



ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM POEIRAS DO TÚNEL JÂNIO QUADROS, NA CIDADE DE SÃO PAULO, BRASIL

Renata M. Nory¹ (M), Ana Maria G. Figueiredo¹

1 – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo – SP, renata.nory@ipen.br

Resumo: Poeiras urbanas são conhecidas transportadoras de substâncias potencialmente tóxicas, incluindo metais, que são introduzidas na atmosfera principalmente pela ação dos ventos, da ressuspensão de solos e das emissões industriais e veiculares. Por sua característica de potencial toxicidade, essas poeiras podem acarretar prejuízos tanto à saúde dos seres humanos quanto ao meio ambiente. Neste trabalho, foi determinada e quantificada a composição elementar de poeiras coletadas no túnel Jânio Quadros, no município de São Paulo, por meio de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental. Os resultados mostraram valores de concentração elevados para os elementos Ba, Cr, Fe, Sb e Zn, superando os encontrados em estudos semelhantes, indicando potencial contaminação do ambiente estudado. Apontaram, ainda, diferenças significativas nas concentrações de acordo com o local de coleta e a granulometria, sendo que as frações mais finas tenderam a apresentar maiores concentrações. A análise de componentes principais aplicada aos dados indicou que os elementos As, Ba, Co, Sb e Zn possuem origem antrópica, possivelmente veicular.

Palavras-chave: *Poeiras de túneis, análise por ativação com nêutrons, elementos potencialmente tóxicos, emissão veicular.*

Potentially toxic elements in Jânio Quadros tunnel dusts from São Paulo city, Brazil

Abstract: Elemental composition of tunnel dusts of São Paulo city were determined by Instrumental Neutron Activation Analysis. Results showed high concentration levels of traffic related elements and differences according to the sampling sites and granulometry.

Keywords: *Tunnel dusts, neutron activation analysis, potentially toxic elements, vehicular emission.*

Introdução

Ambientes urbanos, principalmente os mais populosos e densamente povoados, têm sido afetados pela poluição ambiental gerada pelas mais diversas atividades humanas, destacando-se as emissões industriais, as provenientes de incineração de resíduos, e as provenientes da circulação veicular. Com relação a esta última, já é amplamente conhecido o fato de que ela influencia negativamente a qualidade do ar e dos solos e, conseqüentemente, a saúde da população (Biasioli, Barberis, e Ajmone-Marsan 2006). O material particulado emitido pela queima de combustíveis e pelo desgaste de pneus, freios e demais peças/revestimentos veiculares é importante transportador de metais, alguns dos quais possuem propriedades tóxicas. Os metais, após emitidos, tendem a aderir ao material particulado e formar particulados finos e poeiras, que circulam pelo ambiente até se depositarem no solo ou na água (Vesper e White 2003).

Com o objetivo de compreender e caracterizar as emissões veiculares, diversas pesquisas vêm sendo realizadas, no Brasil e no mundo, ao longo das últimas décadas. Nesse contexto, os túneis são locais adequados para essa caracterização, pois protegem o material a ser amostrado das chuvas e da incidência de luz solar, fatores que poderiam alterar as concentrações dos elementos de interesse. Além disso, permitem medições cumulativas, em condições estáveis ao longo do tempo, pois suas características de tráfego são, em geral, constantes. Por fim, nos túneis as emissões ocorrem em

condições reais de trânsito e possibilitam medições que englobam um grande número de veículos simultaneamente.

Um estudo realizado na Suécia demonstrou que material particulado (PM10) e metais tiveram suas concentrações aumentadas no interior dos túneis estudados, sendo que os elementos Cu, Zn, Cd, Sb, Ba e Pb apresentaram enriquecimento, devido, principalmente, às emissões veiculares (Sternbeck, Sjödin, e Andréasson 2002). Outro estudo, realizado no Kaisermühlen-Tunnel, em Viena, Áustria, concluiu que os elementos Ba, Cu e Pb foram emitidos pelos veículos nas frações mais finas e inaláveis e que outros elementos, como Sr, Mn e Zn também estão associados a essas emissões (Handler et al. 2008). O trabalho de Pérez-Martínez et al., realizado nos túneis Jânio Quadros e do Rodoanel, identificou uma contribuição expressiva na emissão de material particulado inalável por veículos movidos a diesel (Pérez-Martínez et al. 2014).

Ao encontro desses resultados, Bardelli e colaboradores, em pesquisa realizada na Itália, concluíram que o material particulado emitido por veículos é, em grande parte, composto por partículas com menos de 10 µm de diâmetro (PM10), ou seja, por partículas com alto potencial de inalação pelos seres humanos (Bardelli et al. 2011). A inalação de substâncias tóxicas pode causar diversos distúrbios de saúde, incluindo transtornos neurodegenerativos e síndromes do sistema respiratório. Laden et al., em estudo realizado em seis cidades estadunidenses, associaram positivamente incrementos na concentração de MP fino (PM2,5) à mortalidade diária da população (Laden et al. 2000).

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta os resultados de uma pesquisa que visa à determinação qualitativa e quantitativa dos metais encontrados em poeiras de túnel da cidade de São Paulo, Brasil.

Experimental

As amostras das poeiras foram coletadas no túnel Jânio Quadros, que possui 1.900 m de extensão e está localizado na região sudeste, a cerca de 8 km da região central do município de São Paulo, e cujo tráfego é caracterizado pela circulação de veículos leves, apenas. Foram realizadas duas coletas, a primeira em junho de 2016 e, a segunda, em outubro do mesmo ano. As poeiras foram recolhidas utilizando-se pás e escovas de polipropileno limpas (Bardelli et al. 2011; Guney, Onay, e Coptý 2010; Varrica et al. 2003), tomando-se o cuidado de coletar também as frações mais finas. Os pontos de amostragem localizaram-se no interior do túnel, em sua porção central, e abrangeram, separadamente, a pista de rodagem dos veículos (chão) e a calçada elevada para pedestres. As amostras, de massa aproximada de 100 g cada, foram acondicionadas separadamente em envelopes de polietileno limpos, devidamente identificados.

Em laboratório, cada uma das amostras foi seca em estufa a 60°C por cerca de 12 horas e, posteriormente separada, utilizando-se peneiras de aço inox, em três frações granulométricas: < 2 mm, < 150 µm e < 63 µm, gerando um total de 6 sub-amostras por campanha de coleta. Em seguida, as sub-amostras de granulometria < 2 mm foram moídas em almofariz de ágata, visando à homogeneização e à obtenção de um pó fino para adequação à análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) – método comparativo. De cada uma das sub-amostras, foram pesadas e seladas porções de cerca de 100 a 150 mg, em envelopes de polietileno limpos, de dimensões aproximadas 1 cm x 1 cm. As mesmas quantidades dos materiais de referência basalt BE-N e granite GS-N (SARM) foram pesadas e seladas em envelopes idênticos aos das sub-amostras. As sub-amostras e os materiais de referência foram irradiados por 8 horas em um fluxo neutrônico térmico de, aproximadamente, $5 \cdot 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, no reator nuclear IEA-R1 do IPEN-USP. As medidas da atividade induzida foram realizadas em um sistema de espectrometria gama, composto por um detector de Ge hiperpuro Camberra GX20190 e eletrônica associada. Duas séries de contagens foram realizadas após a irradiação: a primeira, após 5 a 7 dias da irradiação e, a segunda, após 15 a 20 dias de decaimento. O controle de qualidade dos resultados foi feito pela análise do material de referência Soil-7 (IAEA), apresentando resultados com erros relativos inferiores a 10% em relação aos valores certificados.

Resultados e Discussão

Foram obtidos valores de concentração para 28 elementos, dos quais oito são frequentemente associados a emissões veiculares: As, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, Sb e Zn. A Tabela 1 sumariza os dados das concentrações obtidas para estes oito elementos, agrupados de acordo com coleta (jun/16 e out/16), local (chão e calçada) e granulometria (< 2 mm, < 150 µm e < 63µm). Apresenta, ainda, dados de pesquisas semelhantes realizadas por outros autores, para comparação. Alguns valores obtidos para os elementos Ba, Ca, Fe, Sb e Zn são maiores que os valores encontrados em outros estudos, sugerindo elevados níveis de contaminação por metais no túnel estudado.

Tabela 1 Concentrações elementares e incertezas associadas (1σ), em $\mu\text{g g}^{-1}$, de poeiras do Túnel Jânio Quadros, por coleta, local e granulometria, e resultados de outros estudos

Coleta	Local	Granulometria	As	Ba	Ca	Co	Cr	Fe	Sb	Zn
Jun/16	Chão	< 2 mm	4,1 ± 0,6	660 ± 42	3007 ± 168	7,1 ± 0,1	145 ± 6	33064 ± 1627	13 ± 2	736 ± 73
		< 150 µm	2,0 ± 0,3	568 ± 36	24237 ± 2524	3,7 ± 0,1	70 ± 3	23046 ± 1141	6 ± 1	432 ± 43
		< 63 µm	3,5 ± 0,6	874 ± 55	18558 ± 4439	10,9 ± 0,1	329 ± 13	49720 ± 2460	27 ± 3	1257 ± 125
		MÉDIA	3,2 ± 0,3	701 ± 26	15267 ± 2377	7,2 ± 0,1	181 ± 5	35277 ± 1054	15 ± 1	808 ± 50
	Calçada	< 2 mm	5,2 ± 0,8	887 ± 56	104288 ± 6955	11,3 ± 0,2	152 ± 6	41967 ± 2063	41 ± 5	4037 ± 401
		< 150 µm	4,1 ± 0,6	644 ± 41	130471 ± 7949	11,8 ± 0,1	299 ± 12	123237 ± 6060	15 ± 2	3206 ± 318
< 63 µm		5,9 ± 0,9	1152 ± 73	38747 ± 3839	11,8 ± 0,1	180 ± 7	41474 ± 2042	70 ± 9	4599 ± 456	
	MÉDIA	5,1 ± 0,5	894 ± 33	91169 ± 3746	11,6 ± 0,1	210 ± 5	68893 ± 2240	42 ± 4	3947 ± 228	
Out/16	Chão	< 2 mm	3,6 ± 0,8	774 ± 76	11532 ± 2640	3,4 ± 0,2	27 ± 3	22161 ± 543	14 ± 2	296 ± 17
		< 150 µm	3,3 ± 0,7	618 ± 61	nd*	8,8 ± 0,6	180 ± 19	46218 ± 1093	25 ± 4	621 ± 36
		< 63 µm	6,7 ± 1,3	961 ± 94	12689 ± 4821	10,8 ± 0,7	279 ± 29	54672 ± 1270	50 ± 8	1161 ± 66
		MÉDIA	4,5 ± 0,6	784 ± 45	12111 ± 3730	7,7 ± 0,3	162 ± 12	41017 ± 587	30 ± 3	693 ± 26
	Calçada	< 2 mm	7,3 ± 1,5	812 ± 80	88755 ± 7784	14,1 ± 0,8	377 ± 40	104155 ± 2461	41 ± 6	2053 ± 117
		< 150 µm	6,7 ± 1,3	984 ± 92	48375 ± 5654	10,9 ± 0,6	150 ± 16	44756 ± 1113	72 ± 11	2768 ± 158
< 63 µm		9,2 ± 1,8	1075 ± 105	39282 ± 4623	10,5 ± 0,7	185 ± 20	41199 ± 956	110 ± 17	3142 ± 179	
	MÉDIA	7,7 ± 0,9	940 ± 54	58804 ± 3558	11,8 ± 0,4	237 ± 16	63370 ± 955	74 ± 7	2654 ± 88	
Concentrações obtidas em outros estudos										
Jiries 2003			-	-	-	-	27,9	3658	-	333,3
Ozaki, Watanabe, and Kuno 2004			2,4	-	-	-	-	-	1,4	-
Duzgoren-Aydin et al. 2006			-	797,5	66800	7,9	89,6	27800	-	1975
Sysalova and Szakova 2006			25,4	-	-	-	182	-	-	1284
Spala, Bozlaker, and Chellam 2012			-	300	-	30	300	12000	30	1150

*não determinado

A análise estatística (teste T) dos resultados obtidos aponta diferenças significativas de concentração apenas para os elementos As e Sb, quando o critério de agrupamento dos dados é a coleta. Já quando o critério de agrupamento é o local, há diferenças significativas para os elementos As, Ba, Ca, Co, Sb e Zn. Essa análise indica que a sazonalidade influencia menos nos valores de concentração que o local de coleta.

Outro aspecto importante foi a identificação de uma tendência de aumento da concentração nas granulometrias mais finas das poeiras, principalmente para os elementos Ba, Sb e Zn. Esse aspecto é importante, visto que as frações mais finas das poeiras são as potencialmente mais inaláveis pelos seres humanos.

A análise de correlação de Pearson, realizada a partir dos dados de concentração obtidos, mostrou correlação positiva entre os pares de elementos As/Ba, As/Sb, Ba/Sb, Ba/Zn, Ca/Fe e Co/Cr ($r = 0,75, 0,89, 0,85, 0,65, 0,73$ e $0,82$, respectivamente), indicando possíveis origens comuns. Nesse sentido, visando inferir relações entre os elementos, foi realizada uma análise de componentes principais (PCA). Adotando-se o critério de Kaiser e rotação ortogonal varimax, foram extraídas duas componentes, que, em conjunto, explicam, aproximadamente, 81% da variância dos dados. A análise indicou a presença de dois agrupamentos distintos: um contendo os elementos Ca, Cr e Fe, e outro contendo os elementos As, Ba, Co, Sb e Zn. Os primeiros podem estar presentes naturalmente no ambiente, ou serem provenientes de abrasão asfáltica e de tintas de pintura dos pavimentos e das

paredes. Os últimos são frequentemente associados às emissões veiculares, tendo como origens o desgaste de freios e pneus e o processo de queima dos combustíveis (Adachi e Tainosho 2004; Duong e Lee 2011; Martins et al. 2006; Allen et al. 2001; Bardelli et al. 2011; Chellam, Kulkarni, e Fraser 2005; Hjortenkrans, Bergbäck, e Häggerud 2006; Spada, Bozlaker, e Chellam 2012). Esses resultados indicam que existe uma contribuição importante de elementos de provável origem veicular no ambiente do túnel estudado.

Conclusões

Neste trabalho, foi estudada a composição qualitativa e quantitativa dos elementos presentes em poeiras urbanas, amostradas no Túnel Jânio Quadros, no município de São Paulo, Brasil, por meio de INAA – método comparativo. Os resultados obtidos indicaram que as concentrações elementares são influenciadas, principalmente, pelo local de coleta e pela granulometria da amostra, sendo que as frações mais finas (e, portanto, inaláveis) tendem a acumular maiores concentrações, principalmente para os elementos Ba, Sb e Zn. Além disso, os elementos Ba, Ca, Fe, Sb e Zn apresentaram concentrações mais elevadas do que as encontradas em trabalhos similares, indicando potencial contaminação do ambiente estudado. A análise de componentes principais realizada indicou a distribuição dos elementos em dois grupos, indicando provável origem veicular para os elementos As, Ba, Co, Sb e Zn.

Agradecimentos

As autoras agradecem à CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro, essencial para a condução deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- Adachi, Kouji, and Yoshiaki Tainosho. 2004. "Characterization of Heavy Metal Particles Embedded in Tire Dust." *Environment International* 30 (8): 1009–17. doi:10.1016/j.envint.2004.04.004.
- Allen, Jonathan O., Paul R. Mayo, Lara S. Hughes, Lynn G. Salmon, and Glen R. Cass. 2001. "Emissions of Size-Segregated Aerosols from on-Road Vehicles in the Caldecott Tunnel." *Environmental Science and Technology* 35 (21): 4189–97. doi:10.1021/es0015545.
- Bardelli, Fabrizio, Elti Cattaruzza, Francesco Gonella, Giancarlo Rampazzo, and Gabrio Valotto. 2011. "Characterization of Road Dust Collected in Traforo Del San Bernardo Highway Tunnel: Fe and Mn Speciation." *Atmospheric Environment* 45 (35). Elsevier Ltd: 6459–68. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.035.
- Biasioli, M., R. Barberis, and F. Ajmone-Marsan. 2006. "The Influence of a Large City on Some Soil Properties and Metals Content." *Science of the Total Environment* 356 (1–3): 154–64. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.04.033.
- Chellam, Shankararaman, Pranav Kulkarni, and Matthew P Fraser. 2005. "Emissions of Organic Compounds and Trace Metals in Fine Particulate Matter from Motor Vehicles: A Tunnel Study in Houston, Texas." *Journal of the Air & Waste Management Association* 55 (1): 60–72. doi:10.1080/10473289.2005.10464597.
- Duong, Trang T T, and Byeong Kyu Lee. 2011. "Determining Contamination Level of Heavy Metals in Road Dust from Busy Traffic Areas with Different Characteristics." *Journal of Environmental Management* 92 (3). Elsevier Ltd: 554–62. doi:10.1016/j.jenvman.2010.09.010.
- Guney, Mert, Turgut T. Onay, and Nadim K. Coptu. 2010. "Impact of Overland Traffic on Heavy Metal Levels in Highway Dust and Soils of Istanbul, Turkey." *Environmental Monitoring and Assessment* 164 (1–4): 101–10. doi:10.1007/s10661-009-0878-9.
- Handler, Markus, Christoph Puls, Johannes Zbiral, Iain Marr, Hans Puxbaum, and Andreas Limbeck. 2008. "Size and Composition of Particulate Emissions from Motor Vehicles in the Kaisermühlen-Tunnel, Vienna." *Atmospheric Environment* 42 (9): 2173–86. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.054.

- Hjortenkrans, David, Bo Bergbäck, and Agneta Häggerud. 2006. "New Metal Emission Patterns in Road Traffic Environments." *Environmental Monitoring and Assessment*. doi:10.1007/s10661-006-7706-2.
- Jiries, Anwar. 2003. "Vehicular Contamination of Dust in Amman, Jordan." *Environmentalist* 23 (3): 205–10. doi:10.1023/B:ENVR.0000017390.93161.99.
- Laden, Francine, Lucas M Neas, Douglas W Dockery, and Joel Schwartz. 2000. "Association of Fine Particulate Matter from Different Sources with Daily Mortality in Six U.S. Cities." *Environmental Health Perspectives* 108 (10): 941–47.
- Martins, Leila D., Maria F. Andrade, Edmilson D. Freitas, Angélica Pretto, Luciana V. Gatti, Édler L. Albuquerque, Edson Tomaz, Maria L. Guardani, Maria H R B Martins, and Olimpio M A Junior. 2006. "Emission Factors for Gas-Powered Vehicles Traveling through Road Tunnels in São Paulo, Brazil." *Environmental Science and Technology* 40 (21): 6722–29. doi:10.1021/es052441u.
- Ozaki, Hirokazu, Izumi Watanabe, and Katsuji Kuno. 2004. "As, Sb and Hg Distribution and Pollution Sources in the Roadside Soil and Dust around Kamikochi, Chubu Sangaku National Park, Japan." *Geochemical Journal* 38 (5): 473–84. doi:10.2343/geochemj.38.473.
- Pérez-Martínez, P. J., R. M. Miranda, T. Nogueira, M. L. Guardani, A. Fornaro, R. Ynoue, and M. F. Andrade. 2014. "Emission Factors of Air Pollutants from Vehicles Measured inside Road Tunnels in São Paulo: Case Study Comparison." *International Journal of Environmental Science and Technology* 11 (8): 2155–68. doi:10.1007/s13762-014-0562-7.
- Spada, Nicholas, Ayse Bozlaker, and Shankararaman Chellam. 2012. "Multi-Elemental Characterization of Tunnel and Road Dusts in Houston, Texas Using Dynamic Reaction Cell-Quadrupole-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Evidence for the Release of Platinum Group and Anthropogenic Metals from Motor Vehicles." *Analytica Chimica Acta* 735. Elsevier B.V.: 1–8. doi:10.1016/j.aca.2012.05.026.
- Sternbeck, John, Åke Sjödin, and Kenth Andréasson. 2002. "Metal Emissions from Road Traffic and the Influence of Resuspension - Results from Two Tunnel Studies." *Atmospheric Environment* 36 (30): 4735–44. doi:10.1016/S1352-2310(02)00561-7.
- Sysalova, J, and J Szakova. 2006. "Mobility Assessment and Validation of Toxic Elements in Tunnel Dust samples—Subway and Road Using Sequential Chemical Extraction and ICP - OES / GF AAS Measurements." *Environmental Research* 101: 287–93. doi:10.1016/j.envres.2005.10.001.
- Varrica, Daniela, Gaetano Dongarrà, G Sabatino, and Fabrice Monna. 2003a. "Inorganic Geochemistry of Roadway Dust from the Metropolitan Area of Palermo, Italy." *Environmental Geology* 44 (2): 222–30. doi:10.1007/s00254-002-0748-z.
- Vesper, Dorothy J., and William B. White. 2003. "Metal Transport to Karst Springs during Storm Flow: An Example from Fort Campbell, Kentucky/Tennessee, USA." *Journal of Hydrology* 276 (1–4): 20–36. doi:10.1016/S0022-1694(03)00023-4.