

Avaliação da concentração de metais em material particulado MP₁₀ na fronteira Brasil-Paraguai.

Evaluation of metal concentration in MP₁₀ particulate matter at the Brazil-Paraguay border.

RESUMO

O material particulado (MP) está entre os principais poluentes atmosféricos, e é constituído por partículas sólidas ou líquidas, que entram na atmosfera por processos naturais ou antrópicos. Neste trabalho foram realizadas coletas de material particulado atmosférico MP₁₀ em duas estações (verão e inverno) do ano, empregando um amostrador high-vol de grande volume. As amostragens foram realizadas no pátio da Aduana da Receita Federal, divisa entre Brasil e Paraguai. Os filtros com o material particulado amostrado, foram submetidos ao protocolo de digestão por meio de forno microondas. Os metais foram analisados no digerido empregando a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os resultados foram submetidos a análise estatística e, comparados com outros da literatura. As concentrações atmosféricas dos metais apresentaram amplitudes de concentrações no intervalo entre 1,43 – 1.047,51 ng m⁻³ na campanha do verão e 2,84 - 1.274,48 ng m⁻³ para a campanha do inverno. Das espécies metálicas que apresentam limites estabelecidos em legislação, o elemento Cd apresentou concentração de 4,00 ng m⁻³ durante o período de inverno, valor este bem próximo ao limite recomendado nas legislações.

PALAVRAS-CHAVE: Poluição atmosférica. Metais. Materiais particulados MP 10.

ABSTRACT

Particulate matter (PM) is among the main atmospheric pollutants, and consists of solid or liquid particles, which enter the atmosphere by natural or anthropogenic processes. In this work, PM₁₀ atmospheric particulate matter was collected in two seasons (summer and winter) of the year, using a high-volume high-volume sampler. Samples were taken in the Customs Court of the IRS, border between Brazil and Paraguay. The filters with the particulate material sampled were submitted to the digestion protocol by microwave oven. The metals were analyzed in the digest using the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP OES) technique. The results were subjected to statistical analysis and compared with others in the literature. The atmospheric concentrations of the metals presented concentration ranges between 1.43 - 1.047.51 ng m⁻³ in the summer season and 2.84 - 1.274.48 ng m⁻³ for the winter season. Of the metallic species with limits established by legislation, the Cd element presented a concentration of 4.00 ng m⁻³ during the winter period, which is very close to the limit recommended by the legislation.

KEYWORDS: Atmospheric pollution. Metals. PM 10 Particulate Materials.

Eduarda Aguita Severo
eduardaaguitasevero@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Medianeira, Paraná, Brasil

Oldair Donizeti Leite
oldair.leite@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Medianeira, Paraná, Brasil

Matias Alfredo Aikes
matias.aikes10@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Medianeira, Paraná, Brasil

Éder Lisandro de Moraes Flores
eder@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Medianeira, Paraná, Brasil

Rochele Sogari Picoloto
rspicoloto@gmail.com
Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil.

Sandro Luis Gauto Santa Cruz
gautosantacruz@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Medianeira, Paraná, Brasil.

Recebido: 20 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem despertado cada vez mais a preocupação da sociedade como todo, que motivou a exigência de mais políticas públicas para mitigar seus efeitos e reduzir suas causas (ROSSINI *et al.*, 2006).

Segundo Queiroz, Jacomino e Menezes (2007), o desenvolvimento industrial e urbano tem originado em todo o mundo um aumento crescente de poluentes atmosféricos. O acréscimo das concentrações dessas substâncias, a sua deposição no solo, nos vegetais e nos materiais são fatores responsáveis por danos à saúde humana, redução da produção agrícola, danos às florestas, degradação de construções e de obras de arte e, de forma geral, causam desequilíbrios nos ecossistemas.

O material particulado (MP) está entre os principais poluentes atmosféricos, e é constituído por partículas sólidas ou líquidas, que entram na atmosfera por processos naturais ou antrópicos. Possuem tamanho, composição química e física distintos, além de uma ampla diversidade morfológica (KIM; CHO; PARK, 2016).

Diante dos riscos que as espécies metálicas presentes no MP representam para a saúde e para o meio ambiente, tem-se como objetivo desse trabalho realizar um estudo sobre a composição do material particulado atmosférico (MPA) da cidade de Foz do Iguaçu-Paraná.

METODOLOGIA

As amostragens do material particulado foram realizadas no pátio da Aduana da Receita Federal, divisa Brasil/Paraguai realizada em duas etapas, sendo uma em período de verão, entre os dias 07/03/2018 a 21/03/2018 e outra no inverno 15/08/2018 a 28/08/2018.

Segundo a norma NBR 13412, o material particulado da fração MP₁₀ ($\leq 10\mu\text{m}$) é coletado por meio de amostrador High-Vol acoplado a um separador inercial de partículas (ENERGÉTICA, 2016). Após a coleta de cada filtro com o material amostrado, estes foram protegidos em envelopes de papel-manteiga, acondicionadas em sacos plásticos e armazenados a -4°C até a etapa de abertura de amostra para análise.

Os filtros utilizados na coleta do material particulado atmosférico foram cortados, com um cortador circular de poliestireno (4,4 cm de diâmetro e área de $15,20\text{ cm}^2$), posteriormente as amostras foram devidamente pesadas em balança analítica, foi realizada uma digestão ácida das amostras em forno micro-ondas (marca Anton Paar, modelo Multiwave GO), equipado com rotor para 12 frascos de politetrafluoroetileno modificado (PTFE-TFM), seguindo os procedimentos propostos no método USEPA SW 846 3051a (US EPA, 2016), para este processo foram utilizadas 4 mL de Água Régia (volume 3:1 de HCl e HNO₃) e 4,0 mL de água ultrapura (Milli-Q). Foram realizados brancos dos filtros, empregando as mesmas condições (soluções e programa de aquecimento no micro-ondas) no preparo das amostras.

As determinações dos metais foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Spectro, modelo Ciros CCD, Alemanha) utilizando visão axial, nebulização pneumática utilizando

nebulizador de fluxo cruzado (crossflow) e câmara de nebulização de duplo passo (tipo Scott), no laboratório da Universidade Federal de Santa Maria. O gás utilizado como gás principal, gás auxiliar e gás de nebulização foi o argônio de alta pureza (> 99,998 %, White Martins, São Paulo, Brasil).

Na calibração do equipamento, soluções-padrão com concentrações adequadas às curvas de trabalho foram empregadas. Um material padrão de referência (BCR 176 cinzas de incineração de resíduos urbanos) foi utilizado para verificar a exatidão do método de extração e determinação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, são apresentados os respectivos resumos estatísticos das concentrações dos metais determinados na fração MP₁₀ amostrados em diferentes períodos sazonais verão (07 a 21 de março de 2018), caracterizado como período mais úmido e inverno (15 a 29 de agosto de 2018), caracterizado como período seco.

Tabela 1 - Concentrações (média, desvio padrão, mínimo e máximo) dos metais no MP10 amostrados em diferentes períodos sazonais (ng m⁻³).

Metal	Amostragem Verão/ 2018 (n=7)			Amostragem Inverno/ 2018 (n=7)		
	Media ± DP	Max	Min.	Media ± DP	Max.	Min.
Fe	728,0 ± 287,2	1047,5	330,1	804,1 ± 441,6	1274,5	86,8
Al	546,7 ± 230,3	803,3	242,0	716,9 ± 391,2	1163,1	141,4
Ca	264,3 ± 180,9	468,3	41,5	178,8 ± 59,1	267,5	96,3
K	223,6 ± 79,4	338,2	142,2	288,5 ± 160,9	468,4	46,8
Na	68,0 ± 34,8	120,5	21,1	54,4 ± 51,9	163,3	15,7
Mg	68,5 ± 22,4	105,1	37,6	115,4 ± 63,5	202,4	49,2
Zn	24,9 ± 4,2	28,4	17,1	68,3 ± 15,2	83,7	44,4
Cr	24,6 ± 2,4	28,2	21,6	5,8 ± 1,1	7,4	4,6
Cu	13,7 ± 2,5	19,1	12,2	35,5 ± 5,5	42,9	27,4
Pb	12,8 ± 7,7	24,2	6,5	0	0	0
Mn	7,7 ± 4,5	15,1	2,9	15,3 ± 7,4	24,0	4,4
Cd	0,4 ± 0,5	1,4	0	4,0 ± 0,6	4,5	2,8

Fonte: Autoria própria (2019).

Pode-se verificar que a partir dos dados obtidos podemos dentre os elementos observados de modo majoritário subdividi-los em 3 grupos de acordo com sua faixa de concentração, sendo aqueles que apresentam concentração >500 ngm⁻³ que são o caso do Fe e do Al, os que se apresentam na faixa de concentração >100 a 270 ng m⁻³ caso do Ca e K, e aqueles que se apresentam na faixa >50 a 75 ng m⁻³ caso este do Na e Mg.

Observa-se que dentre os elementos de presença minoritária observados neste estudo podemos subdividi-los entre aqueles que se apresentam na faixa >20 ng m⁻³ no qual observa-se a presença do Zn e Cr, >7 a 14ng m⁻³ caso do Cu, Pb e Mn, e aqueles que apresenta valores >0,30 caso do Cd.

Deve-se salientar que apesar destes valores apresentarem-se em níveis minoritários dentro deste estudo, não significa que estes elementos não devam ser objeto de estudo, pois a presença de alguns destes elementos mesmo que em baixas concentrações podem ocasionar grandes riscos à saúde humana e ambiental, assim como é o caso do Cr que mesmo em baixas concentrações é tóxico e pode causar entre outros efeitos adversos devido à sua elevada capacidade de bioacumulação (LI et al., 2009). Ou como Michalke e Fernsebner (2014), destacaram que a exposição a altas concentrações de Mn pode resultar em efeitos neurotóxicos, causando uma série de sintomas, como adinamia/fadiga, sialorréia, cefaléia, distúrbios do sono, dor muscular e hipertonia, coordenação reduzida, alucinações, irritabilidade, distúrbios psicológicos e emocionais, além de induzir a doença Parkinson.

O mesmo tratamento estatístico foi realizado com a amostragem de inverno, a qual correspondeu ao período de 15 a 29 agosto de 2018. Nesta amostragem o chumbo não apresentou valores detectados, isso se deve a sensibilidade da técnica utilizada.

Alguns metais além de apresentar comportamento bem semelhante na variação diária de suas concentrações apresentaram também valores bem próximos entre si, a exemplo de Fe e Al.

Ao realizar a comparação dos períodos de amostragem pode-se observar o aumento na média das concentrações da maioria dos elementos, com exceção do cálcio, cromo e do sódio, durante a coleta de inverno, mesmo que de forma não expressiva. Esta variação também foi observada em outros trabalhos assim como de Bourotte et al. (2006), Beal (2015), Lopes et al. (2004) e Dawson et al. (2007), na região de Kolkata (Índia), a concentração de partículas durante o inverno foi superior à de verão independentemente do local de monitoramento, isso se deve ao aumento do tempo de residência das partículas na atmosfera durante o inverno e a baixa velocidade dos ventos (KARAR et al., 2006).

Levando-se em consideração as características e atividades da região podemos estimar as causas da concentração de alguns elementos encontrados. Podemos observar que o Fe, Al, Ca, K e Mg, são os elementos mais abundantes encontrados nas amostras de ambos os períodos, todos estes são elementos abundantes na crosta terrestre, além de fazerem parte da composição de alguns materiais e do próprio solo.

As elevadas concentrações de Al e Fe, provavelmente tenham como principais fontes a ressuspensão de solo provocada pela movimentação de veículos e a ação dos ventos, considerando que tais elementos ocorrem com frequência na crosta terrestre. O solo predominante no território paranaense é o latossolo vermelho e sua cor avermelhada resulta da presença de óxido de ferro revestindo as partículas de argila, o que, imagina-se, explicar em parte a ocorrência do Fe nas amostragens.

O chumbo pode ser emitido pelo desgaste dos freios e ressuspensão do pó de estrada enriquecido. Efluentes provenientes de refinarias e fabricas contêm cádmio, cromo, cobre, ferro e zinco (MARIANO, 2001), e ainda conforme literatura as emissões de desgaste dos freios contêm quantidades significativas de Zn, Cu, Fe e elementos crustais (GARG et al., 2000). As concentrações de Zn também podem ser relacionadas com emissões de escapamento de veículos automotores e desgaste de pneus (CADLE et al., 1997).

Cabe salientar que no local ocorre um tráfego intenso de veículos a diesel, fato este atrelado ao distinto tratamento exigido da legislação Paraguaia a respeito da emissão de poluentes por veículos automotores, sendo necessário considerar esta fonte emissora e seu impacto direto na concentração do material particulado avaliado neste estudo. No trabalho realizado por Silva (2007), altas concentrações de Fe foram observadas no escape de motores a diesel e gasolina e foram atribuídos à corrosão de componentes internos e canos de escape.

CONCLUSÕES

As concentrações atmosféricas dos metais apresentaram amplitudes de concentrações no intervalo entre 1,43 – 1.047,51 ng m⁻³ na campanha do verão e 2,84 - 1.274,48 ng m⁻³ para a campanha do inverno. Das espécies metálicas que apresentam limites estabelecidos em legislação, o elemento Cd apresentou concentração de 4,00 ng m⁻³ durante o período de inverno, valor este bem próximo ao limite recomendado nas legislações.

REFERÊNCIAS

BEAL, Alexandra. Avaliação inorgânica de material particulado atmosférico inalável na região norte do Paraná. Tese de Mestrado, Programa de pós-graduação em engenharia ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015.

BOUROTTE, C.; FORTI, M. C.; MELFI, A. J.; LUCAS, Y. Morphology And Solutes Content Of Atmospheric Particles In An Urban And A Natural Area Of São Paulo State, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution* v.170, 2006. p. 301–316.

CADLE, S. H.; MULAWA, P. A.; BALL, J.; DONASE, C.; WEIBEL A.; SAGEBIEL, J. C.; KNAPP, K. T.; SNOW, R. Particulate emission rates from in use high emitting vehicles recruited in Orange Country, California. *Environmental Science and Technology*, v. 31, 1997. p. 3405-3412.

DAWSON, J. P.; ADAMS, P. J.; PANDIS, S. N. Sensitivity of PM_{2.5} to climate in the Eastern US: a modeling case study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Patra, v. 7, 2007. p. 4295-4309.

ENERGÉTICA. AGV MP10. Disponível em: <https://www.energetica.ind.br/wp-content/uploads/2016/01/env1_manual-mp10_rev_11.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2019.

GARG, B. D.; CADLE, S. H.; MULAWA, P. A.; GROBLICKI, P.J.; LAROO, C.; PARR, G. A. Brakewerartparticulatematteremissions. *Environmental Science and Technology*, v. 31, 2000. p. 75-83

KARAR, K. et al. Seasonal variations of PM₁₀ and TSP in residential and industrial sites in an urban area of Kolkata, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 118, 2006. p. 369–381.

KIM, K. E.; CHO, D.; PARK, H. J. Life Sciences, v. 152, 2016. p. 126–134.

LI, Z. et al. Zincon-modified activated carbon for solid-phase extraction and preconcentration of trace lead and chromium from environmental samples. Journal of Hazardous Materials, v. 166, n. 1, 2009. p. 133–137.

LOPES, Fábio; APPOLONI, Carlos R.; NASCIMENTO FILHO, Virgílio F. Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera de Londrina empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF). LFNATEC – Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Londrina, v. 08, n. 8, jul. 2004. p. 1-58.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino do Petróleo. Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <<http://ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/jbmariano.pdf>>. Acesso em: 14 ago. 2019.

MICHALKE, B.; FERNSEBNER, K. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology New insights into manganese toxicity and speciation. v. 28, 2014. p. 106–116.

QUEIROZ, Paula G.M.; JACOMINO, Vanusa M.F. e MENEZES, Maria A. de B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear, 2007. Disponível em: <http://www.quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol30No5_1233_34AR06354.pdf?agreq=pm10&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq>. Acesso em: 13 ago. 2019.

ROSINI, Fabiana; MATOS, Wladiana O.; SANTOS, Mirian C.; NÓBREGA, Joaquim A. Resolução CONAMA No 357 e técnicas espectroanalíticas: Meios adequados aos fins? Revista Analytica, v. 22, 2006. p. 74-85.

SILVA, M. F.; Emissão de Metais por Veículos Automotores e seus Efeitos à Saúde Pública, MScDissertation, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6134/tde08112007152445/en.php>>. Acesso em: 14 ago. 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos as instituições de fomento: CAPES, CNPQ, FINEP, FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA e UTFPR/MEDIANEIRA. Agradecimentos a ao grupo de pesquisa LAITEC (UTFPR - MD) e LAQIA (UFSM – RS).