

III - 483 - FATOR DE ENRIQUECIMENTO: UMA FERRAMENTA PARA A IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO GRANDE DO SUL

Lethicia Nicioli ⁽¹⁾

Graduanda de Tecnologia em Saneamento Ambiental na Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas (FT/UNICAMP).

Daniela Montanari Migliavacca Osório ⁽²⁾

Química e Mestre em Engenharia Elétrica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e Doutora em Ecologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Pesquisadora Colaboradora da Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas (FT/UNICAMP).

Danilo Covaes Nogarotto ⁽³⁾

Estatístico pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Mestrado em Estatística (Unicamp) e Doutorado em Tecnologia (Unicamp). Pesquisador colaborador na Faculdade de Tecnologia (Unicamp).

Bianca Cristina dos Reis Pinto ⁽⁴⁾

Graduanda de Engenharia Ambiental na Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas (FT/UNICAMP).

Simone Andréa Pozza ⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Mestrado e Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Professora Associada MS5.1 na Faculdade de Tecnologia (FT)/Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Atua nos cursos de Engenharia Ambiental e Tecnologia em Saneamento Ambiental. Credenciada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia (PPGT), da FT, área ambiental.

Endereço ⁽¹⁾: Rua Paschoal Marmo, 1888 - Jardim Nova Itália - Limeira - SP - CEP: 13484-332- Brasil - Tel: (19) 2113-3339 - e-mail: l252835@dac.unicamp.br

RESUMO

A poluição do ar é assunto que preocupa a comunidade científica mundial, uma vez que poluentes em altas concentrações ultrapassam os limites de jurisdição ao se dispersarem na atmosfera. O material particulado (MP) é um poluente suspenso na atmosfera, formado por uma mistura de partículas sólidas e líquidas, com composição química variada. É definido por frações, de acordo com o diâmetro aerodinâmico da partícula. A composição química e o tamanho da partícula são características que determinam o grau de influência nos efeitos adversos à saúde. O Fator de Enriquecimento (FE) é uma ferramenta que permite identificar se as concentrações de MP derivam de fontes naturais ou antrópicas. Este estudo utilizou o FE para identificar as fontes de MP, cujas concentrações foram quantificadas por dois diferentes estudos entre os anos de 2013 e 2019. A área de estudo contempla três municípios gaúchos: Campo Bom, Canoas e São Leopoldo. O MP fino (MP_{2,5}) apresentou maior influência antrópica em comparação ao MP inalável (MP₁₀). A presença de Fe e Mn no MP apontou origem natural das partículas finas e inaláveis, enquanto de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn de origem antrópica para ambas as frações. Identificar as fontes de MP é uma estratégia para sugerir ações de mitigação e controle da poluição atmosférica.

PALAVRAS-CHAVE: Material Particulado, Fator de Enriquecimento.

INTRODUÇÃO

A poluição do ar é uma preocupação constante, pois contribui para alterações do clima, da vegetação, além de provocar efeitos adversos à saúde humana. A Organização Mundial da Saúde (OMS) aponta que os poluentes atmosféricos oferecem riscos para a saúde, como o desenvolvimento e agravamento de doenças respiratórias crônicas e agudas, doenças cardiovasculares, câncer pulmonar e mortes (WHO, 2021a).

Um dos principais poluentes do ar é o material particulado (MP), descrito como uma mistura de partículas sólidas e líquidas suspensas na atmosfera, constituídas e difundidas em diferentes frações e substâncias químicas (ALVES et al., 2015). O MP origina-se na combustão de combustíveis fósseis e de biomassa, nos processos industriais, e de fontes naturais, como pela ressuspensão de poeira do solo (COSTA et al., 2018).

As frações do MP se classificam por meio de seus respectivos diâmetros aerodinâmicos, e estão associadas à adversos efeitos na saúde humana. Quanto menor o tamanho das partículas, maior o potencial de provocar problemas à saúde (CETESB, 2021). As partículas inaláveis (MP_{10}) compreendem o material particulado de diâmetro aerodinâmico que variam entre 2,5 e 10 μm , e as partículas finas ($MP_{2,5}$) agrupam os particulados de diâmetros menores ou iguais a 2,5 μm (SEINFELD e PANDIS, 2016).

Partículas menores podem persistir em suspensão por mais tempo na atmosfera por conta de seu pequeno tamanho (SEINFELD e PANDIS, 2016; NOGAROTTO e POZZA, 2020). O $MP_{2,5}$ representa a fração mais perigosa de MP, pois tem capacidade de se depositar profundamente no trato respiratório, podendo alcançar os alvéolos pulmonares, além de adentrar a corrente sanguínea, provocando redução de oxigenação no sangue (WHO, 2021b).

As mais abundantes concentrações de elementos metálicos na atmosfera derivam de atividades humanas. Estes elementos podem ser incorporados no MP em suspensão no ar, enriquecendo as partículas com carga metálica. O Fator de Enriquecimento (FE) é uma ferramenta que permite estimar a possível origem das partículas atmosféricas, se naturais ou antrópicas (ELHADI et al., 2018).

Determinar o fator de enriquecimento das partículas atmosféricas pode ser um instrumento importante para direcionar o exercício de estratégias de controle e monitoramento ambiental. O objetivo deste trabalho é realizar uma comparação do fator de enriquecimento nas frações $MP_{2,5}$ e MP_{10} de amostras coletadas em municípios da Região Metropolitana de Porto Alegre, nos anos de 2013 e 2017.

METODOLOGIA

ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM

A área de estudo compreende os municípios de Campo Bom, Canoas e São Leopoldo localizados no trecho inferior da Bacia Hidrográfica Rio dos Sinos, na região metropolitana de Porto Alegre, para 2021 a população estimada era de 69, 349, e 240 mil pessoas, respectivamente (IBGE, 2022). A escolha dos pontos de amostragem considerou fatores relevantes presentes na região, como o alto índice de crescimento populacional e a concentração de diversas atividades que impulsionam a poluição atmosférica, como indústrias petroquímica, siderúrgica e cimenteira (ALVES et al., 2016; ALVES et al., 2020).

As amostras de material particulado fino ($MP_{2,5}$) e grosso (MP_{10}) derivam de diferentes estudos publicados em 2016 e 2020: Alves et al. (2016) realizou a coleta de MP em Canoas, São Leopoldo e Campo Bom, 2013 e 2014, e quantificou elementos metálicos (Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Zn); Alves et al. (2020) realizou a coleta de MP em Canoas e São Leopoldo, 2015 a 2017, e quantificou os elementos metálicos (Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Zn).

As amostras de MP (MP_{10} e $MP_{2,5}$) foram obtidas com amostrador do tipo Suporte de Filtros Empilhados (SFE), também conhecido como amostrador “Gent” ou *Stacked Filter Unit* (SFU) (HOPKE et al., 1997; DIAZ et al., 2014). Os metais Ba e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica de chama (SpectrAA 110, Varian) e os demais (Al, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn e Ni) por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (ZEEnit 600, Analytik Jena AG).

FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Para identificar as possíveis origens das fontes de MP foi utilizado como ferramenta o Fator de Enriquecimento (FE) para indicar o grau de enriquecimento metálico do MP amostrado. Para calcular o fator de enriquecimento utiliza-se um elemento de referência da crosta terrestre. O Al participa da composição da litosfera como um dos elementos mais abundantes. Nesse sentido, o Al foi usado como elemento de referência para determinar o FE por meio da Equação 1.

$$[FE]_X = \frac{\left(\frac{X}{Al}\right)_{MP}}{\left(\frac{X}{Al}\right)_{EC}} \quad \text{Eq. 1}$$

onde: $[FE]_X$ é fator de enriquecimento do elemento metálico X ; $\left(\frac{X}{Al}\right)_{MP}$ é a relação entre o elemento X e o Al nas frações de MP e $\left(\frac{X}{Al}\right)_{EC}$ é a relação entre o elemento metálico X e o Al na crosta terrestre. Quando o FE se aproxima de 1 sugerem que o elemento X não sofreu influências antrópicas. Portanto, valores próximos de 1 indicam baixo enriquecimento, indicando contribuição natural proveniente do solo, valores maiores que 5 e menores que 10 indicam um FE moderado e valores acima de 10 um FE predominante antropogênico, sendo considerado FE elevado (ELHADI et al., 2018).

RESULTADOS

O FE pode ser utilizado como ferramenta para avaliar as relações entre as contribuições de fontes naturais (crosta terrestre) e antrópicas de elementos metálicos identificados no MP_{2,5} e MP₁₀. Os dados de concentração dos elementos metálicos da crosta terrestre foram obtidos de Wedepohl (1995). E a escala de contribuição do FE foi baseada em Elhadi et al. (2018), FE ≤ 1 baixa contribuição (origem da crosta terrestre), valor de FE entre 1 e 5 FE moderado e valores de FE acima de 10 indicam FE elevado (origem totalmente antrópica). Os valores de FE dos elementos metálicos são apresentados na Figura 1.

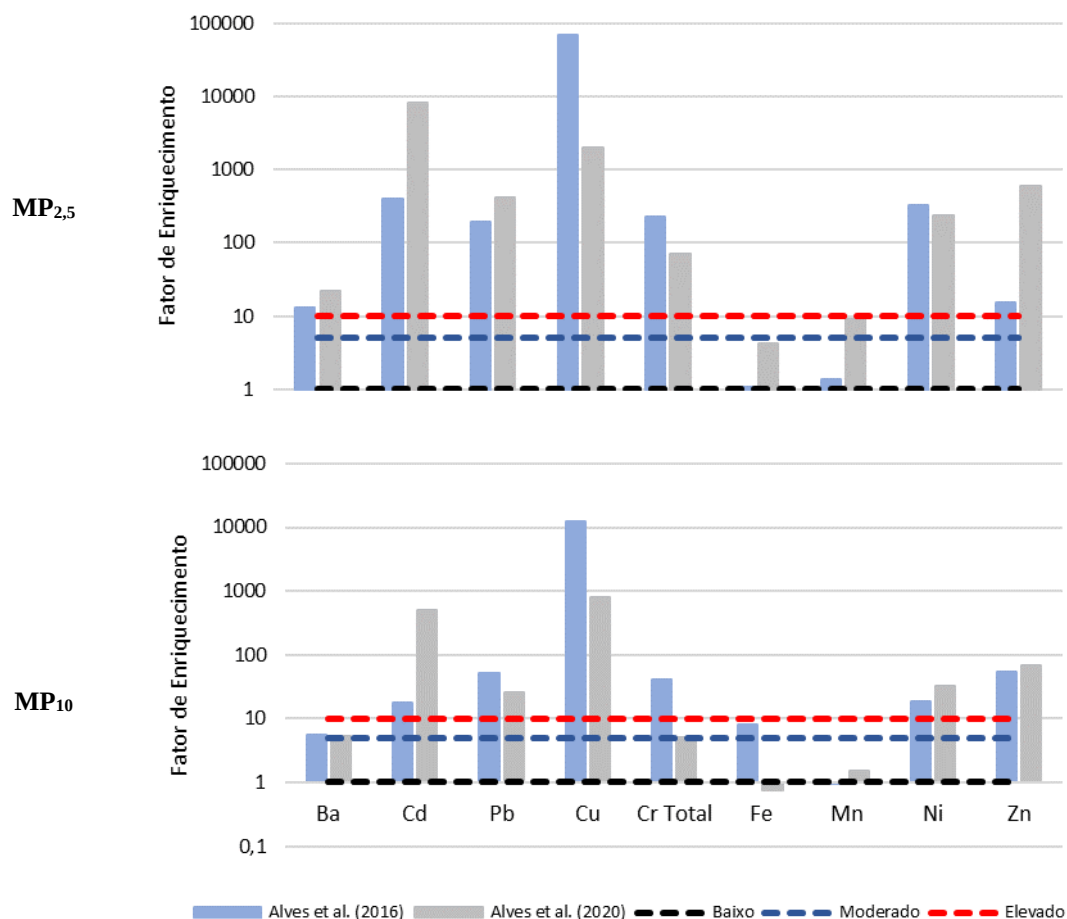


Figure 1: Fator de Enriquecimento médio dos elementos metálicos no MP_{2,5} e MP₁₀

De acordo com a Figura 1 é possível observar que o FE dos elementos metálicos dos estudos de Alves et al. (2016) e Alves et al. (2020) apresentaram perfis semelhantes para o $MP_{2,5}$ e MP_{10} . O FE para o $MP_{2,5}$ apresentou-se maior que o MP_{10} , em ambos os estudos, corroborando a influência antropogênica do $MP_{2,5}$ na atmosfera (SHRIDHAR et al., 2010; PEREIRA et al., 2019; PABROA et al., 2022). Os elementos Fe e Mn apresentaram FE <10 indicando o não enriquecimento destes elementos no MP. A contribuição da crosta terrestre de Fe e Mn é reportada por diversos estudos (LOYOLA et al., 2012; ELHADI et al., 2018). Entretanto, para Cu e Cd no $MP_{2,5}$ o FE foi elevado, indicando que a presença destes elementos é de fontes antrópicas.

Os elementos Cd, Pb, Cu, Ni e Zn foram classificados como elevadamente enriquecidos (FE > 10), indicando que esses elementos entram na atmosfera através de fontes antropogênicas (ŞAHIN et al., 2016; SHRIDHAR et al., 2010; TAHIR et al., 2009). Para Cu observa-se um decréscimo significativo do FE, em torno de 35 vezes, entre o estudo de 2016 e 2020 no $MP_{2,5}$. Pereira et al., (2019) indicam que o Cu pode estar presente no etanol, além de sua presença nas lonas dos freios (LOYOLA et al., 2012; THORPE e HARRISON, 2008).

Entretanto, para Cd e Zn houve um aumento de 20 vezes e 35 vezes, respectivamente, entre 2016 e 2020. Como fontes industriais de Zn e Cd podemos citar, respectivamente, a galvanoplastia e a produção de borracha para pneus (PABROA et al., 2022; SONI et al., 2020). Além disso, a queima de combustíveis veiculares é responsável pela emissão de Cr, Ni e Pb (VASCONCELLOS et al., 2011; ALVES et al., 2015). Alves et al. (2020) reportaram que, em São Leopoldo, as concentrações de Zn originam-se de fornos de aço de indústrias siderúrgicas e que a combinação entre Al e Zn é de natureza industrial. O FE para Cr ser maior no $MP_{2,5}$ pode estar relacionado a presença de Cr gerado pelo desgaste dos pneus, que pode ser ressuspensão da rodovia, e, assim, ser incorporado nas partículas atmosféricas mais finas (ALVES et al., 2015).

CONCLUSÕES

O FE calculado para os dados de MP, nas frações $MP_{2,5}$ e MP_{10} , amostras coletas em diferentes períodos, mas nos mesmos locais, mostraram que a origem dos elementos metálicos presentes nas partículas atmosféricas foram semelhantes: Fe e Mn, pouco enriquecidos, indicando origem natural (crosta terrestre) e Cd, Pb, Cu, Ni e Zn elevadamente enriquecidos (FE > 10), indicando fontes antropogênicas, e uma ressalva para o Cu, que apresentou-se fortemente enriquecido, com FE acima de 1000. O decréscimo do FE, entre 2016 e 2020, foi observado somente para Cu e Cr total, tanto no $MP_{2,5}$ como no MP_{10} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, D.D.; MIGLIAVACCA, D.M.; RODRIGUES, M.A.S.; ILLI, J. C.; BIANCHIN, L.; BENVENUTI, T. Concentrations of $PM_{2.5-10}$ and $PM_{2.5}$ and metallic elements around the Schmidt Stream area, in the Sinos River Basin, Southern Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v.75, n.4, p.43-52, nov. 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.00113suppl>
- ALVES, D. D.; MIGLIAVACCA, D. M.; RODRIGUES, M. A. S. Quantificação de Metais em Material Particulado Atmosférico da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos In: Rio dos Sinos e Qualidade Ambiental. 1 ed. Porto Alegre: Evangraf, 2016, v.1, p. 195-214.
- ALVES, D.D., RIEGEL, R.P., KLAUCK, C.R., CERATTI, A.M., HANSEN, J., CANSI, L.M., POZZA, S.A., DE QUEVEDO, D.M., OSÓRIO, D.M.M. Source apportionment of metallic elements in urban atmospheric particulate matter and assessment of its water-soluble fraction toxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, v.27, p.12202–12214, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07791-8>
- CETESB, 2021. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade do ar: Poluentes. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>> Acesso em: 26 jul. 2022.
- COSTA, G.M.; DROSTE, A.; ALVES, D.D.; MIGLIAVACCA, D.M. Integrated Evaluation of Quantitative Factors to the Environmental Quality Scenario. In: HUSSAIN, C.M. **Handbook of Environmental Materials Management**. Springer: Cham, 2018. Cap.1, p.1-21. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58538-3_122-1
- DIAZ, R. V.; LÓPEZ-MONROY, J.; MIRANDA, J.; ESPINOSA, A. A. PIXE and XRF analysis of atmospheric aerosols from a site in the West area of Mexico City. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 318, p. 135-138, 2014.

- ELHADI, R. E.; ABDULLAH, A. M.; ABDULLAH, A. H.; ASH'AARI, Z. H.; KHAN, M. F. Seasonal Variations of Atmospheric Particulate Matter and its Content of Heavy Metals in Klang Valley, Malaysia. **Aerosol And Air Quality Research**, v. 18, n. 5, p. 1148-1161, 2018. <http://dx.doi.org/10.4209/aaqr.2017.03.0113>.
- HOPKE, P. K.; XIE, Y.; RAUNEMAA, T.; BIEGALSKI, S.; LANDSBERGER, S. MAENHAUT, W.; ARTAXO, P.; COHEN, D. Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler. **Aerosol Science and Technology**, v. 27, n. 6, p. 726-735, 1997.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2022. Cidades. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em: 26 jul. 2022.
- LOYOLA J, ARBILLA G, QUITERIO SL, ESCALEIRA V, MINHO AS. Trace metals in the urban aerosols of Rio de Janeiro city. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.23, p. 628-638, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012000400007>
- NOGAROTTO, D.C., POZZA, S. A. A review of multivariate analysis: is there a relationship between airborne particulate matter and meteorological variables. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.192, p.573, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08538-1>
- PABROA, P.C.B.; RACHO, J.M.D.; JAGONOY, A.M.; VALDEZ, J.D.G.; BAUTISTA, A.T., YEE, J.R.; PINEDA, R.; MANLAPAZ, J.; ATANACIO, A.J.; CORONEL, I.C.V.; SALVADOR, C.M.G; COHEN, D.D. Characterization, source apportionment and associated health risk assessment of respirable air particulates in Metro Manila, Philippines. **Atmospheric Pollution Research**, v.13, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101379>
- PEREIRA, G.M.; ORAGGIO, B.; TEINILÄ, K.; CUSTÓDIO, D.; HUANG, X.; HILLAMO, R.; ALVE, C.A.; BALASUBRAMANIAN, R.; ROJAS, N.Y.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.R.; VASCONCELLOS, P.C. A comparative chemical study of PM10 in three Latin American cities: Lima, Medellín, and São Paulo. **Air Quality, Atmosphere, and Health**, v.12, p.1141-1152, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11869-019-00735-3>
- ŞAHİN UA, POLAT G, ONAT, B. Mass size distribution and source identification of particulate matter metal components at four urban sites and a background site of Istanbul. **Environmental Science and Pollution Research**, v.23(11), p. 11085-99., 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6323-z>
- SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. 3rd Ed. John Wiley & Sons, New York, 2016.
- SHRIDHAR V, KHILLARE PS, AGARWAL T, RAY S. Metallic species in ambient particulate matter at rural and urban location of Delhi. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, p. 600-607, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.047>
- TAHRI M.; BENCHRIF A.; BOUNAKHLA M.; BENYAICH F.; NOACK Y. Seasonal variation and risk assessment of PM2.5 and PM2.5-10 in the ambient air of Kenitra, Morocco. **Environmental Science Process & Impacts**, v.19(11), p.1427-1436, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7EM00286F>
- THORPE A., HARRISON, R.M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the Total Environment*, v.400, p. 270-282, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>
- VASCONCELLOS, P.C.; SOUZA, D.Z.; ÁVILA, S.G.; ARAÚJO, M.P.; NAOITO E.; NASCIMENTO, K.H.; CAVALCANTE, F.S.; SANTOS, M.; SMICHOWSKI, P.; BEHRENTZ, E. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. **Atmospheric Environment**, v.45, p.5770-5777, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.07.018>
- Wedepohl, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V. 59 (7), p. 1217-1232, 1995.
- WHO, World Health Organization. Air pollution, 2021a. Disponível em: < [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) >. Acesso em: 26 jul.2022.
- WHO, World Health Organization. Air pollution, 2021b. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/WHO-HEP-ECH-AQH-2021-2>>. Acesso em: 26 jul.2022.