



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LAQUAM - LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL

***AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ARSÊNIO EM
PARTÍCULAS FRACIONADAS POR TAMANHO NA
ATMOSFERA DO RECÔNCAVO BAIANO***

MILENA GOUVEIA OLIVEIRA DE SOUZA

SALVADOR – BA

2011

MILENA GOUVEIA OLIVEIRA DE SOUZA

***AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ARSÊNIO EM
PARTÍCULAS FRACIONADAS POR TAMANHO NA
ATMOSFERA DO RECÔNCAVO BAIANO***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química, da Universidade Federal da Bahia,
como requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Química Analítica.

Orientadora: Prof^a. Dra. Tânia Mascarenhas
Tavares

Salvador, BA, Brasil

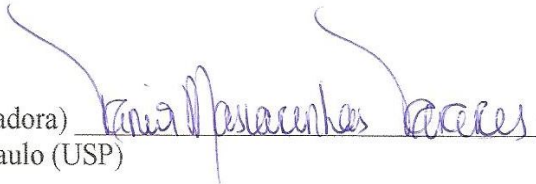
2011


TERMO DE APROVAÇÃO

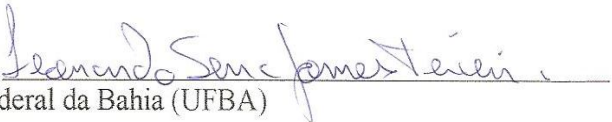
MILENA GOUVEIA OLIVEIRA DE SOUZA


Avaliação da Concentração de Arsênio em Partículas Fracionadas por Tamanho na Atmosfera do Recôncavo Baiano

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Tânia Mascarenhas Tavares (Orientadora) 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Severino Soares Agra Filho 
Doutorado em Economia Aplicada Meio Ambiente, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 07 de outubro de 2011.

Esse trabalho é dedicado:

Aos meus pais Lenaldo e Raimunda, e aos meus irmãos Michelle e Matheus, pelo amor, carinho, amizade, incentivo e compreensão em todos os momentos da minha vida;

A meu marido Marlon, pelo amor, incentivo, compreensão e constante apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me permitido chegar até aqui.

Aos meus pais, Lenaldo e Raimunda, e meus irmãos, Michelle e Matheus, por estarem sempre do meu lado me incentivando e apoiando em todas as decisões e momentos da minha vida.

Ao meu marido Marlon, pelo amor, carinho, confiança e ajuda constante em todas as etapas deste trabalho.

À minha orientadora Prof.^a Tânia Mascarenhas Tavares, pela oportunidade e confiança.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, pela possibilidade da realização deste trabalho e a todos os professores, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos colegas do Laboratório (LAQUAM), pela ajuda prestada durante a realização do trabalho e, de modo especial, a Jorge Bispo pela ajuda nas amostragens.

A meus sogros Dinézio e Vera que participaram ativamente das minhas amostragens.

Às Prof.^{as} Maria de Lourdes e Vânia Campos pelo carinho, amizade e apoio se fazendo presente nos momentos difíceis e ao Prof. Sérgio Ferreira pelas contribuições e ajuda prestada

Ao Prof. Walter Lopes por permitir a realização das minhas análises em seu Laboratório na UNEB e a toda sua equipe, destacando, Samuel Macedo pela ajuda constante nas análises com o AFS.

À minha amiga Marcela pela ajuda constante neste trabalho, a Rogete pelo incentivo e a todos os meus amigos que torceram pelo meu sucesso.

Ao Cnpq pelo suporte financeiro

A minha família e a todos que direta e indiretamente contribuíram para que eu chegasse até aqui.

RESUMO

Atualmente, um dos maiores problemas mundiais é a poluição atmosférica, oriunda essencialmente de fontes antrópicas. Os grandes impactos ambientais, como a degradação da qualidade do ar, são resultados dos processos de desenvolvimento urbano e industrial. O material particulado (MP) tem sido alvo de vários estudos devido aos efeitos nocivos causados ao meio ambiente e a saúde humana. O arsênio, um metalóide que apresenta características tanto de metal como de não-metal, é considerado altamente tóxico. A associação do arsênio ao material particulado pode provocar sérios danos à saúde da população. Os níveis de toxicidade do arsênio são dependentes de sua forma química. As espécies inorgânicas de arsênio, arsenito (AsIII) e arseniato (AsV), são também consideradas agentes carcinogênicos. O Recôncavo Baiano é uma região que apresenta grande importância ambiental, social e econômica para o estado da Bahia. Nesta área encontram-se portos, terminais marítimos e diversos pólos industriais que são as principais fontes de emissão de poluentes para o meio ambiente. O presente trabalho teve por objetivo verificar a concentração do arsênio presentes tanto nas partículas finas, quanto nas partículas grossas do material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano, para avaliar as contribuições deste poluente à saúde da população exposta. A determinação de arsênio em material particulado, utilizando a digestão, com HNO_3 , e a técnica de espectrometria de fluorescência atômica acoplada à geração de hidreto (HG-AFS), mostrou-se eficiente para a matriz estudada com limite de detecção e quantificação de $0,3 \text{ ng m}^{-3}$ e 1 ng m^{-3} , respectivamente. As concentrações médias de arsênio, obtidas no material particulado em algumas regiões do Recôncavo Baiano, estavam em torno de 30 ng m^{-3} , valor cinco vezes maior que o recomendado pela União Européia (6 ng m^{-3}). O arsênio presente no material particulado encontra-se substancialmente nas partículas finas. Alertando para os riscos de exposição da população, nos municípios onde foram feitas as amostragens. Os resultados apresentados neste trabalho são indicativos da necessidade de se atualizar os padrões de qualidade do ar para o Brasil, incluindo outros poluentes como o arsênio.

Palavras-Chaves: Poluição atmosférica, Material Particulado, Arsênio.

ABSTRACT

Currently, one of the biggest global problems is air pollution, derived mainly from anthropogenic sources. The major environmental impacts such as degradation of air quality are the result of urban and industrial development. Particulate matter (PM) has been the subject of several studies due to adverse effects caused to the environment and human health. Arsenic, a metalloid that has characteristics of both metal and non-metal, is considered highly toxic. The association of arsenic to the particulate matter can cause serious damage to health. The levels of arsenic toxicity are dependent on its chemical form. The species of inorganic arsenic, arsenite (AsIII) and arsenate (AsV), are also considered carcinogens. The Recôncavo is a region that has great environmental, social and economical importance for the state of Bahia. In this area there are ports, marine terminals and several industrial complexes which are the main sources of emission of pollutants into the environment. This work aims to make the determination of concentrations of arsenic present in both fine and coarse particles in atmospheric particulate matter of the Recôncavo Baiano to assess this pollutant contributions to the health of the exposed population. The determination of arsenic in particulate matter, using digestion with HNO_3 , and the technique of atomic fluorescence spectrometry coupled with hydride generation (HG-AFS), has proved to be effective in the matrix studied with limit of detection and quantification of $0,3 \text{ ng m}^{-3}$ and 1 ng m^{-3} , respectively. The average concentrations of arsenic, found in the particulate material in some regions of Recôncavo Baiano, were around 30 ng m^{-3} , a value five times higher than recommended by the European Union (6 ng m^{-3}). The arsenic present in the particulate material is substantially in fine particles. Warning against the risks of exposure of the population in the municipalities where the samples were made. The results presented here are indicative of the need to update the air quality standards for Brazil, including other pollutants such as arsenic.

Key Words: Air pollution, Particulate Matter, Arsenic

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa da Baía de Todos os Santos.....	19
Figura 2. Crescimento da frota veicular baiana.....	20
Figura 3. Tipos de Diâmetros equivalentes.....	24
Figura 4. Características das partículas de acordo com o tamanho.....	27
Figura 5: Contribuições do Setor Primário nas emissões de MP _{2,5} em 15 países da União Européia no ano de 2000.....	28
Figura 6: Projeção para o ano de 2020 das Contribuições do Setor Primário nas emissões de MP _{2,5} em 15 países da União Européia.....	28
Figura 7. Formas de deposição das partículas.....	31
Figura 8. Amostrador de alto volume (high-vol).....	34
Figura 9. Impactador em cascata tipo Moudi.....	35
Figura 10. Impactador de Berner com 6 estágios.....	36
Figura 11. Tipos de Fluorescência.....	38
Figura 12. Compostos de arsênio comuns no meio ambiente.....	41
Figura 13. Espécies de arsênio mais encontradas no solo.....	42
Figura 14. Espécies de arsênio mais encontradas na água.....	42
Figura 15. Espécies de arsênio mais encontradas nos organismos vivos.....	43
Figura 16. Espécies de arsênio mais encontradas no ar.....	43
Figura 17. Convenção respirável, torácica e inalável em função da quantidade de partículas totais em suspensão.....	46

Figura 18. Mapa com as estações de coleta.....	59
Figura 19. Impactador em Cascata (Berner) durante amostragem.....	61
Figura 20. Membranas contendo o MP atmosférico distribuídos nos diferentes estágios do impactador utilizado.....	61
Figura 21. Espectrômetro de Fluorescência Atômica AFS 3300.....	65
Figura 22. Curva de calibração para o As(V).....	66
Figura 23. Fluxograma ilustrativo do procedimento analítico.....	67
Figura 24. Curva analítica com e sem adição padrão para verificar o efeito da matriz.....	71
Figura 25. Cartograma comparativo das concentrações de arsênio no material particulado em 1994 e 2011 no Reconcâvo Baiano.....	73
Figura 26. Gráficos da concentração média de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m ⁻³) e normalizada para massa total, durante os quatro dias de amostragem em cada estação.....	75
Figura 27. Gráficos da concentração de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m ⁻³) e normalizada para massa total, no primeiro dia de amostragem de cada estação.....	77
Figura 28. Gráficos da concentração de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m ⁻³) e normalizada para massa total, no segundo dia de amostragem de cada estação.....	78
Figura 29. Gráficos da concentração de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m ⁻³) e normalizada para massa total, no terceiro dia de amostragem de cada estação.....	79
Figura 30. Gráficos da concentração de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m ⁻³) e normalizada para massa total, no quarto dia de amostragem de cada estação.....	80

Figura 31. Concentração de Arsênio versus o Inverso do Diâmetro de Partícula, na Moda Grossa, em seis Estações do Recôncavo Baiano.....**82**

Figura 32. Gráficos da quantidade de arsênio presentes nas partículas finas e grossas das estações amostradas.....**83**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Termos mais usados na representação do material particulado atmosférico e suas definições.....	22
Tabela 2. Informações sobre o material particulado inalável.....	26
Tabela 3. Principais sintomas relacionados a intoxicações por As, Cd, Pb, Cr, Mn, Hg e Ni.....	32
Tabela 4. Padrões de Qualidade do Ar (Atenção, Alerta e Emergência).....	52
Tabela 5. Padrões de qualidade e valores de referência de poluentes em vários países.....	53
Tabela 6. Estimativa do risco de contrair câncer por exposição ao arsênio.....	54
Tabela 7. Informações sobre os locais de amostragem.....	58
Tabela 8. Diâmetro das partículas em cada estágio do impactador de Berner.....	60
Tabela 9. Dados meteorológicos da estação de Areambepe e Lamarão do Passé....	62
Tabela 10. Parâmetros operacionais do AFS para Arsênio.....	65
Tabela 11. Dados do material certificado (NIST-1649a).....	70
Tabela 12. Valores do limite de detecção de arsênio, utilizando a espectrometria de fluorescência atômica em diferentes matrizes ambientais.....	71
Tabela 13: Valores da concentração média de arsênio (ng m ⁻³) em cada estação no período chuvoso de 1994.....	72
Tabela 14. Estimativa de novos casos de câncer nas estações de Candeias, Lamarão do Passé, São Francisco do Conde e Madre de Deus segundo a unidade de risco adotada pela OMS.....	84

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ◆ **AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*
- ◆ **AFS** – Espectrometria de Fluorescência Atômica, do inglês *Atomic Fluorescence Spectrometry*
- ◆ **Arb.** – Arembepe
- ◆ **As** – Arsênio
- ◆ **As (III)** - Arsenito
- ◆ **As (V)** – Arsenato
- ◆ **AsB** – Arsenobetaina
- ◆ **AsC** - Arsenocolina
- ◆ **ATSDR** –
- ◆ **BTS** – Baía de Todos os Santos
- ◆ **C.** – Candeias
- ◆ **CIA** - Centro Industrial de Aratu
- ◆ **CIS** - Centro Industrial de Subaé
- ◆ **CONAMA** - Conselho Nacional de Meio Ambiente
- ◆ **COPEC** - Complexo Petroquímico de Camaçari
- ◆ **D_a** - Diâmetro aerodinâmico
- ◆ **d_a** - Diâmetro de arraste
- ◆ **d_{ap}** - Diâmetro de área projetada
- ◆ **DCPs** - Plasmas de Corrente Direta
- ◆ **d_F** - Diâmetro Feret
- ◆ **D_g** - Diâmetro geométrico
- ◆ **d_M** - Diâmetro de Martin
- ◆ **DMA** - Ácido Dimetilarsônico, do inglês *Dimethylarsinic Acid*
- ◆ **d_{máx}** - Diâmetro máximo
- ◆ **d_{min}** - Diâmetro mínimo
- ◆ **d_p** - Diâmetro de perímetro

- ◆ d_{ql} - Diâmetro de queda livre
- ◆ d_s - Diâmetro de superfície
- ◆ d_{sed} - Diâmetro de sedimentação
- ◆ d_{st} - Diâmetro de Stocks
- ◆ d_v - Diâmetro de volume
- ◆ ρ_0 - Densidade de referência (1g/cm^3)
- ◆ ρ_p - Densidade da partícula
- ◆ **ET AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica, do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*
- ◆ **F AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*
- ◆ **GF AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
- ◆ **HG** - Geração de Hidretos, do inglês *Hydride Generation*
- ◆ **HG AFS** - Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Hidretos, do inglês *Hydride Generation-atomic Fluorescence Spectrometry*
- ◆ **HIVOL** – Amostrador de Grandes Volumes, do inglês *High Volume Sampler*
- ◆ **HPA** – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- ◆ **HPLC** - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*
- ◆ **HPLC-HG-AFS** - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Hidretos, do inglês *High-Performance Liquid Chromatography-Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry*
- ◆ **IARC** - Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
- ◆ **IBGE** - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- ◆ **ICP** - Espectrometria de Emissão Atômica, do inglês *Atomic Emission Spectrometry*
- ◆ **ICP-MS** - Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
- ◆ **IUPAC** - International Union of Pure and Applied Chemistry
- ◆ **K** - Fator de forma
- ◆ **L.P.** – Lamarão do Passé

- ◆ **LAQUAM** - Laboratório de Química Analítica Ambiental
- ◆ **LOD** - Limite de Detecção
- ◆ **LOW-VOL** – Amostrador de Baixo Volume, do inglês *Low Volume Sampler*
- ◆ **LQ** - Limite de Quantificação
- ◆ **M.D.** – Madre de Deus
- ◆ **M.J.** – Menino Jesus
- ◆ **MMA** - Ácido Monometilarsênico, do inglês *Monomethylarsonic Acid*
- ◆ **MP** – Material Particulado
- ◆ **MP_{≤0,1}** - Material Particulado com diâmetro menor ou igual a 0,1µm
- ◆ **MP₁₀** – Material Particulado com diâmetro menor ou igual a 10µm
- ◆ **MP_{2,5}** - Material Particulado com diâmetro menor ou igual a 2,5µm
- ◆ **MP_{2,5-10}** - Material Particulado com diâmetro entre 2,5 e 10µm
- ◆ **PIB** - Produto Interno Bruto
- ◆ **PLE** - Extração do Líquido Pressurizado, do inglês *Pressurized liquid extraction*
- ◆ **PTS** - Partículas Totais em Suspensão
- ◆ **RLAM** - Refinaria Landulfo Alves
- ◆ **S.F.C.** – São Francisco do Conde
- ◆ **TEMANDRE** - Terminal Marítimo de Madre de Deus
- ◆ **USEPA** – United States Environmental Protection Agency
- ◆ **WHO** – World Health Organization
- ◆ **VAB** - Valor Agregado Bruto
- ◆ **XRF** - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, do inglês *X-Ray Fluorescence Spectrometry*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Motivação	18
1.2 Objetivos	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Material particulado atmosférico	22
2.1.1 Classificação.....	22
2.1.2 Distribuição do tamanho de partículas e fontes.....	23
2.1.3 Composição química do MP inalável.....	28
2.1.4 Influências meteorológicas no MP.....	29
2.1.5 Efeitos causados pelo MP.....	30
2.1.6 Métodos de amostragem do MP.....	33
2.1.7 Caracterização do MP.....	36
2.2 Arsênio	40
2.2.1 A toxicidade do arsênio.....	44
2.2.2 A presença do arsênio na atmosfera.....	47
2.3 Alguns casos de contaminação por arsênio	48
2.4 Diretrizes e padrões de qualidade	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 Descrição da área estudada	55
3.1.1 Descrição dos locais de amostragem.....	56

3.2 Procedimento de amostragem.....	59
3.2.1 Equipamento e metodologia de coleta.....	59
3.3 Parâmetros meteorológicos monitorados.....	62
3.4 Procedimentos de análise das amostras.....	63
3.4.1 Solventes e reagentes.....	63
3.4.2 Digestão das amostras.....	63
3.4.3 Análise das amostras.....	64
3.4.4 Controle de qualidade das análises.....	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	70
4.1 Validação do método utilizado.....	70
4.2 Determinação de arsênio no MP atmosférico.....	72
5 CONCLUSÕES.....	86
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	89
ANEXOS.....	99

1-INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos maiores problemas mundiais é a poluição atmosférica, oriunda essencialmente de fontes antrópicas. Os grandes impactos ambientais, como a degradação da qualidade do ar, são resultados dos processos de desenvolvimento urbano e industrial. Os principais poluentes tóxicos emitidos para a atmosfera são: os SO_x (óxidos de enxofre), CO₂ (gás carbônico), os NO_x (óxidos de nitrogênio), COV (Compostos Orgânicos Voláteis) CO (monóxido de carbono), NH₃ (amônia), CH₄ (metano), os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), ozônio (O₃) e Material Particulado (MP). Dentre eles, o material particulado (MP) tem sido alvo de vários estudos devido aos efeitos nocivos causados ao meio ambiente e a saúde humana (SEINFELD, 1997).

O MP é constituído de uma mistura de partículas sólidas e líquidas que ficam em suspensão na atmosfera, em alguns casos, por longos períodos. A maior fonte de emissão, do material particulado encontra-se nos grandes centros urbanos, resultando em uma série de danos à saúde e ao meio ambiente. O MP com diâmetro menor que 10 µm (MP₁₀), por exemplo, consegue chegar ao trato respiratório e aos alvéolos pulmonares, aumentando assim a probabilidade de desenvolvimento de doenças respiratórias, cardiovasculares e câncer nos pulmões (USEPA, 2004).

Os metais são um dos contaminantes que estão em evidência na área científica, devido justamente à sua toxicidade. A utilização de pesticidas e fertilizantes, a combustão de carvão e óleo, a incineração dos resíduos industriais e urbanos, a mineração, refinamento, fundição e emissões veiculares são fontes de metais para a atmosfera. Diversos estudos têm sido feitos sobre os metais e o meio ambiente.

O arsênio é um metalóide, pois apresenta características tanto de metal como de não-metal, considerado altamente tóxico. Ele pode ser encontrado em inseticidas, herbicidas e em alguns compostos que são utilizados na agricultura e no tratamento de determinadas doenças (BURGUERA e BURGUERA, 1993). Na atmosfera, o arsênio

apresenta-se na fase gasosa e adsorvido no material particulado. Seus níveis de toxicidade são dependentes de sua forma química. As espécies inorgânicas de arsênio, arsenito (As III) e arseniato (As V), devido a sua elevada toxicidade, são também consideradas agentes carcinogênicos. Os efeitos nocivos, causados pelo arsênio à saúde humana, levou a União Européia a recomendar um valor limite de 6 ng m^{-3} de As no MP_{10} (EUROPEAN COMMISSION, 2004).

Os problemas causados pela poluição do ar vêm sendo foco de vários questionamentos em instituições de pesquisas, motivando à implantação de programas de monitoramento ambiental e vigilância à saúde em vários países. Nas regiões onde existe um aumento desordenado industrial e da frota veicular, verifica-se que há também um aumento na taxa de mortalidade, causado principalmente por doenças respiratórias e cardiovasculares (CIFUENTES, *et al.* 2001).

1.1 MOTIVAÇÃO

A Baía de Todos os Santos (BTS), apresentada na Figura 1, é uma região que apresenta grande importância ambiental, social e econômica para o estado da Bahia. Nesta área encontram-se portos, terminais marítimos e diversos pólos industriais que são as principais fontes de emissão de poluentes para o meio ambiente.

A principal consequência causada pelos impactos antrópicos é a contaminação ambiental. Dentre os poluentes prioritários, podem-se destacar os metais pesados, por possuir uma elevada toxicidade. Apesar de existir controle das emissões destas fontes, as novas tecnologias e o aumento da industrialização de vários produtos ajudam a introduzir espécies metálicas no ambiente. As várias atividades metalúrgicas presentes no Recôncavo Baiano contribuem, essencialmente, para o aumento das emissões de metais pesados. Estes poluentes podem ser bioacumulados ao longo da cadeia alimentar, afetando alguns de seus componentes e em última instância o homem.

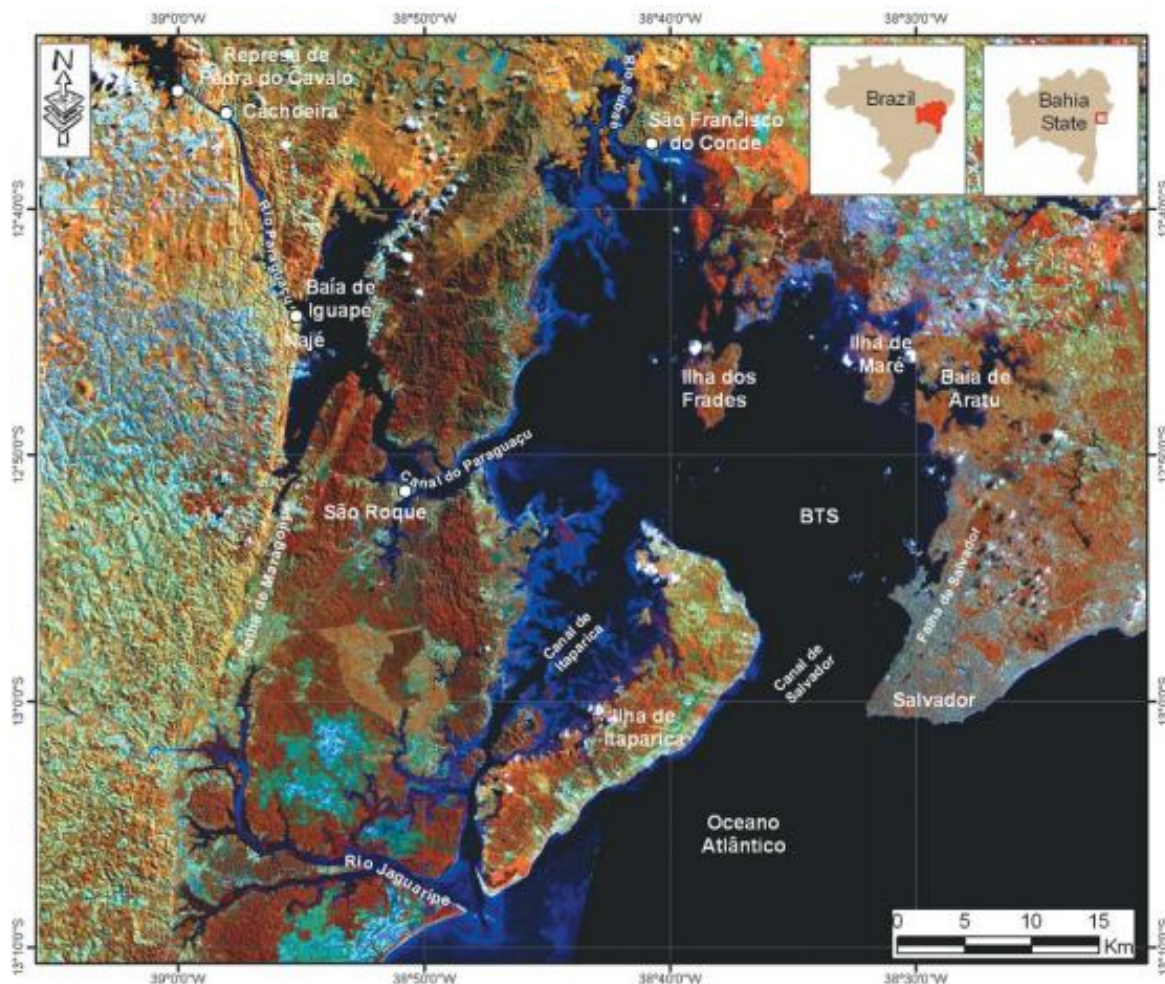


Figura 1. Mapa da Baía de Todos os Santos.
Fonte: Cirano e Lessa, 2007.

Existem vários trabalhos de pesquisas que visam estudar a ocorrência e impactos causados pelos metais ao meio ambiente. Dentre eles destaca-se um projeto que foi desenvolvido pelo LAQUAM (Laboratório de Química Analítica Ambiental) em parceria com a Petrobrás em 1994-95 (TAVARES, 1996). Cujo objetivo era avaliar o impacto causado pelas atividades petrolíferas sobre o ambiente em torno da Baía de Todos os Santos. Neste projeto, a distribuição de diversas substâncias foi analisada em várias matrizes ambientais como ar, biota comestível e sedimentos, e foram comparadas com dados de outros locais do mundo. Diante dos resultados obtidos, observa-se que o arsênio em material particulado, foi um dos elementos que apresentou uma concentração elevada se comparados aos outros poluentes em estudo.

Os maiores valores obtidos para arsênio, na época do estudo, foram de 30 ng m^{-3} . Quando comparados aos limites recomendados pela União Européia que era de $1 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ estes valores estavam dentro do limite de qualidade de ar vigente. Mas com o passar do tempo, as agências reguladoras tornaram-se mais restritas quanto aos limites de qualidade do ar, baixando drasticamente estes valores que atualmente é de 6 ng m^{-3} , segundo a União Européia.

A frota veicular baiana cresceu bastante nos últimos anos (Figura 2). Segundo dados do Detran, em setembro deste ano, a frota de veículos chegou a 2.688.097 em toda a Bahia. Só na capital este número foi de 762.308 veículos. As consequências deste crescimento elevado são: engarrafamentos constantes, um consumo maior de combustível e consequentemente o aumento da poluição atmosférica.

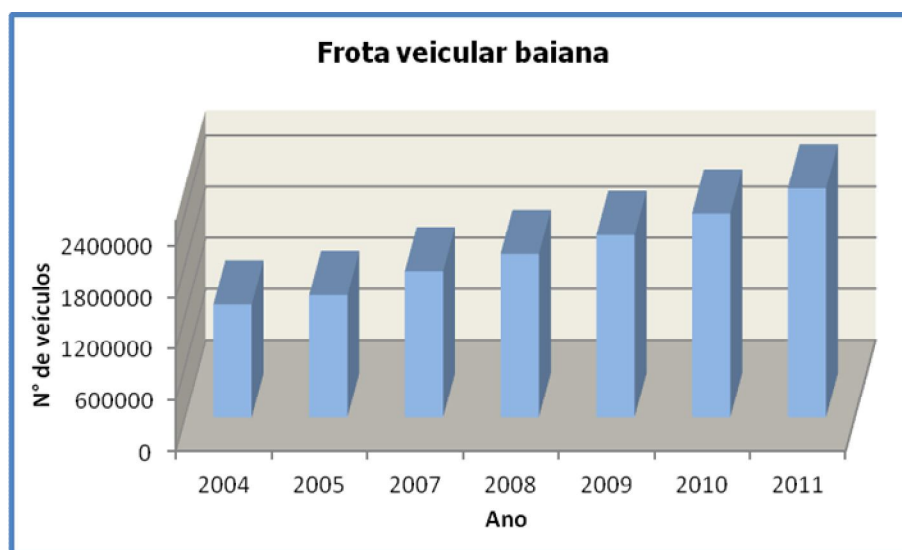


Figura 2- Crescimento da frota veicular baiana.
Fonte: Detran, 2011.

Assim, o crescente aumento da frota veicular baiana, associado aos limites de qualidade do ar estabelecidos atualmente, sugere a necessidade de novos estudos.

1.2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

A distribuição do arsênio por tamanho de partícula é um parâmetro importante, utilizado para avaliar o seu potencial de toxicidade. Portanto, o presente trabalho tem por objetivo verificar a concentração do arsênio presentes tanto nas partículas finas, quanto nas partículas grossas do material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano, para avaliar as contribuições deste poluente à saúde da população exposta.

Objetivos Específicos:

- ◆ Determinar as concentrações de arsênio, presentes no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano.

- ◆ Verificar se houve um incremento nas concentrações de arsênio, presentes no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Portanto, algumas das estações de amostragem, selecionadas para este trabalho, foram baseadas em resultados de pesquisas anteriores.

- ◆ Fazer uma estimativa do risco determinístico de novos casos de câncer por exposição ao arsênio

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

2.1.1 Classificação

O Material particulado (MP) atmosférico inclui um grupo de substâncias químicas poluentes sob forma de partículas que, devido ao seu tamanho (entre 0,002 μm e $\sim 100 \mu\text{m}$), estão presentes em suspensão na atmosfera, apresentando-se nos estados sólido ou líquido. Alguns dos constituintes do MP são: nitratos, compostos orgânicos, sulfatos, amônio, sal marinho e metais. A Tabela 1 apresenta alguns termos mais utilizados para representar o material particulado atmosférico e suas definições.

Tabela 1. Termos mais usados na representação do material particulado atmosférico e suas definições.

Fonte: Adaptado de Campos, 1995.

TERMOS	DEFINIÇÃO	Diâmetro
AEROSSOL	Partículas finas sólidas, líquidas ou heterogêneas suspensas em uma matriz gasosa.	(0,002- 100 μm)
POEIRA	Partículas sólidas, formadas por processos de desintegração mecânica	(>1 μm)
FUMOS	Partículas sólidas finas, geralmente de forma esférica, resultantes de processos de sublimação ou reações químicas.	(0,01-< 1 μm) Indústria metalúrgica
FUMAÇA	Partículas sólidas finas, principalmente carbono partículas dispersíveis, resultante da combustão incompleta de matéria orgânica.	($\sim 0,5 \mu\text{m}$)
NEBLINA	Suspensão de gotículas em um gás. Gotículas de água que ficam dispersas no ar e diminuem a visibilidade para menos de 1Km.	(5-40 μm)
NÉVOA	Formada por gotículas líquidas, produzidas por processos de condensação ou atomização. Reduzem a visibilidade entre 1-2 km.	(> 40 μm)

As partículas atmosféricas podem ser classificadas como primárias ou secundárias. Primária quando se apresenta na atmosfera com a composição igual a quando foi emitido pelas fontes emissoras. E secundária quando sofre reações químicas e se transformam na atmosfera.

2.1.2 Distribuição do Tamanho das Partículas e Fontes

A distribuição do tamanho das partículas é um dos parâmetros mais importantes para caracterização da poluição atmosférica e para avaliar seu potencial de toxicidade. Ela reflete tanto a natureza da fonte quanto seus efeitos sobre o clima e a saúde.

A maioria das partículas possuem formas bastante irregulares, mas algumas propriedades como massa, volume e velocidade de deposição, dependem do seu tamanho. Assim, para expressar o tamanho das partículas de forma irregular é utilizado o diâmetro equivalente que depende de uma propriedade física. Portanto, uma partícula pode apresentar diversos diâmetros equivalentes em função desta propriedade física.

Há vários tipos de diâmetros equivalentes, um dos mais utilizados é o diâmetro aerodinâmico (D_a). O D_a é o diâmetro de uma esfera de densidade 1 g cm^{-3} , a qual tem a mesma velocidade de queda no ar da partícula considerada. Os impactadores em cascata podem ser usados para medir as partículas separadas por faixas de diâmetro aerodinâmico (USEPA, 2004).

D_a é dado por:

$$D_a = D_g K [\rho_p / \rho_o]^{1/2}$$

Onde:

D_g = Diâmetro geométrico.

K = Fator de forma = 1, no caso da esfera.

ρ_p = Densidade da partícula, negligenciando os efeitos de flutuação do ar.

ρ_0 = Densidade de referência (1g cm^{-3}).

Os vários tipos de diâmetros equivalentes são: diâmetro de superfície (d_s), diâmetro de arraste (d_a), diâmetro de sedimentação (d_{sed}), diâmetro de perímetro (d_p), diâmetro de área projetada (d_{ap}), diâmetro mínimo (d_{min}), diâmetro de queda livre (d_{ql}), diâmetro Feret (d_F), diâmetro de Stocks (d_{St}), diâmetro de Martin (d_M), diâmetro máximo ($d_{máx}$), diâmetro de volume (d_v) (Figura 3).

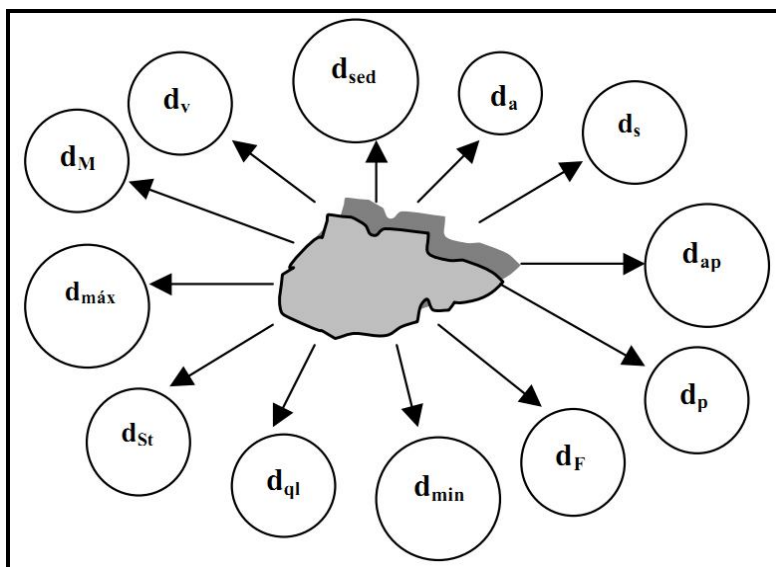


Figura 3. Tipos de diâmetros equivalentes
Fonte: Almeida, 1999.

Através do diâmetro das partículas, o material particulado pode ser dividido em categorias como:

Partículas Totais em Suspensão – são partículas na faixa de tamanho que vai de poucos micrometros até cerca de $50\mu\text{m}$. Elas podem ser coletadas com um amostrador de grande volume (Hi-vol).

Partículas inaláveis – são partículas que possuem diâmetro até 10 μm (MP_{10}). Elas são capazes de chegar as vias respiratórias e pulmonares e são divididas em partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$) menores que 2,5 μm , partículas grossas ($\text{MP}_{2,5-10}$) e partículas ultra-finas ($\text{MP}_{\leq 0,1}$). As partículas finas são as mais perigosas, pois podem atingir os alvéolos pulmonares.

As partículas mais estudadas são as inaláveis (MP_{10}) devido aos impactos causados aos ecossistemas, ao clima e principalmente à saúde pública (ALVES, 2005). A emissão do material particulado é proveniente das fontes naturais como o spray marinho, vulcões e poeiras, e das fontes antrópicas como a combustão de combustíveis fósseis e as atividades industriais.

As partículas grossas do MP_{10} são procedentes das fontes naturais e originadas por processos mecânicos como o desgaste do solo, processos de mineração, atividades industriais, os sais do spray marinho e ressuspensão de poeiras do solo. As partículas mais finas são emitidas especialmente por fontes antrópicas, por meio da combustão veicular e emissões industriais. A origem, composição e outras informações sobre a fração inalável do material particulado estão descritas na Tabela 2 (USEPA, 2004).

Tabela 2. Informações sobre o material particulado inalável (MP₁₀)
Fonte: USEPA (2004).

	PARTÍCULAS FINAS (até 2,5 µm)		PARTÍCULAS GROSSAS
	(< 0,1µm)	(0,1 - 2,5 µm)	(2,5 - 10 µm)
Origem	Combustão, processos sob temperaturas elevadas e reações atmosféricas.	Combustão, processos sob temperaturas elevadas e reações atmosféricas.	Quebra de sólidos.
Formação	Nucleação Condensação Coagulação.	Condensação, coagulação, reação de gases no interior ou exterior das partículas, evaporação de gotas de névoa contendo gases dissolvidos e reagidos.	Atrito mecânico, evaporação de "sprays", suspensão de poeira, reação de gases no interior e exterior das partículas.
Composição	Sulfatos, carbono elementar, compostos de metais, compostos orgânicos com baixa pressão de vapor de saturação.	Íons de sulfato, nitrato, amônio e hidrogênio, carbono elementar, compostos orgânicos, metais (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc.).	Nitratos, cloretos, sulfatos de reações de HNO ₃ /HCl/SO ₂ com partículas grossas. Óxidos de elementos da crosta terrestre, Sais de CaCO ₃ , NaCl, sal marinho. Pólen, esporos de fungos, fragmentos de plantas e animais, desgastes de pneus, pavimentos.
Fontes	Combustão atmosférica, Transformação de SO ₂ e alguns compostos orgânicos, processos com temperaturas elevadas.	Combustão de carvão, óleo, gasolina, diesel e madeira, produtos de transformação atmosférica do NO ₂ , SO ₂ e compostos orgânicos. Processos sob temperaturas elevadas, fundições, siderúrgicas, etc.	Ressuspensão de poeira industrial, e de solo depositado. Suspensão de solo de atividades de mineração e agrícolas. Construção e demolição. Combustão de óleo e carvão. Aerosol marinho Fontes biológicas.
Tempo de Vida na Atmosfera	Minutos a horas.	Dias a semanas.	Minutos a horas.
Processos de Remoção	Crescimento dentro da moda de acumulação. Difusão em direção a gotas de chuva.	Formação de gotas de chuva em nuvens e precipitação. Deposição seca.	Deposição seca. Remoção por precipitação de gotas de chuva.
Distâncias Percorridas Durante o Tempo de Residência	Até dezenas de Km.	Centenas a milhares de Km.	Até dezenas de Km. Centenas a milhares de Km em tempestades de areia.

A Figura 4 mostra a formação e características das partículas atmosféricas de acordo com o seu diâmetro. As partículas que estão na faixa de acumulação (~0,08 - ~1-2 µm) derivam da condensação de vapores de baixa volatilidade e da coagulação de partículas menores ou com elas próprias ou com partículas maiores dessa mesma

moda. As partículas menores, com diâmetro $\leq 0,08 \mu\text{m}$, conhecidas como núcleos de Aitken são produzidas por conversão gás-partícula à temperatura ambiente e por processos de combustão.

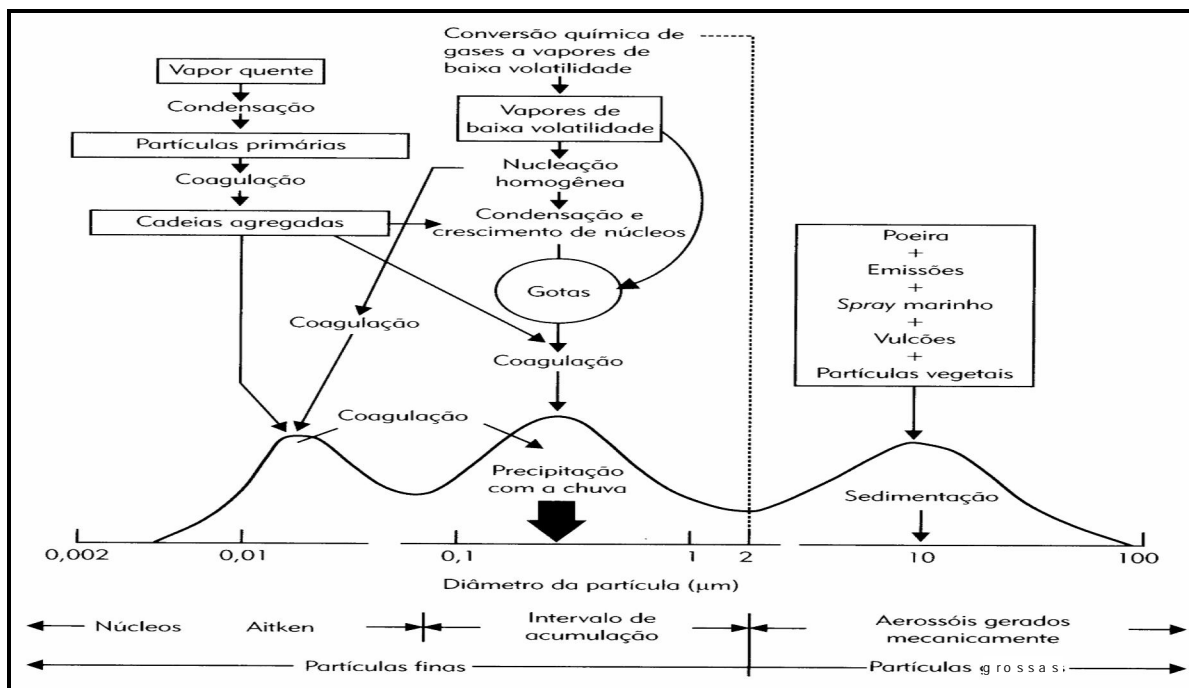


Figura 4. Características das partículas de acordo com o tamanho
Fonte: Adaptado de Campos, 1995.

Segundo a organização Mundial da Saúde (WHO, 2009), o progresso na implementação de tecnologias de controle de emissões e mudanças contínuas na composição das categorias de fontes de emissão irá alterar as contribuições das diversas fontes para as emissões totais de $\text{MP}_{2,5}$. As Figuras 5 e 6 mostram as contribuições do setor primário nas emissões de $\text{MP}_{2,5}$ em 15 países da União Européia no ano de 2000 e as projeções para o ano de 2020.

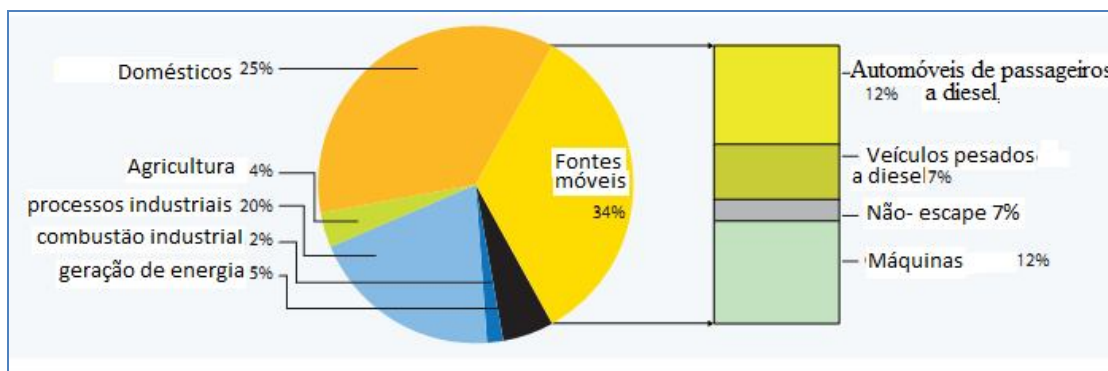


Figura 5. Contribuições do Setor Primário nas emissões de $MP_{2,5}$ em 15 países da União Européia no ano de 2000.
Fonte: WHO, 2009.

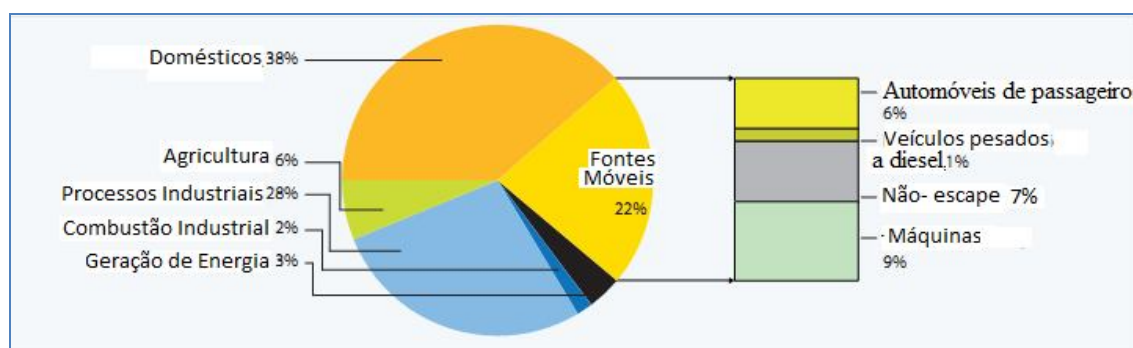


Figura 6. Projeção para o ano de 2020 das Contribuições do Setor Primário nas emissões de $MP_{2,5}$ em 15 países da União Européia.
Fonte: WHO, 2009.

2.1.3 Composição Química do MP Inalável.

Espécies químicas orgânicas (carbono e hidrocarbonetos) e inorgânicas (minerais, sulfatos, nitratos, metais traço e cloretos) são constituintes do material particulado inalável. As altas concentrações de metais, nos grandes centros urbanos, se devem a presença de centros industriais e do intenso tráfego de veículos. A queima de combustíveis fósseis, pela frota veicular, também contribui para a emissão de espécies carbonáceas (carbono elementar e orgânico) e hidrocarbonetos. (ARTÍÑANO *et al.*, 2004; DALAROSSA *et al.*, 2008; MIRANDA e ANDRADE, 2005; MIRANDA e TOMAZ, 2008; SILLANPÄÄ *et al.*, 2006; SLEZAKOVA *et al.*, 2007).

O material particulado, devido a sua composição química, pode causar danos à saúde do indivíduo. A duração da exposição, a toxicidade, a suscetibilidade individual e a concentração, são fatores determinantes na extensão destes danos. Segundo Mariane e Melo (2007), em estudo realizado no Rio de Janeiro, 34% da concentração em massa do $MP_{2,5-10}$ era representada por íons Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} e 28% do $MP_{\leq 2,5}$ era composto de íons SO_4^{2-} e NH_4^+ e o íon K^+ encontrava-se distribuído nas duas frações de material particulado.

2.1.4 Influências Meteorológicas no MP

O tamanho das partículas e as condições meteorológicas são fatores que determinam o tempo de permanência, destas partículas na atmosfera. Algumas variáveis influenciam no tempo de vida e na dispersão do material particulado na atmosfera como: a turbulência, o vento e a estabilidade atmosférica.

- **Ventos**

A ação dos ventos e topografia são parâmetros que contribuem para o transporte e a diluição dos poluentes na atmosfera. O percurso percorrido pelas partículas e a sua concentração é definido pela direção e velocidade dos ventos, respectivamente (KAWANO, 2003).

- **Turbulência**

Movimentos irregulares com alterações rápidas de velocidade e direção dos ventos são chamados de turbulência. Sendo constituída por dois processos: a turbulência térmica e a mecânica, ela exerce um papel fundamental no transporte e difusão dos poluentes atmosféricos. A turbulência mecânica determina a

movimentação dos poluentes na direção horizontal, enquanto que a turbulência térmica produz a ascendência e descendência destes poluentes (ALMEIDA, 1999).

- ***Estabilidade atmosférica***

A estabilidade atmosférica é gerada pela formação da inversão térmica, que impede a dispersão da poluição na direção vertical, aumentando a concentração dos poluentes. Desta forma, quanto mais estável é a atmosfera, menor é o transporte e dispersão dos poluentes.

2.1.5 Efeitos Causados pelo MP

- **Efeitos a saúde humana.**

Problemas de saúde, principalmente em sistema respiratório e cardiovascular estão relacionados, geralmente, às partículas inaláveis (MP₁₀). Alguns estudos demonstram que, a poluição do ar por estas partículas aumenta os casos de mortalidade (ZHANG, 2008).

A fixação das partículas no trato respiratório e o processo de deposição utilizado por elas para atingir as diversas regiões estão apresentada na Figura 7. Nesta figura é possível observar que a deposição total ocorre por difusão, sedimentação e impactação. A difusão ocorre com as partículas de tamanho pequeno que se fixam na região mais profunda do trato respiratório. Na impactação as partículas se fixam na região extratorácica, e na sedimentação as partículas de diâmetro entre 1 e 10 μm podem atingir os alvéolos pulmonares. Como consequência, pode ocorrer: dores de cabeça, infecções virais, danos ao sistema nervoso central, irritação ocular, asma, bronquite, enfisema, redução da capacidade pulmonar, câncer de pulmão entre outras (BURNETT *et. al*, 2002).

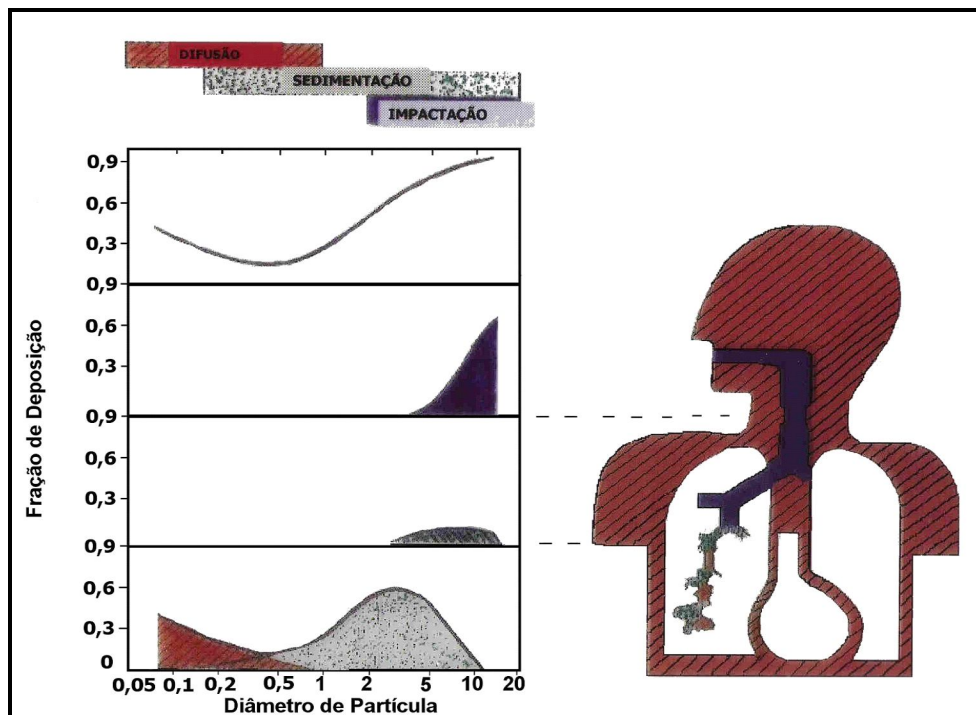


Figura 7. Formas de deposição das partículas
 Fonte: Adaptação de Campos, 1995.

Os sintomas provocados em curto prazo são: insuficiência respiratória, reações inflamatórias no pulmão, implicações no sistema cardiovascular e mortalidade. Nos casos de exposição a longo prazo, os sintomas são: redução da capacidade de respiração, obstrução pulmonar crônica, câncer nos pulmões e mortalidade por doenças cardiovasculares respiratórias (WHO,2006).

Os danos a saúde causados, pela exposição ao material particulado em suspensão no ar podem ser agravados devido a sua associação com metais pesados. Pois estes elementos metálicos possuem propriedades cumulativas por apresentar longos períodos de vida. Portanto, mesmo em concentrações baixas e períodos prolongados de exposição, podem causar intoxicações crônicas. A Tabela 3 apresenta alguns problemas de saúde que pode ser causado pela exposição a alguns elementos.

Tabela 3. Principais sintomas relacionados a intoxicações por As, Cd, Pb, Cr, Mn, Hg e Ni

	Efeito agudo	Efeito crônico	Referência
Arsênio	Efeitos Dermatológicos (hiperpigmentação) Gastrointestinais (desconforto abdominal).	Problemas Cardiovasculares (alterações no Eletrocardiograma e circulação periférica), Respiratórios (faringites, laringites), Sistema nervoso (anormalidades eletroencefalográficas e perda da audição), Teratogênese, Carcinogênese (pulmonar).	ATSDR, 2005
Cádmio	Efeitos Gastrointestinais e pulmonares.	Proteinúria, Hepatotoxicidade, Danos pulmonar, anemia, Carcinogênese (renal).	ATSDR, 1999a
Chumbo	Efeitos Gastrointestinais (cólicas).	Neurológicos (neuropatia), Cardiovasculares (hipertensão), Hematopoiéticos (eritrócitos), Insuficiência renal (fibrose intersticial).	ATSDR, 1999b
Cromo	Irritação do trato respiratório.	Irritação do trato respiratório. Perfuração de septo nasal. Carcinogênico.	ATSDR, 2000
Manganês	Pouco significativos.	Pulmões (Tosse e bronquite). Sistema Nervoso Central (MANGANISMO, deterioração das funções neurológicas, desordens extrapiramidais, Parkinsonismo).	ATSDR, 1999c
Mercúrio	Parestesias Danos renais e cerebrais.	Alterações neurológicas (irritabilidade), tremores, alterações na visão (constrição do campo visual), incoordenação muscular, perda das sensações e dificuldades na memória. Danos renais.	ATSDR, 2003
Níquel	Dermatites, Sinais sistêmicos (cefaléia frontal, vertigens, náuseas, vômitos). Sistema nervoso central (insônia e irritabilidade).	Hipersensibilidade Dérmica (eczema cutâneo). Efeitos nefrotóxicos (degeneração parênquimal). Câncer (nasal e pulmonar).	ATSDR, 2003.

- **Efeitos causados aos seres vivos.**

Os componentes do MP podem causar alguns danos à vegetação como: redução da taxa de crescimento, necrose do tecido das folhas, frutos e caule, diminuição da taxa de crescimento, suspensão do processo reprodutivo da planta e aumento da suscetibilidade a doenças (ALMEIDA, 1999).

Já na vida animal, os efeitos causados são semelhantes aos dos seres humanos como: danos ao sistema respiratório, aos olhos e outros ambientais como: redução das fontes de alimentação e diminuição da capacidade reprodutiva (ALMEIDA, 1999).

2.1.6 Métodos de Amostragem do MP

A amostragem do material particulado fracionado por tamanho é de fundamental importância, principalmente nos estudos relacionados à saúde. A amostragem do material particulado atmosférico é realizada através de amostradores específicos, que possuem um orifício para entrada do fluxo de ar, deixando o material particulado depositado sobre um filtro ou membrana. Os programas de monitoramento são caracterizados pela escolha do método de amostragem bem como a metodologia de análise a ser utilizada.

Os amostradores de grandes (high-vol), médio e baixo volume (low-vol) se tornaram métodos de referência para a organização mundial da saúde (OMS), devido ao bom desempenho deles nas campanhas de amostragens (WHO, 2009; ALMEIDA, 1999). Estes métodos não proporcionam uma amostragem seletiva por tamanho de partícula.

Alguns tipos de amostradores de material particulado estão apresentados abaixo:

- **Amostrador de grandes volumes (high-vol)**

Este tipo de amostrador consiste na coleta do material particulado, existente no ar, sobre um filtro, através de um sistema de sucção cuja vazão é controlada de 1.1 a 1.7 m³ min⁻¹ (aproximadamente 2000 m³ dia⁻¹). O tempo de coleta é de aproximadamente 24 horas. Os filtros são pesados antes e depois da amostragem e a concentração do MP é dada pela divisão entre a massa e o volume de ar amostrado.

Atualmente este amostrador já pode coletar partículas fracionadas por tamanho, devido à existência de um separador inercial, que seleciona estas partículas (Figura 8). Este separador fica situado antes que o fluxo de ar atinja o filtro. Os filtros de coleta, geralmente, são feitos com materiais de Teflon, fibra de vidro e celulose. Algumas características típicas deste método são: baixo custo, alta durabilidade, e baixo grau de sofisticação.

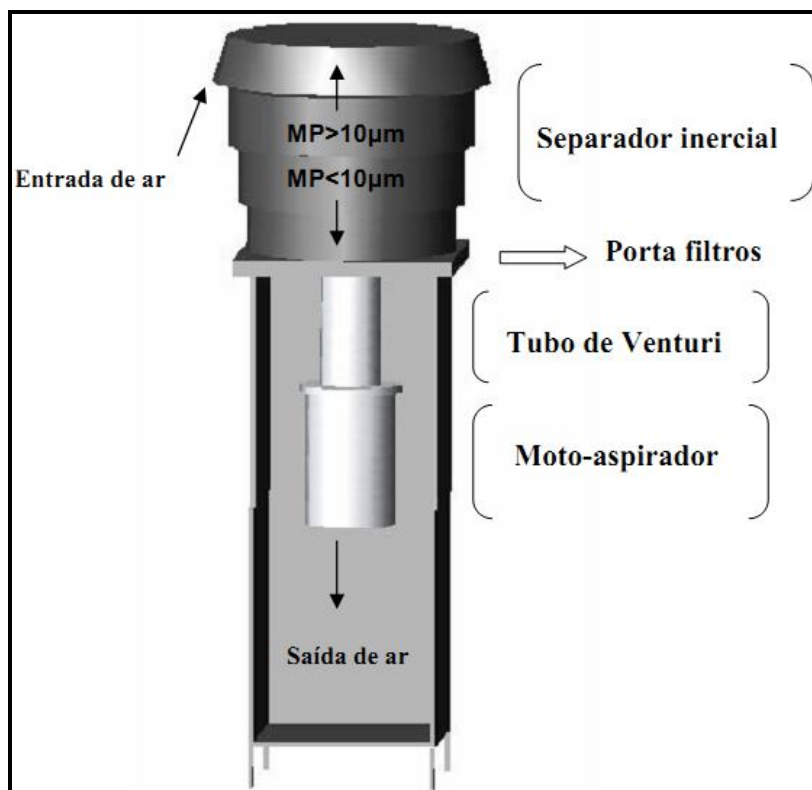


Figura 8. Amostrador de grande volume (high-vol)
Fonte: Silva, 2009.

- **Amostrador de MP fracionado por tamanho**

Neste tipo de amostragem, as partículas são removidas do fluxo de ar por impactação para uma membrana sobre um disco. Os dispositivos utilizados para este tipo de amostragem são chamados de impactadores em cascata, que fracionam as partículas por tamanho com base no diâmetro aerodinâmico das mesmas.

Existem vários tipos de impactadores em cascata e entre os mais conhecidos encontra-se o tipo Moudi e o tipo Berner. A Figura 9 apresenta o impactador em cascata do tipo Moudi.

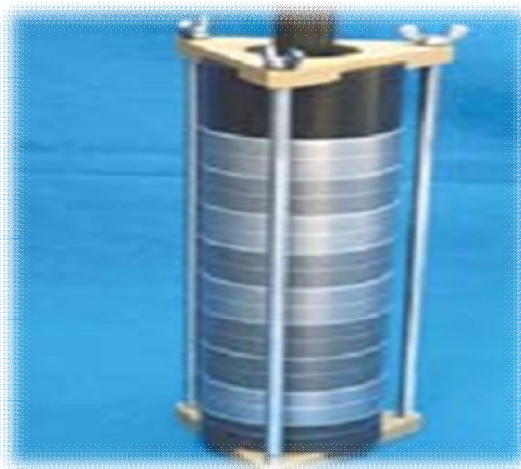


Figura 9. Impactador em cascata do tipo Moudi com 8 estágios
Fonte: www.lapat.iag.usp.br

O impactador do tipo Berner apresenta fluxos variáveis em múltiplos jatos. Em atmosfera com umidade relativa do ar baixa, esta amostragem apresenta um problema que é o repique (bounce) das partículas no meio coletor, levando a uma pequena perda do particulado. Mas este repique pode ser reduzido, otimizando as propriedades adesivas da superfície de impactação das partículas (SILVA, 2009). A Figura 10 apresenta um impactador de cascata do tipo Berner.



Figura 10. Impactador de Berner com 6 estágios.
Fonte: autoria própria.

O impactador de cascata do tipo Berner, com seis estágios foi tipo de amostragem utilizada neste trabalho.

2.1.7 Caracterização do MP

Os filtros ou membranas coletados, contendo o MP, são analisados para determinar a presença de algum componente de interesse específico, tais como metais. A caracterização da composição deste particulado é de fundamental importância, para avaliar os danos causados a saúde humana e ao meio ambiente.

Várias técnicas analíticas são utilizadas para identificar a composição do material particulado atmosférico a depender dos analitos de interesse. No caso de metais as técnicas mais usadas são: espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica (ICP), espectrometria de fluorescência de Raios-X (XRF) e espectrometria de fluorescência atômica (AFS).

Para este trabalho utilizamos a técnica de espectrometria de fluorescência atômica (AFS) acoplada a um sistema de geração de hidretos.

- **Espectrometria de fluorescência atômica (AFS)**

Dentre as técnicas espectrométricas, a espectrometria de fluorescência atômica é a que tem recebido menor ênfase. As atenções, durante muitos anos, estiveram voltadas para: a espectrometria de absorção atômica entre 1960 e 1970, a espectrometria de emissão atômica com fontes de plasmas indutivamente acoplados (ICPs) e de plasmas de corrente direta (DCPs) de 1970 a 1980 e atualmente, o destaque tem sido o acoplamento direto de ICPs com espectrômetro de massas.

No entanto, mesmo não tendo uma história em evidência, a técnica de fluorescência atômica proporciona grandes vantagens em termos de níveis de detecção e linearidade. A sensibilidade vem melhorando bastante devido à qualidade das lâmpadas empregadas como fonte de excitação. Recentemente, lâmpadas do tipo "boosted-discharge" (BHDC), tornaram-se disponíveis comercialmente, mostrando-se uma boa fonte de excitação para o AFS (CARERI *et al.* 1996).

O AFS é uma técnica de análise elementar que utiliza uma fonte de luz para excitar átomos livres a um nível de energia mais alto que o fundamental. Suas aplicações analíticas concentram-se na região do ultravioleta, abaixo de 259 nm. O atomizador é uma chama de difusão hidrogênio-ar que, rica em H facilita o processo de atomização dos hidretos gerados. Esta técnica apresenta um custo reduzido e oferece um sistema de detecção atrativo para a determinação de arsênio e outros elementos formadores de hidretos voláteis em amostras em nível de traços (CARERI *et al.* 1996).

Na fluorescência atômica os átomos do analito são excitados por uma fonte externa a um estado eletrônica de alta energia, que podem voltar a seu estado fundamental emitindo um fóton de várias formas. Segundo os processos de excitação e relaxamento podem-se distinguir vários tipos de fluorescência: a de ressonância, linha direta, em cascata e a assistida termicamente. A Figura 11 apresenta os tipos de fluorescência (INGLE e CROUCH, 1988).

A fluorescência de ressonância é a que possui maior aplicação analítica, pois a probabilidade de transição é maior e conseqüentemente obtém uma intensidade de fluorescência maior.

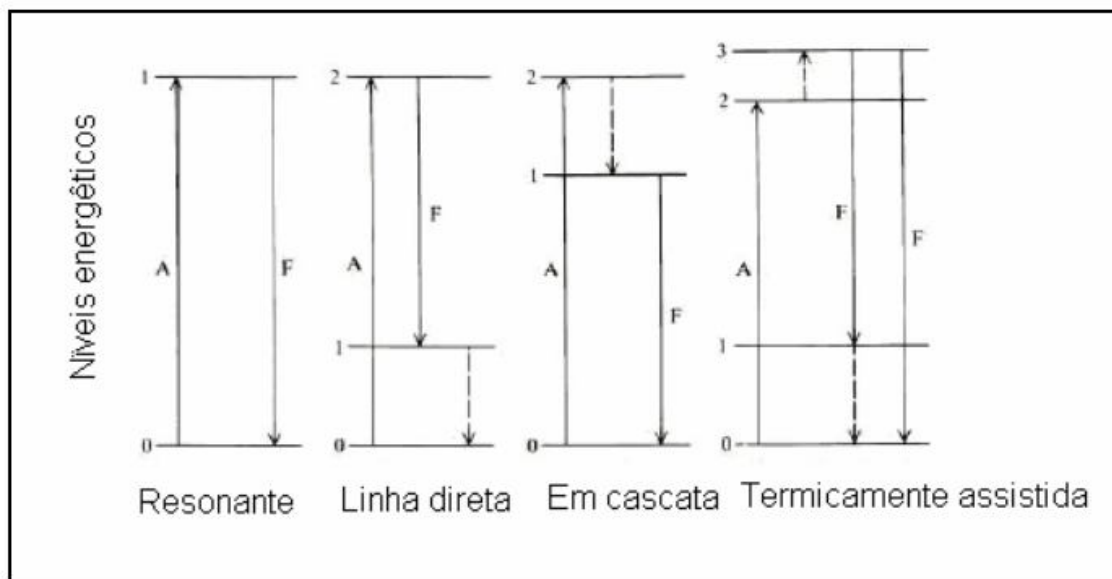


Figura 11. Tipos de Fluorescência
Fonte: INGLE e CROUCH, 1988.

Quando a espectrometria de fluorescência atômica está acoplada à geração de hidreto, proporciona uma alta sensibilidade, especificidade e limites de detecção comparáveis ao ICP-MS. Este acoplamento tornou-se um sistema atrativo, na determinação de arsênio em nível de traço. Vários elementos que formam hidretos podem ser detectados por espectrometria de fluorescência atômica (AFS).

- **Espectrometria com geração de hidreto**

A técnica de geração de hidreto é um processo que produz hidretos voláteis, pelo tratamento da amostra com um agente redutor em meio ácido. O agente redutor mais empregado é o tetraidroborato de sódio (NaBH_4). Esta técnica promove um aumento de sensibilidade, pois é um método eficiente de introdução das amostras.

A espectrometria de absorção atômica, fluorescência atômica, emissão atômica e espectrometria de massa são algumas técnicas que podem ser acopladas a

geração de hidretos. Estes acoplamentos de sistemas são muito aplicados na determinação de arsênio em nível de traço.

A geração de hidreto separa as espécies de arsênio, dos outros componentes da amostra, pois só chegam até o espectrômetro os hidretos gasosos. O restante da matriz da amostra fica na fase líquida. Eliminando desta forma, algumas interferências químicas e espectrais.

- **Aplicação da espectrometria de fluorescência atômica, acoplado a geração de hidreto (HG-AFS) na determinação de arsênio.**

Vários trabalhos foram desenvolvidos utilizando o sistema de espectrometria de fluorescência atômica, acoplado a geração de hidreto (HG-AFS), para diferentes matrizes ambientais.

Pérez *et al*, 2004, desenvolveram um método simples para a determinação de arsênio, bismuto, antimônio, selênio (IV) e telúrio (IV) em material particulado, que foi extraído em água régia e determinado por HG-AFS. Os limites de detecção foram de 0,2 ng m⁻³. Já em 2008, o grupo de Pérez realizou um acoplamento de sistemas para determinação simultânea de As e Se em material particulado da cidade de La Coruña na Espanha, utilizando extração do líquido pressurizado (PLE) seguido de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado e espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto (HPLC-HG-AFS). Os limites de detecção e quantificação encontrados foram na faixa de 0,01 – 0,02 ng m⁻³ e 0,02 – 0,07 ng m⁻³, respectivamente.

Reyes *et al*, 2008, determinaram arsênio em amostras de vegetais utilizando espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto (HG-AFS), o limite de detecção foi de 3ng g⁻¹.

Liu *et al*, 2005, propuseram um método para determinação de arsênio em ervas medicinais chinesas utilizando HG-AFS, o limite de detecção encontrado foi de

0,13 $\mu\text{g L}^{-1}$. O método proposto foi de fácil operação e obteve uma alta sensibilidade e eficiência.

Segundo Zhang *et al*, 2011, o limite de detecção encontrado para arsênio foi de 0,0152 $\mu\text{g g}^{-1}$. A determinação foi feita em folhas de chá utilizando o HG-AFS. Os valores obtidos foram coerentes com os valores certificados para amostras de referência.

2.2 ARSÊNIO

O Arsênio é um metalóide existente na natureza em diversas formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas em diferentes estados de oxidação (-3, 0, +3, +5). É um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, ocupando o 20º lugar na lista dos mais encontrados com cerca de 1,5 – 3 mg kg^{-1} (MANDAL e SUZUKI, 2002).

A origem do arsênio no meio ambiente provém de fontes naturais e antropogênicas. Naturalmente ele é um componente de mais de 245 minerais, onde aproximadamente 60% são arsenatos, 20% são sulfatos e sulfosais e os 20% restantes incluem silicatos, arsênio elementar (As), óxidos e arsenitos, mas apenas algumas dessas formas são encontradas em quantidades significantes. Os combustíveis fósseis, como o petróleo, carvão e xisto, são também fontes naturais de ocorrência de arsênio. Diversos compostos orgânicos também podem ser formados pelo arsênio, os mais comuns são os ácidos monometilarsênico (MMA) e dimetilarsênico (DMA) (MANDAL e SUZUKI, 2002).

Geralmente, o arsênio e seus compostos, apresentados na Figura 12, ocorrem em quantidades de traço ($\mu\text{g L}^{-1}$, $\mu\text{g g}^{-1}$, $\mu\text{g m}^{-3}$ ou inferior) em rochas, solos, água e ar. No entanto, as concentrações podem aumentar em determinadas regiões, devido às atividades humanas.

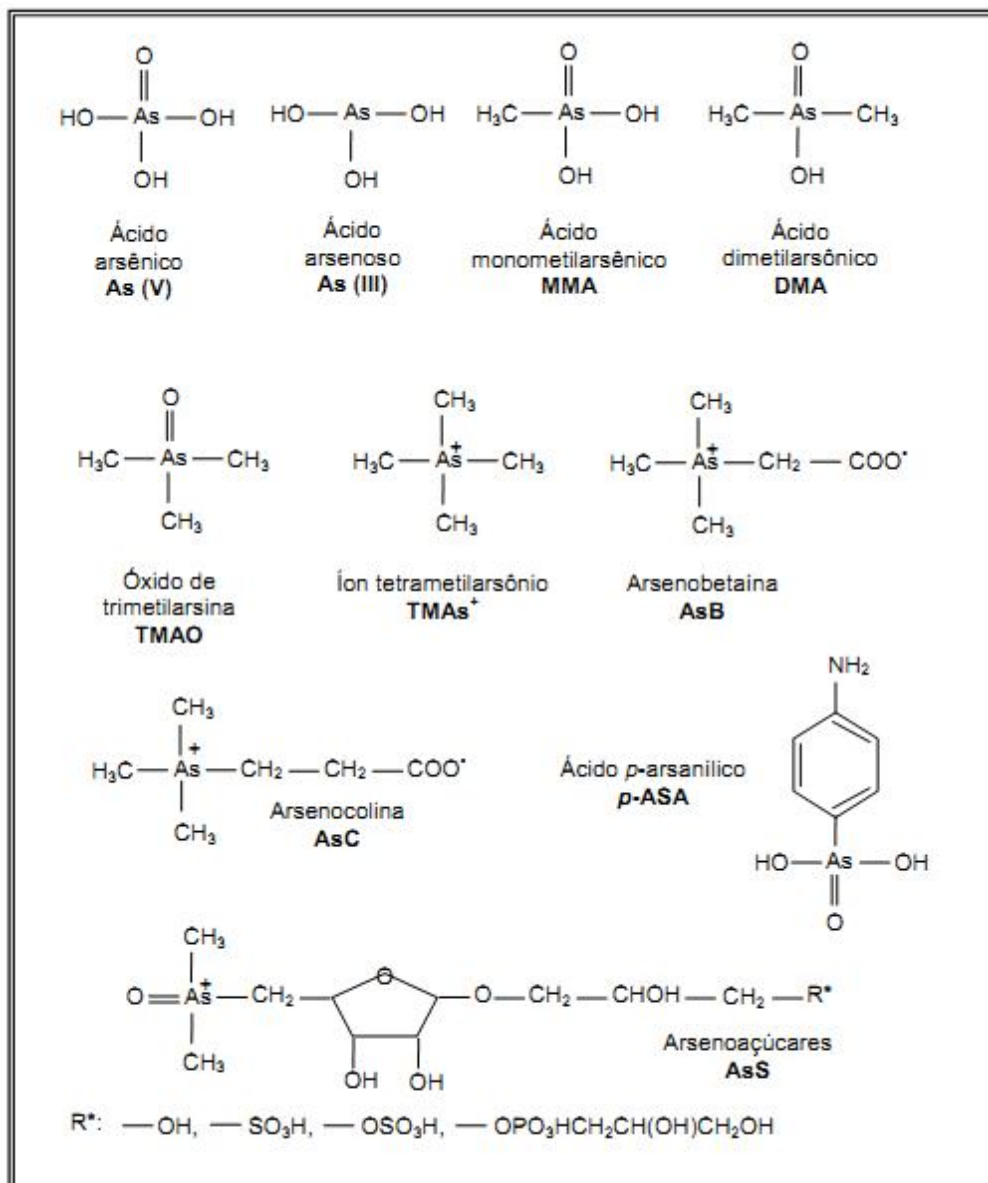


Figura 12. Compostos de arsênio comuns no meio ambiente.
Fonte: Leermakers, 2006.

Arsênio no solo – O As apresenta-se no solo em concentrações mais elevadas que nas rochas. As formas de As encontradas dependem do pH e potencial redox do solo, a principal é a inorgânica, porém existem também espécies na forma orgânica. As espécies mais encontradas são: arsenatos (As V) e arsenitos (As III), ácido monometilarsênico (MMA), ácido dimetilarsênico (DMA) e óxido de trimetilarsina (TMAO), apresentados na Figura 13 (MANDAL e SUZUKI, 2002).

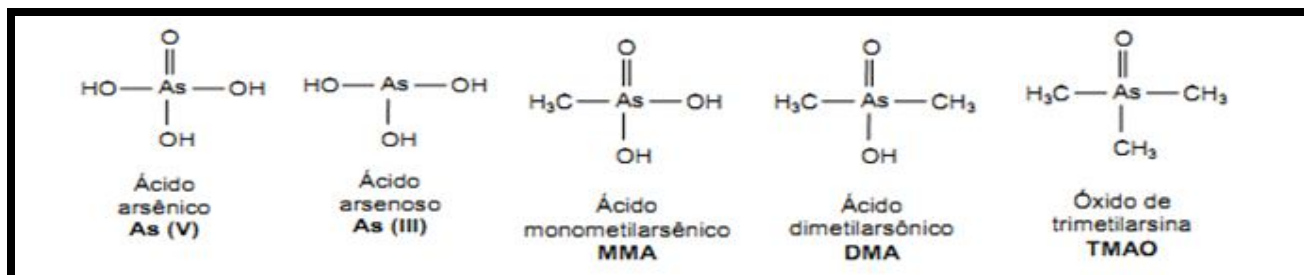


Figura 13. Espécies de arsênio mais encontradas no solo.
 Fonte: Adaptada de Mandal e Suzuki, 2002.

Arsênio na água – A presença do arsênio em águas naturais depende da composição geológica, características hidrológicas e grau de poluição do local. Geralmente a sua concentração nestas águas é baixa, estando dentro do limite aceitável que é de no máximo $10 \mu\text{g L}^{-1}$, segundo a resolução Conama 357/05 (BRASIL, 2005). As espécies mais encontradas são: arsenocolina (AsC), arsenobetaina (AsB), As(III), As(V) e óxidos de tetrametilarsônio (TMAO), apresentadas na Figura 14. Algumas espécies como: As^0 e AsH_3 são raras em ambientes aquáticos (LEERMAKERS *et al*, 2006).

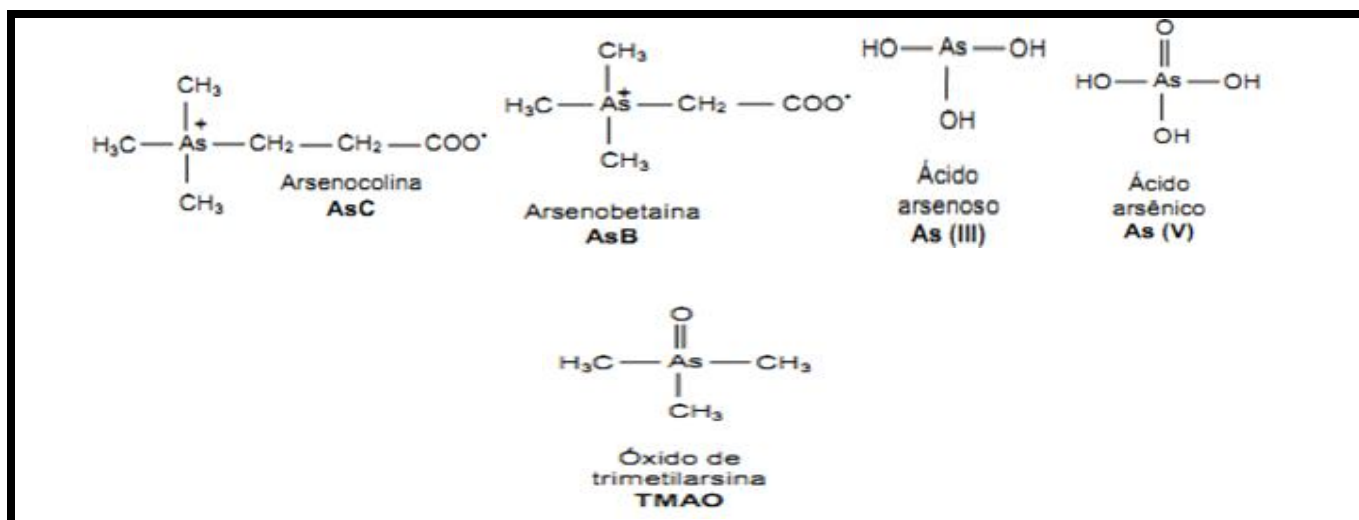


Figura 14. Espécies de arsênio mais encontradas na água.
 Fonte: Adaptado de Leermakers *et al*, 2006.

Arsênio nos organismos vivos - O As pode se acumular nos tecidos dos animais e vegetais, mas a sua quantidade depende de alguns fatores como: formas do elemento, concentração e tempo de exposição. A Figura 15 apresenta as espécies de arsênio mais encontradas nos organismos vivos

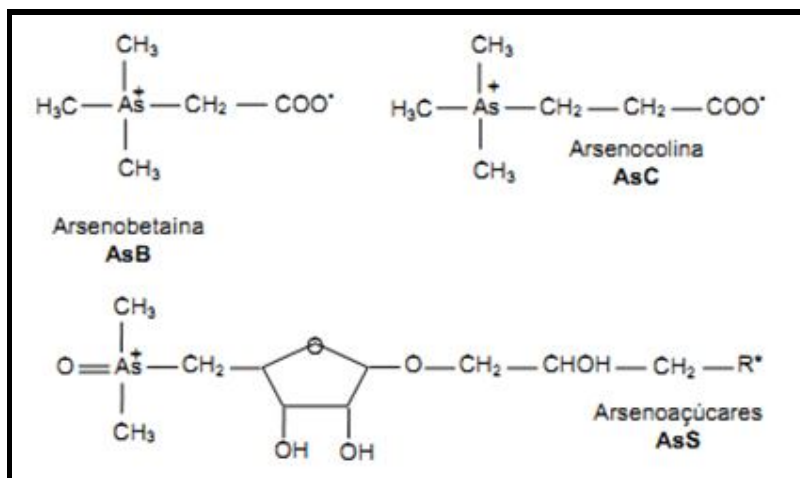


Figura 15. Espécies de arsênio mais encontradas nos organismos vivos.
Fonte: Adaptado de Leermakers *et al*, 2006.

Arsênio no ar – No ar, o arsênio normalmente apresenta-se como uma mistura de arsenato e arsenito e encontra-se quase que totalmente adsorvido no material particulado (Figura 16) (MANDAL e SUZUKI, 2002).

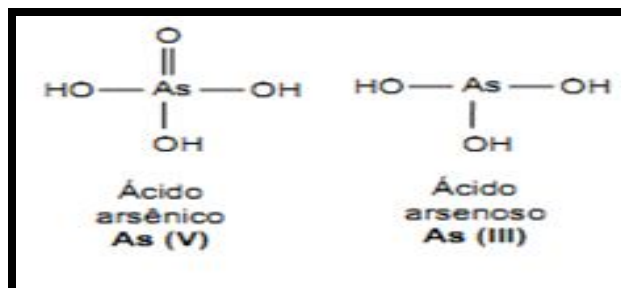


Figura 16. Espécies de arsênio mais encontradas no ar.
Fonte: Adaptado de Leermakers *et al*, 2006.

Na flora e a fauna marinha também existem compostos de arsênio, pois eles podem ser trocados pelo nitrogênio e fósforo nas vias metabólicas. Os organismos marinhos acumulam uma maior quantidade destes compostos de maneira mais eficiente do que os organismos terrestres (HOWARD e HUNT, 1993).

As principais fontes antrópicas do arsênio são: mineração (FeAsS) e fundição de As_2O_3 , produção e uso de inseticidas e preservantes de madeira; metalurgia de cobre e outros metais; queima de carvão e combustíveis fósseis e dutos de gás natural. Os compostos de arsênio também são empregados em menores quantidades na microeletrônica e indústrias ópticas. Todas estas fontes podem levar à contaminação do solo e ar (WHO, 2010).

A produção e o consumo dos variados tipos de produtos arsenicais continuam crescendo, mesmo diante dos grandes danos causados a saúde humana e ao meio ambiente. Um dos maiores importadores de arsênio do mundo é o Estados Unidos. O seu consumo no ano 1998 foi de aproximadamente 27.000 toneladas. No ano de 2000, a produção mundial de trióxido de arsênio (As_2O_3), que é utilizado na preservação da madeira, foi estimada em 33.900 toneladas. A China é considerada uma das maiores produtoras com aproximadamente 40% da produção mundial. A importação de compostos químicos arsenicais, no Brasil em 2000, foi de aproximadamente 1.357 toneladas (SANTOS, 2004).

2.2.1 A toxicidade do arsênio

A toxicidade do arsênio depende de sua forma química, estado de oxidação, estado físico, natureza química dos substituintes no composto de As, taxa de absorção na célula e taxa de eliminação. A ordem decrescente de toxicidade dos principais compostos de arsênio é $AsH_3 > As(III) > As(V) > \text{ácidos alquil-arsênio} > \text{compostos de arsênio} > As^0$ (BURGUERA *et al*, 1992).

Os compostos inorgânicos de As são cerca de 100 vezes mais tóxicos que as formas metiladas (MMA e DMA). $As(III)$ e $As(V)$ são as espécies mais tóxicas, sendo

que o trivalente é cerca de 60 vezes mais tóxico que o pentavalente. Já as espécies arsenobetaína (AsB) e arsenocolina (AsC) são relativamente pouco tóxicas. (CHATTERJEE *et al*, 1995)

Os compostos de arsênio são facilmente absorvidos, via oral (alimentos e água), por inalação (fumaça e poeira) e às vezes por via dérmica, dependendo da solubilidade dos mesmos. Existem dois tipos de toxicidade: a aguda e a sub-aguda. A intoxicação aguda geralmente ocorre através da ingestão de comida ou bebida contaminada e necessita de um atendimento médico imediato, já a intoxicação sub-aguda ocorre por ingestão de alimentos contaminados de forma proposital (JAIN e ALI, 2000)

A exposição prolongada, do ser humano, a espécies inorgânicas de arsênio ocorre, principalmente, através do consumo de águas e alimentos contaminados com este elemento. O resultado desta exposição acaba gerando várias doenças como: distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele, conjuntivite, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares e hiperqueratose. Em geral, o arsênio se acumula nos cabelos, pele e unhas e sua forma de excreção se dá pela urina, fezes e suor. A concentração do arsênio é monitorada na urina através da determinação de arsênio total (WHO, 2010). O arsênio inorgânico é uma das poucas substâncias que pode causar câncer nos humanos através do consumo de água potável. A exposição crônica de mulheres grávidas, ao arsênio através destas águas, aumenta o risco de aborto espontâneo e nascimento prematuro da criança, pois este elemento pode passar através da placenta.

A Agência Americana de Proteção Ambiental (US-EPA) em 1988 apontou o arsênio, como sendo um elemento carcinogênico do grupo (A). A agência internacional de pesquisa sobre o câncer (IARC) classifica o arsênio e seus compostos como cancerígenos para os seres humanos. Os vários tipos de câncer que podem ser causados pelo arsênio são: câncer de pele, bexiga, pulmões e ainda com menor evidência câncer de fígado, rins e próstata (APOSTOLI, 2002)

A distribuição deste elemento por tamanho de partícula na atmosfera é um parâmetro importante para avaliar os danos causados a saúde da população exposta.

As partículas finas se fixam no trato respiratório podendo chegar até os alvéolos pulmonares gerando como conseqüências: dores de cabeça, infecções virais, danos ao sistema nervoso central, irritação ocular, asma e bronquite.

O arsênio é um elemento altamente tóxico. A associação de arsênio e partículas finas pode provocar no caso de exposição em curto prazo: insuficiência respiratória, reações inflamatórias no pulmão e sistema cardiovascular. Nas exposições em longo prazo pode provocar: redução da capacidade de respiração, obstrução pulmonar crônica, diversos tipos de cânceres nos pulmões e mortalidade.

A Figura 17 mostra a quantidade de massa das partículas totais em suspensão contendo as convenções respirável, torácica e inalável em função do diâmetro de partícula.

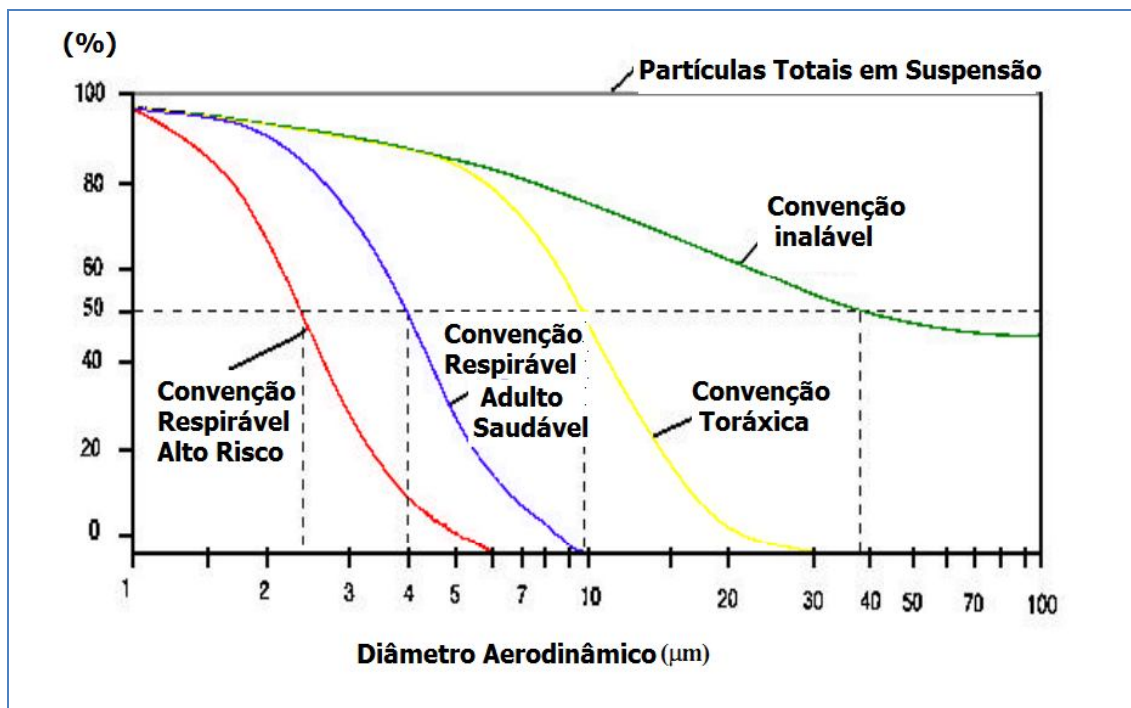


Figura 17. Convenções respirável, torácica e inalável em função da quantidade de partículas totais em suspensão
Fonte: Almeida, 1999.

2.2.2 A presença do arsênio na atmosfera

O arsênio está presente no ar principalmente em sua forma inorgânica, mas a espécie dominante é variável e depende dos tipos de fontes de emissão. Nas regiões localizadas próximas a fundições, fontes vulcânicas e indústrias de carvão, a espécie dominante é o As_2O_3 . A atividade microbiana no solo e águas superficiais favorece a liberação de espécies orgânicas voláteis. Na atmosfera, as espécies reduzidas são oxidadas pelo oxigênio (O_2) e reagem com o dióxido de enxofre (SO_2) ou ozônio (O_3) (WANG e MULLIGAN, 2006)

O arsênio é removido da atmosfera por deposição seca ou por chuvas. O arsênio presente no ar pode ser condensado em partículas de poeira e ser ingerido ou inalado. Segundo Rasmussen *et al.*, (2001), na cidade de Ottawa, a concentração média de arsênio total na poeira doméstica foi de $7,3 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que na poeira das ruas a média foi de $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$.

Na atmosfera a concentração de arsênio é relativamente baixa, mas pode variar de acordo com a região, devido às emissões industriais, queima de combustíveis fósseis e atividades vulcânicas. Os impactos na saúde humana são geralmente associados com a inalação de material particulado menor que $10\mu\text{m}$. Baseado no nível de toxicidade do arsênio, a diretiz nacional de qualidade do ar na cidade de Ontário estabeleceu um padrão de $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (24 horas) de arsênio total (WANG e MULLIGAN, 2006).

Um estudo realizado no Canadá, durante o período de 1985 e 1990, para determinar a quantidade de arsênio presente nas partículas inaláveis (MP_{10}) no ar de 11 cidades e uma região rural. Constatou que a concentração de arsênio estava na faixa de $0,0005$ a $0,017 \mu\text{g m}^{-3}$ (24 horas) (WANG e MULLIGAN, 2006)

Entre setembro de 2001 e março de 2003, a concentração média de arsênio no material particulado em suspensão, na região noroeste de Edmonton, foi de $0,0006$ a $0,00153 \mu\text{g m}^{-3}$ (ALBERTA ENVIRONMENT, 2003).

Segundo Brewer e Belzer (2001), a concentração média de arsênio no material particulado atmosférico de Burnaby Lake foi de $0,023 \mu\text{g m}^{-3}$ e variando de $0,0012$ a $0,28 \mu\text{g m}^{-3}$ em British Columbia.

Em Murdochville e Rouyn-Noranda, Quebec, as concentrações máximas (24 horas) de arsênio encontradas no ar, foi entre $1,0$ e $6,5 \mu\text{g m}^{-3}$, devido a presença de uma fundição de cobre (WANG e MULLIGAN, 2006).

2.3 ALGUNS CASOS DE CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO

- Incidente em Antofagasta no Chile.

Durante 12 anos (1959-1970), cerca de 130.000 habitantes da cidade de Antofagasta no Chile utilizaram água com alto teor de arsênio ($0,8 \text{ mg L}^{-1}$). A água era do rio Tocane e as fontes de arsênio foram relatadas como sendo de sedimentos quaternário vulcânicos, minerais e solo. No início dos anos 60 foram observadas as primeiras manifestações dermatológicas, especialmente em crianças. Em uma pesquisa com 27.088 crianças em idade escolar, 12% apresentaram alterações cutâneas, e os muitos dos moradores de Antofagastan, possuíam pigmentação anormal na pele. Aumentando assim, os casos de câncer de bexiga e pulmão e a mortalidade no Norte do Chile. Para proteger a população, uma estação de tratamento de água foi instalada para remover o arsênio da água potável antes do uso (SMITH *et al*, 2000).

- Incidente no México

Em seis áreas da Região Lagunera, situada na parte central do México com população de 200.000, foram relatadas a exposição crônica ao arsênio através de água, durante 1963-1983. A faixa da concentração de arsênio total encontrada foi de $0,008$ - $0,624 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que concentrações superiores a $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ foram encontradas em 50% destas áreas. A maioria do arsênio encontrado foi na forma

inorgânica, sendo o As (V) a espécie predominante. Os sintomas observados nestas áreas foram manifestações cutâneas (incluindo câncer de pele), distúrbios gastrointestinais e doenças vasculares periféricas. A fonte de arsênio era de origem geológica (sedimentos vulcânicos) (MANDAL e SUZUKI, 2002).

- Incidente na Argentina

Em Monte Quemado na província de Córdoba, norte da Argentina, também foi relatado à contaminação por arsênio em águas subterrâneas. Em 1955 foi relatada a primeira manifestação de doenças de pele e câncer. A população total da área contaminada era de aproximadamente 10.000. Observou-se em Córdoba, que a ingestão de água potável contendo mais de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio ocasionou sinais de intoxicação podendo evoluir para câncer de pele. Durante vários anos 116 pacientes com sinais evidentes de doença crônica de arsênio foram acompanhados. Após 15 anos de acompanhamento, 78 morreram, 24 de câncer (ou seja 30,7% do total de mortes). O problema, em Monte Quemado, foi resolvido com a construção de um canal que abastece a cidade com água (sem arsênio) da província de Salta (NAIDU *et al*, 2006).

- Incidente em Nakajo, Japão

Em 1960, as águas residuais de uma fábrica de produção de sulfeto de arsênio contaminaram as águas dos poços nas proximidades de Nakajo no Japão. Poucas pessoas bebiam desta água contaminada com arsênio ($0,025 - 4 \text{ mg L}^{-1}$). Entre os residentes de Nakajo foram observados doenças cardiovasculares, hepatopatia e alterações hematológicas (MANDAL e SUZUKI, 2002).

- Incidente em Armadale, Escócia central

A taxa de mortalidade provocada por câncer no sistema respiratório foi considerada alta em Armadale, cidade localizada na Escócia com população de 7000,

durante 1969-1973. Devido à contaminação por arsênio proveniente de uma fundição de aço localizada na mesma região. A concentração de arsênio no solo de Armadale era de 52 - 64 $\mu\text{g g}^{-1}$ (MANDAL e SUZUKI, 2002).

- Incidente em Srednogorie, Bulgária

Srednogorie com uma população de 32.000 habitantes possui uma elevada poluição do ar e alta contaminação do solo por arsênio devido à fundição de cobre localizada nas imediações desta cidade. A fundição entrou em operação em 1959 causando a contaminação das águas do rio Topolnitza com uma concentração de arsênio de 750 - 1500 μL^{-1} durante o período de 1987-1990. As emissões aéreas foram estimadas de 5 a 10 toneladas por ano. Em geral, a exposição da população é maior por inalação e também por ingestão de alimentos produzidos no local. Os riscos a saúde da população exposta foram observados pela concentração de arsênio presentes no cabelo, unha e urina (MANDAL e SUZUKI, 2002).

- Incidente nos EUA

Em Anaconda, Montana ocorreu um incidente grave de poluição do ar por arsênio de fundição de cobre com taxas de emissões de trióxido de arsênio de cerca de 16.884 Kg por dia. A mortalidade por doenças do coração foi maior entre os trabalhadores desta fundição. Entre 1938 e 1963, a análise de mortalidade dos trabalhadores na fundição de cobre, em Anaconda, demonstrou uma relação três vezes maior ao risco de câncer no sistema respiratório, quando exposto por um período de oito anos ou mais (MANDAL e SUZUKI, 2002).

2.4 DIRETRIZES E PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

O padrão de qualidade do ar determina, legalmente, quais são as concentrações máximas de uma espécie química na atmosfera, aceitáveis para garantir o bem estar e proteção da saúde da população. Estes padrões são baseados em estudos científicos que relatam os efeitos produzidos por poluentes específicos. Eles são estabelecidos com uma margem de segurança adequada.

Com o objetivo de enfrentar a poluição ambiental, a maioria dos países estabelece as políticas de emissões. Um dos mais importantes órgãos regulamentadores de poluentes atmosféricos no mundo é a agência nacional de proteção ambiental norte americana (USEPA). Quando se discute sobre poluição atmosférica, vários países inclusive o Brasil se baseiam em alguns padrões da legislação americana. Ela estabelece parâmetros para concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ em ar ambiente.

A fixação de padrões de qualidade do ar para poluentes considerados prejudiciais a saúde pública foi exigida a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) pela Diretriz do Ar Limpo (Clean Air Act). A Diretriz do Ar Limpo é uma lei federal dos Estados Unidos aprovada pelo Congresso, para controlar a poluição do ar em nível nacional. A Lei foi aprovada em 1963 e substancialmente alterada em 1970, 1977 e 1990.

A Diretriz do Ar Limpo estabeleceu dois tipos de padrões de qualidade do ar:

- ✓ Padrões primários – Níveis máximos toleráveis da concentração de poluentes na atmosfera, com metas de curto e médio prazo, que não pode ser excedido por mais de uma vez ao ano. Fixam limites com o objetivo de proteger a saúde pública (incluindo pessoas asmáticas, crianças e idosos).
- ✓ Padrões secundários – Níveis desejados da concentração do poluente na atmosfera com metas de longo prazo. Fixam limites com o objetivo de proteger o bem estar público (incluindo danos aos animais, agricultura, vegetação, construção e diminuição da visibilidade).

Revisões periódicas dos padrões de qualidade também foram previstas pela Diretriz do Ar Limpo, com o objetivo de garantir a proteção adequada à saúde humana e ao meio ambiente, realizando atualizações quando necessário.

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através de sua Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/1990 estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar (BRASIL, 1990). Esta mesma resolução ainda estabelece alguns critérios para casos agudos de poluição do ar que são os estados de: Atenção, Alerta e Emergência, presentes na Tabela 4.

Tabela 4. Padrões de Qualidade do Ar (Estados de Atenção, Alerta e Emergência)

Fonte: Brasil, 1990.

Parâmetros ($\mu\text{g m}^{-3}$)-24h	Atenção	Alerta	Emergência
PTS	375	625	875
MP ₁₀	250	420	500
Fumaça	250	420	500

No Japão, em 2009, foram indicados padrões de qualidade ambiental e valores de referência para alguns poluentes atmosféricos. Estes dados estão apresentados na Tabela 5, juntamente com dados dos Estados Unidos (USEPA, 2010 a), União Européia (EUROPEAN COMMISSION, 2011), Organização Mundial da Saúde (WHO, 2006) e Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/1990 (BRASIL, 1990).

No ar de áreas remotas e rurais, a média anual de arsênio total encontra-se na faixa de 0,02 a 4 ng m⁻³ (WHO, 2001). Atualmente os níveis de arsênio para a região Européia estão entre 0,2 e 1,5 ng m⁻³ em áreas rurais, 0,5 e 3 ng m⁻³ em áreas urbanas e inferior a 50 ng m⁻³ em áreas industriais (COMISSÃO EUROPEIA, 2000; PUTAUD et al., 2004). A União Européia segundo a diretriz 2004/107/CE, estabeleceu um limite de média anual para arsênio de 6 ng m⁻³ que entrará em vigor em Dezembro de 2012.

Tabela 5. Padrões de qualidade e valores de referência de poluentes em vários países
Fonte: Adaptado de Toshihiro *et al.*, 2011.

Substância ou material	Média	Quantidade em $\mu\text{g m}^{-3}$ por País				
		Japão	E.U.A (p. primário)	Brasil	U. Européia	OMS
SO ₂	10min	-	-	-	-	500
	1h	262	196	-	350	-
	1dia	105	367*	365	125	20
	1ano	-	79	80	-	-
CO	1h	-	40.000	40.000	-	-
	8h	22.900	10.000	10.000	10.000	-
	1dia	11.400	-	-	-	-
MPS	1h	200	-	-	-	-
	1dia	100	-	-	-	-
MP ₁₀	1dia	-	150	150	50	50
	1ano	-	-	50	40	20
MP _{2,5}	1dia	35**	35	-	25	25
	1ano	15	15	-	20	10
NO ₂	1h	-	188**	320	200	200
	1dia	75-113	-	-	-	-
	1ano	-	100	100	40	40
O ₃	1h	118	-	160	-	-
	8h	-	147	-	120	100

* Não pode ser excedido mais que uma vez por ano

**98th.

O arsênio é considerado um dos elementos mais tóxicos para a saúde humana. Um efeito de toxicidade aguda pode ser produzido nos seres humanos, quando são expostos continuamente a uma concentração alta de arsênio e pode ser diagnosticado rapidamente. Já em concentrações mais baixas, o arsênio não possui um efeito agudo tóxico, porém pode originar um câncer quando a exposição é prolongada (ROY e SAHA, 2002).

A Organização Mundial da Saúde, nas Diretrizes de Qualidade do Ar, recomendou um limite para Arsênio de $1,5 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$, que foi adotado como

unidade de risco de vida por exposição ao arsênio. Significando 1,5 novos casos de câncer dentro do universo de 1000 pessoas, por exposição a cada $\mu\text{g m}^{-3}$ de arsênio (WHO, 2001). A estimativa do risco individual de contrair câncer durante exposição prolongada ao arsênio está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Estimativa do risco de contrair câncer por exposição ao arsênio.
Fonte: Tavares e Nascimento, em publicação 2012.

Fonte	Unidade de risco ($\mu\text{g m}^{-3}$) ⁻¹	Classificação de carcinogenicidade	
WHO ¹	$1,5 \cdot 10^{-3}$	EPA, (IRIS) ² A: Cancerígeno para humanos	IARC ⁴ 1: Cancerígeno para humanos
EPA, (IRIS) ²	$4,3 \cdot 10^{-3}$		
OEHHA ³	$3,3 \cdot 10^{-3}$		

¹World Health Organization (WHO)

²Integrated Risk Information System, US Environmental Protection Agency (IRIS, EPA)

³USA. Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA)

⁴International Agency for Research on Cancer (IARC)

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. DESCRIÇÃO DA ÁREA ESTUDADA

O Recôncavo Baiano está localizado entre 12°33' e 13°10' S e 38°00' e 39°00' W, e abrange a Baía de Todos os Santos (1.052 Km²), as terras ao seu entorno e aproximadamente 30 ilhas.

A primeira atividade industrial de natureza química, estabelecida na Baía de Todos os Santos (BTS), iniciou-se com a produção comercial de petróleo. Com o aumento da demanda de combustíveis fósseis no centro-sul do Brasil, a Petrobras inaugurou, em meados dos anos 50, a Refinaria Landolfo Alves (RLAM) em Mataripe (ao norte, no fundo da BTS) e em 1956 foi inaugurado o terminal marítimo de Madre de Deus. Após sua instalação, o Recôncavo tornou-se o único produtor nacional de petróleo por um longo período, aproximadamente por três décadas (OLIVEIRA, 2003).

Um crescimento industrial foi observado no Recôncavo Baiano, a partir de 1968. O Centro Industrial de Aratu (CIA) criado no final da década de 60 e a formação do Complexo Petroquímico de Camaçari (Copec), criado em 1978, ambos localizados a nordeste da baía, contribuíram para esse crescimento.

O Centro Industrial de Aratu (CIA) é constituído de aproximadamente 200 indústrias, dedicadas à atividades químicas, metalúrgicas, mecânicas, farmacêuticas e alimentícias. O pólo Industrial de Camaçari conta atualmente com várias indústrias dos setores químico e petroquímico, indústria automobilística entre outras. E o complexo industrial localizado em Feira de Santana, Centro Industrial de Subaé (CIS), conta com mais de 150 indústrias.

Com o aumento das atividades industriais, houve um crescimento nas atividades portuárias e, conseqüentemente, a criação de terminais privativos, utilizados para o escoamento da produção industrial e para auxiliar no desenvolvimento dos centros industriais do Recôncavo. Devido a estas atividades e a direção dos ventos predominantes, o Recôncavo é considerado um dos maiores receptores da carga de poluentes atmosféricos (TAVARES, 1990).

3.1.1 Descrição dos locais de amostragem

Foram escolhidas seis estações para amostragem do ar: Candeias, Madre de Deus, São Francisco do Conde, Lamarão do Passé, Menino Jesus e Arembepe, devido às proximidades e possibilidade de influência das emissões do Pólo Industrial de Camaçari, e da Refinaria de Petróleo (RLAM). Alguns fatores foram levados em consideração para a escolha dos pontos de amostragem naqueles locais, tais como: disponibilidade de energia elétrica, segurança dos equipamentos e uma área aberta. As amostragens foram realizadas durante quatro dias em cada estação.

Madre de Deus - localizada em uma ilha, situada na Baía de Todos os Santos, possui ligação com o continente pelos municípios de São Francisco do Conde e Candeias. Está situado na região metropolitana de Salvador, possui uma população recenseada em 2010, de 17.376 habitantes e área de 32.203 km². Com a criação do terminal marítimo da Petrobrás foi construída uma ponte, no final dos anos cinquenta, mas com a maré baixa consegue-se atravessar a pé de um lado para outro. Por ser a praia mais próxima da região possui, além do terminal marítimo da Petrobras, as atividades de pesca artesanal e turismo. Esta região é fortemente marcada por agressões ao meio ambiente, geradas pela indústria petrolífera, destacando-se os derramamentos de petróleo ocorridos em 1992 e 1999. O amostrador foi colocado na varanda de uma escola da rede pública (Colégio Estadual Professor Magalhães Neto), a aproximadamente 6 m do nível da rua. Este ponto escolhido estava situado em uma área residencial, próxima a refinaria Landulpho

Alves (RLAM), a inúmeros parques de estocagem de derivados de petróleo e as atividades portuárias do terminal marítimo da Petrobras (TEMANDRE).

Candeias – Está localizada na região metropolitana de Salvador, às margens da BR 324, ligando-se com a mesma pela BA 522. Sua população recenseada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2010 era de 83.158 habitantes com uma área de 258.357 Km². Possui um dos maiores PIB do estado da Bahia. As maiores atividades econômicas desta região giram em torno do Porto de Aratu, um dos mais importantes portos do Brasil, e de um consolidado parque industrial. Faz parte do Centro Industrial de Aratu, e encontra-se próxima (5 Km) da Refinaria Landulpho Alves - Mataripe (RLAM), a segunda maior refinaria do país. Sofre influência do pólo petroquímico de Camaçari, quando os ventos sopram do leste. O ponto de amostragem escolhido foi o anexo de uma escola da rede pública (Escola Alfredo Serra)

Menino Jesus – é um distrito de Candeias, localizado próximo ao canal de tráfego nacional (km 594 da BR 324) nas proximidades do CIA, também recebendo influência do pólo petroquímico de Camaçari sob vento NE. O local de amostragem foi uma casa com dois andares que é sede da Associação de moradores de Menino Jesus.

São Francisco do Conde - é um município do estado da Bahia, localizado na região metropolitana de Salvador. Possui uma área de 262.855 Km² e população segundo o censo, IBGE 2010, de 33.183 habitantes. Este município possui um dos maiores produto interno bruto (PIB) *per capita* e a sua arrecadação municipal de impostos esta ligada, principalmente, a produção e refino de petróleo pela refinaria da Petrobras, a RLAM. O local de amostragem foi uma escola da rede pública (Escola Estadual Martinho Salles Brasil)

Arembepe – É um distrito de Camaçari, município que abriga um dos maiores pólos petroquímicos do país e belas praias, no litoral norte da Bahia a aproximadamente 30 km de Salvador. É uma vila hippie com acesso pela Linha Verde, estrada que liga Salvador a Aracaju. Além da bela praia com águas cristalinas, Arembepe também abriga uma das sedes do Projeto Tamar, uma importante

iniciativa de proteção ambiental do Brasil, que possui áreas cercadas para proteção aos ovos das tartarugas marinhas. O amostrador foi colocado na área do próprio projeto Tamar, de frente para o mar.

Lamarão do Passé – é um distrito do município de São Sebastião do Passé, localizado a 23 km da refinaria, aproximadamente 2 km da metalurgia de cobre, Caraíba Metais S.A. e a 14 km do centro do Pólo Industrial de Camaçari, na direção dos ventos predominantes SE. O local de amostragem foi uma escola da rede pública (Colégio Municipal Josiane Santos da Conceição).

A Tabela 7 apresenta algumas informações sobre a campanha de amostragem e a Figura 18 mostra o mapa com a localização dos pontos de coleta.

Tabela 7. Informações sobre os locais de amostragem

Local de amostragem	Localização	Períodos de coleta	Fontes locais de emissão de material particulado
Arembepe	12°76' S 38°17' W	13-16/06/2011	Spray marinho
Candeias	12°74' S 38°61' W	16-19/05/2011	Tráfego, indústrias
Lamarão do Passé	12°40' S 38°33' W	23-26/05/2011	Tráfego, indústrias
Madre de Deus	12°44' S 38°36' W	25-28/04/2011	Tráfego, indústrias
Menino Jesus	12°39' S 38°33' W	23-26/05/2011	Tráfego, indústrias
São F. do Conde	12°36' S 38°40' W	16-19/05/2011	Tráfego, indústrias

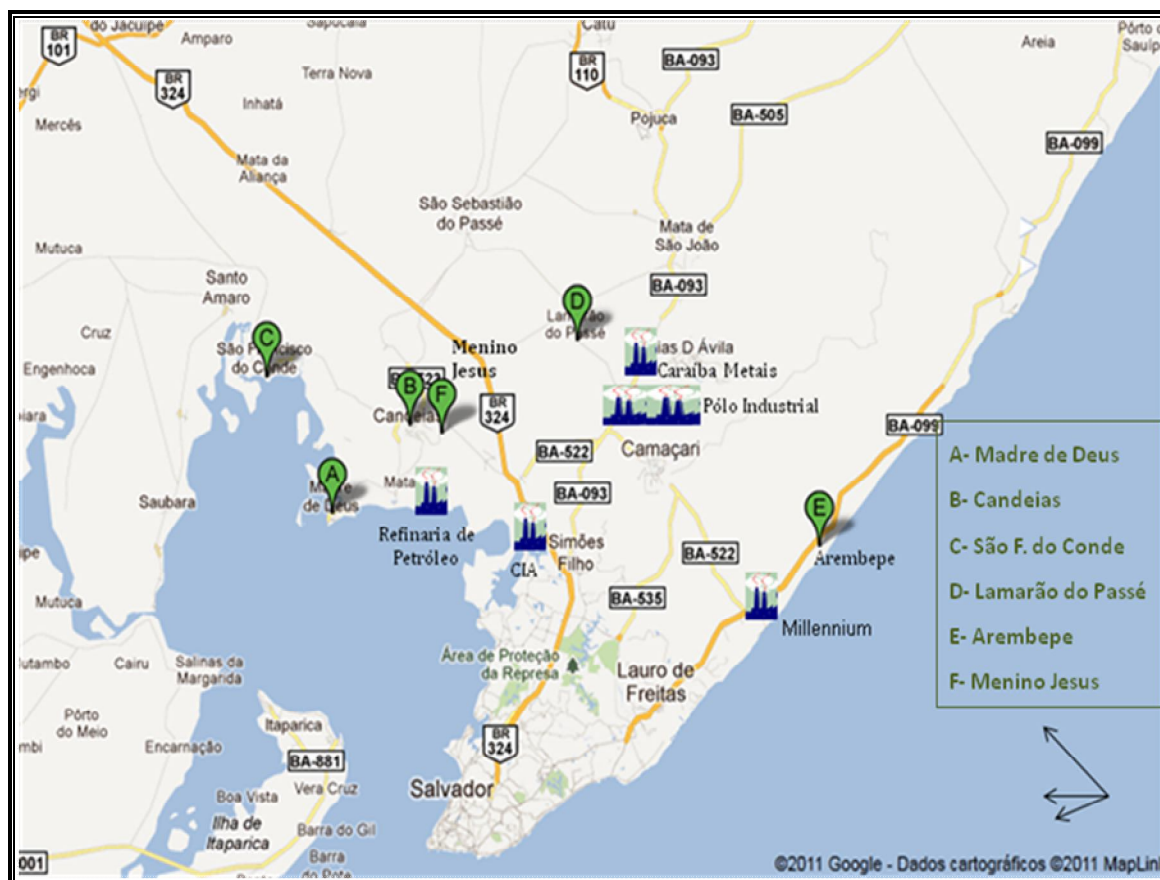


Figura 18. Mapa com as estações de amostragem do MP atmosférico.

3.2 PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM

3.2.1 Equipamento e Metodologia de coleta

As amostras de material particulado atmosférico em suspensão foram coletadas com impactador em cascata de jato múltiplo, Berner (6 estágios), de fluxo $19,3 \text{ L min}^{-1}$ e baixa pressão. As partículas eram fracionadas por tamanho de acordo com as características de corte do impactador utilizado (Tabela 8). Membrana de policarbonato, Nucleopore, com diâmetro de poro de $0,2 \mu\text{m}$ foi utilizada como meio coletor. Diariamente, o impactador era desmontado, cada estágio, anel e cilindro

lateral eram limpos e recarregados com novas membranas e recolocado no local da amostragem.

Tabela 8. Diâmetro das partículas em cada estágio do impactador de Berner

Nº do Estágio	Diâmetro do corte (μm)
1	0,06
2	0,18
3	0,55
4	1,7
5	5,0
6	>14,9

O tempo estabelecido para cada amostragem foi de 24 horas. Cada membrana coletada era retirada com uma pinça plástica e colocada em tubos Eppendorf, rotulados com nome da estação, data e número do estágio. Estes tubos Eppendorf contendo as amostras eram levados ao laboratório e estocados em freezer.

O fluxo de ar no impactador era verificado no início e fim de cada amostragem e um formulário (em anexo) era preenchido com os dados de cada ponto de coleta. A campanha de amostragem foi realizada durante o inverno, entre 25/04 e 17/06/2011, foram coletadas 144 amostras em um período médio de amostragem de 24 horas em cada estação. Esta metodologia utilizada foi adaptada de Monteiro, 1996. As Figuras 19 e 20 apresentam fotos do impactador durante a amostragem e dos seus discos com as membranas amostradas, respectivamente.



Figura 19. Impactador em Cascata (Berner) durante amostragem.

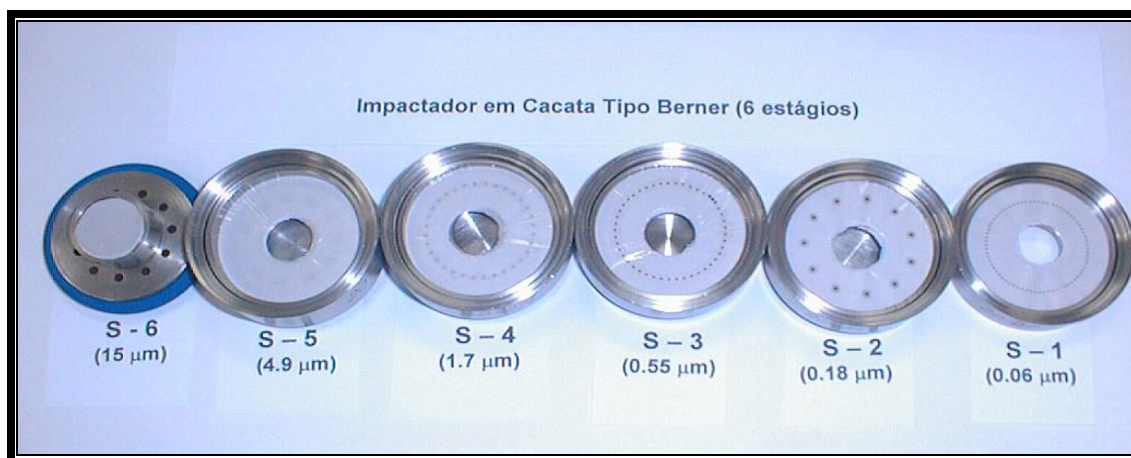


Figura 20. Membranas contendo o MP atmosférico distribuídos nos diferentes estágios do impactador utilizado.

3.3 PARÂMETROS METEOROLÓGICOS MONITORADOS

Os dados meteorológicos durante o período da amostragem estão apresentados na Tabela 9. Os dados foram obtidos das estações meteorológicas Lamarão e Millennium da Cetrel. Não foi possível o acesso a esse tipo de dados meteorológicos em outras estações de amostragem. Os valores dos parâmetros apresentados na Tabela correspondem à média diária.

Tabela 9. Dados meteorológicos das estações de Arembepe e Lamarão do Passé.

Data	Temperatura (°C)	Velocidade dos ventos (m s ⁻¹)	Direção dos vento (graus)	Umidade Relativa (%)
Arembepe				
13-14/06/2011	22,9	2,1	SE 195,6	98
14-15/06/2011	24,2	3,4	SE 159,0	84
15-16/06/2011	24,3	6,8	SE 176,0	73
16-17/06/2011	23,8	4,7	SE 172,0	89
L. do Passé				
13-14/06/2011	24,22	2,1	SE 141,5	90
14-15/06/2011	23,41	2,1	SE 145,0	96
15-16/06/2011	24,04	1,8	SE 176,5	84
16-17/06/2011	23,12	1,8	SE 218,0	92,5

3.4 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE DAS AMOSTRAS

3.4.1 Solventes e Reagentes

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e as soluções eram preparadas usando água Milli-Q ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). A descontaminação de vidrarias, tubos plásticos e materiais em geral, foi realizada em banho de detergente 10% v/v e passados por HNO_3 10% v/v, por no mínimo 24 horas em cada banho. Posteriormente, os materiais foram lavados abundantemente com água ultrapura (sistema Milli-Q) e secos em temperatura ambiente. A solução estoque padrão 1000 mg L^{-1} (As V), foi preparada a partir de As_2O_3 em solução $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução foi neutralizada com H_2SO_4 2 mol L^{-1} e diluída com água deionizada. A solução de ácido clorídrico (6 mol L^{-1}) foi preparada com HCL concentrado (37% v/v Merck). A solução aquosa de tetrahidroborato de sódio (NaBH_4) 2% (w/v) era preparada diariamente, dissolvendo-se o sólido reagente em $\text{NaOH } 1\%$ (w/v) (Merck). Também se utilizou ácido nítrico (HNO_3) concentrado (Merck) e peróxido de hidrogênio, H_2O_2 (Merck). O material padrão de referência certificado, utilizado para validação do método, era constituído por poeira urbana (NIST SRM-1649a) e foi adquirido de National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA).

3.4.2 Digestão das amostras

Após a coleta as membranas eram guardadas em tubos Eppendorf e conduzidas ao laboratório, permanecendo sob refrigeração por um período curto de tempo para evitar perdas. O material particulado contido nas membranas foi submetido ao processo de digestão. As membranas foram transferidas para tubos de vidro, acrescentou-se 3 mL de HNO_3 concentrado. O tubo era fechado com dedo frio,

contendo água à temperatura ambiente, e colocado no bloco de digestão a temperatura de 135°C por um período de 2 horas. Na metade do processo (depois de 1 hora) era adicionado 500 µL de H₂O₂, para tornar o meio mais oxidante. Este processo de digestão foi feito inicialmente em uma amostra de material padrão de referência certificado, constituído de poeira urbana (NIST SRM-1649a) para verificar a eficiência do método. Em seguida, o produto da digestão foi transferido para tubos de 10 mL e o volume foi completado com água deionizada. Os tubos contendo as amostras foram guardados sob refrigeração para posterior análise no equipamento de Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS). Esta metodologia foi adaptada de Macedo *et al.* 2010.

3.4.3 Análise das amostras

A Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS) tem se tornado uma técnica promissora para análise de alguns elementos ambientalmente importantes, incluindo o arsênio. O sistema de espectrometria de fluorescência atômica utilizado é acoplado a um sistema de geração de hidreto, que aumenta a sensibilidade do AFS.

Neste trabalho as análises foram realizadas em um Espectrofotômetro de Fluorescência Atômica, com geração de hidretos, AFS 3300 (Aurora Instruments, INCT-UNEB) (Figura 21). As condições operacionais do equipamento estão descritos na Tabela 10.



Figura 21. Espectrômetro de Fluorescência Atômica AFS 3300 (Aurora Instruments).

Tabela 10. Parâmetros operacionais do AFS para Arsênio

Fluxo do gás proteção (argônio)	800 (mL min ⁻¹)
Fluxo do gás carreador (argônio) (mL min⁻¹)	400 (mL min ⁻¹)
Fluxo da amostra	4 (mL min ⁻¹)
Agente redutor	NaBH ₄ 2% (m/v) em 0,5% NaOH (m/v)
Voltage do Detector	400 V
Altura do atomizador	8 mm
Corrente da lâmpada	80 mA

Depois de digeridas, as amostras eram preparadas para as análises no AFS. Em tubos de 10 ml eram colocados 2 mL da amostra e adicionados 4 mL de HCL 6M. Para cada dia de análise era feita uma curva de calibração para as concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10 e 15 ppb de As (V) (Figura 22). Também foram

feitos brancos dos solventes e brancos das membranas. Todas as análises foram realizadas em triplicata. O procedimento analítico utilizado está ilustrado na Figura 23.

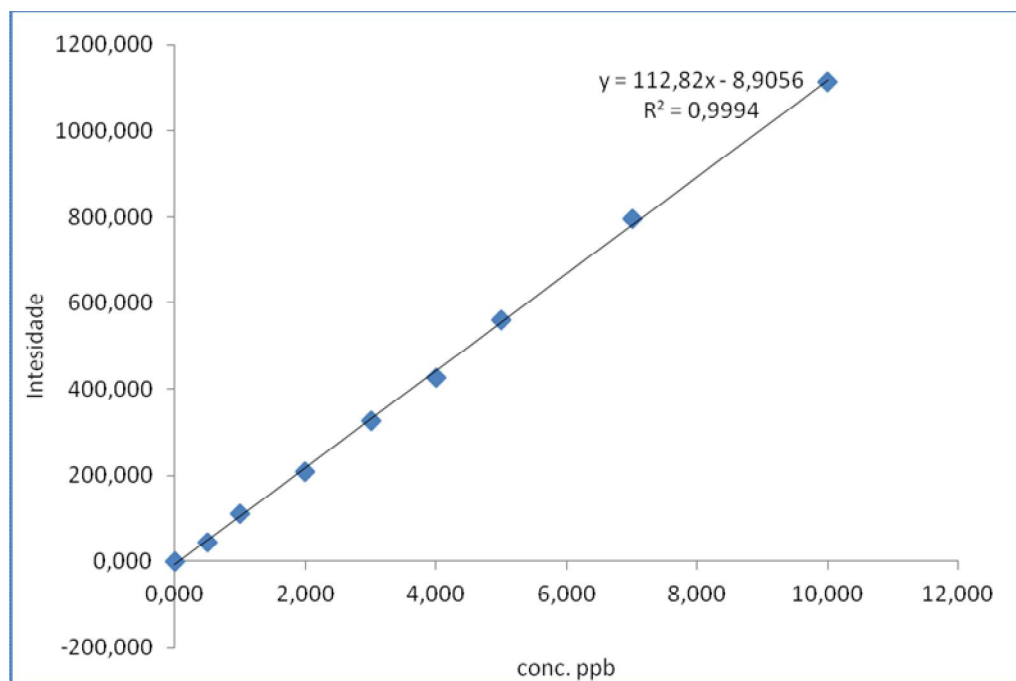


Figura 22. Curva de calibração para o As(V)

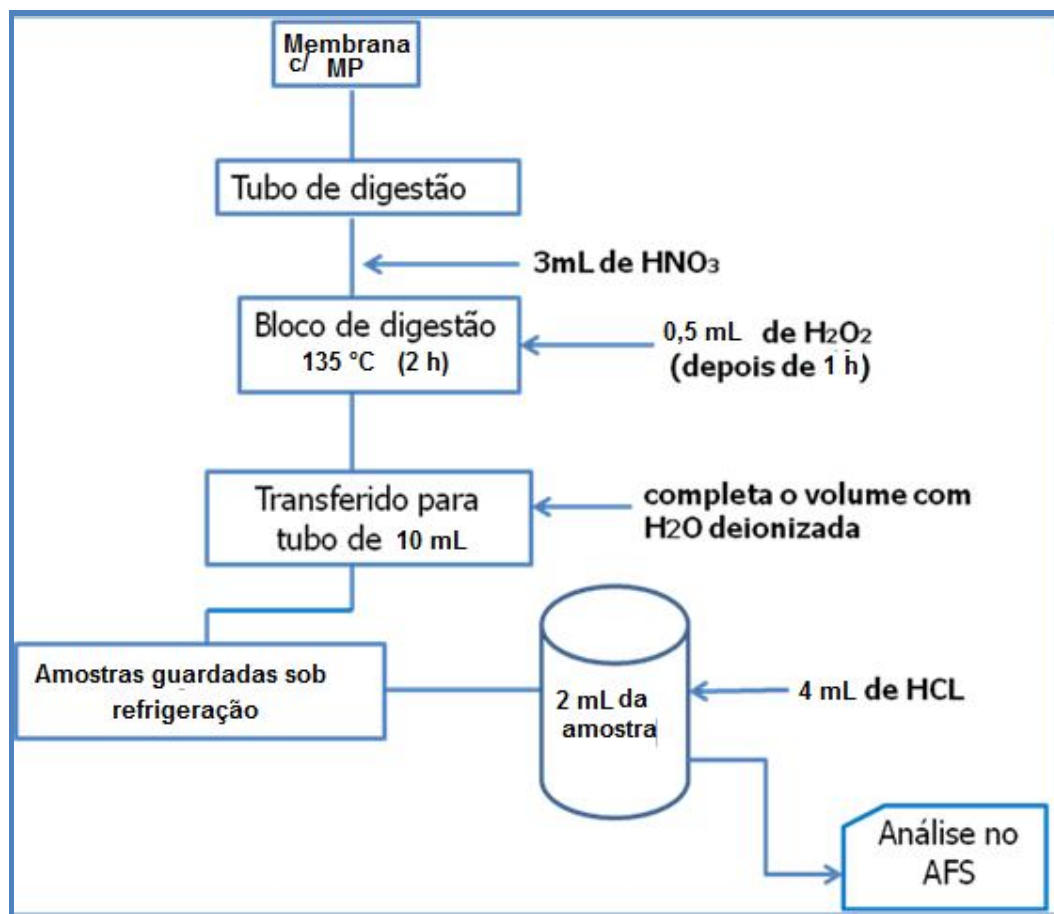


Figura 23. Fluxograma ilustrativo do procedimento analítico

3.4.4 Controle de qualidade das análises

Para cada estação de coleta era feito um branco de campo, que consistia de uma membrana exatamente igual às demais, porém não exposta ao material particulado atmosférico. O branco permanecia no local da coleta durante todo o andamento da amostragem. Este branco foi analisado pelo mesmo processo utilizado para as demais amostras com o objetivo de verificar contaminação durante a amostragem, o transporte e a estocagem. Curvas de calibração do arsênio foram

traçadas, a partir de soluções contendo o padrão de As (V) nas concentrações de 0,5 - 15 ppb.

Para avaliar o desempenho do procedimento e validar o método proposto, figuras de mérito foram determinadas além de verificados o efeito da matriz.

Efeito de matriz

Efeito de matriz é um tipo de interferência ocasionada por fenômenos que acarretam em uma variação do sinal, pelos outros elementos constituintes da matriz analisada. A matriz da amostra a ser analisada pode apresentar espécies que possuam propriedades semelhantes a do analito, ocorrendo assim, um aumento ou diminuição na resposta analítica. Os reagentes e solventes empregados no preparo das amostras para determinação, também podem introduzir esses efeitos. (SKOOG et al., 2006). Para verificar o efeito de matriz sobre o sinal resultante da concentração do As, foram preparadas curvas analíticas da amostra com e sem adição padrão.

Exatidão e precisão

A exatidão do método é definida como o grau de concordância entre o resultado de um teste e o valor de referência aceito. Material de referência certificado foi utilizado para avaliar a exatidão do método. Estes materiais de referência vêm acompanhados de um certificado com seus valores, incertezas e metodologias utilizadas.

A precisão do método foi avaliada, estimando a repetibilidade através do desvio padrão relativo (RSD).

Limites de Quantificação e Detecção

O limite de detecção (LOD) é a menor quantidade do analito que pode ser detectada, mas não quantificada em um procedimento experimental com nível de confiança conhecido. Ele é calculado por:

$$LOD = 3. s / a$$

Onde:

s - é o desvio padrão de replicatas de medidas do branco.

a – coeficiente angular da curva analítica.

O limite de quantificação (LOQ) é a menor quantidade do analito que pode ser quantificada, utilizando um procedimento experimental com adequada precisão e exatidão. Ele é calculado por:

$$LOQ = 10. s / a$$

Geralmente 10 replicatas de amostras do branco independentes são suficientes para este cálculo.

4-RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO UTILIZADO

O material de referência certificado, constituído de poeira urbana (NIST-1649a) foi utilizado para validar o método. O material de referência foi extraído e analisado nas mesmas condições das amostras. A precisão do método foi avaliada através do desvio padrão relativo para $n=3$. A Tabela 11 apresenta os valores encontrados para a amostra de referência. Observa-se que o desvio padrão relativo foi menor que 1% e o procedimento analítico obteve uma recuperação do analito no material certificado de 100%.

Tabela 11. Dados obtidos para o material certificado (NIST-1649a)

NIST-1649a	Média	Desvio padrão (σ)	Desvio padrão relativo (%)	IC (95%)	Valor certificado ($\mu\text{g/g}$)	% Recuperação
As	67,13	0,5	0,75	1,26	67±2	100,2

O limite de detecção encontrado foi de $0,3 \text{ ng m}^{-3}$ e o limite de quantificação foi 1 ng m^{-3} . Verifica-se que estes resultados estão em concordância com os obtidos na literatura utilizando a mesma técnica (Tabela 12).

Tabela 12. Valores do limite de detecção de arsênio, utilizando a espectrometria de fluorescência atômica em diferentes matrizes ambientais.

Matriz ambiental	Técnica	LOD	Referência
MP atmosférico	HG-AFS	0,2 ng m ⁻³	Pérez <i>et al</i> , 2004
MP atmosférico	HPLC-HG-AFS	0.01–0.02 ng m ⁻³	Pérez <i>et al</i> , 2008
Fóssil de dinossauros	HG-AFS	0,03 µg L ⁻¹	Zhou <i>et al</i> , 2004
Bebidas sem álcool	HG-AFS	0,01 a 0,03 ng mL ⁻¹	El-Hadri <i>et al</i> , 2007
Água de mar	HG-AFS	36 ng L ⁻¹	Correia <i>et al</i> , 2010
Água de mar	HG-AFS	0,9 ng L ⁻¹	Featherstone <i>et al</i> , 1998
Leite	HG-AFS	0,006 ng mL ⁻¹	Cava-Montesinos <i>et al</i> , 2003

Para verificar o efeito de matriz sobre o sinal do As, foram preparadas curvas analíticas da amostra com e sem adição padrão. De acordo com o gráfico apresentado na Figura 24 é possível observar que as duas retas correram paralelamente, evidenciando não ter ocorrido quase nenhuma interferência do efeito da matriz nesse tipo de curva.

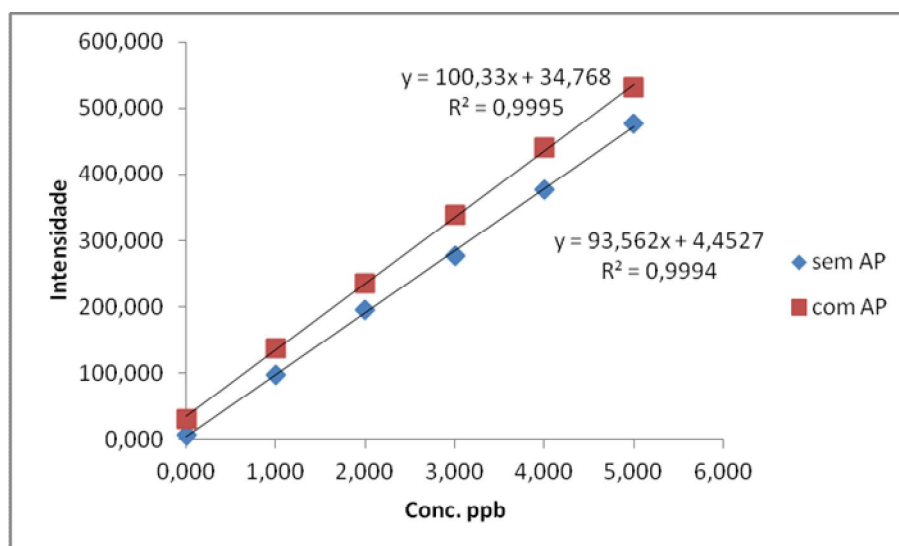


Figura 24. Curva analítica com e sem adição padrão para verificar o efeito da matriz

4.2 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO NO MP ATMOSFÉRICO

• As estações de amostragem consideradas neste trabalho foram escolhidas com o objetivo de avaliar se houve um incremento nas concentrações de arsênio no material particulado atmosférico na área do estudo. Resultados de um estudo anterior, realizado nestas áreas no período de agosto de 1994 e janeiro de 1995, representam concentrações de vários poluentes atmosféricos, dentre eles, o arsênio (TAVARES, 1996). Neste estudo a campanha de amostragem realizada durante o inverno apresentou maiores concentrações de arsênio (Tabela 13). Assim, a campanha de amostragem do presente trabalho foi realizada durante o inverno para melhor comparação dos dados.

Tabela 13: Valores da concentração média de arsênio (ng m^{-3}) em cada estação no período chuvoso de 1994.

Fonte: TAVARES, 1996.

Estação	Concentração média de arsênio (ng m^{-3})
Madre de Deus	1,03
Candeias	31,3
São Francisco do Conde	5,06
Lamarão do Passé	30,5
Menino Jesus	0,03

Os resultados apresentados na Figura 25 mostram que mesmo depois de 16 anos, com o aumento da industrialização, as concentrações de arsênio não apresentaram um aumento significativo nas estações que se situam mais ao norte do Reconcavo como: Candeias, Lamarão do Passé e São Francisco do Conde. Comparando os dados meteorológicos do estudo anterior com os dados atuais para a estação de Lamarão do Passé verifica-se que não houve uma mudança significativa na ação dos ventos, com relação a velocidade e direção. Pode-se concluir que a estabilidade na concentração de arsênio se deve possivelmente a um maior controle das emissões industriais, através da utilização de filtros e lavadores de ar.

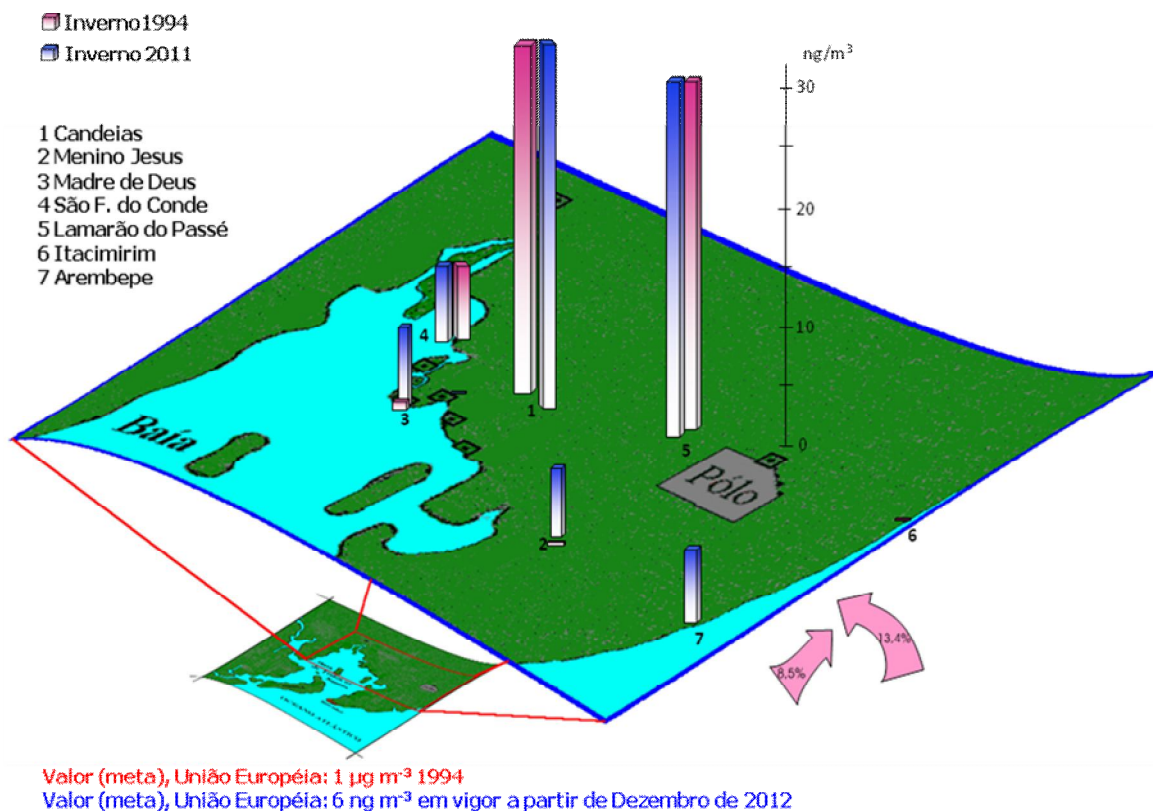


Figura 25. Cartograma comparativo das concentrações de arsênio no material particulado em 1994 e 2011 no Reconcâvo Baiano.

Fonte: Adaptado de Tavares, 1996, sob licença.

Nas estações situadas mais ao sul do Reconcâvo: Menino Jesus e Madre de Deus, houve um aumento nas concentrações de arsênio de 0,03 para 5,33 ng m⁻³ e de 1,03 para 7,13 ng m⁻³, respectivamente. A ausência dos dados meteorológicos como, índices pluviométricos, velocidade e direção dos ventos, para estas regiões, dificulta o esclarecimento das possíveis causas deste aumento. Mas na estação de Menino Jesus podemos relacionar o incremento da concentração de arsênio no MP com o crescimento da frota veicular baiana, visto que este povoado localiza-se as margens da BR-324, uma rodovia que possui um fluxo de veículos constante.

Arembepe, onde as massas de ar potencialmente limpas vindas do Atlântico aportam e também são dali transportadas, tem uma concentração considerada alta devido a sua localização. Isto acontece, provavelmente, porque a direção predominante dos ventos no período da amostragem era SE, sugerindo a possibilidade

do local estar recebendo emissões industriais. Estes dados também podem ser explicados devido a produção do spray marinho ser mais alta no inverno, época em que a campanha de amostragem foi realizada.

No estudo passado (1994) as concentrações encontradas foram de estavam dentro do limite estabelecido pela União Européia ($1 \mu\text{g m}^{-3}$). No entanto, atualmente este limite foi modificado (6 ng m^{-3}) e as concentrações encontradas neste trabalho encontram-se:

- ✓ Superior ao limite estabelecido pela União Européia - As estações de Lamarão do Passé e Candeias que possuem uma concentração média em torno de 30 ng m^{-3} .
- ✓ Próximo ao limite estabelecido pela União Européia – As estações de Madre de Deus, São Francisco do Conde, Menino Jesus e Arembepe com uma concentração média em torno de 5 ng m^{-3} .

Isto se deve justamente pelo fato destas regiões estarem localizadas nas proximidades da principais fontes antrópicas de arsênio para atmosfera, como as indústrias e o tráfego de veículos.

- As amostras de material particulado atmosférico, fracionado por tamanho, foram coletadas por 24 horas durante quatro dias entre abril e junho de 2011 em seis diferentes pontos do Recôncavo Baiano. Na estação de Candeias, devido a problemas técnicos, só foram realizados três dias de coleta.

A Figura 26 mostra os gráficos da concentração média de arsênio no MP atmosférico fracionado por tamanho em ng m^{-3} e normalizada para massa total, encontrado em cada estação durante os quatro dias de amostragem. De acordo com os gráficos é possível observar que o arsênio esta presente tanto nas partículas finas quanto nas partículas grossas do material particulado atmosférico de todas as estações.

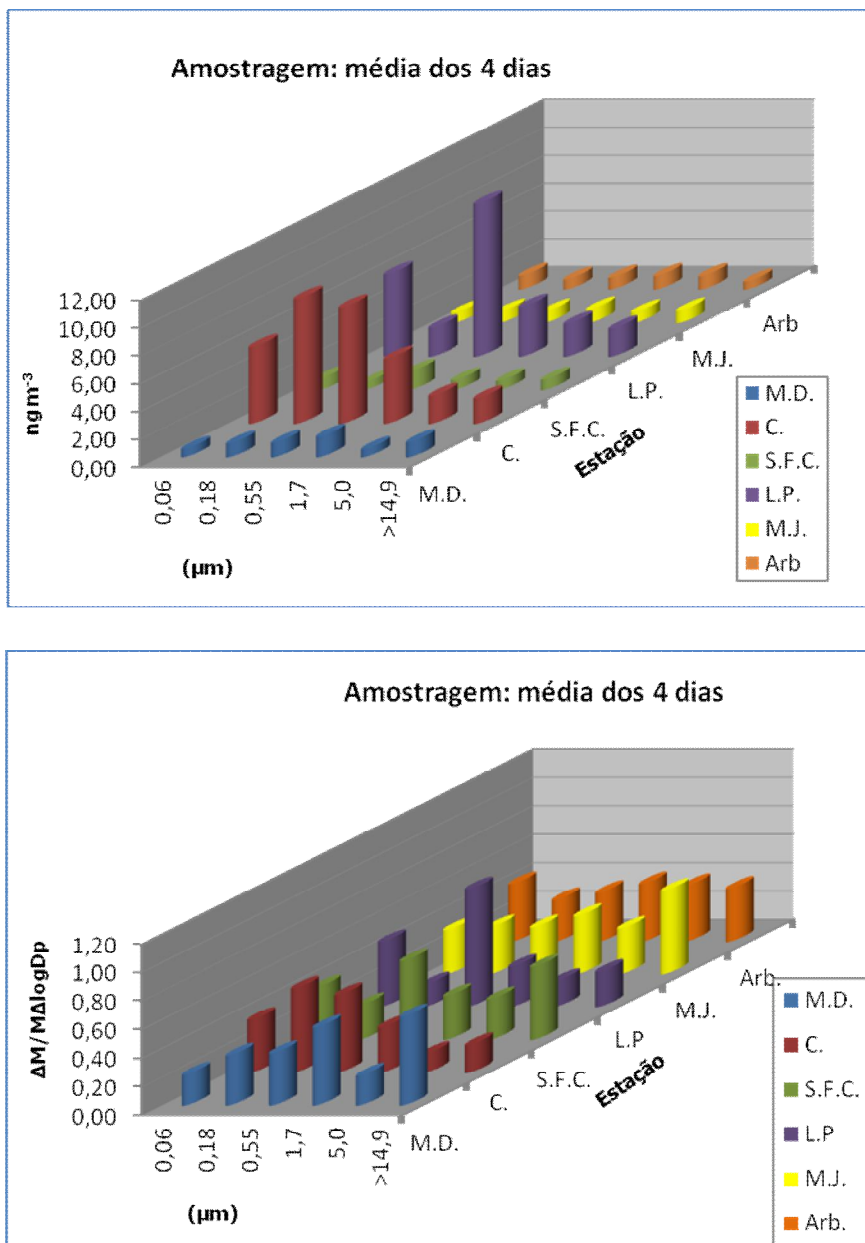


Figura 26. Gráficos da concentração média de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m^{-3}) e normalizada para massa total, durante os quatro dias de amostragem em cada estação.

As Figuras 27, 28, 29 e 30 mostram os gráfico da concentração de arsênio no MP atmosférico fracionado por tamanho em ng m^{-3} e normalizada para massa total encontrado em cada estação por dia da amostragem.

De acordo com os gráficos é possível observar que a distribuição do arsênio no material particulado é bimodal em quase todas as estações, indicando fontes antropogênicas (moda fina) e fontes naturais e processos mecânicos (moda grossa). As estações de Candeias e Lamarão do Passé foram as que mais se destacaram, devido aos valores elevados de arsênio na amostra se comparado com as demais estações. Verifica-se também que em todos os dias de amostragem a variação da concentração de arsênio por estação segue o mesmo padrão. No entanto, a estação de Lamarão do Passé apresenta dois picos característicos na faixa de tamanho de $0,06 - 0,18 \mu\text{m}$ e $0,55 - 1,7 \mu\text{m}$ nos três primeiros dias de amostragem, indicativos de conversão gás-partícula e dois picos no último dia na faixa de tamanho de $0,55 - 1,7 \mu\text{m}$ e $>14,9 \mu\text{m}$, indicando uma possível adsorção na superfície da partícula, como pode ser visto mais adiante (Figura 31). Este fato se deve principalmente por Lamarão do Passé ser um município localizado nas proximidades das principais fontes de liberação deste poluente para a atmosfera.

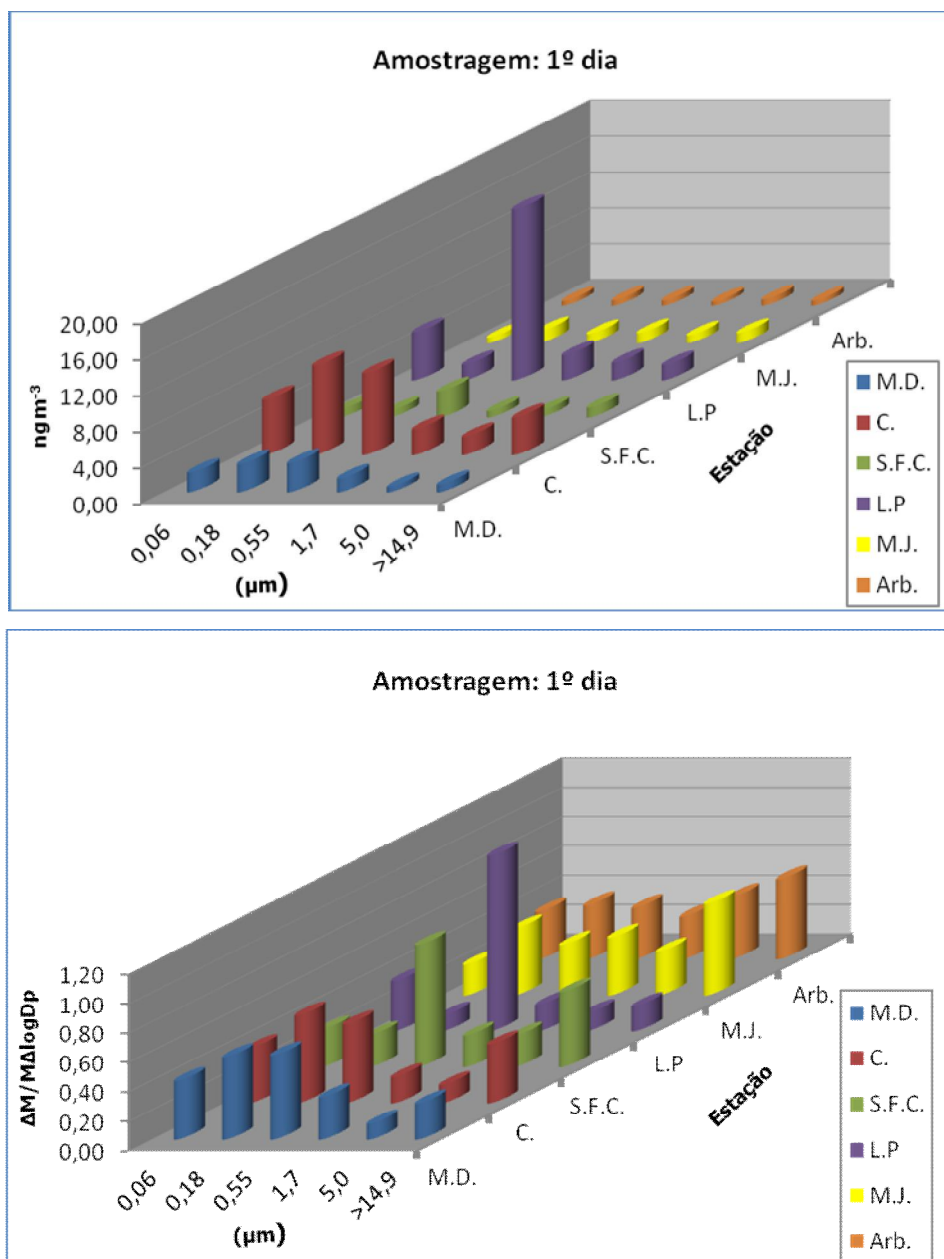


Figura 27. Gráficos da concentração de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m^{-3}) e normalizada para massa total, no primeiro dia de amostragem de cada estação.

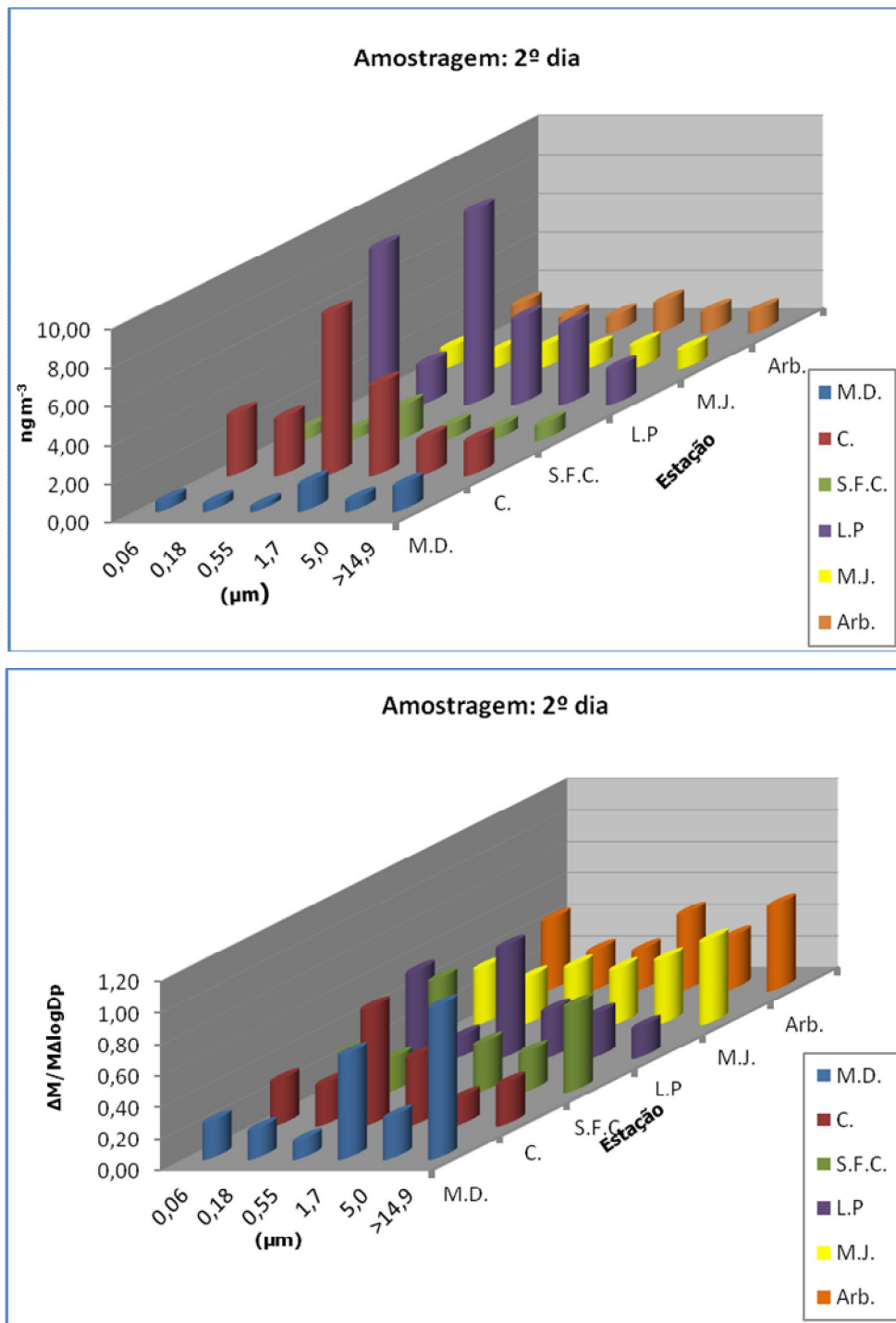


Figura 28. Gráficos da concentração de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m^{-3}) e normalizada para massa total, no segundo dia de amostragem de cada estação.

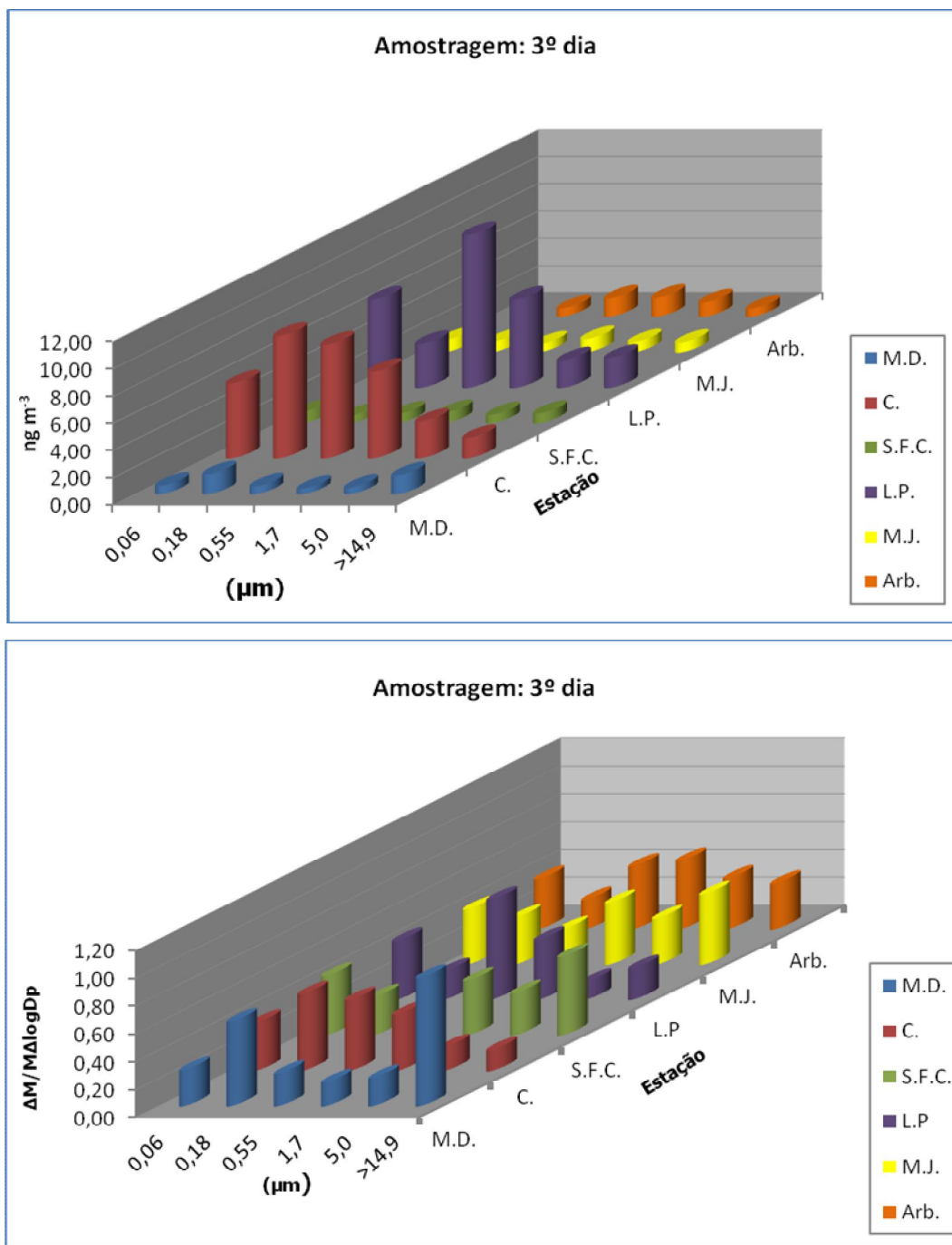


Figura 29. Gráficos da concentração de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m^{-3}) e normalizada para massa total, no terceiro dia de amostragem de cada estação.

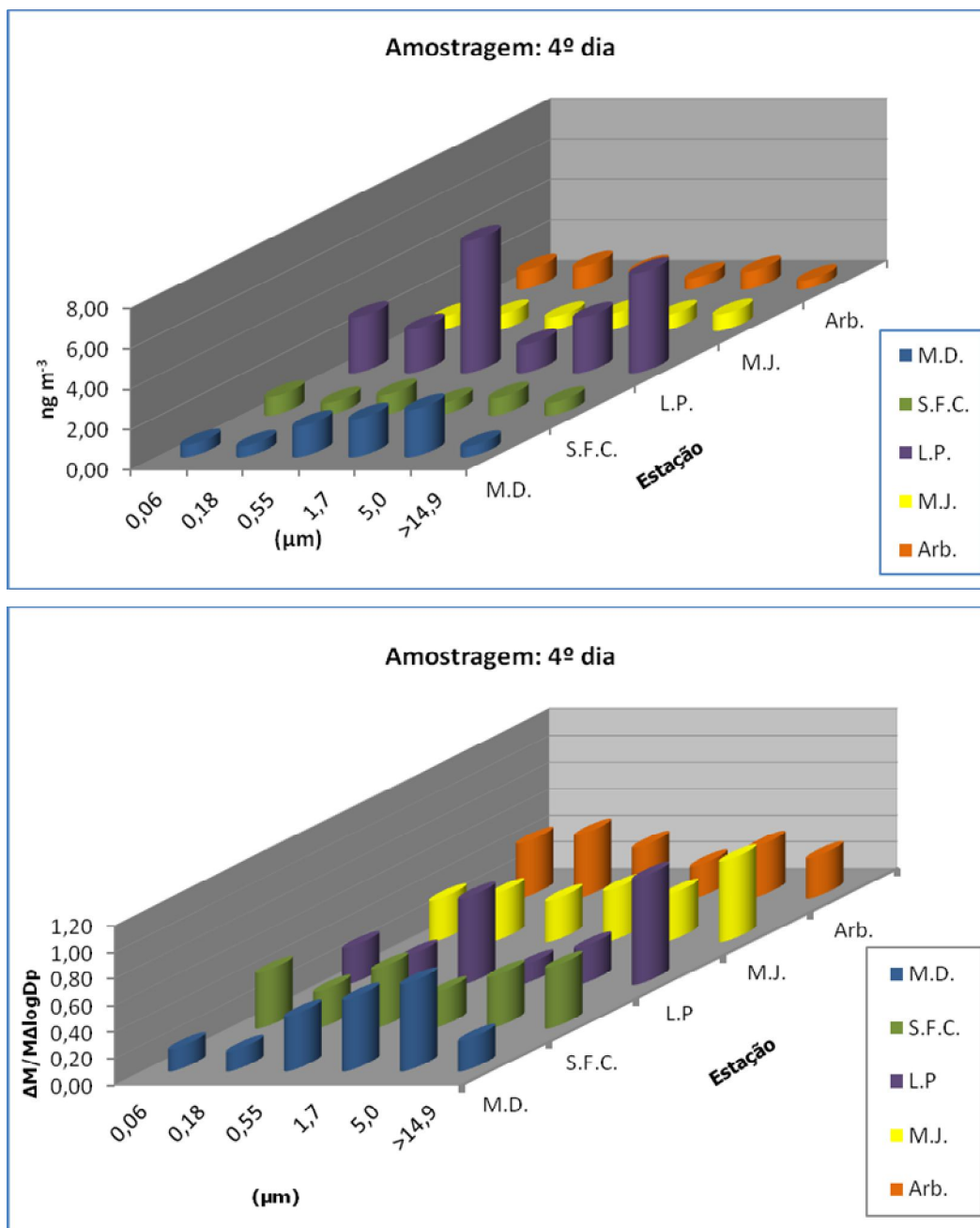


Figura 30. Gráficos da concentração de arsênio fracionado por tamanho em: (ng m^{-3}) e normalizada para massa total, no quarto dia de amostragem de cada estação.

- A Figura 31, referida anteriormente com relação a adsorção superficial do arsênio no material particulado foi baseada em Tavares (1990) que adaptou o método de Corrin & Natusch (1977) para espécies reativas na atmosfera. Conforme os autores, a concentração total das espécies em uma única partícula (C_x) de diâmetro D_p é igual à concentração intrínseca das espécies naquela partícula (C_o) mais a quantidade das espécies por unidade de área (m_s) adsorvida sobre a superfície de uma partícula com diâmetro D_p : $C_x = C_o + m_s \cdot D_p^{-1}$.

Portanto o gráfico da concentração de arsênio versus $1/D_p$ para a moda grossa (faixa 1,7 - 14,9 μm) pode fornecer informações sobre adsorção na superfície. A Figura 30 mostra este tipo de gráfico para todas as estações do Recôncavo. Nesta Figura é possível observar, pelos valores dos coeficientes angulares encontrados nas retas de cada estação que equivale ao m_s da equação de Corrin & Natusch, que somente as estações de Candeias e Lamarão do Passé apresentam uma possível adsorção do arsênio nas partículas grossas, o que não é verificado nas demais estações. Este resultado é indicativo da presença de As gasoso nas estações de Candeias e Lamarão do Passé.

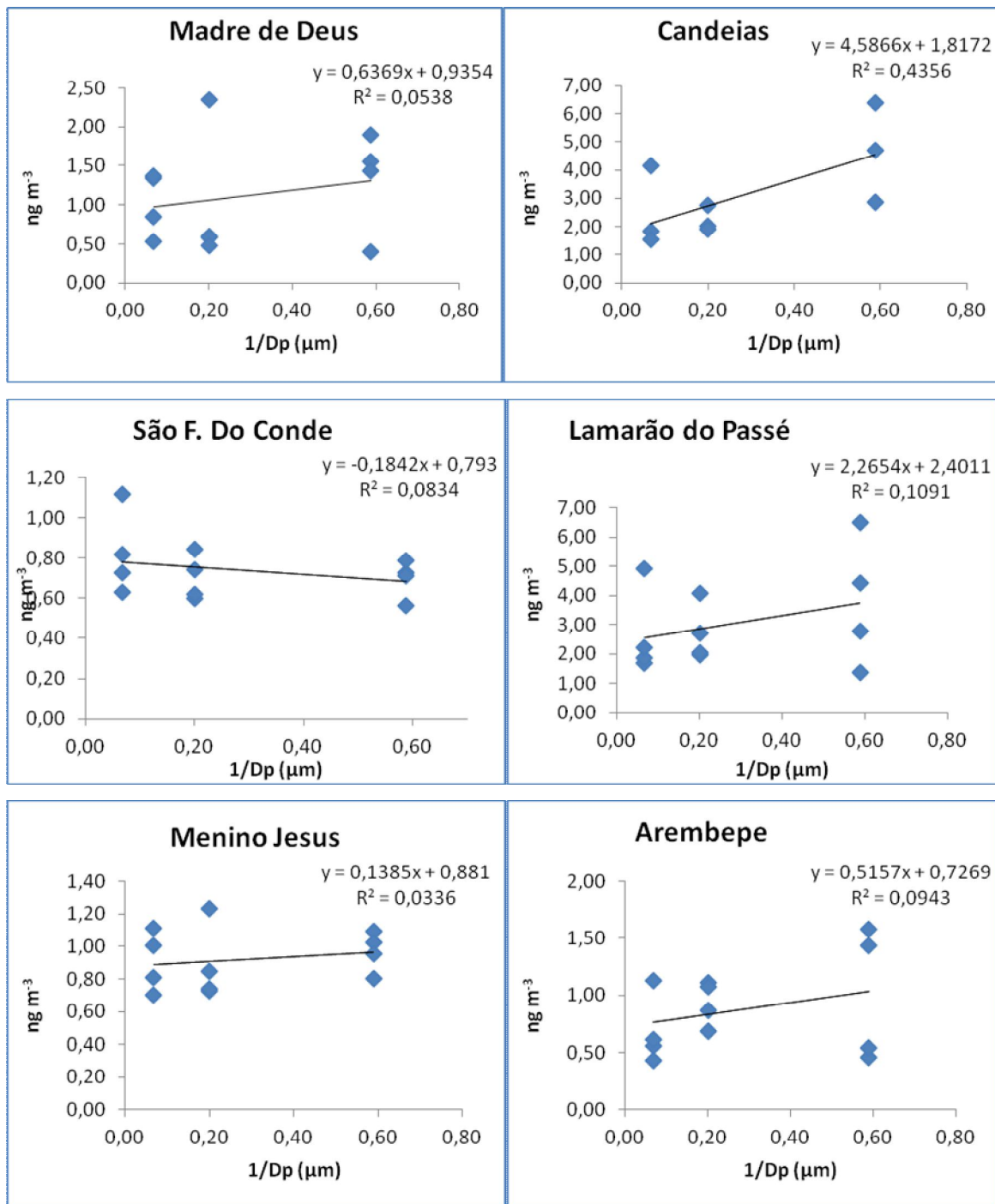


FIGURA 31. Concentração de Arsênio versus o inverso do diâmetro de partícula, na moda grossa, em seis estações do Recôncavo Baiano.

- A Figura 32 apresenta os gráficos da quantidade de arsênio presentes nas partículas finas e grossas do material particulado.

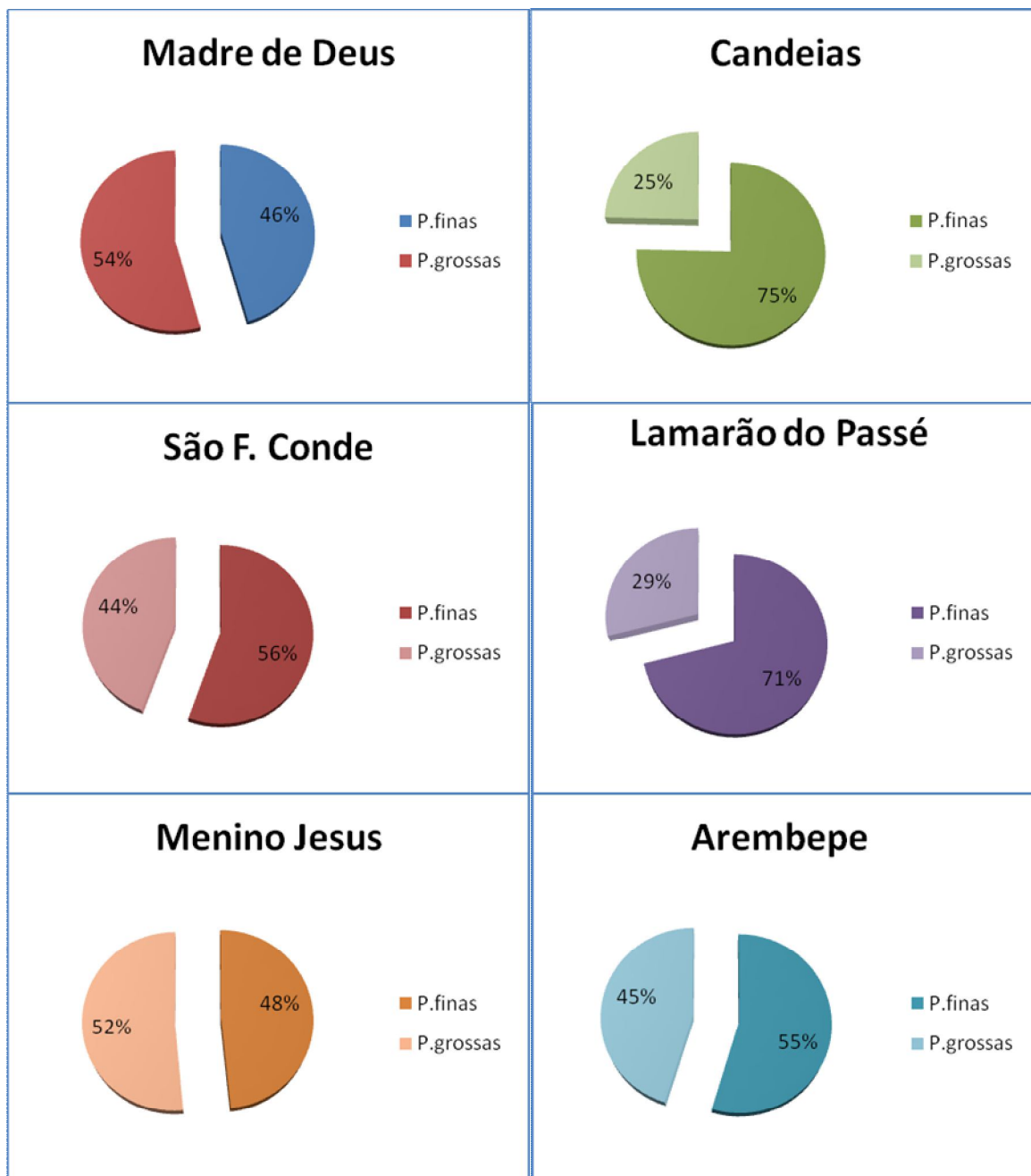


Figura 32. Gráficos da quantidade de arsênio presentes nas partículas finas e grossas das estações amostradas

Os resultados apresentados na Figura 32 mostram que o arsênio está presente em proporções semelhantes tanto nas partículas finas quanto nas grossas nas estações de Madre de Deus, Arembepe, Menino Jesus e São Francisco do Conde. Já as estações de Lamarão do Passé e Candeias apresentam mais de 70% do arsênio nas partículas finas, indicando processo de conversão gás-partícula e as prováveis fontes de emissão deste poluente no material particulado. Visto que as partículas mais finas são provenientes, especialmente, de fontes antrópicas por meio da combustão veicular e industrial.

Relacionando estes resultados com o gráfico da Figura 16 é possível observar que as estações de Lamarão do Passé e Candeias estão dentro da faixa respirável considerada de alto risco. Este resultado também é importante pois indica a necessidade de uma atenção maior à saúde da população exposta, visto que os problemas de saúde, principalmente referentes ao sistema respiratório e cardiovascular estão relacionados especialmente às partículas finas que possuem um tempo de vida na atmosfera muito maior que as partículas grossas permanecendo aí até semanas.

- A Tabela 14 apresenta os dados da estimativa do risco da população de cada estação de amostragem contrair câncer por exposição ao arsênio, segundo a unidade de risco adotada pela OMS (cálculos em anexo).

Tabela 14. Estimativa de novos casos de câncer nas estações de Candeias, Lamarão do Passé, São Francisco do Conde e Madre de Deus segundo a unidade de risco adotada pela OMS.

	População	Arsênio (ng m ⁻³)	Novos casos câncer (OMS)
Candeias	83.158	30,0	3,7
Lamarão do Passé	342.153	30,0	1,9
São F. do Conde	33.183	5,2	0,25
Madre de Deus	17.376	7,1	0,17

Observa-se que os riscos determinísticos estimados de novos casos de câncer na população de Candeias e Lamarão do Passé é de 3,7 e 1,9 novos casos, respectivamente, durante o período de vida. Um valor considerado alto, visto que, os resultados apresentados na Tabela 14 estão levando em consideração os níveis somente da estação chuvosa e analisando apenas um elemento no material particulado atmosférico, o arsênio.

5- CONCLUSÕES

- 1- Em relação à comparação com o estudo realizado nas mesmas estações em 1994, não houve um incremento significativo da concentração de arsênio nas estações de Lamarão do Passé, Candeias e São Francisco do Conde. No entanto houve um aumento nas estações de Madre de Deus e Menino Jesus.
- 2- Arembepe foi uma estação inicialmente tomada como "background" devido às massas de ar vindas do Atlântico, mas mostrou-se enriquecida com concentrações aumentadas em relação a massas de ar de Itacimirim medida em 1994. Possivelmente, devido ao spray marinho e ações dos ventos que podem carregar emissões antrópicas de uma planta de tratamento industrial e de uma indústria de pigmentos de titânio durante essa época do ano.
- 3- Nas estações de Candeias e Lamarão do Passé há possivelmente uma adsorção do arsênio nas partículas grossas. O que não é verificado nas demais estações, indicando a presença de As gasoso nessas estações.
- 4- As estações de Candeias e Lamarão do Passé apresentaram uma maior quantidade de arsênio no material particulado em torno de 30 ng m^{-3} , valor 5 vezes maior que o valor estabelecido pela União Européia (6 ng m^{-3}). Dos quais mais de 70% concentra-se na moda fina, o que aumenta os riscos de assimilação pela população, já que estas partículas encontram-se na faixa considerada de alto risco.
- 5- Se considerarmos os níveis da estação chuvosa como médias anuais, os riscos determinísticos estimados de novos casos de câncer na população de Candeias e Lamarão do Passé devido a exposição ao arsênio no MP atmosférico é de 3,7 e 1,9 novos casos, respectivamente, durante o período de vida.

- 6- Como as condições meteorológicas variam ao longo do dia, do mês e do ano, uma única campanha é insuficiente para caracterizar representativamente uma dada região. Contudo, proporciona uma indicação dos níveis de concentração de arsênio durante o período realizado.
- 7- Os resultados apresentados neste trabalho são indicativos da necessidade de se estabelecer no Brasil, padrões de qualidade para elementos presentes no material particulado, incluindo arsênio.

6-SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Fazer pelo menos uma campanha de amostragem no verão.

- ✓ Determinar o arsênio gasoso principalmente nas estações de Candeias, Lamarão do Passé e São Francisco do Conde.

- ✓ Fazer a especiação do arsênio.

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for cadmium. Atlanta: **ATSDR**, 1999a. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 02/ ago 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for lead. Atlanta: **ATSDR**, 1999b. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 02 ago 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for mercury. Atlanta: **ATSDR**, 1999d. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 02 ago 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for chromium. Atlanta: **ATSDR**, 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 02 ago 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for nickel. Atlanta: **ATSDR**, 2003. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 02 ago 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for arsenic. Atlanta: **ATSDR**, 2005. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 02 jul 2011.

AGENCYFOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for manganese. Atlanta: **ATSDR**, 1999c. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 02 ago 2011.

ALBERTA ENVIRONMENT. Air quality monitoring, Northwest Edmonton, June 2001 to March 2002, interim report. Edmonton 7 AB; 2003.

ALMEIDA, I. T., **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. 1999. 194f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral)- Universidade de São Paulo, SP, 1999.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.

APOSTOLI, P. Elements in environmental and occupational medicine. **Journal of Chromatography, B. Analytical Technologies in the Biomedical and Life Science**, v. 778, n. 1-2, 2002.

ARTÍÑANO, B. et al. Influence of traffic on the PM₁₀ and PM_{2.5} urban aerosol fractions in Madrid (Spain), **Science of the Total Environment**, p. 111– 123, 2004.

BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Resolução Conama nº 3, de 28 de junho de 1990. Publicada no DOU, Seção 1, p. 15937-15939, 22 de agosto de 1990.

BREWER, R., BELZER, W. Assessment of metal concentrations in atmospheric particles from Burnaby Lake, British Columbia, Canada. **Atmos. Environ.** v. 35, p. 5223-5233, 2001.

BURGUERA, M., BURGUERA, J. L. Flow injection–electrothermal atomic absorption spectrometry for arsenic speciation using the Fleitmann reaction. [Journal of Analytical Atomic Spectrometry](#), v. 8, p. 229-233, 1993.

BURGUERA, M., BURGUERA, J. L., BRUNETTO, M. R., LA GUARDIA, M., SALVADOR, A. Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) species by use of an aluminium-column arsine generator and cold-trapping arsine collection. *Analytica Chimica Acta*, v. 261, p. 105-113, 1992.

BURNETT, R. T.; THUN, M. J.; CALLE, E. E.; KREWSKI, D.; ITO, K; Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long term exposure to fine particulate air pollution, [Journal of the American Medical Association](#), 287, v. 9, p. 1132-1141, 2002.

CAMPOS, V. P. **Especiação Inorgânica de enxofre, nitrogênio e cloro na precipitação seca e úmida no Recôncavo Baiano**, 1995. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba, 1995.

CARERI, M.; MANGIA, A.; MUSCI, M.; **Journal of Chromatography A**, 727, p. 153-184, 1996.

CAVA-MONTESINOS, P., CERVERA, M. L., PASTOR, A., GUARDIA, M. Determination of arsenic and antimony in milk by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 60, p. 787-799, 2003.

CHATTERJEE, A., DAS, D., MANDAL, B. K., CHOWDHURY, T. R., SAMANTA, G., CHAKABRORTI, D. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: The biggest arsenic calamity in the world. Part 1- Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. **Analyst**, v. 120, p. 643-650, 1995.

CIFUENTES, L.; BORJA-ABURTO, V. H.; GOUVEIA, N.; THURSTON, G.; DAVIS, D. L. Assessing the health benefits of urban air pollution reductions associated with climate change mitigation (2000-2020): Santiago, São Paulo, Mexico City and New York City. **Environmental Health Perspectives**. v. 109, n. 3, p. 419-425, 2001.

CIRANO, M.; LESSA, G. C. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, n. 4, p. 363-387, 2007.

CORREIA, C. L. T., GONÇALVES, R. A., AZEVEDO, M. S., VIEIRA, M. A., CAMPOS, R. C. Determination of total arsenic in seawater by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 157-160, 2010.

DALAROSSA, J. et al. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil, **Atmospheric Research**, v. 89, p. 76–92, 2008.

EL-HADRI, F., MORALES-RUBIO, A., GUARDIA, M. Determination of total arsenic in soft drinks by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Food Chemistry**, v. 105, p. 1195-1200, 2007.

EUROPEAN COMMISSION, AIR QUALITY STANDARDS, Disponível em: <http://ec.europa.eu/environmet/air/quality/standards.html>. 2011.

EUROPEAN COMMISSION, Air Pollution by As, Cd and Ni compounds. Working Group on As, Cd and Ni compounds. Position Paper DG Environment, EC, p. 361, 2000.

EUROPEAN COMMISSION, Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal of the European Communities, 2005.

FEATHERSTONE, A. M., BUTLER, E. C. V., O'GRADY, B. V., MICHEL, P. Determination of arsenic species in sea-water by hydride generation atomic fluorescence spectroscopy. **Journal Anal. At. Spectrom.** v. 13, p. 1355-1360, 1998.

HOWARD, A. G., HUNT, L. E. Coupled photooxidation-hydride AAS detector for the HPLC of arsenic compounds. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 21, p. 2995-2998, 1993.

INGLE, J.D.; CROUCH, S.R.; **Spectrochemical Analysis**, Prentice Hall: New Jersey, 1988.

JAIN, C.K. and ALI, I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques *Water Research*, v. 34, n. 17, p. 4304 - 4312, 2000.

KAWANO, M. Desenvolvimento, validação e aplicação de um modelo matemático para dispersão de poluentes atmosféricos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 109 p. 2003.

LEERMAKERS, M., BAEYENS, W., DE GIETER, M., SMEDTS, B., MEERT, C., DE BISSCHOP, H. C., MORABITO, R., QUEVAUVILLER, P. Toxic arsenic compounds in environmental samples: speciation and validation. **Trends Anal. Chem.** v. 25, p. 1-10, 2006.

LIU, Z., SUN, H., SHEN, S., LI, L., SHI, H. Simultaneous determination of total arsenic and total selenium in Chinese medicinal herbs by hydride generation atomic fluorescence spectrometry in tartaric acid medium. **Analytica Chimica Acta**, v. 550, p. 151-155, 2005.

MACEDO, S. M., SANTOS, D. C., JESUS, R. M., ROCHA, G. O., FERREIRA, S. L. C., ANDRADE, J. B. Development of an analytical approach for determination of total arsenic and arsenic (III) in airborne particulate matter by slurry sampling and HG-FAAS. **Microchemical Journal**, v.96, p. 46-49, 2010.

MANDAL, B. K., SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v. 58, p. 201-235, 2002.

MARIANE R.L.; MELLO W.Z. PM_{2.5-10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmospheric Environment* 41, p. 2887–2892, 2007.

MIRANDA R.; TOMAZ E. Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil, **Atmospheric Research**, v.87, p. 147–157, 2008.

MIRANDA R.M.; ANDRADE M.F. Physicochemical characteristics of atmospheric aerosol during winter in the São Paulo Metropolitan area in Brazil, **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6188–6193, 2005.

MONTEIRO, A. C. P. M. **Determinações de Arsênio Em Diversos Compartimentos Ambientais Nas Proximidades de Uma Metalurgia de Cobre, Lamarão do Passé, Bahia**. 1996. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Ba, 1996.

MOSCOSO-PÉREZ, C., MOREDA-PIÑEIRO, J., LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, S., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E., PRADA-RODRÍGUEZ, D. Pressurized liquid extraction followed by high performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry for arsenic and selenium speciation in atmospheric particulate matter. **Journal of Chromatography A**, v. 1215, p. 15-20, 2008.

MOSCOSO-PÉREZ, C., MOREDA-PIÑEIRO, J., LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, S., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E., PRADA-RODRÍGUEZ, D. Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of As, Bi, Sb, Se(IV) and Te(IV) in aqua regia extracts from atmospheric particulate matter using multivariate optimization. **Analytica Chimica Acta**, v. 526, p. 185-192, 2004.

NAIDU, R.; SMITH, E.; OWENS, G.; BHATTACHARYA, P.; NADEBAUM, P. Managing arsenic in the environment from soil to human health, published by CSIRO Publishing, 664pp. 2006.

OLIVEIRA, F. **O elo perdido. Classe e identidade de classe na Bahia. História do Povo Brasileiro**. São Paulo, Editora da Fundação Perseu Abramo, p. 115, 2003.

PUTAUDA, J.P.; RAES, F.; DINGENEN, R.V.; BRUGGEMANN, E.; FACCHINI, M.C.; DECESARI, S.; FUZZI, S.; GEHRIG, R.; HUGLIN, C.; LAJ, P.; LORBEER, G.; MAENHAUT, W.; MIHALOPOULOS N.; MULLER, K.; QUEROL, X.; RODRIGUEZ, S.;

SCHNEIDER, J.; SPINDLER, G.; BRINK, H.T.; TOORSETH, K.; WIEDENSOHLER, A. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 38, p.2579–2595, 2004.

RASMUSSEN, P.E., SUBRAMANIAN, K.S., JESSIMAN, B.J. A multi-element profile of housedust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. **Science Total Environmental**, v. 267, p. 125-140, 2001.

REYES, M. N. M., CERVERA, M. L., CAMPOS, R. C., LA GUARDIA, M. Non-chromatographic speciation of toxic arsenic in vegetables by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction. **Talanta**, v. 75, p. 811-816, 2008.

ROY, P., SAHA, A. Metabolism and toxicity of arsenic: a human carcinogen. **Current Science**, v. 82, n. 1, p. 38–45, 2002.

SANTOS, L.M.G., **Avaliação e Otimização de Metodologia de Determinação de Arsênio total, As(III) e As(IV) em amostras de água e alimento e a relevância dos riscos por ingestão**, 2004. 119f. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária)-Fundação Oswaldo Cruz, RJ, 2004.

SEINFELD, J.H. *Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change*, 1ed. p. 1326, November, 1997.

SILLANPÄÄ, M. et al. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe, **Atmospheric Environment**, v. 40, p. S212–S223, 2006.

SILVA, S., M., T. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao PM10 na atmosfera do Recôncavo Baiano: Variação sazonal, Caracterização de fontes e avaliação de riscos**. 2009. 152f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba, 2009.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução: Marco Grassi. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SLEZAKOVA, K. et al. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes – Part 1: concentrations and elemental characterization, **J Atmos Chem**, v 58, p. 55–68, 2007.

SMITH, A. H.; ARROYO, A. P.; MAZUMDER, D.N. G.; KOSNETT M. J.; HERNANDEZ, A. L.; BEERIS, M.; SMITH, M. M.; MOORE, L. E. Arsenic-Induced Skin Lesions among Atacameño People in Northern Chile Despite Good Nutrition and Centuries of Exposure. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. 7, 2000.

TAVARES, T. M. **Avaliação de efeitos das emissões de cádmio e chumbo em Santo Amaro, Bahia**, 1990. 271f. Tese (Doutorado em Química Analítica)-Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba, 1990.

TAVARES, T.M., Química Ambiental, Vol II: Distribuição Espacial de poluentes Atmosféricos no entorno da RLAM, em Programa de Monitoramento dos Ecossistemas ao Norte da Baía de Todos os Santos. UFBA: Petrobrás, p. 20, 1996.

TAVARES, T.M.; NASCIMENTO D.M.C. (Org), Atlas Socio-Ambiental do Recôncavo Baiano, (em publicação), 2012.

TOSHIHIRO, K., THI-THU-PHUONG, P., TAKAYUKI, M., TSUNEHIRO, O., MASAYUKI, T., HSU-SHENG, Y., IWAO, U. Historical review on development of environmental quality standards and guideline values for air pollutants in Japan. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, p. 296-304, 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY, 2010a. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS). Disponível em: <http://www.epa.gov/air/criteria.html>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Air Quality Criteria for Particulate Matter. (EPA/600/P99/002aF).p.900, 2004.

WANG, S., MULLIGAN, C. N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 701-721, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide, Global Update 2005 Summary of Risk Assessment. 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, Public Health and Environment World Health Switzerland, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air Quality Guidelines for Europe, 2 ed. Regional Publications, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution, European Centre for Environment and Health, 2009.

www.detran.ba.gov.br/estatistica/index.php, *acessado em 15/09/2011*.

www.lapat.iag.usp.br, *acessado em 10/09/2011*

ZHANG, M., SONG, Y., CAI, X., ZHOU, J. Economic assessment of the health effects related to particulate matter pollution in 111 Chinese cities by using economic burden of disease analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 947-954, 2008.

ZHANG, N., FU, N., FANG, Z., FENG, Y., KE, L. Simultaneous multi-channel hydride generation atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic, bismuth, tellurium and selenium in tea leaves. **Food Chemistry**, v. 124, p. 1185-1188, 2011.

ZHOU, Z., LUO, H., HOU, X., LI, G., LI, K. Determination of arsenic in dinosaur skeleton fossils by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 77, p. 29-35, 2004.

ANEXOS

FORMULÁRIO DE AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO

Nome da estação: _____

Local da coleta: _____

Coordenadas GPS: _____

DATA DE AMOSTRAGEM	HORA INICIAL	HORA FINAL	TEMPO (h)	FLUXO INICIAL (L h ⁻¹)	FLUXO FINAL (L h ⁻¹)	FLUXO MÉDIO (L h ⁻¹)	VOLUME AR AMOSTRADO (m ³)

Observações importantes: _____

**MEMORIA DE CÁLCULO PARA A NORMALIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE
TAMANHO DE PARTÍCULA EM FUNÇÃO DA MASSA TOTAL**

ΔM = concentração das espécies no estágio em unidade de massa/volume de ar (ng m⁻³, µg m⁻³, etc.).

M = concentração total das espécies nos 6 estágios do impactador (ng m⁻³, µg m⁻³, etc.).

$\Delta \log D_p$ = diferença dos logaritmos dos diâmetros das partículas que compreendem os estágios:

$$\log 0,18 - \log 0,06 = -0,7447 + 1,222 = 0,4773$$

$$\log 0,55 - \log 0,18 = -0,2596 + 0,7447 = 0,4851$$

$$\log 1,7 - \log 0,55 = 0,2304 + 2,2596 = 0,4900$$

$$\log 5,0 - \log 1,7 = 0,6990 - 0,2304 = 0,4686$$

$$\log 14,9 - \log 5,0 = 1,173 - 0,6990 = 0,4740$$

$$\log 30 - \log 14,9 = 1,477 - 1,173 = 0,3040$$

Exemplo para uma espécie no 1º estágio com concentração 6,15 ng m⁻³ e concentração total de 34,23 ng m⁻³ nos seis estágios:

$$X = 0,06 - 0,18$$

$$Y = \Delta M / M \Delta \log D_p \Rightarrow Y = \frac{6,15}{34,23 \times 0,4773} = 0,38$$

TABELAS

Tabela 1: Concentração de arsênio (ng m^{-3}) fracionado por tamanho coletados no período de 25 a 29/04/2011 na estação de Madre de Deus.

Estágio	25-26/04/2011	26-27/04/2011	27-28/04/2011	28-29/04/2011
S - 1 [0,06 μm]	2,20	0,52	0,62	0,61
S - 2 [0,18 μm]	3,14	0,43	1,45	0,55
S - 3 [0,55 μm]	3,25	0,28	0,57	1,54
S - 4 [1,7 μm]	1,56	1,44	0,40	1,90
S - 5 [5,0 μm]	0,59	0,59	0,48	2,35
S - 6 [$>14,9\mu\text{m}$]	0,85	1,34	1,36	0,53
Total	11,59	4,60	4,89	7,47

Tabela 2: Concentração de arsênio (ng m^{-3}), fracionado por tamanho coletados no período de 16 a 20/05/2011 na estação de Candeias.

Estágio	16-17/05/2011	18-19/05/2011	19-20/05/2011
S - 1 [0,06 μm]	6,15	3,15	5,55
S - 2 [0,18 μm]	9,97	2,97	9,01
S - 3 [0,55 μm]	9,09	8,39	8,39
S - 4 [1,7 μm]	2,85	4,69	6,39
S - 5 [5,0 μm]	2,02	1,92	2,74
S - 6 [$>14,9\mu\text{m}$]	4,14	1,84	1,53
Total	34,23	22,96	33,62

Tabela 3: Concentração de arsênio (ng m^{-3}), fracionado por tamanho coletados no período de 16 a 20/05/2011, na estação de São Francisco do Conde.

Estágio	16-17/05/2011	17-18/05/2011	18-19/05/2011	19-20/05/2011
S - 1 [0,06 μm]	0,89	0,60	0,87	0,91
S - 2 [0,18 μm]	0,77	0,51	0,57	0,61
S - 3 [0,55 μm]	2,93	1,72	0,68	1,00
S - 4 [1,7 μm]	0,73	0,71	0,79	0,57
S - 5 [5,0 μm]	0,74	0,60	0,62	0,85
S - 6 [$>14,9\mu\text{m}$]	1,11	0,82	0,73	0,63
Total	7,18	4,95	4,25	4,56

Tabela 4: Concentração de arsênio (ng m^{-3}), fracionado por tamanho coletados no período de 23 a 27/05/2011, na estação de Lamarão do Passé.

Estágio	23-24/05/2011	24-25/05/2011	25-26/05/2011	26-27/05/2011
S - 1 [0,06 μm]	5,36	8,11	6,51	2,75
S - 2 [0,18 μm]	1,74	2,07	3,23	2,14
S - 3 [0,55 μm]	19,08	10,79	11,25	6,53
S - 4 [1,7 μm]	2,79	4,43	6,50	1,38
S - 5 [5,0 μm]	1,97	4,08	2,02	2,72
S - 6 [>14,9μm]	1,70	1,85	2,21	4,93
Total	32,63	31,31	31,71	20,45

Tabela 5: Concentração de arsênio (ng m^{-3}), fracionado por tamanho coletados no período de 23 a 27/05/2011, na estação de Menino Jesus.

Estágio	23-24/05/2011	24-25/05/2011	25-26/05/2011	26-27/05/2011
S - 1 [0,06 μm]	0,60	1,06	0,87	0,66
S - 2 [0,18 μm]	1,31	0,90	0,75	0,76
S - 3 [0,55 μm]	1,00	1,12	0,57	0,67
S - 4 [1,7 μm]	1,09	1,02	0,95	0,80
S - 5 [5,0 μm]	0,84	1,23	0,73	0,74
S - 6 [>14,9μm]	1,11	1,01	0,70	0,81
Total	5,96	6,35	4,58	4,45

Tabela 6: Concentração de arsênio (ng m^{-3}), fracionado por tamanho coletados no período de 13 a 17/06/2011, na estação de Areambepe.

Estágio	13-14/06/2011	14-15/06/2011	15-16/06/2011	16-17/06/2011
S - 1 [0,06 μm]	0,52	1,48	1,07	0,94
S - 2 [0,18 μm]	0,60	0,84	0,64	1,10
S - 3 [0,55 μm]	0,58	0,86	1,37	0,89
S - 4 [1,7 μm]	0,46	1,58	1,43	0,54
S - 5 [5,0 μm]	0,68	1,11	1,08	0,87
S - 6 [>14,9μm]	0,56	1,13	0,61	0,44
Total	3,40	7,00	6,20	4,77

Tabela 7: Concentração de arsênio em função da distribuição de massa e tamanho de partícula no primeiro dia de amostragem.

$\Delta M/M\Delta \log dp$, (ng m^{-3}) 1º dia de amostragem								
D_p (μm)	Log (dp)	ΔLog (dp)	<i>Madre de Deus</i>	<i>Candeias</i>	<i>São F. do Conde</i>	<i>Lamarão do Passé</i>	<i>Menino Jesus</i>	<i>Arembepe</i>
0,06	-1,22	0,48	0,40	0,38	0,26	0,34	0,21	0,32
0,18	-0,74	0,49	0,56	0,60	0,22	0,11	0,45	0,36
0,55	-0,26	0,49	0,57	0,54	0,83	1,19	0,34	0,35
1,7	0,23	0,47	0,29	0,18	0,22	0,18	0,39	0,29
5	0,70	0,48	0,11	0,12	0,22	0,13	0,30	0,42
14,9	1,18	0,30	0,24	0,40	0,52	0,17	0,62	0,54
30*	1,48							

* Arbitrariamente tomado como 30, coleta isocinética.

Tabela 8: Concentração de arsênio em função da distribuição de massa e tamanho de partícula no segundo dia de amostragem

$\Delta M/M\Delta \log dp$, (ng m^{-3}) 2º dia de amostragem								
D_p (μm)	Log (dp)	ΔLog (dp)	<i>Madre de Deus</i>	<i>Candeias</i>	<i>São F. do conde</i>	<i>Lamarão do Passé</i>	<i>Menino Jesus</i>	<i>Arembepe</i>
0,06	-1,22	0,48	0,24	0,29	0,25	0,54	0,35	0,44
0,18	-0,74	0,49	0,19	0,27	0,21	0,14	0,29	0,25
0,55	-0,26	0,49	0,12	0,75	0,71	0,70	0,36	0,25
1,7	0,23	0,47	0,67	0,44	0,31	0,30	0,34	0,48
5	0,70	0,48	0,27	0,18	0,25	0,27	0,41	0,33
14,9	1,18	0,30	0,97	0,27	0,55	0,20	0,53	0,54
30*	1,48							

* Arbitrariamente tomado como 30, coleta isocinética.

Tabela 9: Concentração de arsênio em função da distribuição de massa e tamanho de partícula no terceiro dia de amostragem.

$\Delta M/M\Delta\log dp$, (ng m^{-3}) 3º dia de amostragem								
Dp (μm)	Log (dp)	ΔLog (dp)	<i>Madre de Deus</i>	<i>Candeias</i>	<i>São F. do conde</i>	<i>Lamarão do Passé</i>	<i>Menino Jesus</i>	<i>Arembepe</i>
0,06	-1,22	0,48	0,27	0,35	0,43	0,43	0,40	0,36
0,18	-0,74	0,49	0,61	0,55	0,27	0,21	0,34	0,21
0,55	-0,26	0,49	0,24	0,51	0,32	0,72	0,26	0,45
1,7	0,23	0,47	0,18	0,41	0,40	0,44	0,44	0,49
5	0,70	0,48	0,21	0,17	0,31	0,13	0,33	0,36
14,9	1,18	0,30	0,93	0,15	0,57	0,23	0,51	0,33
30*	1,48							

* Arbitariamente tomado como 30, coleta isocinética.

Tabela 10: Concentração de arsênio em função da distribuição de massa e tamanho de partícula no quarto dia de amostragem

$\Delta M/M\Delta\log dp$, (ng m^{-3}) 4º dia de amostragem							
Dp (μm)	Log (dp)	ΔLog (dp)	<i>Madre de Deus</i>	<i>São F. do conde</i>	<i>Lamarão do Passé</i>	<i>Menino Jesus</i>	<i>Arembepe</i>
0,06	-1,22	0,48	0,17	0,42	0,28	0,31	0,41
0,18	-0,74	0,49	0,15	0,28	0,22	0,35	0,47
0,55	-0,26	0,49	0,42	0,45	0,65	0,31	0,38
1,7	0,23	0,47	0,54	0,26	0,14	0,39	0,24
5	0,70	0,48	0,66	0,39	0,28	0,35	0,38
14,9	1,18	0,30	0,23	0,46	0,80	0,60	0,30
30*	1,48						

* Arbitariamente tomado como 30, coleta isocinética.

MEMORIA DE CÁLCULO PARA A ESTIMATIVA DE NOVOS CASOS DE CÂNCER

A unidade de risco proposta pela WHO é: $1,5 \cdot 10^{-3} (\mu\text{g m}^{-3})^{-1}$

1,5 pessoas em cada 1000 vai desenvolver câncer por exposição a cada $\mu\text{g m}^{-3}$ de arsênio durante toda a vida (média de 70 anos)

1000 ng m^{-3} As-----1,5 pessoas (p cada 1000)

30 ng As -----X

$$X = 4,5 \cdot 10^{-2}$$

Teremos $4,5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}$ ($4,5 \cdot 10^{-5}$).

Assim serão 4,5 novos casos de câncer em cada 100000 pessoas expostas durante uma vida inteira em Lamarão do Passé e Candeias.

Como a população dessas duas cidades é inferior a 100000, temos que calcular o número para a população real: População de Candeias, 78655; População de Lamarão do Passé: 42153

Candeias: $4,5 \times 78655 / 100000 = 3,5$ novos casos para exposição durante a vida (70 anos)

S. Francisco do Conde : $4,5 \times 42153 / 100000 = 1,9$ casos para exposição durante a vida (70 anos)