



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
FACULDADE UnB PLANALTINA – FUP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS – PPGCA

MARIA GRAZIELE LOBATO DA SILVA

**MERCÚRIO GASOSO EM ATMOSFERA URBANA: PANORAMA GERAL DA
PRODUÇÃO CIENTÍFICA E INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA E DISPERSÃO EM
RODOVIA DE BRASÍLIA, DF.**

PLANALTINA – DF

2023



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
FACULDADE UNB PLANALTINA – FUP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS – PPGCA

MARIA GRAZIELE LOBATO DA SILVA

**MERCÚRIO GASOSO EM ATMOSFERA URBANA: PANORAMA GERAL DA
PRODUÇÃO CIENTÍFICA E INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA E DISPERSÃO EM
RODOVIA DE BRASÍLIA, DF.**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade de Brasília.

Área de concentração: Estrutura, dinâmica e conservação ambiental.

Linha de pesquisa: Manejo e conservação dos recursos naturais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fabricio Zara.

PLANALTINA – DF

2023

Maria Grazielle Lobato da Silva

Dissertação de Mestrado

**MERCÚRIO GASOSO EM ATMOSFERA URBANA: PANORAMA GERAL DA
PRODUÇÃO CIENTÍFICA E INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA E DISPERSÃO EM
RODOVIA DE BRASÍLIA, DF.**

Banca examinadora

Prof. Dr. Luiz Fabricio Zara

Presidente (Universidade de Brasília)

Profa. Dra. Erina Vitório Rodrigues

Examinador Interno Titular (Universidade de Brasília)

Prof. Dr. Felipe André dos Santos

Examinador Externo Titular (Universidade Estadual Paulista)

Prof. Dr. Eduardo Cyrino de Oliveira Filho

Examinador Interno Suplente (Universidade de Brasília)

Prof. Dr. Rômulo José da Costa Ribeiro

Examinador Interno Suplente (Universidade de Brasília)

FICHA CATALOGRÁFICA

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

SM332m Silva, Maria Grazielle Lobato da
Mercúrio gasoso em atmosfera urbana: panorama geral da
produção científica e investigação da presença e dispersão
em rodovia de Brasília-DF / Maria Grazielle Lobato da Silva;
orientador Luiz Fabricio Zara. -- Brasília, 2023.
67 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) --
Universidade de Brasília, 2023.

1. Hg atmosférico. 2. cienciometria. 3. veículos. 4.
krigagem. 5. dispersão. I. Zara, Luiz Fabricio , orient. II.
Titulo.

MERCÚRIO GASOSO EM ATMOSFERA URBANA: PANORAMA GERAL DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA E INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA E DISPERSÃO EM RODOVIA DE BRASÍLIA, DF.

Resumo

Os veículos automotivos são consideráveis fontes emissoras de mercúrio (Hg) gasoso para a atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis, contribuindo significativamente para o aumento das emissões de Hg gasoso em centros urbanos. Este trabalho apresentou uma contextualização do tema mercúrio atmosférico direcionado para emissões antrópicas em ambientes urbanos. No capítulo 1, efetuou-se, uma pesquisa cienciométrica com vistas à verificação da produção científica sobre Hg em atmosfera em termos de linhas de pesquisa. A cienciométrica revelou que tradicionalmente os estudos com Hg atmosférico são realizados sobre deposição em água e sedimentos, poluição por material particulado em solo, especiação, e dinâmica do Hg em atmosfera. Em termos de Hg gasoso, a última década aponta como o auge das pesquisas na área, sendo identificados que os principais temas de estudos são: Hg emitido em processos de combustão, dinâmica do Hg em atmosfera, poluição por metais em material particulado, deposição de Hg gasoso, e emissões antrópicas e urbanas de Hg gasoso. No capítulo 2, procedeu-se a determinação das concentrações de mercúrio gasoso nas imediações da DF-002 situada na área central de Brasília, Distrito Federal, caracterizada como um centro urbano com tráfego intenso. Os dados foram processados com a aplicação de ferramentas geoestatísticas utilizando krigagem ordinária para a proposição de uma previsão da distribuição das concentrações de mercúrio gasoso, e krigagem indicativa para a estimativa de áreas de acúmulo de mercúrio gasoso. A krigagem ordinária apontou duas áreas com pontos de concentração de Hg gasoso com valores potencialmente elevados, e concentração média da região de 1 ng/m^3 , atingindo no máximo em 6 ng/m^3 ; a krigagem indicativa apontou outras duas áreas com tendência de acúmulo de Hg acima do limite de $1,3 \text{ ng/m}^3$ uma em cada extremo da rodovia. Os valores encontrados estão abaixo dos limites de risco indicados pela Organização Mundial da Saúde, entretanto exprimem alerta à exposição humana prolongada ao mercúrio gasoso em ambiente urbano.

Palavras chave: Hg atmosférico, cienciométrica, veículos, krigagem, dispersão.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. REFERENCIAL TEÓRICO	10
2.1. Hg atmosférico	10
2.2. Fontes antropogênicas	11
2.3. Presença de Hg gasoso em áreas urbanas	12
2.5. Contaminação atmosférica por Hg gasoso oriundo da emissão de fontes veiculares	15
2.6. Perigos da exposição humana ao Hg gasoso	16
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17
3. CAPÍTULO 1 – VISÃO PANORÂMICA DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA SOBRE MERCÚRIO GASOSO EM ATMOSFERA POR AVALIAÇÃO CIENCIOMÉTRICA	21
Resumo	21
3.1. INTRODUÇÃO.....	22
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	23
3.3. RESULTADOS	24
3.4. DISCUSSÃO	32
3.5. CONCLUSÕES.....	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34
4. CAPÍTULO 2 – DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE MERCÚRIO GASOSO EM ATMOSFERA URBANA	36
Resumo	36
4.1. INTRODUÇÃO.....	37
4.2. MATERIAL E MÉTODOS	40
4.2.1. Área de estudo	40
4.2.2. Amostragem	41
4.2.3. Instrumentação.....	43
4.2.4. Análises geoestatísticas	43
4.2.4.1. Krigagem ordinária.....	44
4.2.4.2. Krigagem indicativa.....	45
4.2.4.3. Validação cruzada.....	46
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.3.1. Análise geoestatística	48
4.3.2. Validação cruzada para krigagem ordinária.....	49
4.3.3. Krigagem ordinária	50
4.3.4. Validação cruzada para krigagem indicativa.....	52
4.3.5. Krigagem indicativa	52
4.3.6. Acúmulo de Hg atmosférico.....	54

4.4. CONCLUSÕES.....	57
4.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
APÊNDICE A – Medidas das concentrações de Hg gasoso	63

1. INTRODUÇÃO

Entre os diversos fatores que contribuem para a poluição atmosférica, o mercúrio (Hg) é um dos principais, dada sua capacidade de contaminação do ambiente e dos seres vivos. Este elemento está entre os dez ativos químicos mais perigosos (AEA, 2018; UNEP, 2021b).

O mercúrio gasoso é classificado operacionalmente em 3 formas gerais que podem ser encontradas no ambiente atmosférico, sendo elas: mercúrio gasoso elementar (Hg^0), mercúrio gasoso reativo ($\text{Hg}(\text{II})$) e mercúrio ligado a material particulado ($\text{Hg}(\text{p})$). A forma elementar ($\text{Hg}(\text{O})$) é a predominante no ar e as formas reativa ($\text{Hg}(\text{II})$) e particulada ($\text{Hg}(\text{p})$) somam menos de 2% da concentração total (Gustin; Jaffe, 2010).

O destino de todo Hg emitido é se depositar nos ecossistemas. Nesse sentido, o $\text{Hg}(\text{O})$ é absorvido pelas plantas e pelo solo, e o $\text{Hg}(\text{II})$ em fase gasosa ou aerossol é captado pela água atmosférica e depositado com a precipitação, ou sofre deposição seca nas superfícies terrestre e aquática. Assim, o Hg depositado na superfície terrestre pode causar um prejuízo ambiental quando transportado para o ambiente aquático, uma vez que, no ambiente aquático, ele pode ser metilado e, então, bioacumular e biomagnificar na cadeia alimentar (Lyman *et al.*, 2020)

O Metil-Hg é a forma tóxica do Hg e é formado em condições redutoras encontradas em zonas úmidas e sedimentos de bacias hidrográficas e zonas costeiras, e em oceanos profundos. Por isso, o impacto do Hg na saúde do ecossistema é relacionado não apenas à magnitude das emissões de deposições regional e global, mas também ao potencial das bacias hidrográficas e oceanos de converter $\text{Hg}(\text{II})$ a metil-Hg, da cadeia alimentar de biomagnificar e dos processos e distúrbios do ecossistema que alteram a rede de metilação e transferência na cadeia trófica (Driscoll *et al.*, 2013).

Devido ao transporte global, a contaminação por Hg gasoso é encontrada em regiões da Terra que são remotas das principais áreas de emissão. A deposição de Hg em áreas remotas como a Ártica e a Antártica é amplamente determinada pelo transporte atmosférico de longo alcance do Hg gasoso elementar das principais regiões-fonte, especialmente o leste asiático para contaminar o Ártico e a América do

Sul, e África para contaminar a Antártica. Nas demais regiões, a deposição de Hg é fortemente influenciada pela espécie de Hg emitida (Steenhuisen; Wilson, 2019).

Em outra perspectiva, o comércio internacional promove a transferência incorporada de Hg atmosférico, especialmente em produtos e serviços. O Hg incorporado se move principalmente de países em desenvolvimento (China, Índia e Indonésia, por exemplo) para países desenvolvidos (EUA, Japão e Alemanha, por exemplo) (Liang *et al.*, 2015).

Inventários globais de emissão de Hg de fontes antropogênicas têm sido produzidos em intervalos de cinco anos desde 1990 por grupos científicos. O primeiro relatório das Nações Unidas para o Meio Ambiente, *um Environment*, é de 2002, seguido por 2008 e 2013 (UNEP, 2019). Atualmente, três inventários de emissões globais de Hg estão disponíveis, sendo eles AMAP/UNEP, EDGAR e STREETS. Apesar das diferenças metodológicas e de resultados, todos os relatórios concordam que as localidades geográficas com maiores emissões são América do Norte, Europa, e Sul e Leste da Ásia (De Simone *et al.*, 2016).

O padrão de emissões de Hg atmosférico tem se mostrado relativamente constante em termos de fontes de contribuição, quando em 2015 foram encontrados resultados similares a 2010, em que a Ásia (49%) se mantém como o continente que mais emite Hg gasoso. As atividades artesanais de mineração de ouro são as maiores contribuintes na América do sul e na África, correspondendo a 38% da emissão global oriunda dessa fonte. Nas outras regiões, predominam as emissões de produção de energia e atividades industriais (UNEP, 2019).

Um acordo internacional (Convenção de Minamata) foi assinado entre cerca de 140 países, em janeiro de 2013 para controlar as emissões globais de Hg no meio ambiente e isso tem gerado mudanças globais em relação às emissões de Hg para a atmosfera (UNEP, 2019). Atualmente, devido à escassez de trabalhos publicados focados em medidas atmosféricas e à ausência de redes nacionais de monitoramento ambiental de mercúrio elementar gasoso (GEM), os valores basais não são categóricos. Ainda assim, sabe-se que as fontes locais de GEM em ambientes urbanos incluem principalmente emissões de exaustão veicular, produção de cimento e descarte de resíduos sólidos (Schiavo *et al.*, 2022).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Hg atmosférico

Mercúrio (Hg) é um elemento químico presente naturalmente nos ambientes terrestres, oriundo de materiais vulcânicos, geotermiais e superfície de solos. É altamente volátil e, por isso, se mobiliza facilmente para a atmosfera (UNEP, 2009). A atmosfera é o principal meio de transporte das emissões de Hg e do ciclo biogeoquímico do elemento (Driscoll *et al.*, 2013). Dessa forma, ela atua como reservatório, mecanismo de transporte e facilitadora das reações químicas do ciclo biogeoquímico do Hg (Lyman *et al.*, 2020).

As fontes de Hg atmosférico são classificadas em primárias e secundárias. As fontes primárias podem ser naturais ou antropogênicas. As fontes secundárias são constituídas por reemissões de reservatórios superficiais provenientes da mudança de uso do solo, queima de biomassa, condições meteorológicas ou mecanismos de troca nas interfaces ar-água/solo superficial/gelo de neve (Driscoll *et al.*, 2013; Lyman *et al.*, 2020).

As principais fontes antropogênicas de emissão de Hg atmosférico são: descarga de efluentes ou resíduos de antigas plantas eletroquímicas para produção de cloro-soda; descargas difusas associadas à produção de energia, como na combustão de carvão e derivados de petróleo; e queima de lixo, principalmente, hospitalar (Marins *et al.*, 2004). A queima de carvão (combustível fóssil) é identificada como a segunda maior fonte de emissão de Hg gasoso atualmente (Gworek *et al.*, 2020). Os processos industriais substituíram o Hg como matéria-prima de vários processos produtivos, mas o metal continua sendo emitido de fontes difusas e como constituinte traço de efluentes urbanos e domésticos (Marins *et al.*, 2004).

Estima-se que as atividades humanas aumentaram o acúmulo de Hg atmosférico cerca de 300-500% no último século e que Hg antropogênico corresponde a 1/3 da quantidade das emissões totais para a atmosfera (Lyman *et al.*, 2020), ou seja, a maior parte das emissões de Hg ainda é de fontes naturais. A emissão global de Hg cresceu 1,8% no período 2000-2015, fortemente influenciada pelas emissões na América do Sul (+5,4%) e no sul da Ásia (+4,0%). As categorias que mais aumentaram a emissão de Hg no período 2000-2015 foram: produção artesanal e em pequena escala de ouro (+32,8%), queima de carvão (+55,1%) e produção de cimento (+177,7%) (Gworek *et al.*, 2020). Esse crescimento nas emissões de Hg é devido ao

aumento da expansão da geração de energia à combustão nos países em desenvolvimento, especialmente em países da Ásia (Driscoll *et al.*, 2013).

2.2. Fontes antropogênicas

As atividades humanas que emitem Hg gasoso incluem: queima de carvão, mineração e fundição de ferro e de metais não ferrosos, produção de cimento, refinamento de óleo, mineração de ouro artesanal e em pequena escala, degradação de bens de consumo ou degradação lenta em aterros, uso de amálgama dental, produção cloro-álcali e produção de monômero cloreto-vinílico (UNEP, 2021a). Estes são os processos antrópicos que tradicionalmente liberam mercúrio para a atmosfera.

Em termos de quantidade, as principais fontes de Hg atmosférico antropogênico são: fontes estacionárias de queima de combustíveis fósseis, principalmente combustão de carvão (800-900 Mg/ano), e o garimpo de ouro (400 Mg/ano). Além disso, as práticas irregulares e ilegais de garimpo de ouro podem somar 700 Mg/ano (Obrist *et al.*, 2018). Cerca de 1/3 do Hg antropogênico atual emitido para a atmosfera origina-se de garimpo de ouro. A segunda maior fonte (28%) é do setor de energia e 20% do Hg é emitido de processos industriais, como fundição metálica e produção de cimento (Rafaj *et al.*, 2020)

Dados experimentais de campo e estimativas de modelos indicam que as emissões antropogênicas de Hg, são, pelo menos, tão grandes quanto as de fontes naturais contribuindo juntas para o aporte atmosférico global (Sprovieri *et al.*, 2010). As emissões antropogênicas diretas de Hg somam aproximadamente 30% das emissões anuais à atmosfera e a maioria dos estudos estimam que as emissões globais de Hg antropogênico são aproximadamente 2000 Mg/ano (Obrist *et al.*, 2018).

Para 2050, quase a metade das emissões de Hg é atribuída à combustão de combustíveis fósseis (principalmente carvão) em plantas de energia e indústrias (Rafaj *et al.*, 2020). Por outro lado, o enriquecimento de Hg nos ambientes terrestres conduzido por mudanças na deposição de Hg em 2050 levará a aumento de 28% nas emissões globais por incêndios florestais. Os aumentos mais significativos são calculados para a Eurásia (+41%) e África (+24%) que juntas somam 75% das emissões globais por incêndios nos anos 2000 (Kumar *et al.*, 2018) e espera-se que

o uso acelerado das terras e as mudanças climáticas tenham efeito significativo nos ciclos global, regional e local de Hg, com regeneração inesperada e impactos não lineares à exposição de Hg. (Obrist *et al.*, 2018)

Instrumentos de controle da poluição contribuem significativamente para a redução das emissões de Hg, mas não são suficientes para estabilizar os níveis futuros de emissões de Hg (Rafaj *et al.*, 2020), ainda assim, o desenvolvimento de novas tecnologias (como o controle tecnológico de Hg sendo usado nas plantas de queima de carvão) e políticas (como a Convenção de Minamata) podem afetar as tendências futuras das emissões antropogênicas de Hg (Kumar *et al.*, 2018).

2.3. Presença de Hg gasoso em áreas urbanas

A poluição atmosférica sempre esteve presente na história do planeta devido a questões naturais como emissões vegetais de grãos de pólen, hidrocarbonetos e alérgenos; erupções vulcânicas que contribuem com enxofre, ácido sulfúrico e partículas; poeiras extraterrestres que chegam à atmosfera, por exemplo (Coelho, 1997). Os fatores tradicionais de poluição atmosférica urbana são os incêndios/queimadas e as indústrias. Atualmente, entretanto, estima-se que 60% da poluição do ar em grandes cidades, como São Paulo e Rio de Janeiro, seja oriunda das emissões veiculares (Cesar, 2015).

As áreas urbanas podem reter mais poluentes em suspensão no ar que não se deslocam livremente devido às configurações edilícias e às condições climáticas que comprometem a ventilação e podem gerar uma bolha de ar que estaciona sobre a região e não difunde adequadamente os poluentes concentrando-os por algum tempo (Maia *et al.*, 2019). Em cidades, as concentrações de Hg tendem a ser menores do que 4 ng/m³. Em áreas industriais os valores costumam ser maiores do que 5 ng/m³, e 20% deste Hg é emitido de processos industriais (fundição metálica, produção de cimento) (Gworek *et al.*, 2017). Apesar dos valores baixos, o Hg gasoso pode ficar estacionado em um centro urbano por tempo suficiente para se tornar um problema crônico, dependendo das concentrações emitidas.

2.4. Cenários das pesquisas realizadas no Brasil sobre a emissão de Hg gasoso

As pesquisas sobre determinação de Hg no Brasil são em sua maioria em matrizes água e solo, especialmente na região amazônica e em Minas Gerais. Os poucos estudos que mencionam Hg atmosférico foram na maioria realizados em áreas de mineração da região amazônica e estão relacionadas à emissão do solo ou em queimadas (Fostier; Michelazzo, 2006; Lacerda; Marins, 1997).

Uma estimativa das emissões de Hg para a atmosfera no Brasil, tendo como base parâmetros de consumo e de produção de cada setor e tecnologias empregadas no país, foi realizada no final dos anos 1990. As emissões totais foram estimadas em 116 ton/ano, tendo sido avaliadas as emissões dos setores de produção cloro-soda, tintas e corantes, eletroeletrônicos, energia de combustíveis fósseis e queima de biomassa, e áreas de mineração. As áreas de mineração apresentaram as mais elevadas taxas de emissão de Hg para a atmosfera (77,9 ton/ano) e estas áreas estão praticamente restritas à região amazônica (Lacerda; Marins, 1997). Além disso, estima-se que cerca de 100 t de Hg foram emitidas para a atmosfera e para os sistemas aquáticos na região amazônica durante a corrida do ouro e que depois de 20 anos do auge da extração de ouro houve redução nas concentrações de Hg em áreas restritas perto a antigas fontes de emissão em compartimentos abióticos como ar e sedimentos (Bastos *et al.*, 2006).

Um experimento conduzido em uma área urbana, região de grande comércio de ouro, Alta Floresta – MT, mediu altas concentrações de Hg total de até 5.790 ng/m³ em ambientes externos e 40.590 ng/m³ dentro de lojas de ouro. Foi verificado que o tempo de residência do Hg em componentes de partículas finas é de várias semanas o que permite o transporte por milhares de quilômetros para fora de bacia Amazônica e, ainda, que esse Hg pode ser convertido das partículas em vapor pela influência dos níveis de ozônio, pela radiação solar e pela umidade (Hacon *et al.*, 1995).

Outro estudo no Brasil foi conduzido no estado Rio Grande do Sul entre os municípios Porto Alegre e Rio Grande, entre as áreas ‘intocadas’, embora seja uma área usada para criação de gado e agricultura, tenha população de mais de 450.000 pessoas, e indústrias (energia térmica, cimento, fertilizantes e portos) que podem representar fonte de Hg para a atmosfera. Nas áreas mais ‘intocadas’ os valores de

Hg gasoso encontrados foram em torno de 2 ng/m³ (semelhantes aos valores de background do hemisfério sul). Nas áreas mais urbanas foram encontrados valores levemente mais altos (4-6 ng/m³). E em uma área muito limitada em torno de uma fábrica de peixes foram encontrados valores de Hg maiores, cerca de 16 ng/m³ (Higuera *et al.*, 2014).

Mais recentemente, tem-se que as emissões de Hg atmosférico cresceram mundialmente 20% entre 2010 e 2015, e os maiores contribuidores foram América do Sul, África Sub-aariana e sudeste asiático. Aproximadamente 80% das emissões de Hg na América do Sul são provenientes da Amazônia. A presença de Hg na atmosfera tem aumentado nos anos 2019 e 2020 principalmente por causa de queimadas que reemitem Hg para a atmosfera e de desflorestamento que diminui a capacidade da floresta de remover Hg do ar, bem como por causa de atividade de mineração e de grandes projetos, como a construção de barragens (Crespo-Lopez *et al.*, 2021).

Uma importante questão é que o Brasil ratificou a Convenção de Minamata em 2017, porém, até agora, não implementou um sistema nacional de biomonitoramento. A lei brasileira atual admite não dose de referência ou limite de ingestão ou no cabelo, mas apenas limites de conteúdo de Hg em indivíduos de peixes para consumo humano. Isso realça a necessidade de um plano nacional de monitoramento e expansão da capacidade técnica para a quantificação de Hg em amostras ambientais e humanas (Crespo-Lopez *et al.*, 2021).

De modo geral, relativamente poucas observações de Hg atmosférico têm sido realizadas na América Central e do Sul, sendo que a maioria acontece perto de fontes de emissão (instalações industriais e minerárias, queima de biomassa). O Projeto Global Mercury Observation System (GMOS), fundado pela comissão europeia em novembro de 2011 com perspectiva global de medições, atua em 38 sítios de monitoramento remoto em altitudes elevadas e ao nível do mar. No hemisfério sul tem ponto em Cidade do Cabo, na África do Sul, Antártica, Suriname, Brasil e Argentina (GMOS, 2021).

Especificamente, poucos estudos foram feitos no Brasil para verificar a presença de Hg em atmosfera de rodovias. Um estudo realizou a determinação da concentração de Hg em combustíveis utilizados no Brasil e as estimativas de emissão efetuadas para a região metropolitana de São Paulo de 1,84 kg/ano mostraram que a

contribuição de Hg por queima de combustíveis fósseis em veículos é baixa comparada com a emissão oriunda de minas de ouro da região da Bacia Amazônica 31 t/ano ou mesmo a queima de óleo no município de Paulínia/SP 42.33 kg/ano (Fiorentino *et al.*, 2005). Entretanto, outro estudo revelou que, embora a principal fonte de emissão de Hg no Brasil seja a mineração de ouro, fontes antropogênicas, como a queima de combustíveis fósseis, podem incrementar significativamente as concentrações de Hg atmosférico (Fostier; Michelazzo, 2006).

2.5. Contaminação atmosférica por Hg gasoso oriundo da emissão de fontes veiculares

As emissões dos automóveis podem ser consideradas a maior fonte de poluição em várias grandes cidades do mundo atualmente (Sharmilaa; Ilango, 2021), de modo que a queima de combustíveis como diesel e gasolina contribui expressivamente para a emissão de Hg gasoso em ambientes urbanos (Hoyer *et al.*, 2004). A literatura apresenta alguns dados que divergem em relação ao conteúdo de Hg presente em cada tipo de combustível, especialmente se gasolina ou diesel contém maior quantidade de Hg, o incontestado é que ambos emitem Hg para a atmosfera (Maia *et al.*, 2019).

Quando se considera o combustível gás liquefeito de petróleo (GLP) verifica-se que este contém ainda mais Hg do que diesel e gasolina. Um estudo analisou o conteúdo de Hg em três tipos diferentes de combustíveis, gasolina: $571 \pm 4,5$ ng/L; diesel: $185,7 \pm 2,6$ ng/L; e GPL: $1.230 \pm 23,5$ ng/L, e detectou ainda que a maior parte do Hg emitido na exaustão dos veículos está na forma elementar (GEM) (Won *et al.*, 2007).

Além da quantidade presente no combustível, há algumas claras diferenças, em termos de geração de Hg pelos veículos automotores, entre os diferentes tipos de tráfego: contínuo, arranque-frenagem ou estacionado, de modo que as emissões de GEM aumentam com a velocidade desenvolvida pelo veículo e são influenciadas por sucessivas acelerações. Assim, condições de tráfego intenso geram núcleos urbanos condutores de altas concentrações de GEM, especialmente nos horários de congestionamento quando os veículos são conduzidos em baixa velocidade com diversas acelerações (Hoyer *et al.*, 2004; Muresan *et al.*, 2022).

2.6. Perigos da exposição humana ao Hg gasoso

O acidente de Minamata evidenciou largamente os efeitos neurológicos da contaminação humana por Hg. Segundo o *Hazard Evaluation System and Information Service (HESIS)*, um programa da filial de Saúde Ocupacional do Departamento de Saúde Pública da Califórnia, EUA, o qual indica a dose de Hg que causa prejuízo em diversas situações, a toxicidade depende da estrutura química, da quantidade absorvida e da habilidade do corpo eliminar a substância (Higueras *et al.*, 2014; DIR, 2022).

O GEM é eficientemente absorvido quando inalado, mas as concentrações na atmosfera, mesmo próximo a pontos de fonte, tais como serviços movidos à queima de carvão, estão muito abaixo dos níveis padrão de toxicidade (Clarkson; Magos, 2006). Doses agudas e crônicas dependem da exposição a ar, água ou alimento. A bioacumulação desse metal leva a diversidade de efeitos tóxicos dependendo do tecido corporal ou do organismo atingido. O vapor de Hg é mais perigoso do que Hg líquido, dessa forma a inalação de grande quantidade de Hg (0) pode ser fatal, apesar de as formas orgânicas metil-Hg ou etil-Hg serem muito mais tóxicas do que as formas inorgânicas (Balali-Mood *et al.*, 2021).

O Hg pode causar lesões no sistema nervoso central, disfunção renal, ulceração no sistema gastrointestinal e hepatotoxicidade. Exposição crônica a Hg causou danos neurológicos incluindo ataxia, enfraquecimento muscular, dormência nos membros, distúrbios na fala, na mastigação, na deglutição, no vigor, e aumenta o reflexo tendinoso nos atingidos pelo acidente de Minamata. Intoxicações letais por Hg, entretanto, costumam ser por exposição acidental (Balali-Mood *et al.*, 2021).

Metais potencialmente tóxicos induzem toxicidade em sistemas biológicos por meio da ligação com grupo sulfidrílica e geração de espécies oxigênio reativas, o que causa inativação de macromoléculas vitais, a ocorrência de estresse oxidativo e depleção da glutatona. Após a exposição aos metais tóxicos e a entrada no corpo, vários processos acontecem incluindo interação e inibição de algumas rotas metabólicas, ocasionando vários efeitos prejudiciais em humanos e animais (Wu *et al.*, 2016).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA EUROPEIA DO AMBIENTE – AEA. Mercúrio: uma ameaça persistente para o ambiente e a saúde das pessoas. 2018. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/pt/articles/mercurio-uma-ameaca-persistente-para>. Acesso em 04 de dez. de 2022.

BALALI-MOOD, M.; NASERI, K.; TAHERGORABI, Z.; KHAZDAIR, M. R.; SADEGHI, M. Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic. **Frontiers in Pharmacology**, v. 12, 2021.

BASTOS, W. R.; GOMES, J. P. O.; OLIVEIRA, R. C.; ALMEIDA, R.; NASCIMENTO, E. L.; BERNARDI, J. V. E.; LACERDA, L. D.; SILVEIRA, E. G.; PFEIFFER, W. C. Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 368, n. 1, p. 344–351, 2006.

CESAR, E. Poluição: Os carros e o ar de São Paulo e do Rio. Revista FAPESP, 2015. Disponível em <<https://revistapesquisa.fapesp.br/os-carros-e-o-ar-de-sao-paulo-e-do-rio/>>. Acesso em: 30 de nov. de 2022.

CLARKSON, T. W.; MAGOS, L. The toxicology of mercury and its chemical compounds. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 36, n. 8, p. 609-662, 2006.

COELHO, A. P. **Aspectos da poluição do ar e o meio ambiente brasileiro**. SUPREN - Superintendência de Recursos Naturais e Meio Ambiente. Recursos naturais, meio ambiente e poluição. Rio de Janeiro: F. IBGE, p. 155-169, 1997.

CRESPO-LOPEZ, M. E.; AUGUSTO-OLIVEIRA, M.; LOPES-ARAÚJO, A.; SANTOS-SACRAMENTO, L.; TAKEDA, P. Y.; MACCHI, B. M.; NASCIMENTO, J. L. M.; MAIA, C. S. F.; LIMA, R. R.; ARRIFANO, G. P. Mercury: What can we learn from the Amazon? **Environment International**, v. 146, 2021.

DE SIMONE, F.; GENCARELLI, C. N.; HEDGECOCK, I. M.; PIRRONE, N. A modeling comparison of mercury deposition from current anthropogenic mercury emission inventories. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 10, p. 5154-5162, 2016. SIMONE et al., 2016

DEPARTAMENTO DE RELAÇÕES INDUSTRIAIS DO ESTADO DA CALIFÓRNIA – DIR. **Hazard Evaluation System and Information Service Resources**. 2022. Disponível em: <<https://www.dir.ca.gov/dosh/hazard-evaluation-system.html>>. Acesso em: 06 de out. de 2022.

DRISCOLL, C. T.; MASON, R. P.; CHAN, H. M.; JACOB, D. J.; PIRRONE, N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 10, p. 4967-4983, 2013.

FIorentino, J. C.; ENZWEILER, J.; FIGUEIREDO, A. M. G.; MORCELLI, C. P.R. Mercúrio derivado do tráfico veicular em solos laterais da rodovia Bandeirantes, SP. *In: X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul*, Porto de Galinhas, 2005.

GLOBAL MERCURY OBSERVATION SYSTEM – GMOS. **Data services**. 2021. Disponível em: <<https://sdi.ia.cnr.it/gmos/>>. Acesso em: 19 de dez. de 2021.

GUSTIN, M.; JAFFE, D. Reducing the uncertainty in measurement and understanding of mercury in the atmosphere. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 7, p. 2222–2227, 2010.

GWOREK, B. DMUCHOWSKI, W.; BACZEWSKA, A. H.; BRAGOSZEWSKA, P.; BEMOWSKA-KALABUN, O.; WRZOSEK-JAKUBOWSKA, J. Air Contamination by Mercury, Emissions and Transformations—a Review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 4, 2017.

GWOREK, B.; DMUCHOWSKI, W.; BACZEWSKA-DĄBROWSKA, A. H. Mercury in the terrestrial environment: a review. **Environmental Sciences Europe**, v. 32, n. 1, 2020.

HACON, S.; ARTAXO, P.; GERAB, F.; YAMASOE, M. A.; CAMPOS, R. C.; CONTI, L. F.; LACERDA, L. D. Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon basin. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 80, n. 1, p. 273-283, 1995.

HIGUERAS, P.; OYARZUN, R.; KOTNIK, J.; ESBRI, J. M.; MARTÍNEZ-CORONADO, A.; HORVAT, M.; LÓPEZ-BERDONCES, M. A.; LLANOS, W.; VASELLI, O.; NISI, B.; MASHYANOV, ..., HUREMOVIC, J. A compilation of field surveys on gaseous elemental mercury (GEM) from contrasting environmental settings in Europe, South America, South Africa and China: Separating fads from facts. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 36, n. 4, p. 713–734, 2014.

HOYER, M.; BANDAUF, R. W.; SCARBRO, C. **Mercury Emissions from Motor Vehicles**. 13th International Emission Inventory Conference Working for Clean Air in Clean Water, 2004 Cleanwater.

KUMAR, A.; WU, S.; HUANG, Y.; LIAO, H.; KAPLAN, J. O. Mercury from wild fires. Mercury from wildfires: Global emission inventories and sensitivity to 2000–2050 global change. **Atmospheric Environment**, v. 173, p. 6-15, 2018.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 58, n. 2-3, p. 223-229, 1997.

LIANG, S.; WANG, Y.; CINNIRELLA, S.; PIRRONE, N. Atmospheric mercury footprints of nations. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 6, p. 3566-3574, 2015.

LYMAN, S. N.; CHENG, I.; GRATZ, L. E.; WEISS-PENZIAS, P.; ZHANG, L. An updated review of atmospheric mercury. **Science of the Total Environment**, v. 707, 2020.

MAIA, J. L. M.; NETTO, V. M.; COSTA, B. L. G. Forma urbana e poluição atmosférica: impactos na cidade do Rio de Janeiro. **urbe. Revista Brasileira de Gestão Urbana**, v. 11, 2019.

MARINS, R. V.; DE PAULA FILHO, F. J.; MAIA, S. R. R.; LACERDA, L. D.; MARQUES, W. M. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 763–770, 2004.

MURESAN, B.; LIU, Y.; LE GAC, Q.; LUMIÈRE, L.; CERESO, V. In-line measurement of exhaust mercury emissions by an instrumented light-duty vehicle using both on-road and test track experiments. **Science of the Total Environment**, v. 805, 2022.

OBRIST, D.; KIRK, J. L.; ZHANG, L.; SUNDERLAND, E. M.; JISKRA, M.; SELIN, N. E. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. **Ambio**, v. 47, n. 2, p. 116–140, 2018.

RAFAJ, P.; BERTOL, I.; COFALA, J.; SCHÖPP, W. Scenarios of global mercury emissions from anthropogenic sources. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 472–479, 2020.

SCHIAVO, B.; MORTON-BERMEA, O.; SALGADO-MARTÍNEZ, E.; GARCÍA-MARTÍNEZ, R.; HERNÁNDEZ-ÁLVAREZ, E. Health risk assessment of gaseous elemental mercury (GEM) in Mexico City. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 7, p. 1-19, 2022.

SHARMILAA, G.; ILANGO, T. A review on influence of age of vehicle and vehicle traffic on air pollution dispersion. **Materials Today: Proceedings**, v. 60, p. 1629–1632, 2021.

SPROVIERI, F.; PIRRONE, N.; EBINGHAUS, R.; KOCK, H.; DOMMERGUE, A. A review of worldwide atmospheric mercury measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 17, p. 8245-8265, 2010.

STEENHUISEN, F.; WILSON, S. J. Development and application of an updated geospatial distribution model for gridding 2015 global mercury emissions. **Atmospheric Environment**, v. 211, p. 138-150, 2019.

UN ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. **Global Mercury Assessment 2018**. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch. Genebra, Suíça, 2019.

UN ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. **Mercury general information**. 2021a. Disponível em: <<https://www.unep.org/explore-topics/chemicals-waste/what-we-do/mercury/mercury-general-information>>. Acesso em 22 de dez. de 2021.

UN ENVIRONMENT PROGRAMME – UNEP. **Progress report 2020: Overview of the Minamata Convention on Mercury activities.** Secretariat of the Minamata Convention on Mercury. Geneva, 2021b.

WON, J. H.; PARK, J. Y.; LEE, T. G. Mercury emissions from automobiles using gasoline, diesel, and LPG. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 35, p. 7547-7552, 2007.

WU, X.; COBBINA, S. J.; MAO, G.; XU, H.; ZHANG, Z.; YANG, L. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 9, p. 8244-8259, 2016.

3. CAPÍTULO 1 – VISÃO PANORÂMICA DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA SOBRE MERCÚRIO GASOSO EM ATMOSFERA POR AVALIAÇÃO CIENCIOMÉTRICA

Resumo

Conhecer os pontos de contaminação por Hg gasoso nas cidades é uma necessidade mundial para que as ações de prevenção ou remediação sejam promovidas de forma direcionada. Assim, muito esforço técnico ainda é necessário para se construir um panorama mundial de concentração de Hg gasoso mais amplo. Neste trabalho efetuou-se uma avaliação cienciométrica, que focou em verificar a produção científica referente a Hg atmosférico, com vistas a especificar como os estudos têm se desenvolvido quanto às emissões de fontes antropogênicas de Hg gasoso em ambientes urbanos. A avaliação cienciométrica revelou que tradicionalmente os estudos com Hg atmosférico são realizados sobre deposição em água e sedimentos, poluição por material particulado em solo, especiação e dinâmica do Hg em atmosfera. Em termos de Hg gasoso, os estudos têm sido sobre: Hg emitido em processos de combustão, dinâmica do Hg em atmosfera, poluição por metais em material particulado, deposição de Hg gasoso, e emissões antrópicas e urbanas de Hg gasoso. Identificou-se que a década entre 2010 e 2020 aponta um crescimento das pesquisas na área, com isso, verificou-se que Hg gasoso é um tema atual de estudos, especialmente se tratando de distribuição espacial, risco ecológico, poeira de rodovia e avaliação de risco, embora ainda não some 5% da quantidade de artigos recuperados no período dos últimos 20 anos, o que aponta para a necessidade de mais estudos nesse sentido.

Palavras-chave: Hg, cienciométrica, emissões antropogênicas, ambiente urbano.

3.1. INTRODUÇÃO

É comum que centros urbanos tenham se desenvolvido em torno de áreas industriais e vice-versa, e que, ao longo dos anos, problemas relacionados à poluição atmosférica advindas das emissões gasosas dos processos industriais tenham se disseminado (INPE, 2017). Nesse cenário, muitas investigações sobre a contaminação por Hg gasoso têm sido realizadas ao redor do mundo, especialmente em regiões com grande aporte de poluentes industriais, como os países industrializados (Shao *et al.*, 2022); além de regiões de intensa atividade de mineração (Higuera *et al.*, 2022). Ainda assim, a cobertura de informações sobre a presença de Hg gasoso é precária especialmente em regiões do hemisfério sul como a África, América do Sul e Oceania, e a conexão entre os diversos dados produzidos no hemisfério norte carece de aprofundamento e integração com o restante do mundo (Pirrone *et al.*, 2013).

Saber qual tem sido a tônica dos estudos científicos publicados contribui para encontrar as abordagens que ainda carecem de maior investigação nesse contexto. Assim, a investigação cienciométrica tem sido usada para situar a área de pesquisa de determinado assunto por meio da identificação das principais abordagens das publicações buscada especialmente nos títulos, palavras-chave e resumos (MORANTE-CARBALLO *et al.*, 2022). A cienciométrica é uma ferramenta utilizada para revelar padrões e características das áreas de pesquisa, podendo, ainda, ser usada para identificação de tópicos emergentes, e tem sido empregada de diversas formas em ciências naturais para avaliar o avanço de temas estudados, inclusive em temas relativos ao Hg (Bezak *et al.*, 2021; Ghisi *et al.*, 2020; Small, 2003).

Neste capítulo, fez-se uma investigação cienciométrica do tema mercúrio gasoso em atmosfera, partindo-se de uma busca mais geral do tema, para identificar as abordagens gerais de pesquisa, até atingir uma busca mais específica sobre mercúrio gasoso em atmosfera urbana emitido por fontes antropogênicas. O objetivo é mapear os assuntos que estão sendo estudados sobre mercúrio gasoso, saber se a abordagem de emissões por fontes antropogênicas tem sido contemplada nesses temas, e quais são os argumentos emergentes.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

Um levantamento da produção científica com o tema mercúrio atmosférico foi realizado utilizando a base de dados *Web of Science* (WoS), dado o seu destaque em relacionar artigos com melhores fatores de impacto, para a elaboração de análise cienciométrica com vistas especificamente à identificação das abordagens de pesquisas sobre Hg gasoso e quais são as temáticas mais atuais.

Inicialmente, houve uma busca avançada na WoS em e, para isso utilizou-se associação no campo tópico (TS): (TS=(mercur* or hg)) AND TS=(atmospher*), a busca restringiu-se ao período desde 1991 até 2021, pois somente em 1991 os resumos, autores e palavras-chaves passaram a ser disponibilizados na plataforma. Outros critérios de pesquisa foram utilizados, como: restrição do idioma a inglês e português, restrição do tipo de documentos a artigos, artigos de conferências e artigos de revisão.

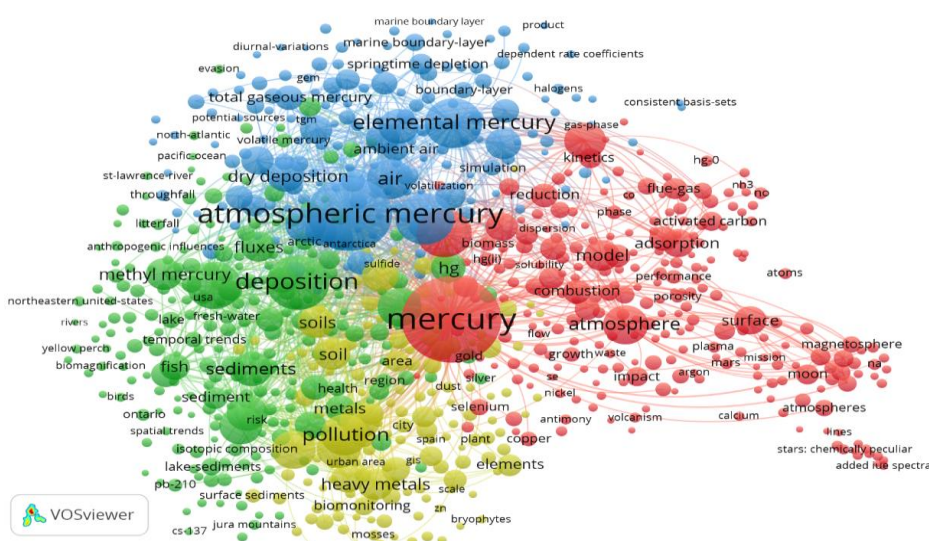
Posteriormente, empregou-se uma redução de resolução dos *clusters* para 0.80 para a melhor definição deles. A seguir, estabeleceu-se um refinamento das buscas na base de dados WOS para focar nos estudos mais voltados à dinâmica do Hg no compartimento atmosférico. Assim, realizou-se uma busca utilizando argumentos mais específicos com as seguintes expressões: (((TS=(mercur* or hg)) AND TS=(atmospher* or gas* or element*)) AND TS=(emissio*)) AND TS=(air).

Feitas as avaliações de nichos de pesquisa e tendência de palavras que estão sendo empregadas nos trabalhos científicos, procedeu-se a novo refinamento da busca, introduzindo-se o argumento “anthropogenic source*”, ficando a busca da seguinte forma: (((TS=(mercur* or hg)) AND TS=(atmospher* or gas* or element*)) AND TS=(emissio*)) AND TS=(air) AND TS=(anthropogenic source*)

O *software* VOSViewer®, versão 1.6.17 (Leiden, Holanda) foi utilizado para a construção e a visualização das redes bibliométricas, por meio das quais obtém-se as conexões de relacionamento entre publicações científicas, jornais científicos, pesquisadores, organizações de pesquisa, países, palavras-chave (ou termos baseados na co-autoria), co-ocorrência, citação e ligação bibliográfica (co-citação) ao utilizar técnica de mapeamento baseada em distância, de modo que as associações mais fortes são as mais próximas, assim, o tamanho do círculo representa relevância

Com a redução de resolução dos *clusters* para 0.80, obteve-se 4 grupos principais de associações de palavras-chaves que evidenciam a tendência das pesquisas que têm sido feitas na área, indicados na Figura 02. A área 1 (em vermelho) destaca as palavras *mercury*, *speciation*, *atmosphere*, *oxidation*, *model*, *surface*, *adsorption*, *emission*, e sugere uma tendência de pesquisas relacionadas à especiação de Hg atmosférico. A área 2 (em verde) destaca palavras como *deposition*, *methylmercury*, *water*, *atmospheric deposition*, *sediments*, *accumulation*, *hg*, *metals*, *fish*, e revela um direcionamento de pesquisa relacionada à análise da deposição de Hg atmosférico em água e sedimentos. A área 3 (em azul) destaca as expressões *atmospheric mercury*, *emissions*, *elemental mercury*, *transport*, *gaseous elemental mercury*, *chemistry*, *dry deposition*, *wet deposition*, *exchange*, *precipitation*, e sugere uma área de pesquisa voltada para a dinâmica do Hg atmosférico, o que mais interessa a este estudo. A área 4 (em amarelo) destaca palavras como *pollution*, *contamination*, *heavy-metals*, *trace-elements*, *China*, *soils*, *particulate matter*, *spatial-distribution*, e indica uma área de pesquisas relativas à poluição por metais em material particulado no compartimento solo.

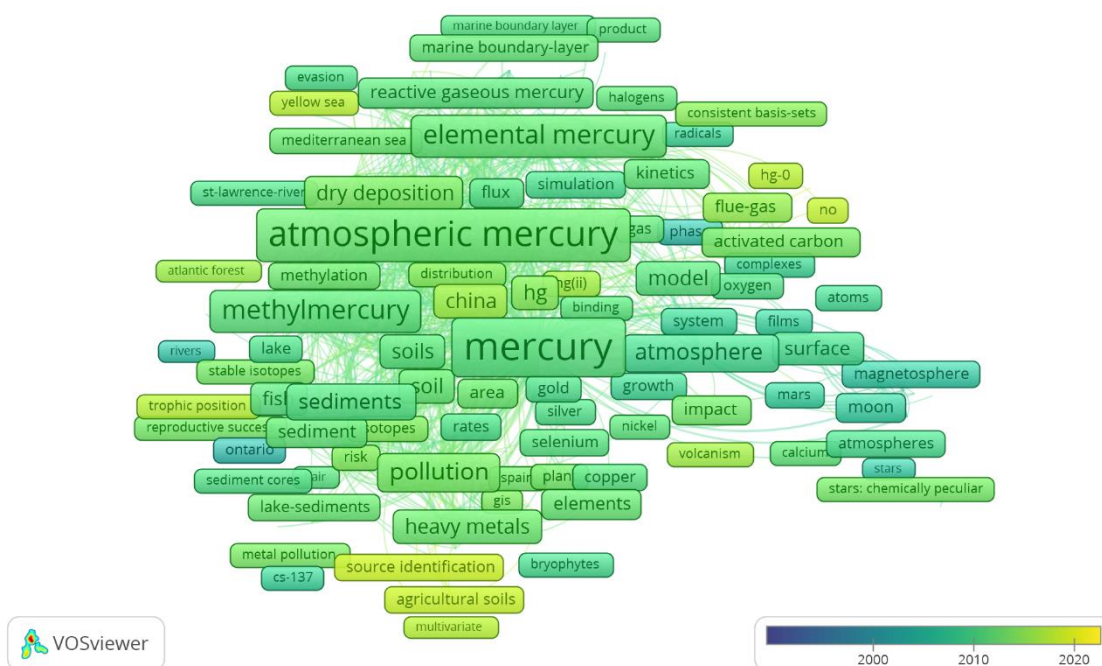
Figura 02 - Redes formadas pela associação das palavras-chaves mais citadas nas publicações selecionadas a partir da busca por "mercur* or Hg" e "atmospher*" no período entre 1991 e 2021, com 0.80 de resolução identificadas por cores; o tamanho dos nós denota frequência de ocorrência.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Por outro lado, as palavras que mais aparecem nas publicações recentes são: *spatial-distribution, source identification, agricultural soils, ecological risk, road dust, risk assessment*, como visto nas **Figuras 04 e 05**, a partir da observação da evolução de cores dos argumentos de azul para amarelo em ordem crescente de tempo, e isso evidencia a importância do presente estudo no cenário internacional, uma vez que aqui se pretende compilar as informações sobre fontes antropogênicas de Hg gasoso, a contribuição de veículos automotivos, bem como o risco que pode trazer para a saúde humana.

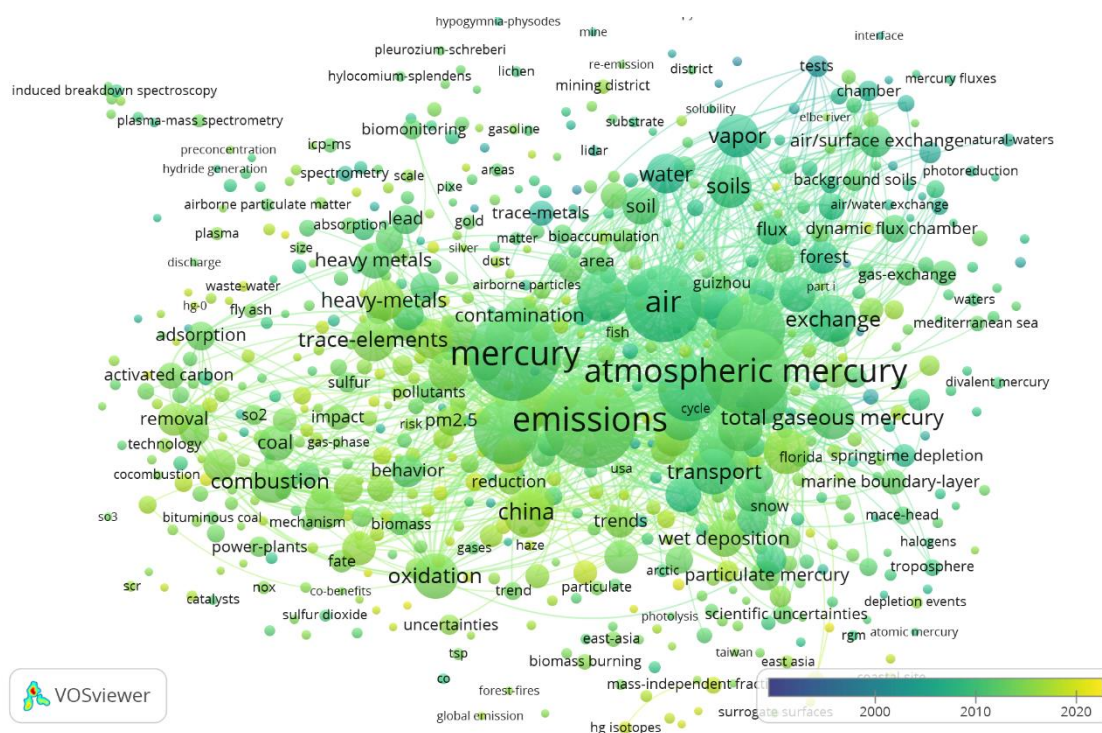
Figura 04 - Redes formadas pela associação das palavras-chaves mais citadas nas publicações selecionadas a partir da busca por "mercur* or Hg" e "atmospher*" indicando a evolução do uso das palavras nas publicações no período entre 1991 e 2021 por meio da progressão de cores.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A análise do mapa de evolução das palavras-chaves obtidas na busca realizada, informa que o tema é bem recente, com a maioria dos termos sendo estudados desde 2010 (**Figura 07**).

Figura 07 - Redes formadas pela associação das palavras-chaves mais citadas nas publicações selecionadas a partir da busca por (((TS=(mercur* or hg)) AND TS=(atmospher* or gas* or element*)) AND TS=(emissio*)) AND TS=(air) indicando a evolução do uso das palavras nas publicações no período entre 1991 e 2021 por meio da progressão de cores.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A inclusão do argumento “anthropogenic source*” visou direcionar a investigação para a contribuição das atividades humanas e afastar a possibilidade de recuperar trabalhos que relacionem a contribuição das fontes naturais para o aporte de Hg na atmosfera, o que resultou em 397 trabalhos resgatados, contendo as expressões *mercury*, *atmospheric mercury*, *emissions*, *elemental mercury*, *air*, *deposition*, *anthropogenic source*, *speciation*, *total gaseous mercury*, *wet deposition*, como as mais fortemente correlacionadas (**Figura 08**). E, assim, tem-se o nicho de pesquisas de interesse para este trabalho, o qual é uma base para a investigação do

3.4. DISCUSSÃO

A avaliação cienciométrica foi utilizada para verificar quais têm sido os campos de estudo sobre Hg atmosférico e, a partir dessa noção, especializar o conhecimento em torno do Hg emitido para a atmosfera em centros urbanos. Ela revelou que tradicionalmente os estudos com Hg atmosférico são realizados sobre deposição em água e sedimentos, poluição por material particulado em solo, especiação, e dinâmica do Hg em atmosfera.

A investigação partiu, então, de argumentos mais amplos para argumentos cada vez mais específicos, com vistas à seleção de estudos mais especializados sobre Hg gasoso na atmosfera urbana oriundos de fontes antropogênicas no período entre 1991 e 2021. Chegou-se, assim, à seleção de 397 artigos relacionados à emissão de Hg em atmosfera por fontes antropogênicas de um universo inicial com 8.212 trabalhos sobre Hg em atmosfera amplamente. Verificou-se ainda que a maior parte dos trabalhos nesse campo tem sido realizados de 2010 em diante, denotando um tema emergente.

A avaliação cienciométrica, no período entre 1991 e 2021, mostra a formação de quatro grupos que sugerem tendências de pesquisas relacionadas à especiação de Hg atmosférico (área 1), deposição de Hg atmosférico em água e sedimentos (área 2), dinâmica do Hg na atmosfera (área 3) e poluição por metais em material particulado no compartimento solo (área 4). A análise da relação das palavras-chaves nas citações mostra a presença do argumento *gaseous mercury*, o qual desponta como um termo relevante no contexto das produções científicas em consonância com a tendência das pesquisas. Neste contexto, ficou evidente um nicho de pesquisas voltado para as emissões antrópicas e urbanas de Hg, direcionadas para: *emissions, total gaseous mercury, ambiente air, urban, variability, sites, anthropogenic sources, particulate mercury, long range transport*. A análise do mapa de evolução das palavras-chaves mostra que a maioria dos termos foram estudados desde 2010, possibilitando inferir a relevância recente das pesquisas referente as emissões antrópicas e urbanas de Hg.

Há diversidade de processos naturais que emitem gases para a atmosfera. Desde a respiração celular até as emissões vulcânicas, é parte da natureza a troca de fluidos entre os compartimentos ambientais. Entretanto, desde o surgimento das

máquinas movidas a combustível fóssil, a contribuição antropogênica para o aumento da presença de espécies potencialmente tóxicas na atmosfera se intensifica gradativamente (INPE, 2017). E, nesse contexto, tem-se os veículos automotivos que são intensamente utilizados nas cidades e que emitem espécies de Hg para a atmosfera (Lynam; Keeler, 2006; Sprovieri *et al.*, 2010).

As áreas urbanas densas possibilitam maior tempo de retenção de contaminante atmosféricos quando comparado a ambientes naturais devido às configurações edilícias, afetando a dispersão gasosa dos poluentes (Maia *et al.*, 2019). As emissões de mercúrio gasoso dos automóveis representam considerável fonte de poluição em centros urbanos, estando diretamente associadas a queima de combustíveis fósseis (Gworek *et al.*, 2020).

A especificação das buscas em torno de argumentos mais relacionadas à Hg gasoso permitiu a visualização de áreas de investigação em torno dessa espécie mais estritamente. Assim, identificou-se que, em termos de Hg gasoso, os estudos têm sido sobre: Hg emitido em processos de combustão, dinâmica do Hg em atmosfera, poluição por metais em material particulado, deposição de Hg gasoso, e emissões antrópicas e urbanas de Hg.

3.5. CONCLUSÕES

Tem-se que Hg gasoso é um tema atual de estudos, especialmente se tratando de distribuição espacial, risco ecológico, poeira de rodovia e avaliação de risco. Os estudos envolvendo fontes antropogênicas de emissão de Hg gasoso para a atmosfera, entretanto, carecem de incentivo, pois ainda não somam 5% da quantidade recuperada no período dos últimos 20 anos. No cenário urbano, sugere-se que mais pesquisas sejam efetuadas, devido a fatores de risco para a saúde humana e porque a ampla maioria dos estudos sobre Hg gasoso é conduzida em ambientes naturais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEZAK, N.; MIKOS, M.; BORRELLI, P.; ALEWELL, C.; ALVAREZ, P.; ANACHE, J. A. A.; BAARTMAN, J.; BALLABIO, C.; BIDDOCCU, M.; CERDÀ, A.; CHALISE, D.; CHEN, S.; CHEN, W.; DE GIROLAMO, A. M.; GESSESSE, G. D.; DEUMLICH, D.; DIODATO, N.; PANAGOS, P. Soil erosion modelling: A bibliometric analysis. **Environmental research**, v. 197, 2021.

FOSTIER, A. H.; MICHELAZZO, P. A. M. Gaseous and particulate atmospheric mercury concentrations in the Campinas Metropolitan Region (São Paulo State, Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 886–894, 2006.

GHISI, N. C.; ZUANAZZI, N. R.; FABRIN, T. M. C.; OLIVEIRA, E. C. Glyphosate and its toxicology: A scientometric review. **Science of the Total Environment**, v. 733, 2020.

GWOREK, B.; DMUCHOWSKI, W.; BACZEWSKA-DĄBROWSKA, A. H. Mercury in the terrestrial environment: a review. **Environmental Sciences Europe**, v. 32, n. 1, 2020.

HIGUERAS, P.; OYARZUN, R.; KOTNIK, J.; ESBRI, J. M.; MARTÍNEZ-CORONADO, A.; HORVAT, M.; LÓPEZ-BERDONCES, M. A.; LLANOS, W.; VASELLI, O.; NISI, B.; MASHYANOV, ..., HUREMOVIC, J. A compilation of field surveys on gaseous elemental mercury (GEM) from contrasting environmental settings in Europe, South America, South Africa and China: Separating fads from facts. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 36, n. 4, p. 713–734, 2014.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS – INPE. **Monitoramento do território: mudanças climáticas**. 2017. Disponível em: <<http://www.inpe.br/faq/index.php?pai=9#:~:text=A%20partir%20do%20final%20do,clima%20est%C3%A1%20de%20fato%20mudando>>. Acesso em 04 de dez. de 2022.

MORANTE-CARBALLO, F.; MONTALVÁN-BURBANO, N.; AGUILAR-AGUILAR, M.; CARRIÓN-MERO, P. A Bibliometric Analysis of the Scientific Research on Artisanal and Small-Scale Mining. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 13, 2022.

LYNAM, M. M.; KEELER, G. J. Source-receptor relationships for atmospheric mercury in urban Detroit, Michigan. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 17, p. 3144–3155, 2006.

MAIA, J. L. M.; NETTO, V. M.; COSTA, B. L. G. Forma urbana e poluição atmosférica: impactos na cidade do Rio de Janeiro. **urbe. Revista Brasileira de Gestão Urbana**, v. 11, 2019.

PIRRONE, N.; AAS, W.; CINNIRELLA, S.; EBINGHAUS, R.; HEDGECKOCK, I. M.;

PACYNA, J.; SPROVIERI, F.; SUNDERLAND, E. M. Toward the next generation of air quality monitoring: Mercury. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 599-611, 2013.

SHAO, L.; WANG, Y.; LIU, X.; HAN, K.; ZHANG, Y. Temporal variation of gaseous elemental mercury in a northern coastal city in China: Monsoon and COVID-19 lockdown effects. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, n. 6, 2022.

SMALL, H. Paradigms, citations, and maps of science: A personal history. **Journal of the American Society for information Science and Technology**, v. 54, n. 5, p. 394-399, 2003.

SPROVIERI, F.; PIRRONE, N.; EBINGHAUS, R.; KOCK, H.; DOMMERGUE, A. A review of worldwide atmospheric mercury measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 17, p. 8245-8265, 2010.

VAN ECK, N. J., WALTMAN, L. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. **Scientometrics**, v.84, n.2, p.523–538, 2010.

4. CAPÍTULO 2 – DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE MERCÚRIO GASOSO EM ATMOSFERA URBANA

Resumo

A gestão da qualidade do ar em espaços urbanos requer o conhecimento dos pontos críticos de contaminação por Hg gasoso, sendo uma necessidade mundial, para que as ações de prevenção ou remediação sejam promovidas de forma direcionada e eficiente. Muitos países têm se empenhado em efetivar os compromissos preconizados na Convenção de Minamata, restringindo o uso de Hg até eliminar a poluição por Hg. Esse trabalho exige o conhecimento das fontes e das circunstâncias de contaminação, o que requer a identificação das áreas contaminadas. Esta pesquisa, então, teve como objetivo mapear a distribuição de Hg gasoso ao longo da rodovia DF-002 localizada no centro urbano de Brasília, Distrito Federal - Brasil. Na metodologia, utilizou-se as técnicas de krigagem ordinária e indicativa para uma previsão de concentrações possíveis e uma estimava das áreas de influência dessas concentrações. Como resultado, obteve-se os valores médios de concentração de Hg gasoso encontrados foram 1 ng/m^3 , com máximo em 6 ng/m^3 , com a presença de duas áreas indicativas de poluição por Hg gasoso. Assim, a krigagem ordinária apontou duas áreas de pontos quentes de concentração de Hg gasoso acima do valor basal para a região na parte sul da rodovia, e a krigagem indicativa apontou outras duas áreas com tendência de acúmulo de Hg acima do limite de 1.3 ng/m^3 uma em cada extremo da rodovia. Os valores encontrados estão abaixo dos limites de risco indicados pela Organização Mundial da Saúde - OMS, mas ainda exprimem atenção para o perigo de exposição prolongada.

Palavras-chave: Hg gasoso, Krigagem ordinária, Krigagem indicativa, mapa de risco.

4.1. INTRODUÇÃO

O risco de contaminação por Hg tem sido estudado em diversos compartimentos ambientais, especialmente no terrestre e no aquático dada a interação humana mais física com esses setores (Bisinoti; Jardim, 2004). O compartimento atmosférico também tem sido alvo de investigações para a dinâmica do Hg gasoso, mas isso não se reflete tanto no hemisfério sul, como indicam os estudos (Denis *et al.*, 2006).

Diversas investigações sobre a contaminação promovida pela emissão de Hg para a atmosfera têm sido pesquisadas, especialmente em países industrializados e em regiões de mineração (Higuera *et al.*, 2014; Sprovieri *et al.*, 2010). As investigações em áreas urbanas costumam ocorrer dentro do viés industrial e, no hemisfério sul, são mais voltadas para as atividades de mineração (Streets *et al.*, 2019). Entretanto, outras atividades urbanas, como o trânsito de veículos, participam significativamente das emissões de Hg para a atmosfera (Yang *et al.*, 2009; Gworek *et al.*, 2017) e isso precisa ser investigado, inclusive em áreas em que essa seja uma das principais fontes de contaminação, dada a ausência de outras fontes diretas, como a presença de indústrias.

Para isso, a determinação analítica de Hg gasoso é fundamental em localidades marginais a áreas de tráfego intenso, pois a queima de combustíveis fósseis como gasolina e diesel, é uma fonte importante de emissão de Hg para a atmosfera (Gworek *et al.*, 2017). A determinação analítica da concentração de uma espécie química no ambiente é executada por meio de estudo amostral em que se analisam pontos representativos do sistema selecionado (Vasconcelos, 2019). Desta forma, valores discretos são obtidos e deles se infere o comportamento geral da espécie no sistema.

Entretanto, é interessante saber como resultados discretos participam de uma realidade contínua e, para isso, a ciência se utiliza de estudos que caracterizam e modelam variáveis aleatórias que apresentem estrutura e correlação espacial. Nesse sentido, os dados analíticos obtidos, como a concentração de Hg medida em atmosfera, são variáveis regionalizadas, que são: aleatórias, pois apresentam irregularidades e variação imprevisível e estruturais, posto que advém de relações existentes entre pontos no espaço motivadas pela sua gênese. Assim, não é possível

prever com exatidão, mas é provável estimar o comportamento de uma variável em uma área a partir da correlação com os pontos analisados utilizando ferramentas geoestatísticas (Landim, 2015).

As ferramentas fundamentais empregadas na geoestatística são: o semivariograma e a krigagem. O variograma mostra a medida do grau de dependência espacial entre amostras ao longo de um suporte específico, e esta é a parte fundamental, dele deriva o semivariograma. A krigagem é uma estimativa dos valores das variáveis distribuídas no espaço a partir de valores adjacentes considerados como interdependentes pelo semivariograma (Landim, 2015), e se baseia na ideia de que os pontos próximos no espaço de pontos amostrados tendem a ter valores mais parecidos do que os pontos mais afastados. Com isso, é possível elaborar um mapa de distribuição da variável no sistema estudado e estimar o comportamento da espécie em análise.

Programas para análises estatísticas e mapeamento de medidas de campo como o ArcGIS e suas ferramentas, incluindo o método de interpolação geoestatística chamada krigagem, são comumente empregados em mapeamento de poluição do ar, estudos climatológicos e mapeamento de solo, e ainda, a análise geoestatística de dados pode apoiar a identificação de pontos altos de concentração (*hotspots*) (Guney *et al.*, 2021). Essas ferramentas também têm sido amplamente aplicadas na análise geoestatística para distribuição espacial de elementos tóxicos, especialmente em solo (Jin *et al.*, 2021; Rodrigues *et al.*, 2022), embora haja alguns estudos no compartimento atmosférico (Guney *et al.*, 2021). Os mapas de distribuição geoquímica de metais obtidos com essas ferramentas podem revelar padrões espaciais, bem como, podem contribuir para a adequada avaliação de risco e subsidiar o processo de decisões políticas (Bednárová *et al.*, 2016), assim é em relação às avaliações no compartimento atmosférico.

A Krigagem indicativa tem sido bastante utilizada em estudos de distribuição espacial de mercúrio e avaliação de risco sanitário, especialmente em solos (Fang; Zhang; Rao, 2022; Rodrigues *et al.*, 2022; Stafilov *et al.*, 2022) e sedimentos (Nguyen; Volkova; Egerova, 2019; Sama *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021). Entretanto, estudos em relação a Hg atmosférico também já são encontrados na literatura, embora em menor escala, como em áreas de com emissões industriais (Guney *et al.*, 2021), em

centros urbanos (McLagan *et al.*, 2018) e em áreas rurais (Kentisbeer; Leaver; Cape, 2011).

Dados da distribuição espacial das emissões de Hg gasoso são um aporte essencial para muitos modelos empregados no estudo do transporte atmosférico e na deposição de Hg (Cohen *et al.*, 2016, De Simone *et al.*, 2016; Steenhuisen; Wilson, 2019). Regionalmente, os níveis de Hg na atmosfera refletem a presença de fontes locais, bem como vias de transporte que podem carregar plumas de Hg por milhares de quilômetros (UNEP, 2019), porém, há evidências de emissões de tráfego rodoviário associado à deposição de Hg, de modo que valores mais elevados de fator de enriquecimento de Hg são mais amplamente concentrados em áreas com elevadas condições de tráfego (Huang *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009), o que aponta para a importância local dessa fonte.

Existem vários sítios de monitoramento global e regional de Hg ao redor do mundo. Entretanto, embora haja sítios de monitoramento nos hemisférios norte e sul, ainda há muitas regiões em que faltam sítios e até qualquer dado, tais como África, América Latina, Caribe e Rússia (UNEP, 2019). Assim, o entendimento mais amplo dos fatores que contribuem para a contaminação atmosférica por Hg carece de suporte de dados especialmente em países como o Brasil e, mais especificamente, dados das áreas urbanas.

Nesse contexto, este trabalho pretende gerar os mapas de distribuição espacial de Hg gasoso presente nas imediações da rodovia DF-002, localizada na área central de Brasília, Distrito Federal, por meio de técnicas geoestatísticas que fomentem a interpolação das concentrações de Hg e a previsão da influência dos pontos quentes de concentração.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

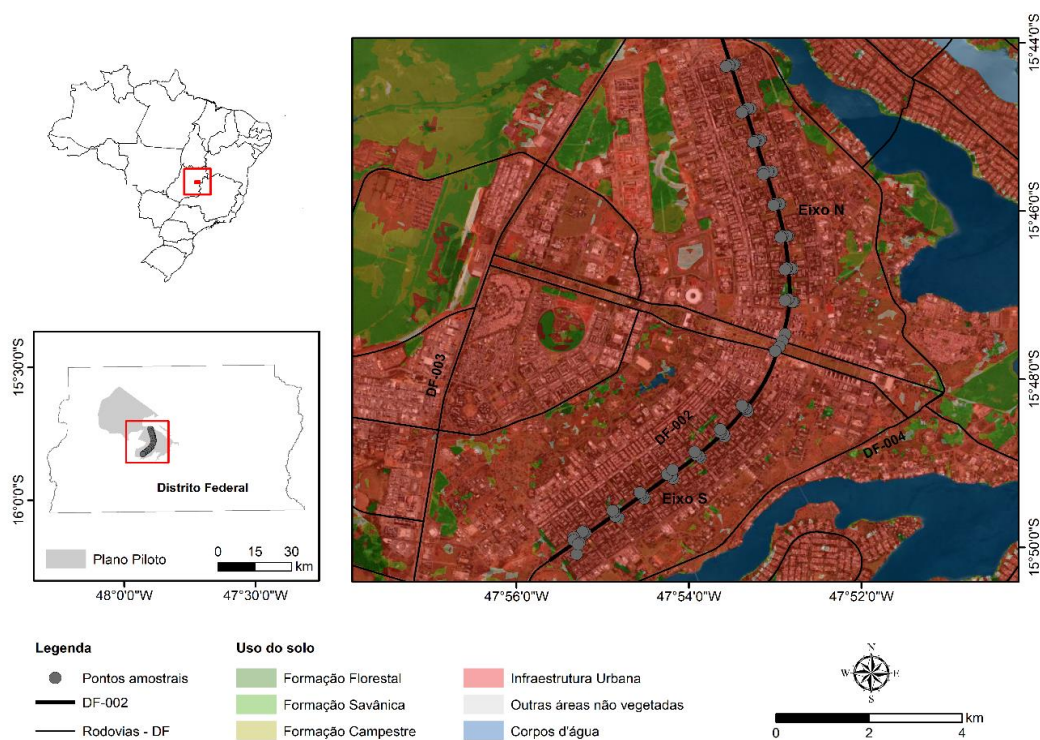
4.2.1. Área de estudo

Brasília está localizada no Distrito Federal (15°30 a 16°03 S, 47°18 a 48°17 O) (CODEPLAN, 2020), na região centro-oeste e é a capital do Brasil (Figura 1). A cidade possui uma população de mais de 3 milhões de habitantes, de acordo estimativas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE para o ano 2021 (IBGE, 2022). Pela área central de Brasília circulam diariamente mais de 150 mil carros, o que inclui, além do trânsito dos residentes na área, o deslocamento de cerca de mais de 200 mil trabalhadores de diversas outras cidades da Região Metropolitana de Brasília, que é composta pelo Distrito Federal e mais 12 municípios goianos (Luziânia, Valparaíso de Goiás, Novo Gama, Cidade Ocidental, Santo Antônio do Descoberto, Águas Lindas de Goiás, Planaltina, Formosa, Padre Bernardo, Alexânia, Cristalina e Cocalzinho), os quais chegam à cidade em veículos particulares ou coletivos (Rios, 2020).

A área de estudo, a DF-002, conhecida como Eixo-Rodoviário, é uma das principais vias de acesso ao centro da capital e interliga as áreas norte e sul das regiões administrativas do Distrito Federal. O tráfego médio diário (TMD) dessa rodovia é de 74.992 veículos no trecho norte e de 70.927 no trecho sul, segundo dados do Departamento de Estradas e Rodagem do Distrito Federal – DER/DF - do ano 2021 (DER, 2021). É, portanto, uma área considerada de alto tráfego para a região e cruza uma área residencial e comercial por cerca de 14 km.

Apesar de não ser uma cidade industrial ou estar em uma região de mineração, a investigação de Hg atmosférico em Brasília se justifica por ser um relevante centro urbano, notadamente a capital do Brasil, e mais que isso, por ser uma cidade do hemisfério sul, no centro do continente sul americano, com forte expansão urbana, com tráfego intenso. Além disso, o Hg gasoso pode percorrer longas distâncias desde sua fonte de emissão e o Brasil apresenta, desde a década de 1980, diversas áreas com intensa emissão de Hg para a atmosfera devido, principalmente, à produção artesanal de ouro (Hacon *et al.*, 1995).

Figura 01 – Mapa dos pontos de amostragem ao longo da rodovia DF-002, Brasília/DF.



Fontes: IBGE, Geoportal e MapBiomias (2022).

4.2.2. Amostragem

A coleta e análise das amostras foi realizada por purga direta de ar nas localidades definidas a cerca de 1 m de distância do solo, obtendo-se as leituras em ng/m^3 . O processo que consiste em configurar o equipamento quanto às condições de operação, acionar o processo de aspiração de ar e registrar os dados obtidos. Antes de ler as amostras, realizou-se uma checagem de linha de base para testar o equipamento, assim sinal branco é checado passando ar através do filtro de absorção (Lumex, 2009).

O equipamento operou com as seguintes configurações (Tabela 1), em que: tempo de correção da linha base é o período de tempo durante o qual o nível correspondente a concentração de vapor de Hg igual a zero é medida.; tempo de enquadramento é o período de tempo durante o qual é calculada a média do sinal analítico; tempo de integração é o período de tempo durante o qual o sinal analítico é integrado (somado); limite inferior é o menor valor de concentração de vapor de Hg

na célula analítica abaixo do qual o desvio de três valores sucessivos de concentração não é computado; e limite superior é o maior valor de concentração de vapor de Hg na célula analítica acima do qual um aviso de alarme aparece durante a leitura (Lumex, 2009).

Tabela 01 – Configurações de operação do equipamento LUMEX RA-915+

Parâmetro	Especificações e ng/m³
Tempo de correção da linha base	20 s
Tempo de enquadramento	60 s
Tempo de integração	150 s
Limite inferior	1 ng/m ³
Limite superior	100 ng/m ³

Legenda – s (segundo) e ng/m³ (nanograma/metro cúbico).

O funcionamento do equipamento pode ser testado usando a célula de teste acoplada com concentração de vapor de Hg conhecida a certa temperatura. O fabricante sugere que se o desvio relativo dos valores medidos da tabela de valores for menor do que 25%, o equipamento está apto para uso (Lumex, 2009). Para medições de ar, o analisador é automaticamente recalibrado por mecanismos internos, como forma de garantir a confiabilidade, precisão e acurácia das medições (Sholupov *et al.*, 2004).

A campanha de medição das concentrações foi realizada no mês de maio de 2022, em dias comerciais, durante a semana, nos intervalos entre 10h e 16h, em paradas de ônibus e canteiros entre faixas das vias (Figura 1). Maio é um mês seco no DF e, do ponto de vista climático, marca o início do período de estiagem que se estende até o mês de setembro, e em 2022 esse mês apresentou temperatura média de 19,8 °C (INMET, 2022). Os dias de semana apresentam maior trânsito na região do que os finais de semana, quando a maior parte das pessoas que se deslocam para a região estão de folga e algumas faixas das vias são fechadas para o trânsito aos domingos e feriados.

4.2.3. Instrumentação

As concentrações de Hg gasoso atmosférico em ambiente urbano foram medidas usando o analisador de vapor portátil LUMEX RA-915+, o qual é calibrado pelo fabricante. Este instrumento utiliza espectrometria de absorção atômica em 254 nm com correção Zeeman de background de absorção, que elimina as interferências provenientes de impurezas. Ele também apresenta alta sensibilidade analítica para determinação de Hg, especialmente para detecção em tempo real de vapor de Hg em ar, e possui as vantagens de portabilidade e dispensa do uso de materiais de referência durante os processos analíticos (Schiavo *et al.*, 2022). Ainda, é o único com alta sensibilidade e seletividade que não requer pré-concentração com amálgama de ouro e etapas subsequentes de regeneração (Lumex, 2009).

A aplicação da correção Zeeman de background e da célula analítica multicaminho provê alta seletividade e sensibilidade de medidas (Higuera *et al.*, 2014). O equipamento coleta amostras de ar com velocidade de fluxo controlada de 20 L/min, as concentrações são diretamente disponibilizadas em tempo real e visualizadas em display digital e a média dos valores obtidos no tempo de integração é disponibilizada ao final.

As amostras foram georreferenciadas para compor o mapa experimental de amostragem. Para todas as amostras, foram obtidos os dados de localização geográfica com a utilização de um GPS (*Global Position System*), modelo eTrex 10, da Garmin, com precisão de 3 m. Os cálculos de estatística descritiva foram realizadas no programa *Microsoft Excel* 2016. O teste de parametrização *Shapiro-Wilk* foi realizado no software R (R Foundation, Viena, Áustria).

4.2.4. Análises geoestatísticas

Os dados de concentração de Hg obtidos foram submetidos à análise geoestatística para krigagem, a partir das concentrações de Hg encontradas, para identificação dos pontos quentes (*hotspots*) de concentração, e à krigagem indicativa, para conseqüente elaboração do mapa de risco relativo aos valores de Hg encontrados em atmosfera.

4.2.4.1. Krigagem ordinária

A krigagem ordinária (KO) é uma estimativa regionalizada e baseada na média móvel da soma dos pesos das observações vizinhas, cujo valor estimado em um ponto $Z(x)$ não amostrado, provém do valor linear da combinação das observações vizinhas (Lourenço; Landim, 2005). Essa estimativa, é realizada através da resolução da seguinte regressão linear (Equação 1):

$$Z_{KO}(x) = \sum_{\alpha=1}^{n(x)} \lambda_{\alpha}(x) Z(x_{\alpha}) \quad (1)$$

Onde "x", representa o conjunto de coordenadas vetoriais espaciais, $n(x)$ é o número de vizinhos dos valores amostrados dentro de uma influência considerável para a estimativa, e $Z(x_{\alpha})$ é o valor observado em x_{α} . Portanto, o não enviesamento (ausência de tendência) e a variância mínima, de acordo com a função do variograma, é dado por λ_{α} , onde λ_{α} , é o peso do grupo de valores amostrados, sendo obtido através da resolução do seguinte sistema de equações (Equação 2):

$$\left\{ \sum_{\beta=1}^{n(x)} \lambda_{\beta}(x) \gamma(x_{\alpha} - x_{\beta}) - \mu(x) = \gamma(x_{\alpha} - x) \text{ para } \alpha = 1, n(x) \right. \\ \left. \sum_{\beta=1}^{n(x)} \lambda_{\beta}(x) = 1 \right. \quad (2)$$

Onde, $\mu(x)$ é o multiplicador de Lagrange, utilizado para encontrar o ponto mínimo, e γ é o semi-variograma da variável a ser estimada, calculado pela Equação 3:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{\alpha=1}^{N(h)} [z(x_{\alpha}) - z(x_{\alpha} + h)]^2 \quad (3)$$

Em que o número de pares para uma determinada distância "h" é $N(h)$. A variação mínima $\sigma_{KO}^2(u)$ é dada por (Equação 4):

$$\sigma_{KO}^2(u) = \sum_{\alpha=1}^{n(u)} \lambda_{\alpha}(u) \gamma(u_{\alpha} - u) - \mu(u) \quad (4)$$

A aplicação do método KO é altamente confiável nas estimativas porque os pesos utilizados são calculados para minimizar a variação entre o valor estimado e o

valor desconhecido (Yamamoto; Landim, 2013). No presente trabalho, foi utilizado o modelo KO para prever os valores de Hg gasoso. Esse método, permite diferentes gamas funcionais (classes de tolerância), proporcionando ajustes mais precisos do variograma experimental e maior autocorrelação espacial (Lv *et al.*, 2013).

O uso do modelo esférico para os variogramas nas classes de tolerância em h, h2 e h3 visou a integração de diferentes gamas de alcance (*range*) baseado em um único modelo teórico sensível. O modelo esférico do variograma é expresso pela Equação 5, onde $\gamma(h)$ é a semi-variância; c_0 é o efeito pepita (*nugget*), “c” é o patamar (*sill*), h é o passo e “a” é o alcance (*range*) (McBratney; Webster, 1986).

$$\gamma(h) = \begin{cases} c_0 + c \left(\frac{3h}{2a} - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right) & \text{if } h < a \\ c_0 + c & \text{if } h \geq a \end{cases} \quad (5)$$

4.2.4.2. Krigagem indicativa

A krigagem indicativa consiste essencialmente na aplicação da krigagem ordinária para a variável transformada, ou seja, a variável resultante da aplicação da função não linear $f(z) = 0$ ou 1 . No processo da krigagem ordinária, a estimativa é feita para determinar um valor médio em um local não amostrado. Pode-se, porém, também fazer estimativas baseadas em valores que se situam abaixo ou acima de um determinado nível de corte (*cutoff*) (Landim; Sturaro, 2002). Esta técnica tem como principal vantagem ser não paramétrica, não requerendo um conhecimento prévio da função de distribuição para a variável regionalizada (Bernardi *et al.*, 2015).

Para atingir estes objetivos, o primeiro passo na krigagem indicativa, é transformar os dados originais em indicadores, isto é, transformar os valores que estão acima de um determinado nível de corte em zero (0) e os que estão abaixo em um (1) (Equação 6):

$$ij(v_c) = \begin{cases} 1, & \text{se } v_j \geq v_c \\ 0, & \text{se } v_j < v_c \end{cases} \quad (6)$$

Desta forma, são calculados os semivariogramas experimentais indicativos para determinados níveis de corte e estabelecidos os modelos variográficos para eles.

Os semivariogramas indicativos podem ser estimados pela Equação 7, onde: h é igual ao passo (lag) básico; vc é o nível de corte; N é o número de pares (Bernardi *et al.*, 2015).

$$yi(h, v_c) = \frac{1}{2N_h} \sum_{i=1}^{N_k} [i(x+h, v_c) - i(x, v_c)]^2 \quad (7)$$

4.2.4.3. Validação cruzada

A validação cruzada é uma maneira de verificar a confiabilidade do modelo variográfico, ao medir a incerteza da predição dos dados, o que repercute na interpolação dos dados e, por consequência, no mapeamento por krigagem. Assim, a partir do modelo variográfico, remove-se cada valor original do domínio espacial e estima-se um novo valor usando os demais. Então, pode-se verificar a diferença entre o valor estimado e o valor original, obter a diferença entre eles, somar todas essas diferenças, e estimar o erro (Almeida, 2006).

O teste de validação cruzada avaliou se as estimativas foram calculadas com a maior autocorrelação possível (Cattle *et al.*, 2002). Para mensurar a performance do modelo foi utilizada a média de erro absoluta (MAE) e a raiz quadrada média de erro (RMSE). Tais cálculos caracterizam a diferença entre o valor predito e o observado. Os cálculos MAE e RMSE são definidos pelas Equações 8 e 9, respectivamente.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n |z^*(x_\alpha) - z(x_\alpha)| \quad (8)$$

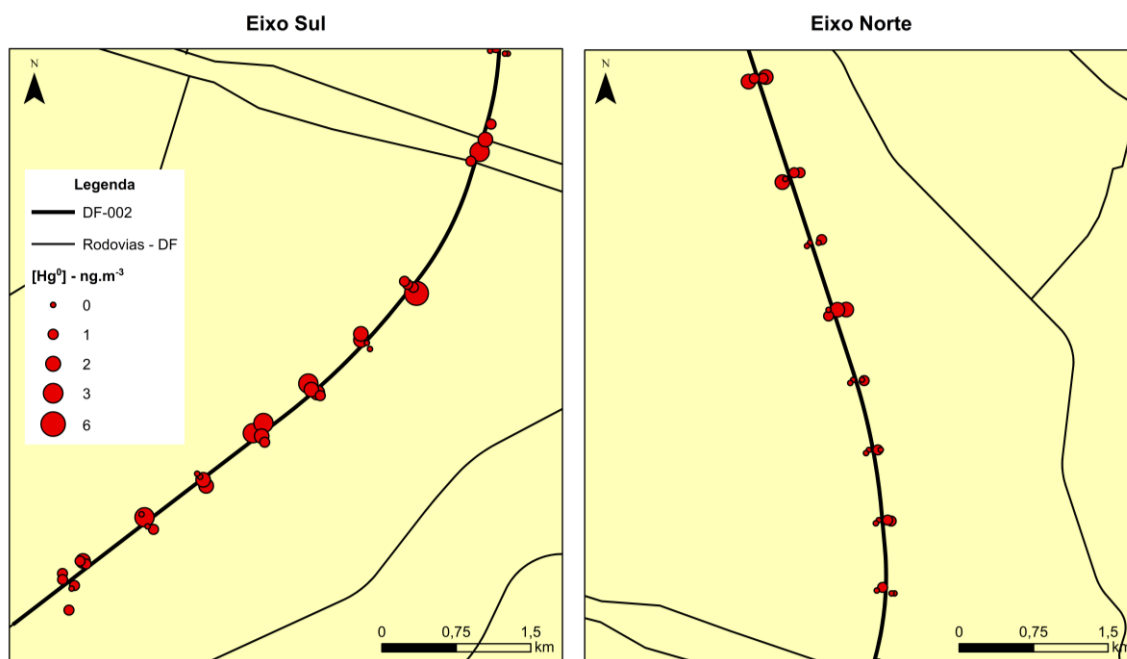
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n (z^*(x_\alpha) - z(x_\alpha))^2} \quad (9)$$

Onde $z(x_\alpha)$ é o valor mensurado, $z^*(x_\alpha)$ é o valor predito e “n” é o número de amostras. Todas as análises geoestatísticas foram realizadas usando a extensão *Geoestatistical Analyst* do software ArcMap 10.8.2 (Esri, Redlands, EUA).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores determinados em campo para cada ponto amostrado estão apresentados no anexo e um mapa foi elaborado para mostrá-los

Figura 02 – Mapa dos pontos amostrados na rodovia DF-002.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A análise estatística descritiva das determinações de campo está apresentada na Tabela 2 e foi realizada no software Excel 2016. Os teores de Hg estão em ng/m³.

Tabela 02 – Estatística descritiva das concentrações de Hg

	N	Média	Mínimo	Máximo	DP
Valor (ng/m ³)	67	1	0	6	1,103

Legenda – N (número de pontos amostrados), DP (Desvio Padrão) e ng/m³ (nanograma/metro cúbico).

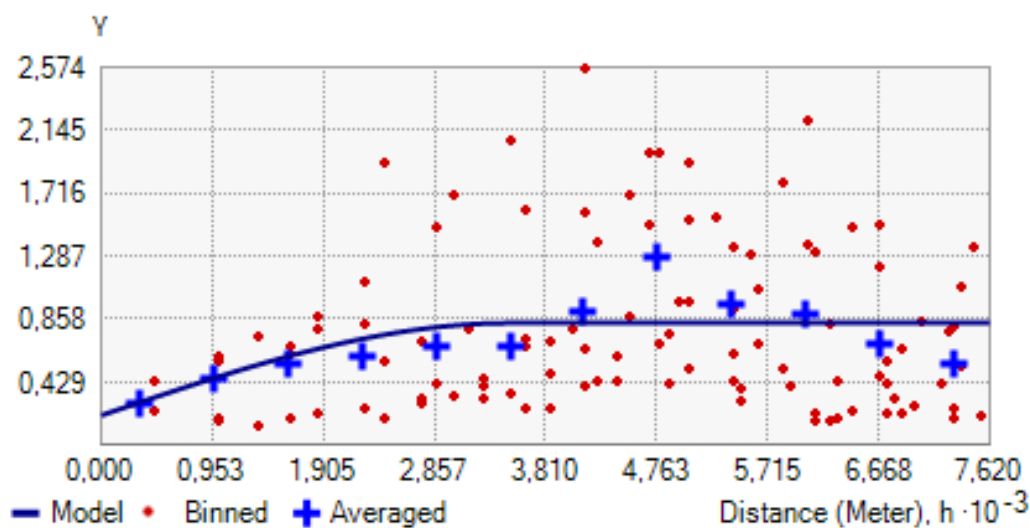
A concentração média de Hg⁰ encontrada foi 1 ng/m³ com intervalo de variação entre 0-6 ng/m³. Destaca-se que o equipamento registra somente resultados discretos, de modo que o resultado zero não representa necessariamente ausência de concentração de Hg na amostra, mas que o valor estaria entre 0-1 ng/m³. A concentração de 34% das amostras está na faixa de 0-1 ng/m³; 37% das amostras estão na faixa 1-2 ng/m³; 21% das amostras estão na faixa entre 2-3 ng/m³.

As concentrações de Hg foram relativamente uniformes ao longo da área de estudo, sendo que as concentrações mais baixas de Hg, entre 0-3 ng/m³, foram mais abundantes e mais amplamente distribuídas na região central de Brasília. A concentração média na área está abaixo do nível médio para o hemisfério sul (~1,2 ng/m³) (Wang *et al.*, 2007), indicando não haver grau de poluição médio na área observada. A área norte da rodovia apresentou claramente menores concentrações de Hg gasoso, enquanto a área sul da rodovia apresentou dois focos de concentrações acima do valor base estimado para a região, com valores de 3 a 6 ng/m³.

4.3.1. Análise geoestatística

As técnicas da krigagem ordinária foram empregadas para a elaboração do mapa de distribuição espacial de Hg e, conseqüentemente, das áreas de maior probabilidade de presença de Hg. Inicialmente, foi construída a superfície variográfica dos valores de Hg espacialmente distribuídos para detectar as direções preferenciais de variabilidade, que a seguir foi ajustada a um modelo variográfico teórico esférico e apresenta alcance 1 de 3.500 m, alcance 2 de 7.600 m, patamar 1 em 0,63; patamar 2 em 0; e efeito pepita de 0,2 (Figura 3, Tabela 3). O modelo ajustado apresentou, portanto, parâmetros diferentes para diferentes regiões de amostragem, o que reflete anisotropia (Lourenço; Landim, 2005). A razão nugget:sill é 0,32 estando entre 25% e 75%, o que denota moderado grau de dependência.

Figura 03 – Variograma da krigagem ordinária



Fonte:

Elaborado pela autora (2023).

Tabela 03 – Parâmetros do variograma da krigagem ordinária

Modelo	Nugget	Lag Size	Range1	Sill1	Range2	Sill2	Nugget: Sill
Esférico	0,065	500	3500	0,6299	7600	0,6299	0,747

4.3.2. Validação cruzada para krigagem ordinária

O emprego da técnica *Jack-knifing* permitiu calcular os erros de estimativa e avaliar a qualidade do método de estimativa. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de validação cruzada utilizando o algoritmo da krigagem ordinária para Hg, e a Equação 10 representa a fórmula da regressão linear.

A qualidade do método foi avaliada por meio de duas condições relativas aos erros reduzidos: a média dos erros (-0,005) que tende a zero e a variância dos erros reduzidos (1,00) que tende a 1. Então, o valor médio (M) da estimativa do erro se aproximar de zero indica o não enviesamento dos valores estimados. A raiz quadrada média (RMS) do erro estimado indica a média para o intervalo de confiança. E, a raiz quadrada média padronizada (RMSS), a qual representa a variância do erro estimado das estimativas de cada ponto, próxima de 1 indica um bom ajuste entre os pontos obtidos e os estimados.

$$y = 0,5341 * x + 0,4637 \quad (10)$$

Tabela 04 – Validação cruzada da krigagem ordinária

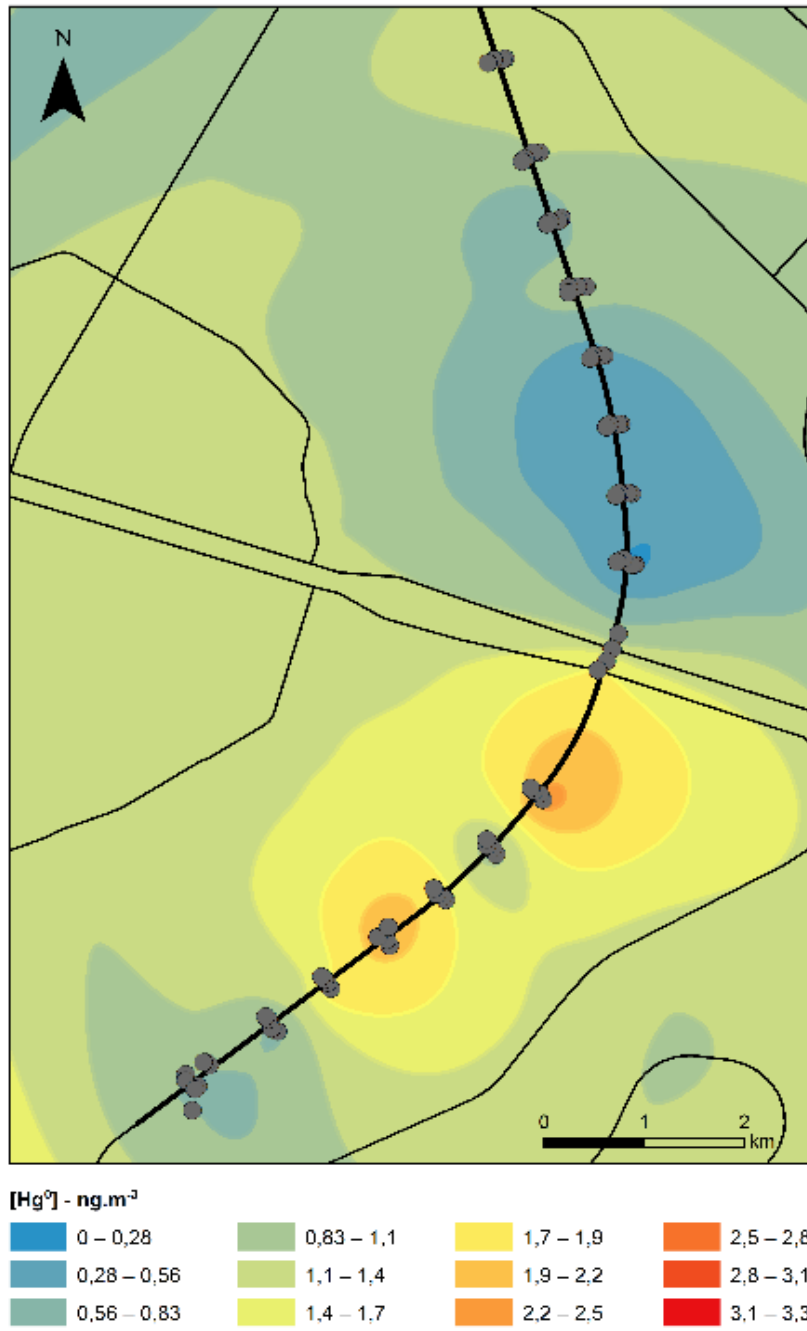
M	RMS	MS	RMSS	ASE
-0,0054	0,5344	0,0050	1,0006	0,05340

Legenda – **M**: média; **RMS**: raiz quadrada da média; **MS**: media padronizada; **RMSS**: raiz quadrada da media padronizada; **ASE** – erro padrão médio

4.3.3. Krigagem ordinária

O mapa de estimativa da concentração de Hg gasoso (Figura 4) foi obtido a partir do cálculo das estimativas pelo método da KO, após a definição dos parâmetros variográficos. A distribuição de probabilidade de presença de Hg apresenta duas faixas de áreas indicativas de poluição por Hg que se encontram na área sul do Eixo Rodoviário, próximo à região central da cidade, área em que se tem alto tráfego de veículos durante as horas úteis do dia, por ser uma região de intenso comércio e atividades coletivas, como bancos e hospitais.

Figura 04 - Mapa de predição da krigagem ordinária



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

4.3.4. Validação cruzada para krigagem indicativa

O emprego da técnica *Jack-knifing* permitiu calcular os erros de estimativa e avaliar a qualidade do método de estimativa. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de validação cruzada utilizando o algoritmo da krigagem indicativa para Hg. A qualidade do método foi avaliada por meio de duas condições relativas aos erros reduzidos: a média dos erros (-0,01) que tende a zero e a variância dos erros reduzidos (1,00) que tende a 1. Então, o valor médio (M) da estimativa do erro se aproximar de zero indica o não enviesamento dos valores estimados. A raiz quadrada média (RMS) do erro estimado indica a média para o intervalo de confiança. E, a raiz quadrada média padronizada (RMSS), a qual representa a variância do erro estimado das estimativas de cada ponto, próxima de 1 indica um bom ajuste entre os pontos obtidos e os estimados.

Tabela 05 – Validação cruzada da krigagem indicativa

M	RMS	MS	RMSS	ASE
-0,0115	0,2724	-0,0422	1,0019	0,2724

Legenda – **M**: média; **RMS**: raiz quadrada da média; **MS**: media padronizada; **RMSS**: raiz quadrada da media padronizada; **ASE** – erro padrão médio

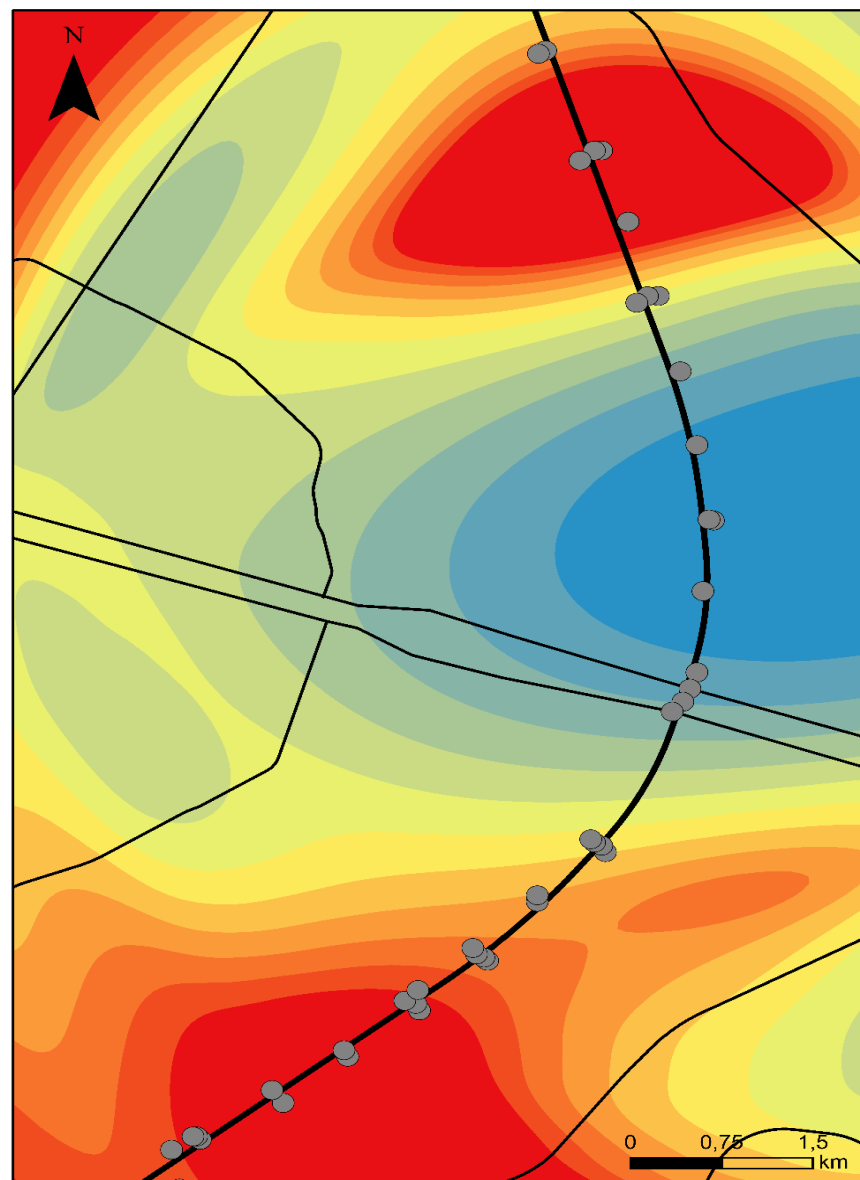
4.3.5. Krigagem indicativa

A krigagem indicativa foi aplicada para criar um mapa de probabilidade da concentração de Hg gasoso em atmosfera, no caso, um mapa de risco relativo aos valores de Hg encontrados em atmosfera. Os dados obtidos em cada ponto de amostragem estavam sujeitos a uma escala contínua e foram convertidos em um indicador variável discreto com valor entre “1” e “0”. O melhor modelo teórico e os melhores parâmetros de variograma foram escolhidos para obter a estimativa mais acurada a partir da avaliação de vários modelos.

A verificação da dependência espacial para Hg foi realizada a partir da elaboração do semivariograma, empregando como valor de corte o valor médio da concentração basal de Hg no hemisfério sul, 1,3 ng/m³, conforme (Lindberg *et al.*, 2007; Slemr *et al.*, 2011; Sprovieri *et al.*, 2010) e, assim, um mapa de probabilidades de ocorrência foi construído (Figura 5). O alcance máximo para a distribuição de Hg

foi 5700 m, o que indica haver dependência na distribuição espacial de Hg gasoso na atmosfera até essa distância. O modelo variográfico que melhor se ajustou foi o estável, o qual apresenta patamar de 0,255 e efeito pepita de 0,06, o que indica haver variação das concentrações em intervalos maiores do que o intervalo amostrado (Figura 6 e Tabela 6). O ajuste definido não apresentou anisotropia.

Figura 05 – Mapa de probabilidade da krigagem indicativa

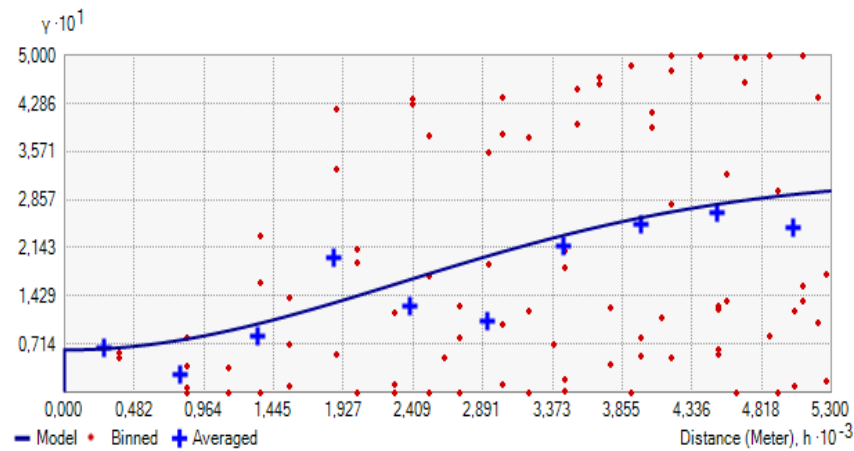


Mapa de probabilidade
 $[Hg^0] \text{ ng.m}^{-3} > 1,3$

0,24 – 0,42	0,67 – 0,76	0,87 – 0,91	0,96 – 0,98
0,42 – 0,56	0,76 – 0,82	0,91 – 0,94	0,98 – 0,99
0,56 – 0,67	0,82 – 0,87	0,94 – 0,96	0,99 – 1

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 06 - Variograma da krigagem ordinária



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 06 - Parâmetros do variograma da krigagem ordinária

Modelo	Nugget	Lag Size	Range	Sill	Nugget:Sill
Estável	0,0627	530	5700	0,255	0,246

4.3.6. Acúmulo de Hg atmosférico

O ser humano inala em média 0,5 L de ar a cada respiração. Considerando um ritmo médio de 12 respirações por minuto, que uma pessoa fique presente durante 24 h nas áreas amostradas e que a concentração de Hg atmosférico seja constante, ela poderá ingerir 17.000 litros de ar nesse período (Centro Eco, 2022) e com eles entre 17 e 102 ng de Hg gasoso (Tabela 7) nas áreas em que a concentração de Hg gasoso seja diferente de zero.

Para a obtenção dos resultados da Tabela 7 foram utilizados os seguintes cálculos, nos quais considerou-se a concentração atmosférica de Hg gasoso constante para representar a ideia. Assim, em 24 h uma pessoa poderia inalar 8640 L (8,64 m³) de ar com determinada concentração (ng/m³) de Hg gasoso e inalar uma quantidade calculada de Hg gasoso (ng) (Equação 11).

$$Hg \text{ inalado em } 24h \text{ (ng)} = \text{Concentração (ng/m}^3 \text{)} \times 8,64 \text{ m}^3 \quad (11)$$

Tabela 07 - Estimativa da quantidade de Hg inalado por dia

Concentração de Hg (ng/m ³)	Hg inalado em 24h (ng)
1	8,64
2	17,28
3	25,92
6	51,84

Legenda – Hg (mercúrio), ng/m³ (nanograma/metro cúbico) e ng (nanograma).

Não há uma padronização nos índices de segurança da exposição a vapor de Hg e a maioria das projeções são referentes a condições ocupacionais. A Organização Mundial de Saúde (OMS), por exemplo, sugere no guia de qualidade do ar que a média anual de exposição a GEM é de 1.000 ng/m³ e que o máximo de exposição diária a concentrações de GEM é de aproximadamente 200 ng/m³ considerando um trabalho típico (8h/dia e 5 dias/semana) (WHO, 2003).

Os limites de exposição no local de trabalho, segundo a Administração Federal de Segurança e Saúde no Trabalho (OSHA, em inglês), que adota e faz cumprir as normas de saúde e segurança nos Estados Unidos, é de 0,1 mg/m³ em média num turno de trabalho de 8 horas. Para o Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (IOSH, em inglês), o limite de exposição atmosférica recomendado é de 0,05 mg/m³ (como vapor de Hg) em média num turno de 10 horas e 0,1 mg/m³ (como Hg), não devendo ser excedido em nenhum momento. Para a Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (ACGIH, em inglês) o valor limite de exposição é de 0,025 mg/m³ em média num turno de trabalho de 8 horas (NJHEALTH, 2009).

No Brasil, normas regulamentadoras do Ministério do Trabalho e Previdência Social (NR-15) (Brasil, 1978) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 10004/2004) (Brasil, 2004) classificam o mercúrio como substância perigosa para a saúde humana e o meio ambiente, com grau máximo de insalubridade para o trabalhador, sendo que a NR-15 atribui como limite de tolerância para uma jornada de trabalho de até 48 horas semanais o valor de 0,040 mg/m³ (Brasil, 1978; Grigoletto *et al.*, 2008; Santos, 2018).

A despeito da divergência em relação aos valores de segurança para inalação de Hg gasoso, segundo a Organização Mundial de Saúde, vários estudos concordam

que ligeiros sinais subclínicos de toxicidade no sistema nervoso central podem ser observados em pessoas que foram expostas ocupacionalmente a concentrações de Hg de 20 µg/m³ ou por muitos anos seguidos. Estima-se, ainda, que a média diária de Hg gasoso inalado seja de 0,03 – 0,06 µg (WHO, 2003).

Enfim, as medidas de Hg encontradas neste trabalho são significativamente menores do que os limites fixados pela WHO. Por outro lado, considerando os valores máximos de Hg encontrados neste estudo, que correspondem ao potencial de inalação máxima, cerca de 52 ng de Hg gasoso em 24 horas, as concentrações dos pontos quentes do mapa (até 0,05 µg inalado por dia) podem favorecer o aparecimento de efeitos adversos, pois estes são possíveis ainda que em concentrações baixas, caso haja exposição prolongada (Esbrí *et al.*, 2006).

O Hg é um contaminante traço em combustível de veículos e lubrificantes de motores, e um estudo do escoamento de água da chuva indicou que veículos automotores contribuem como uma significativa fonte de Hg; mas que as emissões de veículos movidos à gasolina ou diesel permanecem amplamente não caracterizadas. Este estudo também apontou que, enquanto várias fontes antropogênicas de emissões de Hg estão decrescendo, espera-se que as emissões de Hg de veículos automotivos cresçam à medida que aumenta o consumo de combustível (Landis *et al.*, 2007).

Assim, seria interessante que o monitoramento das emissões de Hg por veículos automotivos fosse realizado progressivamente, de preferência de modo contínuo e em tempo real, nas localidades com tráfego elevado ou crescente, para que a avaliação de riscos ambientais e à saúde humana pudesse ser revelado de forma preventiva. Sabe-se, por exemplo, que o aumento da concentração de Hg gasoso nos períodos entre 8-9h e o leve decréscimo de concentração entre 17-18h podem ser relativos ao tráfego alto nesses horários devido aos lançamentos de Hg de combustível de veículos na atmosfera (Shao *et al.*, 2022), da mesma forma, outras investigações relevantes à prevenção de riscos podem ser efetuadas.

4.4. CONCLUSÕES

Este trabalho fez, portanto, uma investigação preliminar da distribuição espacial das concentrações atmosféricas de Hg gasoso nas imediações da DF-002 situada na área central de Brasília, Distrito Federal, um centro urbano com tráfego intenso. A krigagem ordinária apontou duas áreas de pontos quentes de concentração de Hg gasoso acima do valor basal para a região na parte sul da rodovia, e a krigagem indicativa apontou outras duas áreas com tendência de acúmulo de Hg acima do limite de 1.3 ng/m³ uma em cada extremo da rodovia. Pontos de atenção foram delineados em relação ao potencial de risco à saúde dependendo do nível de exposição de uma pessoa nessas áreas, os quais se encontram nas áreas de maior probabilidade de concentração e acúmulo de Hg gasoso em atmosfera mapeadas.

Desse modo, ainda que investigada de forma incipiente, a contaminação por Hg gasoso derivado de emissões oriundas da queima de combustíveis de veículos automotivos merece atenção e desenvolvimento, uma vez que pode aportar quantidade considerável de Hg no compartimento atmosférico estacionado em regiões urbanas e gerar risco de contaminação à saúde humana.

4.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As técnicas da Geoestatística, especificamente as da krigagem, são ferramentas úteis para conhecimento prévio dos índices de poluição de agentes nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Nesse contexto, os métodos geoestatísticos oferecem importante contribuição nos estudos de mapeamento e saúde pública.

A identificação de pontos que merecem atenção em relação à presença de Hg gasoso na atmosfera da área central de Brasília, DF é uma informação valiosa para o controle ambiental dos fatores de risco à saúde humana na região. Para aprofundar a avaliação da contaminação é recomendado que se realize monitoramento contínuo, simultâneo e em tempo real dos pontos amostrados. Além disso, a investigação dos fatores meteorológicos como temperatura, umidade relativa, velocidade e direção dos ventos é fundamental para o aprimoramento da compreensão da dinâmica do Hg

gasoso na atmosfera. Nesse sentido, recomenda-se a evolução desta investigação adicionando elementos de avaliação da contribuição meteorológica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, R. **Análise geoestatística das concentrações de mercúrio no lago Puruzinho - Amazônia Ocidental**. 2006. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Rondônia, Porto Velho, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, p. 77. 2004.

BEDNAROVA, Z.; KALINA, J.; HAJEK, O.; SANKA, M.; KOMPRDOVA, K. Spatial distribution and risk assessment of metals in agricultural soils. **Geoderma**, v. 284, p. 113-121, 2016.

BERNARDI, J. E. V.; NEIRA, M. P.; MANZATTO, A. G.; DE HOLANDA, I. B. B.; ALMEIDA, R.; BASTOS, W. R.; DÓREA, J. G.; LANDIM, P. M. B.; VIEIRA, L. C. G. Aplicação da Análise Geoestatística para Modelagem Espacial do Mercúrio e Matéria Orgânica em Solos Florestais na Amazônia Ocidental. **Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science**, v. 4, n. 3, p. 31 – 46, 2015.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 593–600, 2004.

BRASIL. Ministério do Trabalho. Limite de tolerância. Portaria 3214 de 08 de junho de 1978 - **NR 15: Atividades e Operações Insalubres**. Disponível em: <<https://www.gov.br/trabalho-e-previdencia/pt-br/composicao/orgaos-especificos/secretaria-de-trabalho/inspecao/seguranca-e-saude-no-trabalho/ctpp-nrs/norma-regulamentadora-no-15-nr-15>>. Acesso em: 03 de dez. de 2022.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, p. 77. 2004.

CATTLE, J. A.; MCBRATNEY, A. B.; MINASNY, B. Kriging Method Evaluation for Assessing the Spatial Distribution of Urban Soil Lead Contamination. **Journal of Environmental Quality**, vol. 31, no. 5, p. 1576–1588, 2002.

CENTRO ECO. **Quantos litros de ar respiramos por dia?** 2022. Disponível em: <<https://www.centroeco.com.br/post/quantos-litros-de-ar-respiramos-por-dia>>. Acesso em: 14 de nov de 2022

COHEN, M. D.; DRAXLER, R. R.; ARTX, R. S.; BLANCHARD, P.; GUSTIN, M. S.; HAN, Y. J.; HOLSEN, T. M.; JAFFE, D. A.; KELLEY, P. LEI, H.; LOUGHNER, C. P.; ...; WILSON, S. J. Modeling the global atmospheric transport and deposition of mercury to the Great Lakes. **Elementa: Science of the Anthropocene**, v. 4, 2016.

COMPANHIA DE PLANEJAMENTO DO DISTRITO FEDERAL – CODEPLAN. Atlas do Distrito Federal. 2020. Disponível em: <<https://www.codeplan.df.gov.br/atlas-do-distrito-federal-2020/>>. Acesso em 06 de nov de 2022.

DE SIMONE, F.; GENCARELLI, C. N.; HEDGECOCK, I. M.; PIRRONE, N. A modeling comparison of mercury deposition from current anthropogenic mercury emission inventories. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 10, p. 5154-5162, 2016. SIMONE et al., 2016

DENIS, M. S.; SONG, X.; LU, J. Y.; FENG, X. Atmospheric gaseous elemental mercury in downtown Toronto. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 21, p. 4016-4024, 2006.

DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DO DISTRITO FEDERAL – DER/DF. **Sistema rodoviário do Distrito Federal**. 2021. Disponível em: <https://www.der.df.gov.br/wp-content/uploads/2017/11/SRDF_2021.pdf>. Acesso em: 10 de jun. de 2022

ESBRÍ, J. M.; MARTÍNEZ-CORONADO, A.; HIGUERAS, P. L. Temporal variations in gaseous elemental mercury concentrations at a contaminated site: Main factors affecting nocturnal maxima in daily cycles. **Atmospheric Environment**, v. 125, p. 8-14, 2016.

FANG, J.; ZHANG, L.; RAO, S. Spatial variation of heavy metals and their ecological risk and health risks to local residents in a typical e - waste dismantling area of southeastern China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, p. 694, 2022.

GRIGOLETTO, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; MUÑOZ, S. I. S.; ALBERGUINI, L. B. A.; TAKAYANAGUI, A. M. M. Occupational risk due to use of mercury in dentistry: A bibliographic review. **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 13, n. 2, p. 533–542, 2008.

GUNEY, M.; KUMISBEK, A.; AKIMZHANOVA, Z.; KISMELYEVA, S.; BEISOVA, K.; ZHAKIYENOVA, A.; INGLEZAKIS, V.; KARACA, F. Environmental Partitioning, Spatial Distribution, and Transport of Atmospheric Mercury (Hg) Originating from a Site of Former Chlor-alkali Plant. **Atmosphere**, v. 12, 2021.

GWOREK, B. DMUCHOWSKI, W.; BACZEWSKA, A. H.; BRAGOSZEWSKA, P.; BEMOWSKA-KALABUN, O.; WRZOSEK-JAKUBOWSKA, J. Air Contamination by Mercury, Emissions and Transformations—a Review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 4, 2017

HACON, S.; ARTAXO, P.; GERAB, F.; YAMASOE, M. A.; CAMPOS, R. C.; CONTI, L. F.; LACERDA, L. D. Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon basin. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 80, n. 1, p. 273-283, 1995.

HIGUERAS, P.; OYARZUN, R.; KOTNIK, J.; ESBRÍ, J. M.; MARTÍNEZ-CORONADO, A.; HORVAT, M.; LÓPEZ-BERDONCES, M. A.; LLANOS, W.; VASELLI, O.; NISI, B.; MASHYANOV, ..., HUREMOVIC, J. A compilation of field surveys on gaseous elemental mercury (GEM) from contrasting environmental settings in Europe, South America, South Africa and China: Separating fads from facts. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 36, n. 4, p. 713–734, 2014.

HUANG, S.; TU, J.; LIU, H.; HUA, M.; LIAO, Q.; FENG, J.; WENG, Z.; HUANG, G. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 36, p. 5781 – 5790, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Cidades**. 2022. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/df/brasil/panorama>>. Acesso em: 10 de jun. de 2022

JIN, Z.; ZHANG, L.; SUN, X. The application of geostatistical analysis and receptor model for the spatial distribution and sources of potentially toxic elements in soils. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 6, p. 407 – 421, 2021.

KENTISBEER, J.; LEAVER, D.; CAPE, J. N. An analysis of total gaseous mercury (TGM) concentrations across the UK. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 1653–1661, 2011.

LANDIM, P. M. B. Sobre Geoestatística e mapas. **Terrae Didatica**, v. 2, n. 1, p. 19, 2015.

LANDIM, P. M. B.; STURARO, J. R.. Krigagem indicativa aplicada à elaboração de mapas probabilísticos de riscos. **DGA, IGCE, UNESP/Rio Claro, Lab. Geomatemática, Texto Didático**, v. 6, n. 2002.19, 2002.

LANDIS, M. S.; LEWIS, C. W.; STEVENS, R. K.; KEELER, G. J.; DVONCH, T.; TREMBLAY, R. T. Ft . McHenry tunnel study : Source profiles and mercury emissions from diesel and gasoline powered vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8711 – 8724, 2007.

LINDBERG, S.; BULLOCK, R.; EBINGHAUS, R.; ENGSTROM, D.; FENG, X.; FITZGERALD, W.; PIRRONE, N.; PRETSBO, E.; SEIGNEUR, C. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. **Ambio**, v. 36, n. 1, p. 19-33, 2007.

LOURENÇO, R. W.; LANDIM, P. M. B. Mapeamento de áreas de risco à saúde pública por meio de métodos geoestatísticos. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 21, p. 150-160, 2005.

LUMEX. **Mercury Analyser RA-915+ - User's Manual**. 2009.

LV, J.; LIU, Y.; ZHANG, Z.; DAI, J. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 387-397, 2013.

Maia, J. L. M., Netto, V. M., & Costa, B. L. G. (2019). Forma Urbana e Poluição Atmosférica: Impactos na cidade do Rio de Janeiro. *urbe*. Revista Brasileira de Gestão Urbana, v.11, e20180145.

MCBRATNEY, A. B.; WEBSTER, R. Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. **Journal of Soil Science**, v. 37, n. 4, p. 617-639, 1986.

MCLAGAN, D. S. et al. Identifying and evaluating urban mercury emission sources through passive sampler-based mapping of atmospheric concentrations Identifying and evaluating urban mercury emission sources through passive sampler-based mapping of atmospheric concentrations. **Environmental Research Letters**, v. 13, n. 074008, 2018.

NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH – NJHEALTH. **Hazardous Substance Fact Sheet: Mercury, elemental and inorganic compounds**. 2009. Disponível em: <<https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1183.pdf> >. Acesso em 13 de nov. de 2022.

NGUYEN, N. T. T.; VOLKOVA, I. V; EGOROVA, V. I. Distribution of Mercury in Water and Bottom Sediments of the Estuary Area of the Red River (Vietnam) Distribution of Mercury in Water and Bottom Sediments of the Estuary Area of the Red River (Vietnam). **Earth and Environmental Science**, v. 224, p. 0–7, 2019.

RIOS, A. DF recebe 200 mil trabalhadores que moram no Entorno todos os dias. **Correio Brasiliense**, 2020. Disponível em: <<https://www.correiobrasiliense.com.br/cidades-df/2020/11/4891275-df-recebe-200-mil-trabalhadores-que-moram-no-entorno-todos-os-dias.html>>. Acesso em: 30 de nov. de 2022.

RODRIGUES, Y. O. S.; DÓREA, J. G.; LANDIM, P. M. B.; BERNARDI, J.V.E.; MONTEIRO, L. C.; SOUZA, J. P. R.; PINTO, L. C. M.; FERNANDES, I. O.; ...; SOUZA, J. R. Mercury spatiality and mobilization in roadside soils adjacent to a savannah ecological reserve. **Environmental Research**, v. 205, 2022.

SAMA, K. O.; SOLITAKE, H. D.; TANOUAYI, G.; LAZAR, I. M.; BRAN, P.; NADEJDE, M.; BADASSAN, T. E. E.; AHOUDI, H.; NYAMETSO, A. Y.; GNANDI, K.; LAZAR, G. O. Spatial and seasonal variation of trace elements contamination in the sediments of a tropical lagoon ecosystem: the Lake Togo - Lagoon of Aného complex (southern Togo). **Environmental Earth Sciences**, v. 80, n. 4, p. 1–22, 2021.

SANTOS, M. F. **Emissões atmosféricas de mercúrio – Estudo de caso: Descoberto/MG**. 2018. Dissertação (Mestrado em Práticas em Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2018.

SCHIAVO, B.; MORTON-BERMEA, O.; SALGADO-MARTÍNEZ, E.; GARCÍA-MARTÍNEZ, R.; HERNÁNDEZ-ÁLVAREZ, E. Health risk assessment of gaseous elemental mercury (GEM) in Mexico City. **Environmental monitoring and assessment**, v. 194, n. 7, p. 1 - 19, 2022.

SHAO, L.; WANG, Y.; LIU, X.; HAN, K.; ZHANG, Y. Temporal variation of gaseous elemental mercury in a northern coastal city in China: Monsoon and COVID-19 lockdown effects. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, n. 6, 2022.

SHOLUPOV, S.; POGAREV, S.; RYZHOV, V.; MASHYANOV, N.; STROGANOV, A. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 6-7, p. 473-485, 2004.

SLEMR, F.; BRUNKE, E. G.; EBINGHAUS, R.; KUSS, J. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1995. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 10, p. 4779-4787, 2011.

SPROVIERI, F.; PIRRONE, N.; EBINGHAUS, R.; KOCK, H.; DOMMERGUE, A. A review of worldwide atmospheric mercury measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 17, p. 8245 - 8265, 2010.

STAFILOV, T.; SAJN, R.; BLAZEVSKA, R.; TANASELIA, C. Assessment of natural and anthropogenic factors on the distribution of chemical elements in soil from the Skopje region , North Macedonia. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 57, n. 5, p. 357–370, 2022.

STEENHUISEN, F.; WILSON, S. J. Development and application of an updated geospatial distribution model for gridding 2015 global mercury missions. **Atmospheric Environment**, v. 211, p. 138-150, 2019.

STREETS, D. G.; HOROWITZ, H. M.; LU, Z.; LEVIN, L.; THACKRAY, C. P.; SUNDERLAND, E. M. Five hundred years of anthropogenic mercury: Spatial and temporal release profiles. **Environmental Research Letters**, v. 14, n. 8, 2019.

UN ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. **Global Mercury Assessment 2018**. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch. Genebra, 2019.

VASCONCELOS, N. M. S. **Fundamentos de Química Analítica Quantitativa**. 2ª ed. Fortaleza: Editora da Universidade Estadual do Ceará, 2019.

WANG, S.; FENG, X.; QIU, G.; FU, X.; WEI, Z. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 27, p. 5584-5594, 2007.

WANG, Y. et al. Identification and uncertainty analysis of high-risk areas of heavy metals in sediments of the Yangtze River estuary , China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 164, n. 112003, 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Elemental mercury and inorganic mercury compounds: Human health aspects**. Genebra, 2003

YAMAMOTO, J. K.; LANDIM, P. M. B. **Geoestatística: conceitos e aplicações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2015.

YANG, Y.; CHEN, H.; WANG, D. Spatial and temporal distribution of gaseous elemental mercury in Chongqing, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 156, n. 1, p. 479-489, 2009.

APÊNDICE A – Medidas das concentrações de Hg gasoso

Quadra	Latitude	Longitude	Horário	Média	R(%)	Data
-	-	-	-	-	-	-
216 N	15,73766	-47,89115	10h55	2	8	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
216.1 N	15,73778	-47,89139	11h	1	33	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
116.1 N	15,73778	-47,89222	11h24	1	37	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
116 N	15,73806	-47,89278	11h17	2	7	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
213 N	15,74639	-47,88806	11h54	1	12	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
213.1 N	15,74639	-47,88861	11h50	1	26	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
113.1 N	15,74694	-47,88944	11h43	0	-	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
113 N	15,74722	-47,88972	11h39	2	6	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
211 N	15,75250	-47,88611	13h32	1	18	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
211.1 N	15,75278	-47,88639	13h37	0	-	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
111.1 N	15,75278	-47,88722	13h48	0	-	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
111 N	15,75306	-47,88750	13h43	0	-	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
210 N	15,75889	-47,88389	14h04	2	20	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
210.1 N	15,75889	-47,88472	14h10	2	15	24/mai

Quadra	Latitude	Longitude	Horário	Média	R(%)	Data
-	-	-	-	-	-	-
110.1 N	15,75889	-47,88556	14h17	0	-	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
110 N	15,75944	-47,88556	14h22	1	20	24/mai
-	-	-	-	-	-	-
208 N	15,76536	-47,88230	11h56	1	120	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
208.1 N	15,76528	-47,88250	12h08	0	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
108.1 N	15,76528	-47,88333	12h14	0	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
108 N	15,76556	-47,88361	12h19	0	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
206 N	15,77167	-47,88083	12h41	0	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
206.1 N	15,77167	-47,88111	12h47	1	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
106.1 N	15,77167	-47,88194	12h53	0	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
106 N	15,77194	-47,88222	12h59	0	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
204 N	15,77815	-47,87995	14h12	1	27	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
204.1 N	15,77806	-47,88028	14h17	1	10	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
104.1 N	15,77806	-47,88111	14h30	0	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
104 N	15,77833	-47,88139	14h36	0	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
202 N	15,78472	-47,87972	15h	0	-	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
202.1 N	15,78472	-47,88000	15h04	0	-	04/mai

Quadra	Latitude	Longitude	Horário	Média	R(%)	Data
-	-	-	-	-	-	-
102.1 N	15,78417	-47,88083	15h11	1	30	04/mai
-	-	-	-	-	-	-
102 N	15,78444	-47,88139	15h15	0	-	04/mai
Etac	-	-	-	-	-	-
Teatro Nac	15,79111	-47,88139	15h39	1	19	04/mai
Plataf Eixo	-	-	-	-	-	-
RodxMon	15,79250	-47,88194	-	2	14	04/mai
Rod	-	-	-	-	-	-
Centro	15,79361	-47,88250	15h32	3	4	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
Conic	15,79444	-47,88333	15h42	1	21	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
202S	15,80639	-47,88861	14h40	6	-	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
202.1S	15,80583	-47,88889	14h51	1	61	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
102.1S	15,80556	-47,88944	15h07	1	68	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
102S	15,80528	-47,88972	15h12	1	104	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
204S	15,81139	-47,89306	14h25	0	-	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
204.1S	15,81083	-47,89333	14h29	0	-	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
104.1S	15,81056	-47,89389	12h57	2	31	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
104S	15,81000	-47,89389	12h42	2	2	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
206S	15,81556	-47,89778	12h18	1	32	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
206.1S	15,81528	-47,89806	12h12	2	9	11/mai

Quadra	Latitude	Longitude	Horário	Média	R(%)	Data
-	-	-	-	-	-	-
106.1S	15,81500	-47,89861	12h04	2	11	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
106S	15,81444	-47,89889	11h58	3	12	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
208S	15,81972	-47,90306	11h36	1	19	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
208.1S	15,81917	-47,90333	11h25	2	20	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
108.1S	15,81889	-47,90417	11h19	3	36	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
108S	15,74750	-47,91167	11h09	3	10	11/mai
-	-	-	-	-	-	-
210S	15,82361	-47,90861	14h44	2	56	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
210.1S	15,82306	-47,90889	14h49	2	21	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
110.1S	15,82278	-47,90917	14h56	0	-	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
110S	15,82250	-47,90944	15h10	0	-	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
212S	15,82750	-47,91361	13h59	1	1	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
212.1S	15,82722	-47,91417	14h05	0	-	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
112.1S	15,82639	-47,91444	14h10	3	42	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
112S	15,82611	-47,91472	14h15	0	-	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
214S	15,83472	-47,92167	12h10	1	36	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
214.1S	15,83056	-47,92000	12hxx	1	58	18/mai

Quadra	Latitude	Longitude	Horário	Média	R(%)	Data
-	-	-	-	-	-	-
114.1S	15,83028	-47,92028	12h24	2	21	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
114S	15,83028	-47,92056	12h29	1	21	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
216S	15,83139	-47,92222	11h19	1	20	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
216.1S	15,83194	-47,92222	11h22	1	49	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
116.1S	15,83250	-47,92111	11h28	1	28	18/mai
-	-	-	-	-	-	-
116S	15,83278	-47,92139	11h33	0	-	18/mai

Fonte: Elaborado pela autora (2023).