14
CIPLAN	08/11/2014	8,85	1759,96	903,43	0,23
CIPLAN	27/11/2014	4,72	1864,50	659,64	0,12
CIPLAN	02/12/2014	7,09	1840,20	821,21	0,18
CIPLAN	04/12/2014	10,31	1816,73	837,00	0,26
CIPLAN	09/12/2014	8,10	1901,80	999,79	0,20
CIPLAN	13/01/2015	3,80	1909,60	769,94	0,09
CIPLAN	27/01/2015	5,22	1995,52	650,61	0,12

CIPLAN	05/02/2015	4,98	1931,88	704,18	0,12
CIPLAN	27/02/2015	10,28	2046,00	481,23	0,23
CIPLAN	03/03/2015	9,05	2017,51	466,27	0,21
CIPLAN	11/03/2015	8,99	1952,75	589,28	0,21
CIPLAN	31/03/2015	8,38	1926,14	859,70	0,20
CIPLAN	12/04/2015	11,28	2108,95	224,38	0,25
CIPLAN	09/04/2015	13,77	2024,43	519,36	0,31
CIPLAN	24/04/2015	4,99	1993,28	631,57	0,12
CIPLAN	05/05/2015	10,51	2028,58	586,77	0,24
CIPLAN	26/05/2015	4,91	1898,46	1129,54	0,12
CIPLAN	06/06/2015	8,63	1952,09	691,41	0,20
CIPLAN	29/06/2015	8,14	2021,55	1013,58	0,19
CIPLAN	05/07/2015	4,17	2021,55	300,46	0,09
CIPLAN	31/07/2015	4,18	2290,60	552,78	0,08