

Determinação de espécies iônicas em material particulado inalável PM10 no Campus UTFPR Medianeira - Paraná

Determination of ionic species in PM10 inhalable particulate matter at the UTFPR Medianeira Campus - Paraná

RESUMO

Carolina Kinverly Novais de Oliveira
carolinaoliveira@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

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

A atmosfera é constituída por uma mistura de gases, sólidos e líquidos. A parcela sólida, conhecida como material particulado (MP), pode apresentar um elevado potencial em provocar efeitos adversos à saúde humana. Desta forma, monitorar as condições atmosféricas pode ser de grande utilidade para identificação de padrões de aumento das partículas e das taxas de poluição. O objetivo do presente trabalho foi caracterizar e quantificar a composição química dos íons inorgânicos majoritários solúveis em água, associados ao PM10, na região de aduana da ponte da amizade, Foz do Iguaçu, PR. Para a realização da amostragem utilizou-se um amostrador Hi-vol, operado em fluxo contínuo por 24h. Para a determinação do íon NH_4^+ realizou-se o método do indofenol, empregando o espectrofotômetro UV-Vis. As espécies Na e K foram determinados por espectrometria de emissão atômica e, Mg e Ca, por espectrometria de absorção em chama. Para os íons Mg^{2+} , Na^+ e Ca^{2+} observou-se contribuição significativa por partículas suspensas do solo. Já os íons NH_4^+ e K^+ podem ser provenientes de atividades agrosilvopastoris. Os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} apresentaram valores superiores, em comparação com a literatura, sendo uma possível fonte de contribuição antrópica a intensa presença de veículos automotores no sítio de amostragem.

PALAVRAS-CHAVE: Poluição atmosférica. Íons. Extração aquosa.

ABSTRACT

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



The atmosphere consists of a mixture of gases, solids and liquids. The solid portion, known as particulate matter (PM), can have a high potential to cause adverse effects to human health. In this way, monitoring atmospheric conditions can be of great use in identifying patterns of particle increase and pollution rates. The objective of the present work was to characterize and quantify the chemical composition of water-soluble major inorganic ions, associated with PM10, in the customs region of the Friendship Bridge, Foz do Iguaçu, PR. For sampling, a Hi-vol sampler was used, operated in continuous flow for 24 hours. For the detection of the NH_4^+ ion, the indophenol method was performed, using the UV-Vis spectrophotometer. The species Na and K were determined by atomic emission spectrometry and, Mg and Ca, by flame absorption spectrometry. For Mg^{2+} , Na^+ and Ca^{2+} ions, a significant contribution was observed for particles suspended from the soil. The NH_4^+ and K^+ ions can be derived from agrosilvopastoral activities. The Mg^{2+} and Ca^{2+} ions showed



higher values, compared to the literature, being a possible source of anthropic contribution the intense presence of motor vehicles at the sampling site.

KEYWORDS: Atmospheric pollution. Ions. Aqueous extraction.

INTRODUÇÃO

A atmosfera é uma camada composta majoritariamente por uma mistura de gases, sendo responsável pela proteção da superfície terrestre, regulação de sua temperatura e fornecimento de espécies para as mais diversas reações necessárias à continuidade das várias formas de vida na terra (FERREIRA, 2016). A atmosfera também é constituída por sólidos e líquidos, porém em menor quantidade. A parcela líquida refere-se as gotículas provenientes da condensação do vapor de água que formam nuvens e neblinas. A parcela sólida, conhecida como material particulado (MP), trata-se de uma mistura de partículas sólidas e líquidas suspensas no ar que são de suma importância devido a sua grande variedade e efeitos ambientais (QUEIROZ; JACOMINO; MENEZES, 2020).

A diferenciação entre o tamanho das partículas (finas e grossas) é fundamental, pois assim é possível inferir sobre as fontes de origens e, das possíveis ocorrências de processos reacionais na atmosfera. O tempo de permanência do material particulado no ar também está diretamente relacionado ao seu tamanho (ANDRADE, 1993).

O tamanho do MP está diretamente relacionado ao seu potencial em provocar efeitos adversos à saúde humana. As partículas inaláveis (PI) possuem diâmetro aerodinâmico (D_a) menor que 10 mm e podem penetrar no sistema respiratório humano, contribuindo para o desenvolvimento de doenças respiratórias e cardiovasculares. Segundo a Organização Mundial da Saúde (2016), a poluição do ar interior e exterior estão ambas entre as principais causas evitáveis de doenças e óbitos em todo o mundo.

Os principais centros urbanos concentram grande parte da população e costumam crescer rapidamente com pouco ou sem qualquer planejamento urbano, resultando em complicações na qualidade do ar que constituem um problema de saúde pública (BEAL, 2015). Tendo em vista esta necessidade, monitorar as condições atmosféricas pode ser de grande utilidade, possibilitando a identificação de padrões de aumento das partículas e das taxas de poluição, permitindo assim, a execução de medidas administrativas mitigadoras que visem solucionar o problema de forma pontual e efetiva.

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar quanti e qualitativamente os íons inorgânicos solúveis presentes no material particulado atmosférico PM₁₀, amostrados na região de Aduana da Ponte da Amizade em Foz do Iguaçu, PR.

MATERIAL E MÉTODOS

Em circunstâncias normais os íons são encontrados em baixas concentrações na atmosfera, dificultando sua quantificação, entretanto existem técnicas de amostragem apropriadas capazes de atingir o nível de sensibilidade dos instrumentos analíticos e possibilitar uma amostragem e quantificação adequada.

Segundo a Norma Técnica da ABNT 13412 (1995), o amostrador de MP₁₀ ($\leq 10\mu\text{m}$) deve possuir um sistema de entrada que seja capaz de discriminar as partículas quanto ao seu tamanho, além de um dispositivo controlador de vazão, que consiga mante-la dentro dos limites especificados para o separador inercial.

Desta forma, as coletas de material particulado (MP10) foram realizadas por meio de um equipamento de amostragem para grandes volumes, o amostrador de partículas Hi-Vol MP10 (modelo Graseby Andersen TE- 6000 series, Tisch).

Estes amostradores de grandes volumes são equipamentos capazes de aspirar uma determinada quantidade de ar ambiente através de uma bomba de vácuo, acoplada ao equipamento, que capta as partículas atmosféricas forçando-as a passarem por um filtro, no qual ficam retidas dependendo de seu diâmetro aerodinâmico (QUIJANO, 2015). O tempo total de cada amostragem é de 24 horas, com uma vazão em torno de $1,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ com desvios máximos de 10% em condições ambientais de temperatura e pressão.

O ar ambiente entra através da cabeça de separação do equipamento e é levado para um zona de amortecimento por meio de jatos de aceleração, que direcionam o ar para uma zona de fracionamento e impactação, onde as partículas maiores que $10 \mu\text{m}$ ficam retidas e as partículas iguais ou menores que $10 \mu\text{m}$ são depositadas no filtro de coleta do amostrador (SILVA, 2019).

O amostrador foi instalado no pátio da aduana da Receita Federal do Brasil da Ponte Internacional da Amizade, pois o local possui um fluxo constante e expressivo de veículos e pedestres. O processo de amostragem do MP10 ocorreu em duas campanhas. A primeira, realizada no verão, no período entre 07 de Março de 2018 e 21 Março de 2018 e a segunda, realizada no inverno, entre 15 Agosto de 2018 e 28 de Agosto de 2018.

Os filtros utilizados foram de fibra de quartzo e as amostras foram preservadas em freezer a -04°C para minimizar perdas por volatilização e ação de microorganismos até a etapa de preparo e análises das espécies.

Para realizar a etapa de extração dos íons solúveis no material particulado amostrado, foi empregado o protocolo proposto por Souza (2009), com adaptações. Recortes com área de $15,20 \text{ cm}^2$ foram realizados no filtro de amostragem, em triplicata, acondicionados em vials de polietileno de 50 ml, juntamente com 20 mL de água deionizada. Na seqüência os tubos foram homogeneizados em um Vortex (modelo 774, FISATOM) durante 1 min a 5000 rpm. Os tubos foram então transferidos para o banho ultrassom (modelo P30H, Elmasonic) e submetidos a radiação de 37 KHz por 1h. O extrato ficou em repouso por 12h, foi filtrado em membrana de nylon $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore), avolumados a 25 mL com água desionizada e armazenado em refrigerador a $4,0^\circ\text{C}$ até a etapa de análises.

Na determinação do íon NH_4^+ em extrato aquoso foi realizada empregando-se o método do indofenol, que baseia-se na formação do composto de coloração azul intensa de indofenol (SILVA, et al., 2006). As medidas espectrofotométricas foram realizadas em 630 nm empregando o espectrofotômetro UV-Vis modelo LAMBDA Bio, PerkinElmer.

As espécies Na e K foram determinados empregando a técnica de espectrometria de emissão atômica e, Mg e Ca, por espectrometria de absorção em chama. As medidas foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica multielementar sequencial modelo AA240FS, Varian que utiliza lâmpada de Deutério para a correção de sinais de fundo.

Para estimar os limites de detecção (LDs) das análises das espécies monitoradas bem como estimar possíveis contribuições destas na composição do filtro e/ou ocasional contaminação no protocolo de preparado, medidas do branco do filtro (filtro não empregado no processo de extração), após submetidas a etapas de extração foram realizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização e Panorama da área de estudo

Segundo Albuquerque (2012), Foz do Iguaçu é considerada a maior cidade na fronteira do Brasil, sendo um espaço urbano transicional que interliga as cidades de Puerto Iguazú (Argentina) e a Ciudad del Este (Paraguai), compreendendo fluxos migratórios de diferentes nacionalidades. Nos limites internacionais dos três países, foram erguidas a ponte Tancredo Neves (Foz do Iguaçu-Puerto Iguazú) e a Ponte da Amizade (Ciudad del Este-Foz do Iguaçu) inaugurada oficialmente em 1965 (RABOSSI, 2015).

O movimento na Ponte da Amizade apresenta um fluxo intenso de pedestres e veículos automotores, especialmente devido as atividades de turismo e comércio, contribuindo assim, para a elevação das concentrações dos poluentes ambientais, dentre o qual destaca-se principalmente a poluição atmosférica. Segundo Fagundes (2018), a movimentação média entre essas três cidades em 2014 ultrapassou 40 mil carros por dia.

Resultados das análises das espécies extraíveis do MP10

Nas tabelas 1 e 2 são apresentados os resultados obtidos das análises de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e NH_4^+ , das amostragens realizadas na 1ª e 2ª campanha de amostragem respectivamente. Na tabela 3 estão reunidas os resultados dos valores de pH e condutividades nas soluções de extrato aquoso das amostras realizadas na 1ª e 2ª campanha respectivamente.

Tabela 1 – Relação dos dias de coleta das amostragens realizadas no verão e a concentrações dos íons

Data	Concentração (ng m^{-3})				
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+
07 - 08/03	233±13	425±3	534±14	218±3	136±5
09 - 10/03	255±13	498±75	524±19	161±3	127±4
11 - 12/03	46±0,5	91±5	528±79	191±15	24±6
13 - 14/03	187±10	192±6	283±7	99,5±1	101±10
15 - 16/03	97±2	278±134	411±4	129±4	85±5
17 - 18/03	175±18	209±9	305±37	92,5±3	50±8
19 - 20/03	176±3	333±25	747±3	243±4	87 ±5
21 - 22/03	5±1	3±1	77,1±6	26,1±1	23±4

Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 2 – Relação dos dias de coleta das amostragens realizadas no inverno e concentrações dos íons

Data	Concentração (ng m ⁻³)				
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺
15 - 16/08	107±4	194±3	261±3	76±5	72±2
17 -18/08	76±3	159±6	274±4	61±5	107±1
19 – 20/08	19 ±1	213±14	257±6	58±5	53±9
21 – 22/08	32±7	126±19	169±7	31±4	33±1
23 – 24/08	42±4	125±4	186±18	34±3	20±1
25 – 26/08	47±3	22±3	76±1	4±2	27±2
27 – 28/08	117±6	85±9	74±1	6±1	30±5
29 – 30/08	22±2	5±2	77±1	6±1	65±1

Fonte: Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 3 – Condutividade e potencial hidrogeniônico das amostras

Condutividade (Média) uS/cm		pH (Médio)	
Verão	Inverno	Verão	Inverno
64,1	44,2	6,51	5,31
75,9	33,6	5,56	5,55
17,5	31,3	6,56	6,01
46,4	20,8	5,91	5,80
34,3	22,9	5,91	6,35
22,1	3,97	6,06	6,85
42,5	3,36	6,14	6,71
3,20	3,67	6,70	5,94

Fonte: Autoria própria (2020).

Analisando os resultados das concentrações das espécies, de maneira geral estas apresentaram maiores concentrações no material particulado nas amostras da primeira campanha (verão), onde a precipitação pluviométrica observada na época foi inferior 0,5 mm. Já após eventos de precipitação, observados no período de inverno, em torno de 40 mm, provavelmente contribuiu para a diminuição da concentração destas espécies no material particulado.

Os íons relacionados a crosta e atividades antrópicas, Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, apresentaram significativa variação da concentração em decorrência a sazonalidade. Tais variações podem ter ocorrido devido à variação das correntes atmosféricas locais e/ou contribuições de correntes de ar que chegam ao local.

Segundo Souza (2014), o íon amônio (NH₄⁺) assim como outros íons inorgânicos, podem ser formados por gases precursores provenientes de emissões industriais, sendo considerados um indicativo de tais atividades antrópicas. Em contrapartida, os íons Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ estão relacionados a matriz solo, em decorrência da ressuspensão de poeira do solo. Segundo Mkoma (2013), as

espécies iônicas Na^+ e NH_4^+ estão dentre os principais poluentes transportados pelo ar.

Algumas espécies de origem orgânica ou inorgânica, devido as suas particularidades nos permitem estimar suas fontes geradoras, como exemplo os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} que são amplamente empregados como marcadores químicos da presença de aerossóis atmosféricos derivados de processos físicos e químicos de desagregação de rochas e solos (BRITO, 2018) e relacionadas a atividades agrícolas extensivas. De maneira similar, o íon K^+ pode ser empregado como indicador de queima de biomassa, por ser um nutriente essencial ao desenvolvimento de vegetais.

CONCLUSÃO

Os MP10 amostrados em duas campanhas, ocorridas em estações climáticas distintas, na aduana da ponte da amizade em Foz do Iguaçu – Paraná, apresentaram majoritariamente os seguintes íons solúveis em água: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . Destes apenas 2 íons, K^+ e NH_4^+ , não apresentaram distinção na concentração entre as campanhas.

Para os íons Mg^{2+} , Na^+ e Ca^{2+} observou-se contribuição significativa por partículas suspensas do solo, as quais podem ter origem em território nacional, assim como podem ter sido deslocadas de outras regiões do continente sul Americano.

Para os íons que não apresentaram variação da concentração em relação à variação climática, NH_4^+ e K^+ , ambos estão correlacionados com atividades agrosilvopastoris. O K^+ apresenta outra possível origem, que pode estar correlacionada com áreas florestais, as quais são representadas pelo Parque Nacional do Iguaçu e reservas florestais da Itaipu Binacional.

O íon NH_4^+ pode, também, apresentar contribuição nas concentrações dos MPs, pois está correlacionado aos fertilizantes e tratamento de efluentes.

Os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} apresentaram valores superiores, em comparação aos observados na literatura, sendo uma possível fonte de contribuição antrópica a intensa presença de veículos automotores no sítio de amostragem.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR – Brasil, instituição a qual gostaria de agradecer, além dos professores e servidores que colaboraram para a realização do projeto.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, José Lindomar Coelho. **Limites e paradoxos da cidadania no território fronteiriço: O atendimento dos brasiguaios no sistema público de saúde em Foz do Iguaçu (Brasil)***. Departamento de Ciências Sociais, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), v. 3, ed. 2, 2012.

ANDRADE, Maria de Fátima. **Identificação de fontes de matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo**. Orientador: Prof. Dr. Celso Maria de Queiroz Orsini. 243 f. Tese (Doutorado em Física Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13412/1995**: Material particulado em suspensão na atmosfera – Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas. Rio de Janeiro. 1995.

BEAL, Alexandra. **Avaliação inorgânica de material particulado atmosférico inalável na região norte do Paraná**. Orientador: Prof.^a Dr.^a Leila Droprinichinski Martins. 2015. 151 f. Dissertação (Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

BRITO, G. F. S.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V. **O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar**. Revista virtual de química, Brasília - DF, Brasil, v. 10, n. 5, 30 out. 2018. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2019/04/Brito-Gabriel-RVQ-NoPrelo.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2020.

FAGUNDES, Valdelice do Amaral. **Mobilidade urbana na tríplice fronteira (Brasil, Paraguai e Argentina) á luz da fluidez e da porosidade territorial**. Orientador: Prof. Dr. Edson Belo Clemente de Souza. 2018. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação Stricto Sensu em Geografia) - UNIOESTE - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2018.

FERREIRA, Victor Hugo Cavalcanti. **Identificação das fontes de material particulado atmosférico fino e grosso no Distrito Federal empregando marcadores iônicos solúveis em água**. Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré. 2016. 106 p. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2016.

MKOMA, S. L.; ROCHA, G. O.; DOMINGOS, J. S. S.; SANTOS, J. V. S.; CARDOSO, M. P. **Atmospheric particle dry deposition of major ions to the South Atlantic coastal area observed at Baía de Todos os Santos, Brazil**. 2013. Artigo apresentado para os Anais da Academia Brasileira de Ciências.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. C. **Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais**. Quim. Nova, Belo Horizonte - MG, Brasil, v. 30, n. 5, p. 1233-1239, 24 jul. 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a35v30n5.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2020.

QUIJANO, M. F. C. **Estudo da origem, composição química e transporte de aerossóis coletados na região oceânica do Rio de Janeiro.** Orientador: Prof.^a Adriana Gioda. 2015. 194 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Química) - PUC - Rio, Rio de Janeiro, 2015.

RABOSSI, Fernando. **Tempo e movimento em um mercado de fronteira: Ciudad del Este, Paraguai.** 2015. Programa de Pós-Graduação em Sociologia e Antropologia (UFRJ-PPGSA), Brasil - Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

SILVA, L. I. D.; CARNEIRO, M. C.; EMÍDIO, V. S.; JUNIOR, S. S. H.; MONTEIRO, M. I. C. **Determinação das formas de nitrogênio e nitrogênio total em rochas-reservatório de petróleo por destilação com arraste de vapor e método do indofenol.** Quím. Nova, Rio de Janeiro, v. 29, n. 1, p. 6, fev. 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v29n1/27855.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2020.

SILVA, Willian Bogler. **Caracterização de íons solúveis em água presentes no material particulado atmosférico PM10 amostrados na Aduana da Ponte da Amizade, Foz do Iguaçu - PR.** Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Rochele Sogari Picoloto. 2019. Dissertação de Mestrado (Programa De Pós-Graduação Em Tecnologias Ambientais PPGTAMB) - UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira - PR, 2019.

SOUZA, Patricia Alexandre. **Caracterização do material particulado fino e grosso e Composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP).** Orientador: Prof. Dr. William Zamboni De Mello. 2009. 207 f. Dissertação de Mestrado (Dissertação apresentada ao Curso de Pós- Graduação em Geociências) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2009.

SOUSA, Yara Simone Chaves. **Caracterização de íons majoritários em material particulado atmosférico da região de Caetité, Bahia.** Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Gisele Olímpio da Rocha. 121 p. Dissertação (Dissertação apresentada ao Programa de PósGraduação em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

World Health Assembly, 69. (2016). **Health and the environment: draft road map for an enhanced global response to the adverse health effects of air pollution:** report by the Secretariat. World Health Organization. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/252673>. Acesso em: 13 ago. 2020.