
Morfologia e composição do material particulado atmosférico da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS) analisados por microscopia eletrônica de varredura

Darlan Daniel Alves¹
Daniela Montanari Migliavaca
Osório¹
Marco Antônio Siqueira Rodrigues¹
Sabrina Schuck¹

¹Universidade Feevale
ERS-239, 2755,
Novo Hamburgo RS
CEP 93525-075

darlandaniel@gmail.com
danielaosorio@feevale.br
marcor@feevale.br
asahsk@hotmail.com

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a identificação e classificação dos principais tipos de partículas no material particulado (PM) atmosférico coletados em duas áreas urbanas e uma área semi-urbana da parte inferior da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos, região Sul do Brasil. A identificação e classificação foram realizadas a partir da análise morfológica das partículas por microscopia eletrônica de varredura. Além disso, por meio de espectroscopia dispersiva de raios X, procurou-se demonstrar a presença de elementos de metal na composição das partículas, especialmente Ni, Cu, Zn, Ba, Cd e Cr. Amostras de PM foram coletadas mensalmente, por um período de 24 horas, a partir de abril de 2013 a março de 2014, com um amostrador Unidade de Filtro empilhadas (UFE) no filtro de policarbonato de 47 mm de diâmetro (filtro Millipore, Isopore Membrane). A análise das amostras revelou a presença de partículas originárias de fontes naturais e antropogênicas, principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis e ressuspensão do solo. Metais Ni, Cu, Zn, Ba, Cd e Cr foram identificadas, o que mostra um maior número de ocorrências em áreas urbanas, especialmente no ponto 2 (São Leopoldo), sugerindo que, neste ponto, a concentração de metais na MP pode ser maior. Palavras-chave: Poluição do Ar, material particulado atmosférico, morfologia, SEM / EDS

Abstract

This work aimed the identification and classification of the main types of particles in the atmospheric Particulate Matter (PM) collected in two urban and one semi-urban areas of the lower portion of the watershed of Sinos River, Southern Brazil. The identification and classification were carried out from the morphological analysis of the particles by scanning electron microscopy. Furthermore, by means of dispersive X-ray spectroscopy, it was attempted to demonstrate the presence of metal elements in the composition of the particles, especially Ni, Cu, Zn, Ba, Cd and Cr. Samples of PM were collected monthly, for a period of 24 hours, from April 2013 to March 2014, with a Stacked Filter Unit (SFU) sampler in 47 mm diameter polycarbonate filter (Millipore, Isopore Membrane Filter). Analysis of the samples revealed the presence of particles from anthropogenic and natural sources, mainly from the burning of fossil fuels and soil resuspension. Metals Ni, Cu, Zn, Ba, Cd and Cr were identified, showing a higher number of occurrences in urban areas, especially at Point 2 (São Leopoldo), suggesting that at this point, the concentration of metals in the MP may be higher.

Keywords: Air Pollution, Atmospheric particulate matter, Morphology, SEM/EDS

1. INTRODUÇÃO

O material particulado (MP) é introduzido na atmosfera através de uma variedade de processos naturais, incluindo o transporte pelo vento de partículas geradas pelo intemperismo crustal, pulverização da água do mar, volatilização mediada por processos biológicos ou físicos e atividades vulcânicas ou, ainda, por atividades antrópicas, como a queima de biomassa e de combustíveis fósseis, atividades industriais e incineração de resíduos (Seinfeld & Pandis 2006, Caggiano et al. 2010, Loyola et al. 2012). Em função de seu diâmetro aerodinâmico, o MP atmosférico é classificado nas frações grossa (MP_{2,5-10}) e fina (MP_{2,5}), sendo a fração grossa composta por partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 µm e 10 µm, e a fração fina por partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm, as quais se diferem significativamente em termos de composição química e morfologia (Adamo et al. 2008, Witt et al. 2010, Rosasco et al. 2011, Chithra & Nagendra 2013).

A poluição atmosférica causada por MP tem se tornado um grave problema ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. A exposição ao MP tem sido associada a efeitos adversos à saúde, incluindo disfunções respiratórias agudas e crônicas, câncer de pulmão, morbidade e mortalidade entre crianças e adultos (Schwartz et al. 1996, Borja-Arbutó et al. 1998, Neas et al. 1999, Laden et al. 2006, Bourotte et al. 2007, Kelly & Fussell, 2012, Lepeule et al. 2012). Os efeitos à saúde dependem da composição das partículas, que consiste em íons inorgânicos, carbono orgânico, carbono elementar, materiais provenientes da crosta terrestre e elementos metálicos. A concentração e composição do MP atmosférico são extremamente variáveis e dependem de muitos fatores, como as condições climáticas, fontes de emissão e localização geográfica (Seinfeld & Pandis 2006, Chithra & Nagendra 2013). Estudos indicam que existe uma tendência de distribuição dos poluentes, demonstrando a acumulação de elementos potencialmente tóxicos no MP_{2,5} (Espinosa et al. 2001, Hieu & Lee 2010), sugerindo que esta fração possa apresentar maior potencial para o desenvolvimento de efeitos adversos à saúde, pois ao penetrar no trato respiratório, pode alcançar os alvéolos pulmonares, enquanto que a fração maior (MP_{2,5-10}) tende a ficar retida nas áreas superiores do sistema respiratório (Pope III 2000, Kelly & Fussell 2012).

O MP atmosférico coletado sobre a superfície de filtros pode ser analisado em sua totalidade, por técnicas analíticas como a espectroscopia ou cromatografia, ou por técnicas como a microscopia eletrônica de varredura, associada à espectroscopia dispersiva de raios X, que possibilita a análise das partículas de forma individual. Essas análises permitem a caracterização de cada partícula analisada e a descrição de sua morfologia e composição. Desta forma, é possível associar cada partícula coletada a uma classe correspondente e, em alguns casos, identificar sua origem e suas principais fontes de emissão (Micic et al. 2003).

Os processos de desenvolvimento econômico e urbanização da região onde se insere a bacia hidrográfica do Rio dos Sinos ocorreram de forma independente do estabelecimento de critérios para a preservação e conservação do meio ambiente, o que resultou em impactos aos solos, águas e ar, culminando em um importante cenário de degradação ambiental (Nascimento et al. 2015, Benvenuti et al. 2015, Kieling-Rubio et al. 2015). Atualmente, o Rio dos Sinos está elencado entre os quatro rios mais poluídos do Brasil (IBGE 2010), o que implica em restrições no uso de suas águas em diversos pontos, especialmente nos trechos médio e inferior (Blume et al. 2010, Costa & Schulz 2010).

Este artigo tem como objetivo a identificação e classificação, a partir da análise da morfologia realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), dos principais tipos de partículas presentes no MP atmosférico coletado em duas áreas urbanas e uma área semiurbana do trecho inferior da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos, RS. Além disso, por meio de análise em Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), buscou-se evidenciar a presença de elementos metálicos na composição das partículas, especialmente Ni, Cu, Zn, Ba, Cd e Cr. Este trabalho, que, sobretudo visa à avaliação da qualidade do ar no trecho inferior da bacia do Rio dos Sinos, é parte de uma avaliação integrada da qualidade ambiental da bacia, cujos objetivos são proporcionar informações que viabilizem a projeção de cenários futuros, os quais poderão ser usados como embasamento para a definição de ações de preservação, melhoria e recuperação desta área.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A bacia hidrográfica do Rio dos Sinos está situada a nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, entre os paralelos 29° e 30° sul, em uma área de 3.820 km², que corresponde a 1,5% da área total do Estado. Abriga uma população aproximada de 975.000 habitantes, distribuída em áreas urbanas (91%) e rurais (9%). É delimitada a leste pela Serra Geral, a oeste e norte pela bacia do Caí e ao sul, pela bacia do Gravataí (FEPAM 2015). A bacia é dividida em três trechos: trecho superior, trecho médio e trecho inferior. O trecho inferior, no qual estão situados os municípios de Campo Bom, São Leopoldo e Canoas (pontos de coleta, conforme Figura 1), apresenta 50 km de extensão e quase não apresenta declives (FEPAM 2015). A estrutura geológica local é composta por depósitos aluviais, que também são característicos de calhas de rios e planícies de inundações. Assim, apresentam sedimentos pobres, como materiais inconsolidados, cascalhos, areias grossas a finas e sedimentos siltico-argilosos, mal selecionados (CPRM 2008). Em relação ao clima, a área em estudo possui quatro estações bem definidas, com temperatura média de 20 °C (PLANO SINOS 2015).

A bacia está situada sobre as unidades vulcano-sedimentares da bacia do Paraná (basaltos da Formação Serra Geral e arenitos da Formação Botucatu). No entanto, à medida que se aproxima da foz do rio, observa-se o afloramento dos depósitos aluvionares atuais e dos depósitos aluviais e coluviais. Na Formação Serra Geral,

observam-se basaltos e andesitos toleíticos, de cor cinza a preta acinzentada com intercalações de lentes arenosas (arenitos interderrames). Já a Formação Botucatu é composta por rochas de origem eólica constituídas por arenitos quartzosos (máximo 5% de feldspato) de granulação fina a média, com estratificação cruzada em cunha e cores que variam do amarelo ao vermelho. Em termos de compartimentação geomorfológica, a região é composta pelo Planalto dos Campos Gerais, Serra Geral, Patamares da Serra Geral e Depressão Central Gaúcha (Schneider 2012).

O trecho inferior da bacia é composto por uma ampla gama de fontes de emissão de poluentes, como indústrias de petróleo, plantas de aço, curtumes, indústria de papel, centrais elétricas a carvão, além de uma elevada densidade populacional, o que contribui para os desequilíbrios ambientais na área de estudo. Estima-se que a contribuição mais significativa sejam as fontes móveis, devido ao grande número de veículos em circulação na região (mais de 1,5 milhões de veículos em 2010, com um acréscimo médio de 5% ano). Em 2010, 85% da frota de veículos utilizava gasolina como combustível, 11% diesel e 4% álcool. Próximo aos pontos de coleta de São Leopoldo e Canoas, destaca-se a rodovia BR-116 como uma fonte antrópica de emissão, em função do intenso fluxo de veículos, que em seu eixo inferior, é de aproximadamente 150 mil veículos/dia (FEPAM 2010).

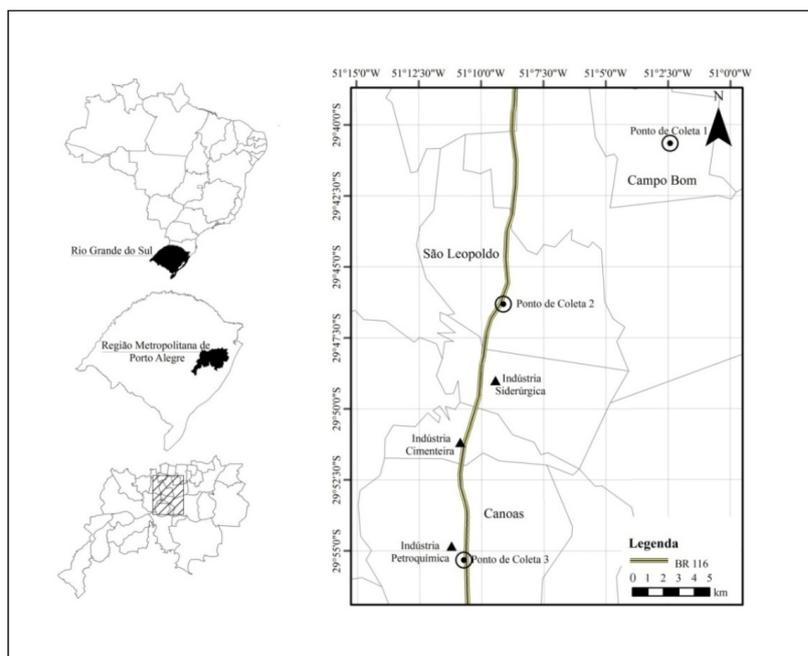


Figura 1 – Mapa do Brasil, do Rio Grande do Sul e da área da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (à esquerda) e visão expandida da área de coleta do MP atmosférico (à direita), indicando os pontos de coleta.

A escolha dos pontos de coleta foi realizada considerando-se um índice crescente de urbanização, partindo-se do Ponto 1 (Campo Bom), localizado em área semi-urbana, em direção ao

Ponto 2 (São Leopoldo) e Ponto 3 (Canoas), ambos localizados em áreas urbanas. A localização, identificação e descrição dos pontos de coleta é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Localização e descrição dos pontos de coleta do MP atmosférico.

Ponto de coleta/Município	Coordenadas geográficas	Justificativa
Ponto 1 (Campo Bom)	-29° 40' 39,48" -51° 2' 25,43"	Área semiurbana. População estimada em 63,3 mil habitantes e densidade demográfica 992,5 habitantes por km ² . Ponto localizado a aproximadamente 10 km da BR 116.
Ponto 2 (São Leopoldo)	-29° 46' 19,01" -51° 9' 7,17"	Área urbana. População estimada em 225,5 mil habitantes e densidade demográfica de 2.083,8 habitantes por km ² . Ponto localizado a aproximadamente 200 m da BR 116.
Ponto 3 (Canoas)	-29° 55' 19,79" -51° 10' 43,05"	Área urbana. População estimada em 338,5 mil habitantes e densidade demográfica de 2.470,1 habitantes por km ² . Ponto localizado a aproximadamente 60 m da BR 116.

As amostras de MP atmosférico analisadas neste artigo foram coletadas de acordo com o Protocolo para Coleta de Material Particulado Atmosférico do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE 2012), sendo provenientes de uma campanha de coleta realizada a partir de 2 de abril de 2013 até 27 de março de 2014. As coletas foram realizadas uma vez por mês, com tempo de coleta de 24 horas, em cada um dos pontos de coleta, utilizando-se um amostrador do tipo Suporte de Filtros Empilhados (SFE), também conhecido como amostrador de Gent (Maenhaut *et al.* 1993, Hopke *et al.* 1997). O MP_{2,5} e o MP_{2,5-10} foram coletados, respectivamente, em filtros de policarbonato (Liu *et al.* 2005) de 47 mm de diâmetro (Millipore, Isopore Membrane Filter) de 2 µm e 10 µm de poro, em um fluxo de 16,7 L min⁻¹. Os filtros de policarbonato apresentam superfície lisa, com aspecto vítreo, o que os torna vantajosos para a avaliação das partículas por microscopia eletrônica, pois possibilitam a observação do material amostrado sem maiores interferências. Maiores informações acerca do funcionamento do SFE podem ser obtidas em Hopke *et al.* (1997).

Os dados referentes às condições meteorológicas do período de realização da pesquisa foram fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) do 8º Distrito de Meteorologia de Porto Alegre (DISME) (INMET 2014). A Tabela 2 apresenta as seguintes variáveis meteorológicas: Temperatura (°C), Umidade Relativa do Ar (%), Precipitação (mm), Velocidade do Vento (m s⁻¹) e Direção Predominante do Vento dos dias de coleta das amostras, bem como para um dia antes e um dia após a sua realização.

As análises morfológicas do MP_{2,5-10} e MP_{2,5} foram realizadas por microscopia eletrônica

de varredura, combinada com espectroscopia de energia dispersiva de raios X. Foram selecionadas 3 amostras de cada um dos pontos de coleta (Campo Bom, São Leopoldo e Canoas), cujas massas de MP atmosférico coletado oscilaram entre 100 e 1000 µg. Foram analisadas 88 partículas, sendo 39 do MP_{2,5} e 49 do MP_{2,5-10}, escolhidas de forma aleatória. As análises foram realizadas em aproximadamente ¼ de cada filtro exposto, os quais foram fixados no porta-amostras com fita de carbono condutora dupla face e, posteriormente revestidos com ouro em metalizadora de plasma (Desk V, Denton Vacuum), a fim de se atingir a condutividade necessária e durabilidade no vácuo, possibilitando a análise visual das imagens. A pressão utilizada variou de 0,05 a 0,07 Torr.

As análises foram realizadas utilizando-se o sistema MEV (JEOL, JSM6510LV) e EDS (Thermo Scientific, UltraDry), que fornece a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras. Nas análises em MEV, foi empregada uma fonte de elétrons de filamento de tungstênio aquecido, tensão de aceleração de 10 kV e faixa de magnificação de 5 a 15 mil vezes. A partir do banco de imagens gerado, procedeu-se a uma classificação das partículas por semelhança morfológica com partículas publicadas em trabalhos prévios, tomando-se como principais referências o Atlas de Aerossóis Troposféricos publicado por Micic *et al.* (2003) e trabalhos realizados por Liu *et al.* 2005, Adamo *et al.* 2008, Rosasco *et al.* 2011, Chithra & Nagendra 2013. A composição química foi utilizada apenas sob aspecto qualitativo.

Tabela 2 – Condições meteorológicas referentes à data de coleta, dia antes e um dia após as coletas do MP atmosférico.

Ponto de coleta	Data	Variável Meteorológica				
		Temperatura (°C)	Umidade Relativa do Ar (%)	Precipitação (mm)	Velocidade do Vento (m s ⁻¹)	Direção Predominante do Vento
Ponto 1 (Campo Bom)	15 abr 13	17,5	65,4	0,0	1,7	Oeste
	16 abr 13*	17,8	65,7	0,0	1,7	Oeste
	17 abr 13	17,4	72,3	0,0	1,1	Oeste
	08 set 13	21,5	71,0	0,1	1,3	Oeste
	09 set 13*	21,6	71,9	0,0	1,0	Leste
	10 set 13	23,3	69,6	0,0	1,1	Leste
	27 fev 14	19,8	91,8	0,9	2,0	Sudoeste
	28 fev 14*	20,6	81,5	0,0	1,5	Oeste
01 mar 14	21,3	76,1	0,0	1,4	Oeste	
Ponto 2 (São Leopoldo)	15 ago 13	10,3	81,5	0,0	1,1	Sudoeste
	16 ago 13*	12,5	75,7	0,0	1,1	Sudoeste
	17 ago 13	12,7	75,3	0,0	1,6	Sudeste
	09 set 13	21,6	71,9	0,0	1,0	Leste
	10 set 13*	23,3	69,6	0,0	1,1	Leste
	11 set 13	25,2	59,1	0,0	1,0	Leste
	20 jan 14	30,3	50,5	0,0	1,3	Leste
	21 jan 14*	30,2	41,5	0,0	1,6	Leste
22 jan 14	30,6	60,8	0,0	1,3	Oeste	
Ponto 3 (Canoas)	14 set 13	19,5	84,8	0,0	1,5	Sudeste
	15 set 13*	19,8	86,5	0,6	1,1	Leste
	16 set 13	16,7	90,7	0,8	1,3	Leste
	26 out 13	18,1	87,5	1,0	1,9	Leste
	27 out 13*	19,3	75,2	0,0	2,4	Sudoeste
	28 out 13	16,3	65,6	0,0	1,3	Sudeste
	16 fev 14	22,7	68,2	0,0	2,4	Leste
	17 fev 14*	24,0	71,6	0,0	2,6	Leste
18 fev 14	24,8	68,1	0,0	2,5	Leste	

(*) Datas em negrito correspondem às coletas do MP atmosférico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As avaliações qualitativas das imagens obtidas em MEV/EDS revelaram a presença de fuligem e materiais provenientes da ressuspensão de poeira solo (partículas compostas basicamente por Al e Si). Identificou-se ainda, partículas com formas arredondadas e cristalinas, que evidenciam, respectivamente, a presença de materiais de origem biológica e sais. Essas partículas são bastante comuns em ambientes urbanos e semiurbanos, conforme descrito em estudos prévios (Micic *et al.* 2003, Alleman *et al.* 2010, Patil *et al.* 2013, Chithra & Nagendra 2013). Chithra & Nagendra (2013) ao monitorar uma área urbana com fluxo de veículos semelhante ao da rodovia BR-116 (174 mil veículos por dia) identificaram a predominância de duas tipologias de partículas: partículas de fuligem (emitidas por veículos), e materiais da crosta (originados a partir da ressuspensão da poeira do solo), sendo o Al e o Si os principais componentes identificados nas partículas ressuspensas por análise em EDS. Alguns elementos metálicos, mesmo que característicos do solo da área em estudo, podem ter suas concentrações enriquecidas na atmosfera por meio de emissões industriais. Em estudo desenvolvido na área metropolitana de

Porto Alegre, que também contemplou o município de Canoas, Migliavacca *et al.* (2009) identificou a presença de partículas ligadas primariamente a fontes naturais, como a ressuspensão da poeira do solo, bem como partículas ligadas a fontes antrópicas, como as emissões industriais (óxidos metálicos de Fe, Mn e Zn).

Conforme demonstrado em estudos anteriores (Seinfeld & Pandis 2006, Fang *et al.* 2007, Nicolás *et al.* 2009, Tiwari *et al.* 2014), as variáveis meteorológicas podem influenciar significativamente as concentrações do MP atmosférico e, possivelmente, a variabilidade morfológica das partículas.

As Figuras 2 e 3 apresentam um agrupamento de partículas finas de fuligem, presentes no MP_{2,5-10} e MP_{2,5} de amostras coletadas no Ponto 1 (Campo Bom), em 16 de abril de 2013 e no Ponto 3 (Canoas), em 17 de fevereiro de 2014, respectivamente. Este tipo de material é originado a partir da queima de combustíveis em pressões e temperaturas elevadas, como ocorre em motores de combustão interna (Rosasco *et al.* 2011, Chithra & Nagendra 2013, Micic *et al.* 2003).

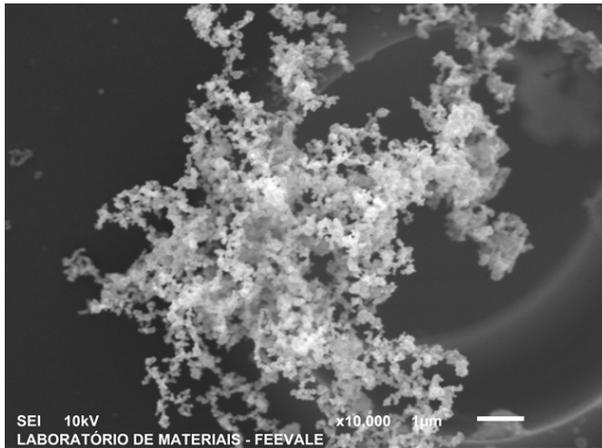


Figura 2 – Agrupamento de partículas finas de fuligem identificada no MP_{2,5-10} coletado no Ponto 1 (Campo Bom), em 16 de abril de 2013.

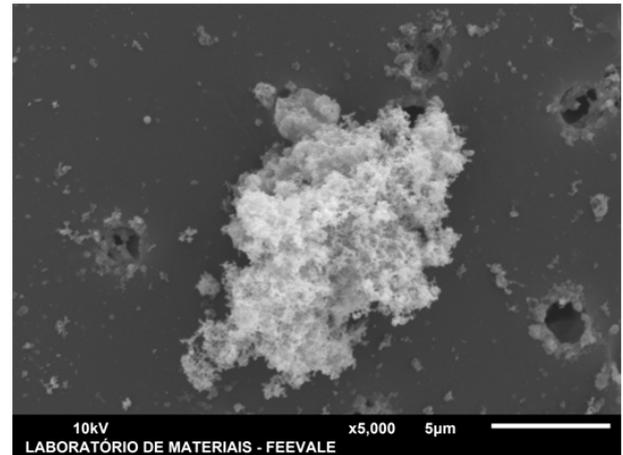


Figura 3 – Agrupamento de partículas finas de fuligem identificada no MP_{2,5} coletado no Ponto 3 (Canoas), em 17 de fevereiro de 2014

As estruturas apresentadas nas Figuras 2 e 3 são formadas por pequenas esferas individuais que se agrupam em cadeias, formando enormes agrupamentos, os quais, segundo Micic *et al.* (2003) podem ser divididos em módulos menores, consistindo de dezenas e até centenas de esferas, podendo conter compostos carcinogênicos e/ou mutagênicos, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados (HPANs), bem como diversos tipos de metais, constituindo-se em um risco para a saúde (Rosasco *et al.* 2011, Teixeira *et al.* 2011).

Partículas com a mesma estrutura das Figuras 2 e 3 foram encontradas em praticamente todos os pontos de coleta, especialmente em amostras de MP_{2,5} coletadas no Ponto 2 (São

Leopoldo) e Ponto 3 (Canoas), onde o tráfego de veículos é mais intenso, o que reforça ainda mais o fato de essas partículas terem sua origem nas emissões veiculares (Espinosa *et al.* 2001, Witt *et al.* 2010, Loyola *et al.* 2012, Chithra & Nagendra 2013).

As Figuras 4 e 5 correspondem, respectivamente, a partículas de MP_{2,5} coletadas no Ponto 1 (Campo Bom), em 16 de abril de 2013, e no Ponto 2 (São Leopoldo), em 21 de janeiro de 2014. Seus difratogramas apresentam os elementos O, Al e Si, sugerindo a presença de aluminossilicatos, materiais constituintes da crosta terrestre (Alleman *et al.* 2010, Patil *et al.* 2013, Chithra & Nagendra 2013). Os difratogramas expressam a composição referente ao ponto indicado pela seta e identificado com a letra “p”.

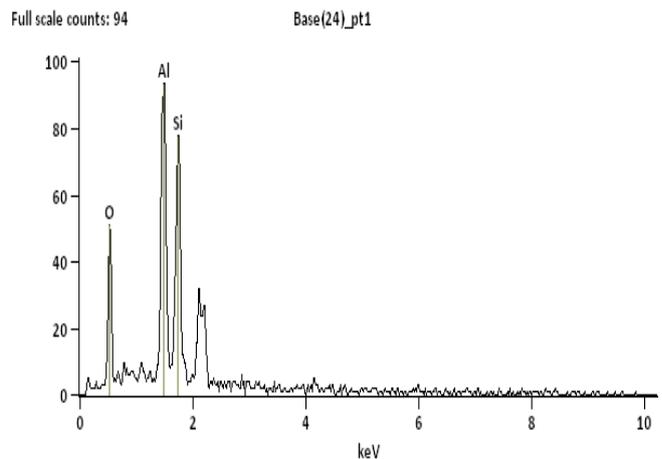
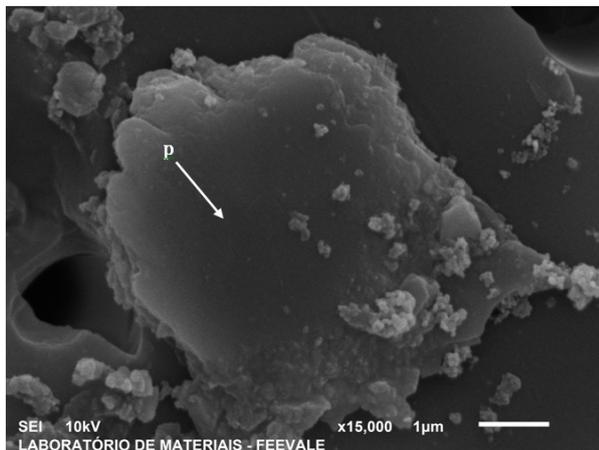


Figura 4 – Partícula identificada no MP_{2,5} coletado no Ponto 1 (Campo Bom), em 16 de abril de 2013 e difratograma referente ao ponto indicado pela seta e identificado com a letra “p”.

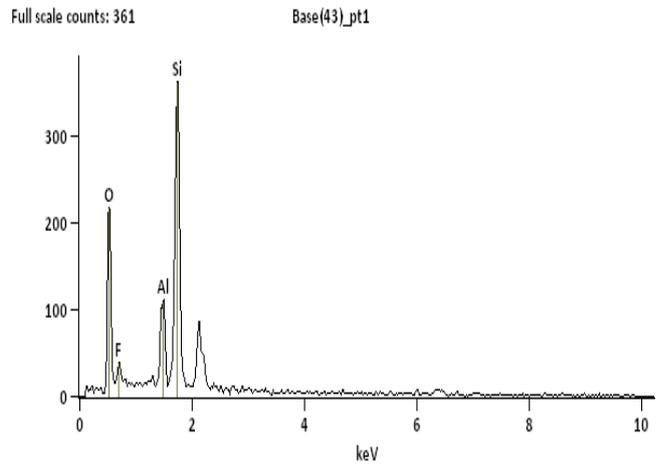
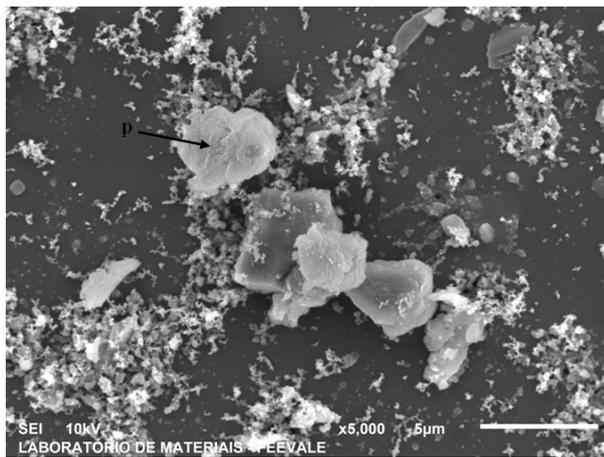


Figura 5 – Partículas identificadas no MP_{2,5} coletado no Ponto 2 (São Leopoldo), em 21 de janeiro de 2014 e difratograma referente ao ponto indicado pela seta e identificado pela letra “p”.

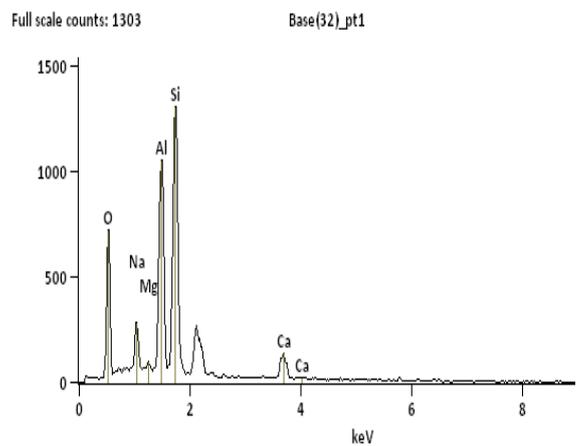
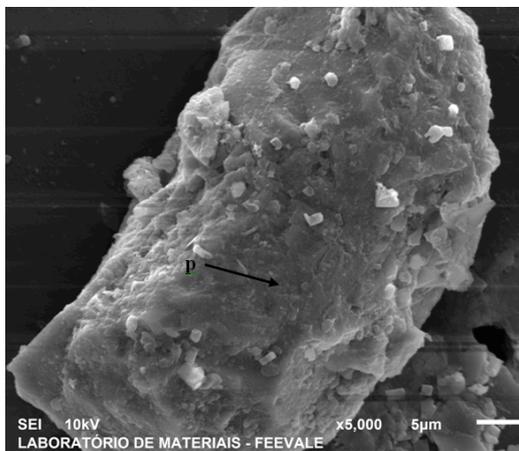


Figura 6 – Partícula rica em O, Al e Si, identificada no MP_{2,5-10} coletado no Ponto 3 (Canoas), em 17 de fevereiro de 2014 e difratograma referente ao ponto indicado pela seta e identificado pela letra “p”.

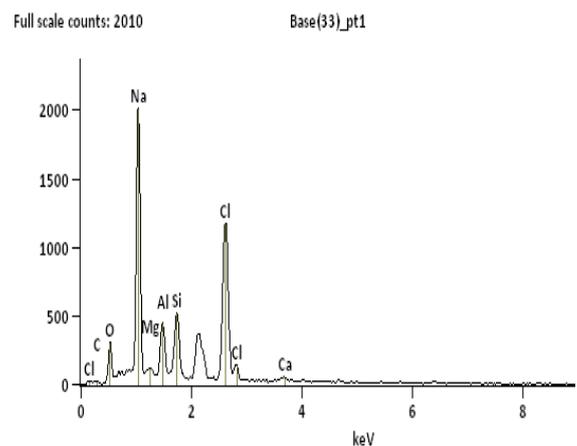
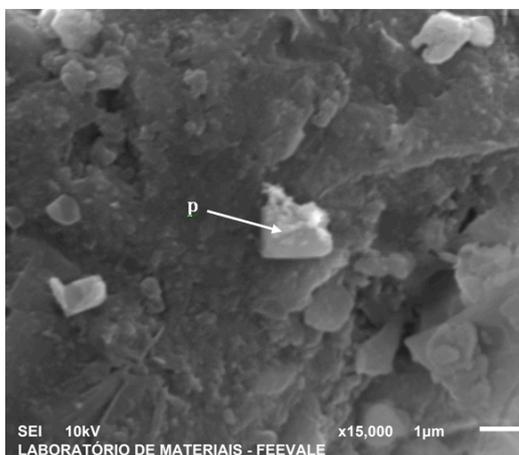


Figura 7 – Agregado secundário adsorvido em partícula principal, identificado no MP_{2,5-10} coletado no Ponto 3 (Canoas), em 17 de fevereiro de 2014 e difratograma referente ao ponto indicado pela seta e identificado pela letra “p”.

A Figura 6 corresponde à micrografia de uma partícula coletada no Ponto 3 (Canoas), em 17 de fevereiro de 2014, apresentando majoritariamente em sua composição os elementos Al e Si, conforme difratograma. Apresenta também uma partícula que agrega em sua superfície pequenas partículas esbranquiçadas (agregados secundários). Um dos agregados desta Figura foi selecionado e pode ser visualizado em maior magnitude (15.000 vezes) na Figura 7, onde se constatou, por meio da análise de EDS, que esta partícula apresenta composição elementar diferente da partícula principal.

A partícula visualizada na Figura 7 apresenta majoritariamente em sua composição, os elementos Na e Cl (conforme difratograma), elementos diversos dos identificados na partícula principal a qual está adsorvida. Este é um exemplo onde se pode avaliar a atuação de partículas com grandes áreas superficiais como transportadoras de componentes diversos, sob a forma de agregados, o que potencializa sua capacidade de causar danos à saúde e ao meio ambiente (Micic *et al.* 2003, Adamo *et al.* 2008).

As Figuras 8 e 9 apresentam partículas com formato arredondado, presentes no MP_{2,5-10} coletado no Ponto 2 (São Leopoldo), em 21 de janeiro de 2014 e no Ponto 1 (Campo Bom), em 28 de fevereiro de 2014, respectivamente. Partículas com estruturas semelhantes às identificadas nas Figuras 8 e 9 são associadas à presença de materiais de origem biológica (pólen), não sendo visualizadas com frequência nas demais amostras avaliadas. Apesar de não terem apresentado representatividade quantitativa, essas partículas apresentam papel importante em termos epidemiológicos, pois são responsáveis por um elevado número de alergias (Micic *et al.* 2003, Kelly & Fussell 2012). As partículas apresentadas na Figura 9 estão impregnadas de agregados de fuligem, o que pode potencializar sua capacidade alérgica. Devido a sua grande área superficial, as partículas de pólen podem adsorver uma variedade de compostos, atuando como transportadoras de poluentes secundários, como os óxidos de nitrogênio e enxofre (Micic *et al.* 2003).

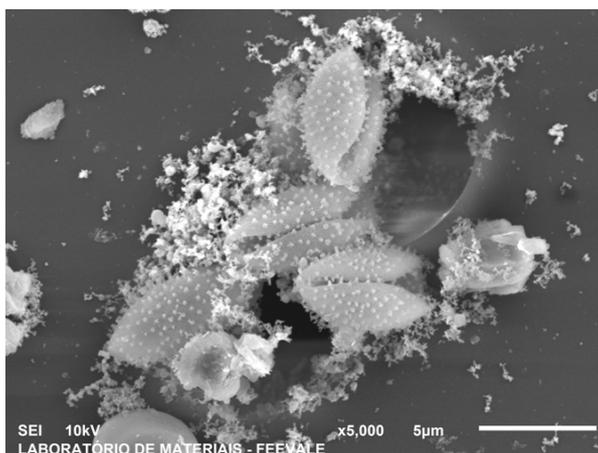


Figura 8 – Partículas com formato arredondado, identificadas no MP_{2,5-10} coletado no Ponto 2 (São Leopoldo), em 21 de janeiro de 2014.

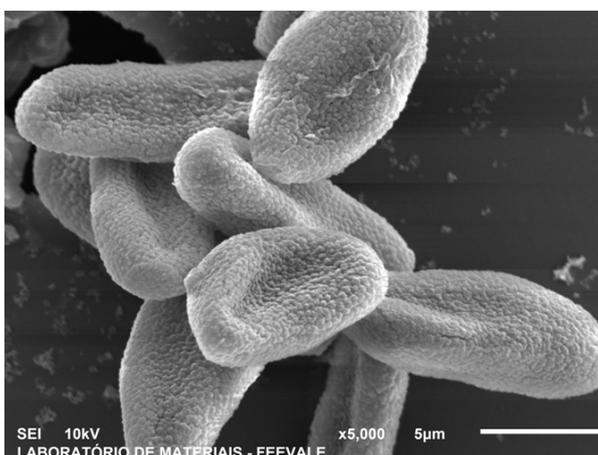


Figura 9 – Partículas com formato arredondado, identificadas no MP_{2,5-10} coletado no Ponto 1 (Campo Bom), em 28 de fevereiro de 2014.

A Figura 10 apresenta a micrografia de um conjunto de partículas cristalinas, coletadas no Ponto 2 (São Leopoldo), em 21 de janeiro de 2014. Os resultados da microanálise em EDS indicaram unicamente a presença dos elementos Na e Cl. Conforme Ooki *et al.* (2002), existe uma quantidade substancial de partículas de NaCl na atmosfera, uma vez que as fontes de emissão são amplamente difundidas na superfície da Terra. Nos

aerossóis atmosféricos, esses elementos tendem a se combinar, formando o NaCl. O NaCl presente no MP atmosférico é frequentemente associado a fontes naturais (pulverização da água do mar), mas pode também ocorrer a partir de fontes antrópicas, como as atividades industriais, entre elas a manufatura do papel, incineração de resíduos e queima de carvão (Ooki *et al.* 2002, Migliavacca *et al.* 2005).

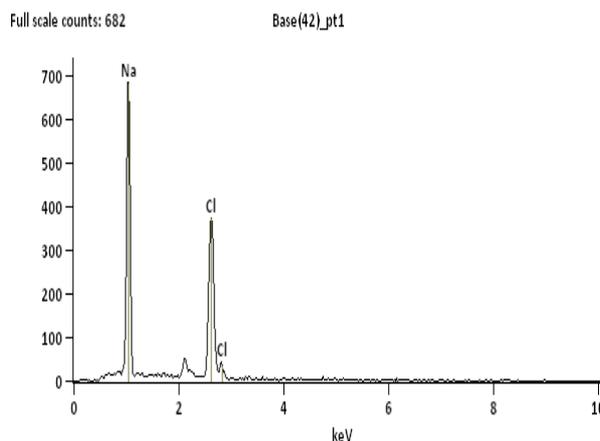
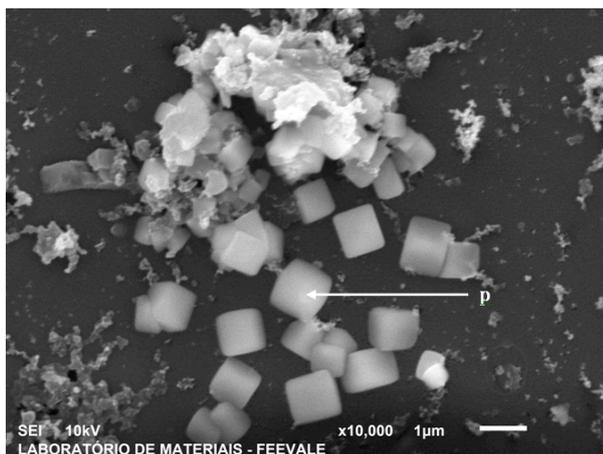


Figura 10 – Partículas cristalinas compostas por Na e Cl identificadas no MP_{2,5} coletado no Ponto 2 (São Leopoldo), em 21 de janeiro de 2014 e difratograma referente ao ponto indicado pela seta e identificado pela letra “p”.

Tabela 3 – Identificação de elementos metálicos nas partículas analisadas no MP_{2,5-10} e MP_{2,5}

Ponto de coleta/Município	Fração do MP	Elementos Metálicos (número de ocorrências reportadas em análise por EDS)					
		Ni	Cu	Zn	Ba	Cd	Cr
Ponto 1 (Campo Bom)	MP _{2,5-10}	7	8	10	8	6	5
	MP _{2,5}	-	-	1	-	-	-
Ponto 2 (São Leopoldo)	MP _{2,5-10}	6	5	10	12	7	5
	MP _{2,5}	-	3	2	6	6	3
Ponto 3 (Canoas)	MP _{2,5-10}	4	2	5	3	-	2
	MP _{2,5}	-	1	2	2	1	3

Além das imagens apresentadas, outras partículas foram avaliadas em MEV/EDS, apresentando em sua composição, elementos como Ni, Cu, Zn, Ba, Cd e Cr, porém, não de forma unitária. A Tabela 3 apresenta a distribuição no número de ocorrências destes metais no MP_{2,5-10} e MP_{2,5} nas 88 partículas analisadas.

Conforme esta Tabela, a ocorrência dos metais está mais uniformemente distribuída entre o MP_{2,5-10} e MP_{2,5} no Ponto 2 (São Leopoldo), visto que no Pontos 1 (Campo Bom) e no Ponto 3 (Canoas), a ocorrência dos metais é maior no MP_{2,5-10}. Considerando-se os três pontos de coleta, os metais com maior número de ocorrências foram o Ba (31 ocorrências) e o Zn (30 ocorrências), tendo

sua maior distribuição no Ponto 2 (São Leopoldo). O Ba é empregado sob a forma de sais na composição de pastilhas de freio. Em áreas influenciadas pelo tráfego de veículos, é provável que o desgaste dos freios seja a principal fonte de Ba na atmosfera. Em função da similaridade na distribuição de tamanho de partículas encontradas em rodovias e em concentrações de fundo de áreas urbanas, Gietl *et al.* (2010) sugere que a poeira resultante do desgaste dos freios de veículos automotores seja a fonte predominante de Ba em áreas urbanas. O óxido de zinco (ZnO) é empregado em processos industriais de vulcanização da borracha e, portanto, em áreas influenciadas por tráfego de veículos, a presença de

Zn pode estar associada ao desgaste dos pneus (Adachi & Tainosho 2004, Thorpe & Harrinson 2008, Alleman *et al.* 2010, Loyola *et al.* 2012). Migliavacca *et al.* (2009) identificou, também através de análises em MEV, a presença de Zn no material suspenso na precipitação úmida da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), associando-o aos processos de galvanização do aço ou ferro e aos processos de siderurgia.

Os elementos Cd e Cr também apresentaram uniformidade de distribuição entre MP_{2,5-10} e MP_{2,5}, com maior número de ocorrência no Ponto 2 (São Leopoldo). O Cr presente no MP atmosférico pode ser encontrado em suas frações grossa e fina (Witt *et al.* 2010), originando-se principalmente em processos industriais como a fundição de metais (Gajghate & Bhanarkar 2005) e a produção de cimento (Alleman *et al.* 2010). Outra forma de entrada de Cr na atmosfera são as fontes móveis, por meio da queima de combustíveis e através do desgaste de componentes das rodas e freios de veículos automotores (Wu *et al.* 2007, Caggiano *et al.* 2010, Loyola *et al.* 2012). Adachi & Tainosho (2004) identificaram, também, a ressuspensão de partículas resultantes da abrasão das pinturas em cor amarela (utilizadas na demarcação das pistas) como uma fonte de emissão de Cr e Pb, uma vez que essas tintas contêm cromato de chumbo em sua composição (PbCrO₄).

4. CONCLUSÃO

Neste estudo, foram identificadas partículas originadas a partir de fontes antrópicas, principalmente partículas finas de fuligem, que estão associadas às emissões provenientes da queima de combustíveis em motores de combustão interna, além de materiais provenientes da ressuspensão da poeira do solo, os quais apresentaram majoritariamente em sua composição os elementos Al e Si. Identificou-se, ainda, materiais de origem biológica (pólen), presentes em uma parcela reduzida do MP atmosférico de áreas urbanas, atuando como transportadores de aerossóis secundários, o que pode aumentar consideravelmente seu potencial de disseminação de poluentes. As análises realizadas em EDS evidenciaram metais fortemente associados a emissões antrópicas (Cr, Zn, Cu, Ni, Cd e Ba), quando encontrados em áreas urbanas.

Entre as áreas estudadas, o Ponto 2 (São Leopoldo) apresentou o maior número de ocorrências de metais no MP_{2,5-10} e MP_{2,5}. Esta

O Cd, bem como o Ni, são considerados tóxicos e estão normalmente relacionados com a fração fina do MP atmosférico (Espinosa *et al.* 2001). Entre as principais fontes antrópicas de Cd e Ni, destacam-se a queima de combustíveis (carvão e derivados de petróleo) e as emissões industriais (Gajghate & Bhanarkar 2005, Kar *et al.* 2010, Tian, *et al.* 2012).

O número de ocorrências de Ni e Cu foi similar entre o Pontos 1 (Campo Bom) e o Ponto 2 (São Leopoldo). Entre as principais fontes de emissão de Cu na atmosfera, destacam-se a queima de resíduos ou sua disposição inadequada, consumo de combustíveis fósseis e produção de fertilizantes fosfatados. Em pesquisa considerando a composição do MP_{2,5} e seus efeitos a saúde, Wu *et al.* (2007) identificou o Cu e o Cd, metais possivelmente originados de emissões veiculares (Cu) e industriais (Cu e Cd), como dois dos principais componentes capazes de diminuir a função pulmonar em adultos. Okuda *et al.* (2007) distinguiu dois tipos de fontes de Ni atmosférico em área metropolitana, ambas de origem antrópica, sendo uma delas a combustão de óleo diesel (MP_{2,5}) e a outra, a abrasão mecânica/erosão de superfícies metálicas (MP_{2,5-10}). Além dessas fontes, a fundição de metais, a incineração de resíduos sólidos urbanos e a fabricação de cimento podem contribuir para o aumento da presença de Ni no MP atmosférico (Foy *et al.* 2012, Tian *et al.* 2012).

avaliação é sugestiva de que neste ponto, a concentração de metais no MP atmosférico possa ser mais elevada, sendo necessária a realização de análises químicas apropriadas para comprovar esta hipótese.

Os estudos destinados a caracterização química e morfológica do MP são importantes ferramentas para auxiliar no entendimento do comportamento deste poluente na atmosfera, bem como na identificação de suas prováveis fontes de emissão. Os resultados deste estudo devem servir como ponto de partida para que estudos mais abrangentes possam ser conduzidos, com o objetivo de quantificar as concentrações dos metais e íons presentes no MP atmosférico, para que se possam traçar estratégias de prevenção e controle, evitando-se que a poluição atmosférica atinja níveis capazes de alterar desfavoravelmente qualidade de vida da população nestes locais e em outros centros urbanos.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq (Projeto Universal 014/2011 – Processo 476636/2011-6) e a FAPERGS pelo suporte financeiro e auxílio de bolsas (IC) para o desenvolvimento da pesquisa e

ao Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale pelas análises de MEV/EDS.

6. REFERÊNCIAS

- Adachi, K. & Tainosho, Y. 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environ. Intern.*, 30: 1009-1017.
- Adamo, P., Giordano, S., Naimo, D., Bargagli, R. 2008. Geochemical properties of airborne particulate matter (PM₁₀) collected by automatic device and biomonitors in a Mediterranean urban environment. *Atmosf. Environ.*, 42: 346-357.
- Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., Galloo, J.-C. 2010. PM₁₀ metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. *Atmosf. Environ.*, 96: 612-625.
- Benvenuti, T., Kieling-Rubio, M.A., Klauk, C.R., Rodrigues, M.A.S. 2015. Evaluation of water quality at the source of streams of the Sinos River Basin, southern Brazil. *Braz. J. Biol.*, 75: 98-104.
- Blume, K.K., Macedo, J.C., Meneguzzi, A., Silva, L.B., Quevedo, D.M., Rodrigues, M.A.S. 2010. Water quality assessment of the Sinos River, Southern Brazil. *Braz. J. Biol.*, 70: 1185-1193.
- Borja-Arbuto, V.H., Castillejos, M., Gold, D.R., Bierzwinski, S., Loomis, D. 1998. Mortality and ambient fine particles in southwest Mexico City, 1993-1995. *Environ. Health Perspec.*, 106: 849-855.
- Bourotte, C., Curi-Amarante, A.P., Forti, M.C., Pereira, L.A.A., Braga, A.L., Lotufo, P.A. 2007. Association between ionic composition of fine and coarse aerosol soluble fraction and peak expiratory flow of asthmatic patients in São Paulo city (Brazil). *Atmosf. Environ.*, 41: 2036-2048.
- Caggiano, R., Macchiato, M., Trippetta, S. 2010. Levels, chemical composition and sources of fine aerosol particles (PM₁) in an area of the Mediterranean basin. *Science of the Total Environment*, 408: 884-895.
- Chithra, V.S. & Nagendra, S.M. 2013. Chemical and morphological characteristics of indoor and outdoor particulate matter in an urban environment. *Atmosf. Environ.*, 77: 579-587.
- Costa, P.F. & Schulz, U.H. 2010. The fish community as an indicator of biotic integrity of the streams in the Sinos River basin, *Braz. J. Biol.*, 70: 1195-1205.
- CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Geologia da Folha de Gravataí SH. 22-X-C-V. Programa de Geologia do Brasil Levantamentos Geológicos Básicos. 2008. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/media/rel_gravatai.pdf. Acessado em 9 set 2015.
- Espinosa, A.J.F., Rodrigues, M.T., Rosa, F.J.B. de la, Sánchez, J.C.J. 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmosf. Environ.*, 35: 2595-2601.
- Fang, G.C., Wu, Y.-S., Wen, C.-C., Lee, W.-J., Chang, S.-Y. 2007. Influence of meteorological parameters on particulates and atmospheric pollutants at Taichung Harbor sampling site. *Environ Monit. Assess.*, 128: 259-275.
- FEPAM - Fundação Estadual De Proteção Ambiental Henrique Luiz Hoessler. 2015. Qualidade das águas da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos. Disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinos/sinos.asp. Acessado em 20 set 2015.
- FEPAM - Fundação Estadual De Proteção Ambiental Henrique Luiz Hoessler. 2010. 1º inventário de emissões atmosféricas das fontes móveis do estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: http://www.detran.rs.gov.br/upload/1426084172_INVENT%3%81RIO%20RS%202009.pdf. Acessado em 9 set 2015.
- Foy, B. de, Smyth, A., Thompson, S.L., Gross, D.S., Olson, M.R., Sager, N., Schauer, J.J. 2012. Sources of nickel, vanadium and black carbon in aerosols in Milwaukee. *Atmosf. Environ.*, 59: 294-301.
- Gajghate, D.G. & Bhanarkar, A.D. 2005. Characterisation of particulate matter for toxic metals in ambient air of Kochi city, India. *Environ. Monit. Assessm.* 102: 119-129.
- Gietl, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A.J., Harrison, R.M. 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmosf. Environ.*, 44: 141-146.
- Hieu, N.T. & Lee, B.-K. 2010. Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea. *Atmosf. Res.*, 98: 526-537.
- Hopke, P.K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalski, S., Landsberger, S. Maenhaut, W., Artaxo, P., Cohen, D. 1997. Characterization of the Gent stacked filter unit PM₁₀ sampler. *Aerosol Science and Technology*, 27: 726-735.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2010. Indicadores de desenvolvimento sustentável. Disponível em: <http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/li46401.pdf>. Acesso em: 3 mar. 2016.
- INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. 2012. Protocolo para coleta de material particulado atmosférico. São Paulo: Serviço de Informação e Documentação. 26 p.
- INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Estação Meteorológica de Observação de Superfície Automática. Disponível em: http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg_dspDadosCo

- ...digo_sim.php?QTgwMQ==. Acesso em: 27 mar. 2014.
- Kar, S., Maity, J.P., Samal, A.C., Santra, S.C. 2010. Metallic components of traffic induced urban aerosol, their spatial variation, and source apportionment. *Environment Monitoring and Assessment*, 168: 561-574.
- Kelly, F. J. & Fussell, J. 2012. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmosp. Environ*, 60: 504-526.
- Kieling-Rubio, M. A., Benvenuti, T., Costa, G. M., Petry, C. T., Rodrigues, M. A. S., Schmitt, J.L., Droste, A. 2015. Integrated environmental assessment of streams in the Sinos River basin in the state of Rio Grande do Sul, Brazil. *Braz. J. Biol.*, 75: 105-113.
- Laden, F., Schwartz, J., Speizer, F.E., Dockery, D.W. 2006. Reduction in fine particulate air pollution and mortality: extended follow-up of the harvard six cities study. *Amer. Jour. Respir. Critical Care Med.*, 173: 667-672.
- Lepeule, J., Laden, F., Dockery, D., Schwartz, J. 2012. Chronic exposure to fine particles and mortality: an extended follow-up of the harvard six cities study from 1974 to 2009. *Environ. Health Perspec.*, 120: 965-970.
- Liu, X., Zhu, J., Van Espen, P., Adams, F., Xiao, R., Dong, S., Li, Y. 2005. Single particle characterization of spring and summer aerosols in Beijing: formation of composite sulfate of calcium and potassium. *Atmosp. Environ*, 39: 6909-6918.
- Loyola, J., Arbilla, G., Quiterio, S.L., Escaleira, V., Minho, A.S. 2012. Trace metals in the urban aerosols of Rio de Janeiro city. *J. Braz. Chem. Soc.*, 23: 628-638.
- Maenhaut, W., Francois, F., Cafmeyer, J. 1993. The "Gent" stacked filter unit (SFU) sampler for the collection of atmospheric aerosols in two size fractions: description and instructions for installation and use. Institute for Nuclear Sciences, University of Gent, 249-263.
- Micic, M., Leblanc, R. M., Markovic, D., Stamatovic, A., Vukelic, N., Polic, P. 2003. Atlas of the tropospheric aerosols from Belgrade Troposphere. *Fresenius Environ. Bul.*, 12: 1015-1024.
- Migliavacca, D.M., Teixeira, E.C., Machado, A.C.M., Pires, M.R. 2005. Composição química da precipitação atmosférica no sul do Brasil - estudo preliminar. *Quimica Nova*, 28: 371-379.
- Migliavacca, D.M., Teixeira, E.C., Gervasoni, F., Conceição, R.V., Rodriguez, M.T.R. 2009. Characterization of wet precipitation by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Jour. Hazardous Mat.*, 171: 230-240.
- Nascimento, C.A., Staggemeier, R., Bianchi, E., Rodrigues, M.T., Fabres, R., Soliman, M.C., Bortoluzzi, M., Luz, R.B., Heinzemann, L.S., Santos, E.L., Fleck, J.D., Spilki, F.R. 2015. Monitoring of metals, organic compounds and coliforms in water catchment points from the Sinos River basin. *Braz. J. Biol.*, 75: 50-56.
- Neas, L.M., Dockery, D.W., Koutrakis, P., Speizer, F.E. 1999. Fine particles and peak flow in children: acidity versus mass. *Epidemiology*, 10: 550-553.
- Nicolás, J.F., Yubero, E., Pastor, C., Crespo, J., Carratalá, A. 2009. Influence of meteorological variability upon aerosol mass size distribution. *Atmosp. Res.*, 99: 330-337.
- Okuda, T., Nakao, S., Katsuno, M., Tanaka, S. 2007. Source identification of nickel in TSP and PM_{2.5} in Tokyo, Japan. *Atmosp. Environ*, 41: 7642-7648.
- Ooki, A., Uematsu, M., Miura, K., Nakae, S. 2002. Sources of sodium in atmospheric fine particles. *Atmosp. Environ*, 36: 4367-4374.
- Patil, R. S., Kumar, R., Menon, R., Shah, M. K., Sethi, V. 2013. Development of particulate matter speciation profiles for major sources in six cities in India. *Atmosp. Res.*, 132-133: 1-11.
- PLANO SINOS - Plano de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. Síntese da Situação Atual dos Recursos Hídricos. Disponível em: http://www.consorciosinos.com.br/conteudo_inst.php?id=plano_bacia. Acessado em 9 set 2015.
- Pope III, C.A. 2000. Epidemiology of fine particulate air pollution and human health: biologic mechanisms and who's at risk? *Environ. Health Perspec.*, 108: 713-723.
- Rosasco, F.V. de, Mariani, R.L., Martins, M.P.P., Pereira, E.B. 2011. Caracterização morfológica de partículas na atmosfera de São José dos Campos – SP, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). *Geoch. Brasil.*, 25: 25-33.
- Schneider, I. L. 2012. Caracterização espectroscópica dos sedimentos da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS). Dissertação de Mestrado, Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 77 p.
- Schwartz, J., Dockery, D. W., Neas, L. M. 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Jour. Air & Waste Manag. Assoc.*, 46: 927-939.
- Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. 2006. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 1203.
- Teixeira, E.C., Garcia, K.O., Meincke, L., Leal, K.A. 2011. Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. *Atmosp. Res.*, 101: 631-639.
- Thorpe, A. & Harrison, R.M. 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Sci. Total Environ.*, 400: 270-282.
- Tian, H.Z., Lu, L., Cheng, K., Hao, J.M., Zhao, D., Wang, Y., Jia, W.X., Qiu, P.P. 2012. Anthropogenic atmospheric nickel emissions and its distribution characteristics in China. *Sci. Total Environ.*, 417-418: 148-157.
- Tiwari, S., Bisht, D.S., Srivastava, A.K., Pipal, A.S., Taneja, A., Srivastava, M.K., Attri, S.D. 2014. Variability in atmospheric particulates and

meteorological effects on their mass concentrations over Delhi, India. *Atmosph. Res.*, 145-146: 45-56.

Witt, M.L.I., Meheran, N., Mather, T.A., Hoog, J.C.M. de, Pyle, D.M. 2010. Aerosol trace metals, particle morphology and total gaseous mercury in the atmosphere of Oxford, UK. *Atmosph. Environ.*, 44: 1524-1538.

Wu, Y.-S., Fang, G.-C., Lee, W.-J., Lee, J.-F., Chang, C.-C., Lee, C.-Z. 2007. A review of atmospheric fine particulate matter and its associated trace metal pollutants in Asian countries during the period 1995-2005. *Jour. Haz. Mat.*, 143: 511-515.