ANÁLISE DE METAIS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO (MP_{10}) NA ÁREA URBANA DA CIDADE DE FRANCISCO BELTRÃO – PR

Ana Flávia SCUDELER[1], Davi Zacarias de SOUZA[2], Elaine Schornobay LUI[3]

[1]Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental: Análise e Tecnologia Ambiental (PPGEA)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Francisco Beltrão
Francisco Beltrão – Paraná - Brasil

[2] Departamento Acadêmico de Química e Ciências Biológicas (DAQBI)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Francisco Beltrão
Francisco Beltrão – Paraná – Brasil

[3]Departamento Acadêmico de Engenharias (DAENG)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Francisco Beltrão
Francisco Beltrão – Paraná - Brasil

E-mails: scudeler@alunos.utfpr.edu.br, daviz@utfpr.edu.br, elainelui@utfpr.edu.br

Resumo: *O crescimento desordenado nos centros urbanos causa danos irreversíveis ao ambiente e a saúde humana. A problemática relacionada a poluição do ar tem sido um tema explorado nas últimas décadas, no entanto, a falta de dados em muitos locais dificulta a criação de normativas e padrões de qualidade adequados. Este trabalho teve como objetivo determinar a sazonalidade da concentração dos metais do material particulado atmosférico (MP_{10}) na cidade de Francisco Beltrão. Foram realizadas quatro campanhas de dez dias cada (24 horas consecutivas), utilizando um Amostrador de Grandes Volumes (AGV-MP_{10}), que ocorreram no outono de 2021, inverno de 2021, primavera de 2021 e o verão de 2022. Para a determinação dos metais foi utilizada a técnica de espectrofotometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os metais determinados no MP_{10} foram: Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb. Dentre os metais analisados, o ferro (Fe) foi o que apresentou maiores concentrações, com média sazonal no outono de 1,35 $\mu g.m^{-3}$, inverno de 1,39 $\mu g.m^{-3}$, primavera de 0,082 $\mu g.m^{-3}$ e verão de 0,50 $\mu g.m^{-3}$, seguido pelo crômio que apresentou concentração média sazonal maior no inverno de 0,05 $\mu g.m^{-3}$ e o cobre no outono de 0,01 $\mu g.m^{-3}$. Os demais metais não tiveram valores significativos durante a análise. A tendência sazonal observada nas concentrações da maioria dos metais, com valores mais altos no período seco e mais baixos no período chuvoso.*

Palavras-chave: *Poluição atmosférica; Metais; ICP-OES; Qualidade do ar.*

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica consiste em um problema relevante para todo planeta. Com o avanço da era tecnológica, industrial e social, percebe-se uma crescente desordenada nos

grandes centros urbanos e consecutivamente o aumento de emissões de gases poluentes no ar, acarretando danos irreversíveis à saúde humana, a vida animal e vegetal, além de afetar o meio ambiente. (DAMASCENO, 2014; SHARMA; MAUZERALL, 2021).

Os principais poluentes atmosféricos incluem a fumaça (FMC), o dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de nitrogênio (NO_2), ozônio (O_3) e monóxido de carbono (CO) e o material particulado que é dividido em partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis grossas (MP_{10}), partículas inaláveis finas ($MP_{2.5}$). Esses poluentes podem ter origem em várias fontes, como emissões de veículos, indústrias, usinas de energia, queima de biomassa, ressuspensão de poeira do solo, entre outros (CETESB, 2022).

O MP_{10} são partículas inaláveis com tamanho aerodinâmico entre 10µm a 2,5µm (micrometros), essas partículas podem conter substâncias tóxicas, como metais pesados, hidrocarbonetos e compostos orgânicos voláteis. Além disso, essas partículas podem contribuir para o desenvolvimento de doenças do trato respiratório, como doenças cardíacas, acidentes vasculares respiratórios (AVCs) e hipertensão arterial. (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; MOROZESK *et al., 2021*).

O aumento da preocupação com a poluição atmosférica alavancou os estudos sobre a composição do material particulado principalmente em relação à presença de metais. Dentre os metais, aqueles que são mais preocupantes devido a sua toxicidade pode-se citar o chumbo, crômio, cádmio e alguns com menor poder de contaminação e poluição tais como cobre, ferro, manganês, níquel, mercúrio e zinco (BRITO *et al*. 2018).

Para caracterizar quimicamente um particulado é necessário empregar algumas técnicas analíticas que identifiquem quais metais estão presentes numa determinada amostra coletada. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) para determinar a concentração do MP_{10} e medir a concentração de metais presentes na atmosfera de Francisco Beltrão.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Oliveira (2020) cita que a atmosfera é definida como uma camada delgada de ar que envolve a Terra, ela é uma mistura de gases, vapor d'água e partículas sólidas em suspensão cuja composição pode ser influenciada por fenômenos que ocorrem na superfície do planeta

(litosfera e hidrosfera). Dentre esses fenômenos pode-se destacar as atividades vulcânicas, ventos, precipitações pluviais, evaporação de águas superficiais, emissões biogênicas e atividades antrópicas que juntos formam um sistema ambiental integrado (BRANCO, 2014).

A poluição atmosférica é a presença de substâncias nocivas ou poluentes no ar que podem ter efeitos prejudiciais ao ecossistema como um todo. Seus efeitos no meio ambiente estão relacionados a problemas de ordem política, social e econômica (VIDALE *et al.,* 2017; FARIA *et al.,* 2022).

Conforme destaca Guimarães (2016) os poluentes emitidos na atmosfera são classificados como poluentes primários e secundários. Os poluentes primários são definidos como aqueles emitidos diretamente da fonte para a atmosfera e os mais estudados são o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO2), o metano (CH4), o dióxido de enxofre (SO2), os óxidos de nitrogênio (NOx), os compostos orgânicos voláteis (COV), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e os materiais particulados (MP). Os poluentes secundários são formados pelas reações químicas dos poluentes primários, dentre eles destacam-se os poluentes fotooxidantes, principalmente os Nitratos de Peroxiacil (PAN) e o ozônio (O3) (MELLER *et al.,* 2017).

O material particulado (MP) é um termo genérico usado para descrever uma complexa mistura de partículas sólidas e líquidas em suspensão no ar, podendo ser de origem natural ou antrópica (VASCONCELLOS, 2010; FONTENELE *et al.,* 2017). De acordo com Rocha *et al.* (2004) o material particulado atmosférico pode ser dividido pelo seu diâmetro aerodinâmico. Assim, diferenciam-se as em quatros classes, como as partículas grossas de 2,5µm > MP ≤ 10µm (micrometros), as partículas finas de 0,1µm > MP ≤ 2,5µm, partículas ultrafinas entre MP ≤ 0,1µm e as nanopartículas com tamanho MP < 0,01µm (FONTENELE *et al.,* 2017; BRITO *et al.,* 2018).

As partículas grossas são chamadas de inaláveis e as finas e ultrafinas são chamadas de respiráveis. Pequenas partículas com menos de 10 micrometros de diâmetro representam os maiores problemas, pois podem penetrar profundamente nos pulmões e algumas podem até entrar na corrente sanguínea, seus efeitos adversos são mais comuns em crianças, idosos e em pessoas que sofrem de doenças respiratórias e cardiovasculares (FARIA *et al.,* 2022). Segundo Souza *et al.* (2010) os efeitos da poluição atmosférica são diversos e podem variar

desde problemas de saúde, como doenças respiratórias, até danos aos ecossistemas, como a acidificação de rios e lagos. Além disso, a poluição atmosférica é um dos principais impulsionadores das mudanças climáticas devido à emissão de gases de efeito estufa.

Numerosos estudos científicos ligaram a exposição à poluição por partículas a uma variedade de problemas, incluindo: morte prematura em pessoas com doença cardíaca ou pulmonar, ataques cardíacos não fatais, arritmia cardíaca, asma agravada, função pulmonar diminuída, aumento dos sintomas respiratórios, tais como irritação das vias respiratórias, tosse ou dificuldade em respirar (USEPA, 2022).

O aumento da preocupação do efeito da poluição atmosférica na saúde humana alavancou os estudos sobre a composição do material particulado principalmente em relação à presença de metais e sua toxicidade. Partículas em suspensão, especialmente as inaláveis, com diâmetro inferior a 10µm, contêm altas concentrações de metais de interesse toxicológico, como Cu, Ni, Mn, Fe, Cr, Pb e Cd, dentre outros. Ainda que muitos desses metais sejam constituintes dos tecidos, seus efeitos tóxicos são conhecidos mesmo em baixos níveis (MOHANRAJ *et al.,* 2004).

Para identificar esses metais na atmosfera, foi utilizada a técnica de Espectrofotometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Essa é uma técnica utilizada para a determinação de traços de diversos elementos da tabela periódica simultaneamente, permitindo a avaliação destes em uma amostra. Utilizando-se uma fonte de plasma que excita os átomos do elemento a ser avaliado, estes emitem radiações em comprimentos de onda específicos, que são medidas e permitem assim a quantificação adequada. Ele avalia o teor (determinação quantitativa) de metais e ametais em matrizes inorgânicas (BOSS; FREDEEN, 1997; VELHO, 2013).

METODOLOGIA

Para as coletas foi utilizado um Amostrador de Grandes Volumes (AGV-MP_{10}), da marca Energética CVV que executa a coleta do material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10µm (micrometros), com um fluxo médio igual a 1,13 m^3/min (MANUAL AGV-MP_{10}, 2020).

O período de funcionamento do equipamento para a coleta de amostras do material particulado foi sazonal, ou seja, foi realizada nas quatro estações do ano (outono 2021, inverno 2021, primavera 2021, verão 2022), cada coleta realizada em 10 dias ininterruptos (24 horas consecutivas).

O AVG – MP_{10} é um aparelho que succiona o ar, e as partículas coletadas são encaminhadas para um filtro de fibra de vidro. Antes e após a coleta dos filtros, os mesmos são pesados em balança analítica no sistema de triplicata, e posterior a coleta mantidos na refrigeração numa temperatura média 10 °C.

As análises e procedimentos químicos foram realizados no Centro de Química e Meio Ambiente – CEQMA, que se localiza no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da Universidade de São Paulo (USP).

Para a digestão dos filtros e preparação das amostras a técnica empregada foi a de decomposição oxidativa que é amplamente utilizada para digerir amostras contendo compostos orgânicos e inorgânicos. O sistema de digestão em forno micro-ondas permite que o processo seja realizado com recipientes fechados a temperaturas e pressões elevadas, obtendo maior eficiência na dissolução de amostras orgânicas, garantindo que os elementos fiquem em sua forma livre.

Para a digestão das amostras, com o auxílio de um cortador de filtros, foi retirada uma 1/4 de cada filtro, em seguida, os pedaços foram cortados em frações menores e, posteriormente colocados em tubos de digestão. Os tubos foram colocados no carrossel do forno micro-ondas, e submetidos ao processo de digestão.

Após o processo de digestão, as soluções extraídas foram filtradas e transferidas para balões volumétricos e avolumadas com água Milli-Q. Em seguida, as soluções finais foram armazenadas em frascos de polietileno e guardados em um refrigerador para as posteriores análises químicas através da técnica analítica ICP_OES.

ICP-OES (Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente) é uma técnica analítica utilizada para determinar a concentração de elementos presentes em uma amostra, onde é excitada termicamente a altas temperaturas.

Dentre os metais identificados, foi possível realizar a quantificação de 7 elementos: cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni) e chumbo (Pb).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No período estudado entre maio de 2021 a março de 2022 (outono de 2021, inverno de 2021, primavera de 2021 e verão de 2022), foram coletadas ao todo 40 amostras de concentração do material particulado (MP_{10}) na zona urbana da cidade de Francisco Beltrão.

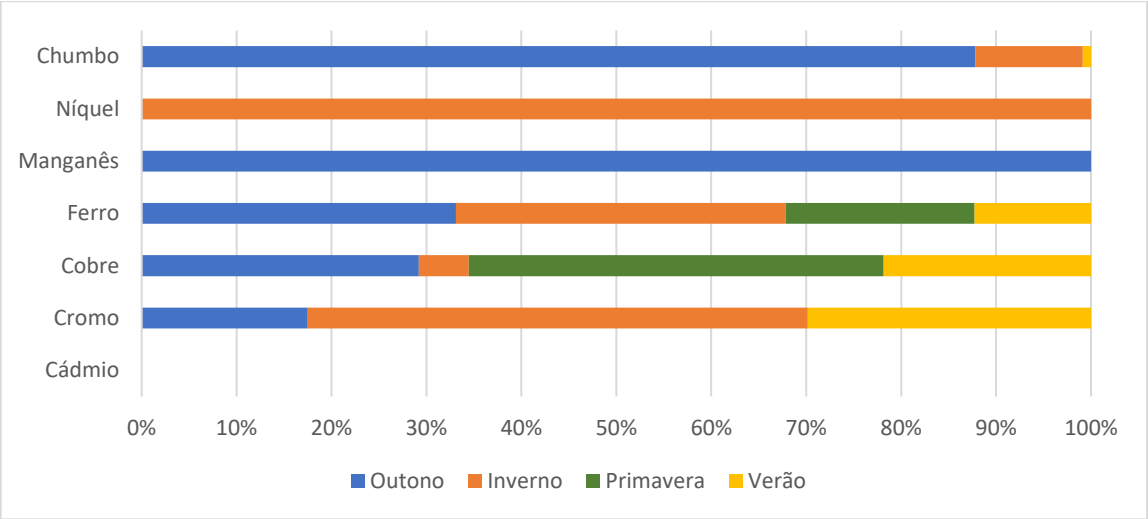
Dentre as 40 amostras, nenhuma ultrapassou os valores de concentração de material particulado (MP_{10}) indicados pelo CONAMA 491/2018, que é de 120 $\mu g.m^{-3}$. No entanto, quando os valores encontrados de concentração do MP foram comparados com os valores recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) que é de 45 $\mu g.m^{-3}$, oito exemplares ultrapassaram os valores indicados (OMS, 2021).

As análises químicas realizadas apontam que as concentrações dos elementos metálicos no MP_{10} variaram durante o período de estudo, a distribuição da média sazonal deles (Gráfico 1) nos mostra que praticamente todos os elementos tiveram maiores concentrações nas estações do outono e inverno, pois as mesmas englobam períodos mais secos e frios. As concentrações dos elementos Cd, Mn, Ni e Pb ficaram abaixo do limite de detecção do ICP-OES que é de 0,0005, 0,0001, 0,0003 e 0,0024 mg/l, respectivamente.

Ao analisarmos a Tabela 1, nota-se que o ferro (Fe) foi o elemento metálico que apresentou o maior valor detectado durante as quatro estações do ano, com uma média sazonal de concentração no outono de 1,35 $\mu g.m^{-3}$, no inverno de 1,39 $\mu g.m^{-3}$, na primavera de 0,082 $\mu g.m^{-3}$ e no verão de 0,50 $\mu g.m^{-3}$, seguido pelo cromo que apresentou concentração média sazonal maior no inverno de 0,05 $\mu g.m^{-3}$ e o cobre no outono de 0,01 $\mu g.m^{-3}$.

É possível visualizar no Gráfico 2 que as concentrações de metais presentes e as concentrações do material particulado oscilam ao longo das estações do ano. Isso ocorre devido a uma combinação de fatores meteorológicos, processos atmosféricos que influenciam a quantidade e a composição do material particulado e fontes de emissão como atividades industriais, queima de combustíveis fósseis e outras atividades humanas. Esses metais podem ser liberados na forma de partículas ou gases, e alguns deles podem ser tóxicos e prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente.

Gráfico 1 – Distribuição da média sazonal dos metais: Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb durante as estações do ano



Fonte: Autoria própria (2023)

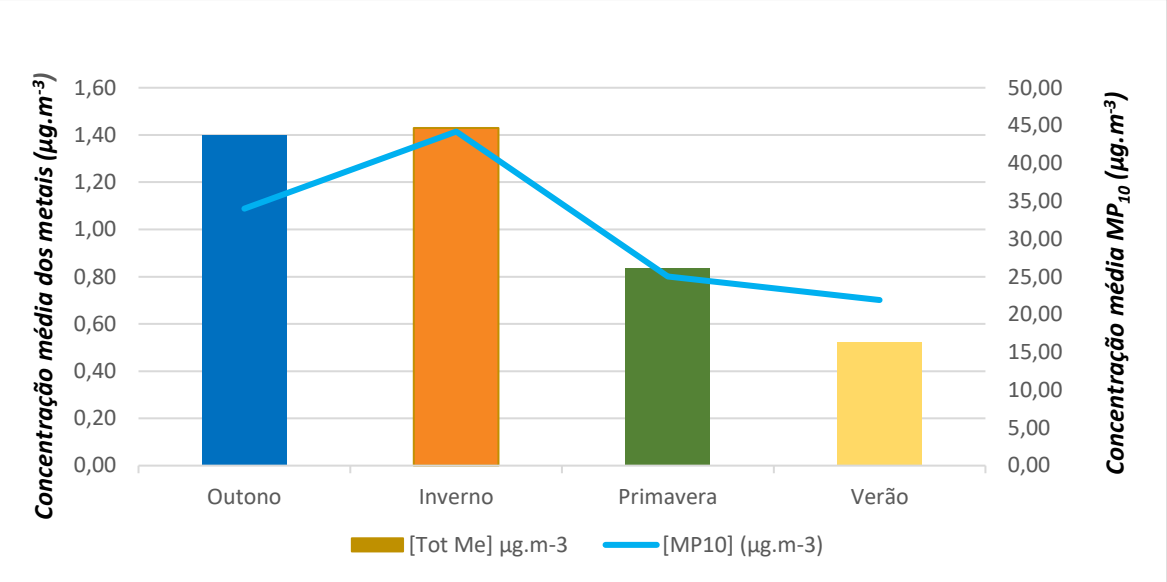
Tabela 1 – Valores das concentrações (média (mínimo máximo)) do MP_{10}, dos metais amostrados ($\mu g.m^{-3}$) e amplitude dos dados meteorológicos em cada estação do ano

Variáveis	**Outono 2021 média (mín - máx)**	**Inverno 2021 média (mín - máx)**	**Primavera 2021 média (mín - máx)**	**Verão 2022 média (mín - máx)**
Cd	Nd	Nd	Nd	Nd
Cr	0,02 (0,01 – 0,02)	0,05 (0,00 – 0,43)	Nd	0,02 (0,00 – 0,27)
Cu	0,01 (0,00 – 0,03)	Nd	0,01 (0,00 – 0,02)	0,01 (0,00 – 0,04)
Fe	1,35 (0,19 – 3,34)	1,39 (0,30 – 4,83)	0,82 (0,38 – 1,79)	0,50 (0,07 – 2,55)
Mn	0,01 (0,00 – 0,03)	Nd	Nd	Nd
Ni	Nd	Nd	Nd	Nd
Pb	0,01 (0,00 – 0,04)	Nd	Nd	Nd
MP_{10}	34,0 (14,4 - 64,9)	44,2 (17,7 - 66,6)	25 (8,1 - 40,4)	21,9 (8,3 - 32,7)
P* (mm)	198,8	365,8	369,2	396
T (°C)	14,9 (10,6 - 20)	21,4 (16,1 - 26,5)	26,2 (23,2 - 28,3)	22,6 (20,4 - 25,3)

(*) Valor da precipitação acumulada de cada estação do ano

Fonte: Autoria própria (2023)

Gráfico 2 – Correlação da concentração média sazonal (µg.m^{-3}) dos metais versus o MP_{10}



Fonte: Autoria própria (2023)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho buscou avaliar a concentração do material particulado sazonal com os metais presentes no MP_{10} da cidade de Francisco Beltrão – PR, utilizando a técnica de Espectrofotometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Assim, foi possível determinar 7 elementos metálicos (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb) no MP_{10}. Dentre eles, o Ferro foi o metal que apresentou maiores concentrações durante o período de estudo. Em relação a sazonalidade das concentrações, foi possível observar que a maioria dos metais apresentou comportamento semelhante, com maiores concentrações no período seco e menores concentrações no período chuvoso, exceto os metais Cd, Mn, Ni e Pb que ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho ICP_OES. Sendo que esses resultados podem estar relacionados à intervalos de precipitação no mês, à solubilidade dos elementos, assim como aumento da emissão desses elementos por suas fontes poluidoras. Próxima etapa do estudo é fazer uma análise da direção e velocidade do vento, assim através do transporte de massas, identificar as possíveis fontes de poluição e subsidiar com dados tomada de ações e medidas mitigatórias para a melhoria na qualidade do ar na cidade de Francisco Beltrão.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA DE PROTEÇAO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS (US EPA) Noções básicas de matéria particulada (PM). 2022. https://www.epa.gov/pmpollution/particulate-matter-pm-basics#PM. Acesso em: 20/05/2022.

BRASIL. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). 2022. Poluentes, Qualidade do Ar. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/. Acesso em: 30 maio 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 491, de 19 de novembro de 2018. Disponível em: http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740. Acesso em: 20 ago. 2022.

BRANCO, Pércio de Moraes. Forças Que Atuam na Superfície da Terra. 2014. SGB – Serviço Geológico do Brasil CPRM. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Forcas-Que-Atuam-na Superficie-da-Terra-1254.html. Acesso em: 10 dez. 2022.

BRITO, G. F. S.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V. O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar. UFRJ. Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (5), Disponível: http://rvq.sbq.org.br Acesso em: 01 maio 2022.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. Concepts, Instrumentation, an Techniques in Inductively Clouped Plasma Optical Emission Spectrometry. 2 edição. PerkinElmer Corporation, 1997. Capítulo 1 e 2, p. 12-35.

DAMASCENO, M. M. Determinação dos Metais Presentes no Material Particulado Atmosférico da Região Urbana de Manaus. Universidade Federal do Amazonas pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação Programa de Pós-Graduação em Química. Manaus. 2014. Disponível em: https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/5188. Acesso em: 10 jun. 2022.

FARIA, T.; CUNHA-LOPES, I.; PILOU, I.; HOUSIADAS, C.; QUEROL, X.; ALVES, C.; ALMEIDA, S. M. Children´s exposure to size-fractioned particulate matter: Chemical composition and internal dose. *Science of the Total Environment*, v. 823, p. 1-11, 2022.

FONTENELE *et al.* Avaliação da exposição e risco de câncer em trabalhadores da pavimentação: um estudo baseado nos níveis de partículas respiráveis presentes nos fumos de asfalto. UFC – Universidade Federal do Ceara. 2017. DOI:10.14295/transportes.v26i2.1447. Disponível em: https://repositorio.ufc.br. Acesso em 29 jun. 2022.

GUIMARÃES, Claudinei de Souza. Controle e Monitoramento de Poluentes Atmosféricos. 2016. Elsevier Editora Ltda: Grupo GEN, 2016. 9788595154438. Disponível em: https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788595154438/ Acesso em: 30/02/2022.

MANUAL AGV-MP10. ENERGÉTICA. 2016 Amostrador de Grande Volumes (Energética). Disponível em:

https://www.energetica.ind.br/wpcontent/uploads/2016/01/env1_manualpts_rev_08.pdf. Acesso em: 25 jan. 2022.

MELLER, G. S.; Fürstenau, O. K.; Tiago, S. R.; Sou, M.V. D. Controle da Poluição. Sagah Educação S.A.: Grupo A, 2017. 9788595021150. Disponível em: https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788595021150/. Acesso em: 29 jan. 2022.

MOHANRAJ, R.; AZEEZ, P. A.; PRISCILLA, T. Heavy Metals in Airbone Particulate Matter of Urban Coimbatore. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology,* v. 47, p. 162-167, 2004.

MOROZESK, M.; SOUZA, I. C. S.; FERNANDES, M. N.; SOARES, D. C. F. Airbone particulate matter in an iron mining city: characterization, cell uptake and cytotoxixity effects of nanoparticles from $PM_{2.5}$, PM_{10} and PM_{20} on human lung cells. *Environmental Advances, v. 6, p.1-15, 2021.*

OLIVEIRA, A. S.; Fundamentos de Meteorologia e Climatologia: Capítulo III – A Atmosfera. NEAS/UFRB 2020. https://www.ufrb.edu.br. Acesso em: 20 nov. 2022.

OMS, ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. 2021. WHO. Novas diretrizes de qualidade do ar. Disponível em: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345329/9789240034228-eng.pdf. Acesso em: 28 jun. 2022.

ROCHA, J.C., ROSA, A.H., CARDOSO, A.A., 2004. Introdução à Química Ambiental, cap 3, pg 117 2a. ed. Bookman, Porto Alegre.

SHARMA, D.; MAUZERALL, D. Analysis o fair pollution data in India between 2015 and 2019. *Aerosol and Air Quality Research.* v 22, n. 2, p. 1-20, 2021.

SOUZA, P. A. de., MELLO, W. Z., MARIANI, R. L., SELLA, S. M. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel 32 em água em São José dos Campos (SP). *Química Nova*, v. 33, n. 6, p.1247-1253, 2010.

VASCONCELLOS, P.C., Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. 2010. Science of the Total Environment. USP SP. Elsevier. Doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.012.

VELHO, A. C. C. Uso de nitrogênio em nebulizador de alta eficiência para introdução de soluções no plasma indutivamente acoplado. 2013. UFRGS. Disponível em: https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/66457. Acesso em: 01 nov. 2022.

VIDALE, S.; ARNABOLDI, M.; BOSIO, V.; CORRADO, G.; GUIDOTTI, M.; STERZI, R.; CAMPANA, C. Short-term air pollution exposure and cardiovascular events: a 10-year study in the urban área of Como, Italy. *Intenationl Journal of Cardiology*, v. 248, p. 389-393, 2017.