

Determinação da metodologia de absorção do Material Particulado (MP) para estudos de Fitorremediação

Tábata Thaísa Gallo¹

Monica Beatriz Kolicheski²

Sandra Mara Pereira de Queiroz³

Elaine Camacho dos Santos⁴

Beatriz Pacheco de Carvalho Brasil⁵

Poluição Atmosférica

Resumo

A alta concentração de poluentes no ar pode trazer inúmeros riscos à saúde da população, como problemas respiratórios e cardiovasculares. A fitorremediação que consiste na utilização de plantas para a minimização de poluentes no solo, água ou ar apresenta-se como uma opção de baixo custo para a minimização do material particulado (MP) atmosférico. O MP se depõe sobre as folhas das plantas; é carregado pela água da chuva para o solo e não sofre ressuspensão. Para quantificar o MP, remediado por uma espécie, amostras de folhas da planta precisam ser coletadas e levadas ao laboratório. As folhas são colocadas em um recipiente contendo água destilada; o MP é extraído por agitação mecânica e absorvido pela água, cuja suspensão é filtrada e a massa de MP é determinada por gravimetria. Este trabalho teve por objetivo estabelecer uma metodologia para a quantificação do MP fitorremediado em folhas. A metodologia proposta teve como objetivo uniformizar os diferentes métodos apresentados na literatura, além de pretender a redução do custo das análises para que a metodologia proposta possa ser amplamente utilizada. Amostras de folhas de *Ficus pumila* foram coletadas em uma parede verde exposta ao tráfego intenso na cidade de Curitiba. Determinou-se a melhor velocidade e tempo de agitação das amostras, e diferentes tipos de filtração. Com o estudo realizado foi possível estabelecer uma metodologia baseada nas melhores condições de absorção do MP, entretanto não foi possível reduzir os custos das análises.

Palavras-chave: Remediação; MP₁₀, MP_{2,5}; Poluição atmosférica; Qualidade do ar.

¹Mestranda em Ciências Ambientais, Universidade Federal do Paraná, UFPR – Departamento de Engenharia Química, tabatagallo@gmail.com.

²Profª. Drª., Universidade Federal do Paraná, UFPR – Departamento de Engenharia Química, monica.beatriz@ufpr.br.

³Profª. M. Sc., Universidade Federal do Paraná, UFPR – Departamento de Engenharia Química, queiroz@yahoo.com.br.

⁴Profª. Coordenadora do Curso de Meio Ambiente, CE Paulo Leminski, SEED-PR, elainekmacho@gmail.com.

⁵Estudante de graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, UFPR - Departamento de Engenharia Química, beatrizpcbrasil@gmail.com.



INTRODUÇÃO

As atividades humanas e sua urbanização vêm sendo associadas a um progressivo aumento da degradação do meio ambiente (MAIA; M. NETTO; COSTA, 2019), uma destas atividades, a poluição atmosférica, foi confirmada como uma grande ameaça à qualidade de vida, o que diminui a expectativa de vida daqueles que vivem em área urbana (HE; QIU; POTT, 2020), dentre os poluentes mais nocivos à saúde humana o material particulado (MP₁₀), óxidos de nitrogênio (NO e NO₂), dióxido de enxofre (SO₂), ozônio (O₃) e gás carbônico (CO₂) são os mais estudados (DAVID; RIZOL; NASCIMENTO, 2017).

O MP consiste em partículas com diâmetro inferior a 100 µm, que ficam suspensas no ar e podem ser inaladas pelos seres humanos. Em especial, aqueles com diâmetros abaixo de 10 µm (MP₁₀) são ainda mais nocivos, pois chegam mais longe no trato respiratório. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o MP_{2,5} (cujo diâmetro é menor que 2,5 µm, denominado fração fina) é o que mais provoca efeitos na saúde humana (OMS, 2005) de fato, uma exposição prolongada ao MP_{2,5} está associada à um aumento no risco de complicações cardiopulmonares, com mortalidade entre 6 e 13% (OMS, 2013).

A fração grossa (MP₁₀, cujo diâmetro é menor que 10 µm), se origina predominantemente de processos naturais e antropogênicos, já a emissão da fração fina (MP_{2,5}) é causada, principalmente, pelo de tráfego (HE; QIU; POTT, 2020). De fato, o MP proveniente de emissões veiculares é considerado responsável por uma grande parte da emissão antropogênica em áreas urbanas (PANT; HARRISON, 2013), sendo 25% das emissões de MP_{2,5} e MP₁₀ causadas por tráfego em todo o mundo (KARAGULIAN et al., 2015). Em sua composição, o MP contém compostos tóxicos como metais pesados, dibenzo-p-dioxinas, dibenzofuranos e bifenilos policlorados, que os tornam ainda mais prejudiciais à saúde humana (DZIERŻANOWSKI et al., 2011).

Uma das formas de se realizar a minimização deste poluente em áreas de tráfego intenso é por meio da fitorremediação. Esta consiste na utilização de plantas para remoção de poluentes presentes em solos, água e o ar (E ANDRADE et al., 2007). Nos EUA, quase 0,22 milhão de toneladas de MP₁₀ são capturadas por vegetação todos os anos (NOWAK; CRANE; STEVENS, 2006). Paredes verdes mostram-se como uma opção viável para

regiões altamente urbanizadas, pois demandam pouco espaço para serem cultivadas (HE; QIU; POTT, 2020), além disso, elas podem influenciar de forma positiva na estética do local.

A capacidade de retenção de poluente na planta é influenciada por fatores como nível de exposição ao MP, configurações de galhos e folhagens, e condições climáticas (WANG et al., 2015). O MP se depõe sobre a superfície das folhas das plantas, uma parte fica retida na cera epicuticular; após essas folhas serem lavadas pela chuva, o poluente é carregado pela água, aquele que ficou aderido apenas superficialmente; e não mais retornará a ficar suspenso no ar. A parcela orgânica do poluente remediado é decomposta por processos naturais e a inorgânica fica acumulada no solo (DZIERŻANOWSKI et al., 2011); após a chuva, a folha está limpa e disponível para acumular mais poluente. Estudos mostram que a remoção de MP pela chuva varia em função da espécie vegetal e do volume de precipitação. Uma chuva de 20 mm é capaz de remover de 30% a 40% de MP das folhas de *Pinus sylvestris* (PRZYBYSZ et al., 2014). Já para as folhas da espécie *Ligustrum*, chuvas de 10 mm e 32 mm são capazes de retirar 28% e 48% do MP acumulados, respectivamente (ZHANG et al., 2019).

Para que a quantidade de MP retido na planta seja quantificada faz-se necessário colher amostras de folhas e submetê-las a análises laboratoriais. A metodologia consiste em que as folhas sejam agitadas em um béquer com água destilada, para que ocorra absorção do MP pela água. A suspensão obtida é filtrada, e o MP determinado por análise gravimétrica. Não há consenso na literatura sobre o tempo de duração dessa agitação que pode variar de 1 min (DZIERŻANOWSKI et al., 2011) a 5 min (HE; QIU; POTT, 2020). Já dados de velocidade de agitação são raramente encontrados; muitos artigos apenas citam que, de alguma forma breve, a agitação foi feita.

Quanto a filtração, o método utilizado na literatura consultada é a filtração por superfície. Existem dois tipos básicos de filtração que podem ser usados para a retenção do MP: na primeira, por superfície, as partículas em suspensão são depositadas na superfície de um meio poroso que oferecem, apenas, pequena resistência ao fluxo, e, conforme as partículas sólidas se acumulam, elas formam efetivamente uma camada filtrante que auxilia no processo. No segundo tipo, chamada de filtração em profundidade, as partículas



penetram nos poros do meio filtrante, onde o impacto entre as partículas e a superfície do meio filtrante são responsáveis por sua remoção e retenção. Este tipo é geralmente utilizado para a remoção de partículas finas em suspensão, e, para situações nas quais a recuperação das partículas não é necessária (COULSON et al., 2002). Filtros de menor porosidade, como os utilizados para filtração do MP_{2,5}, possuem alto custo (em torno de US\$140), impondo barreiras para realização de estudos nos quais eles são indispensáveis.

Este trabalho teve como objetivos estabelecer a metodologia mais adequada para a quantificação do MP fitorremediado em folhas e testar técnicas que visavam à redução do custo das análises. Foi avaliada a possibilidade de adotar a filtração por profundidade e por superfície, utilizando como meio filtrante o algodão e a malha de nylon, respectivamente, como alternativas de menor custo para a filtração da fração MP_{2,5}.

METODOLOGIA

Escolheu-se uma parede verde na Avenida Paraná, cidade de Curitiba, que dista 2,99 m da faixa para automóveis em geral, e 11,46 m da faixa exclusiva para ônibus, na qual é cultivada a espécie *Ficus pumila*, popularmente conhecida como unha-de-gato. Foram coletadas amostras em uma faixa de altura de 1,5 m a 2,0 m em relação ao solo, e a coleta se deu da seguinte forma: o pecíolo da planta (estrutura que liga a folha ao caule) foi cortado com uma tesoura evitando-se ao máximo o contato das mãos com a superfície das folhas; estas foram armazenadas em saco plástico e encaminhadas ao laboratório.

Metodologia de quantificação

Realizou-se secagem prévia do meio filtrante em uma estufa, com circulação e renovação de ar da marca SOLAB modelo SL-102 a 60 °C por 4 horas; após retirado da estufa, foi colocado no dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesado em balança analítica da marca SHIMADZU, modelo AUY220. A massa do meio filtrante secado foi anotada.

Para a filtração utilizou-se bomba de vácuo PRIMAR modelo 121. Depois o meio filtrante foi secado na mesma estufa à temperatura de 60 °C, por 4 h. A pesagem ocorreu da mesma forma que na etapa anterior. Os testes foram feitos em triplicatas.

A quantidade de folhas coletadas asseguraram uma amostra entre 300 cm² e 400 cm²; de acordo com a literatura, esse valor de área superficial é adequado, pois garante uma quantidade de poluente suficiente para a quantificação e evita o entupimento dos meios filtrantes (DZIERŻANOWSKI et al., 2011). O cálculo da área foliar foi realizado por último, pois esta etapa demanda a manipulação das folhas, dispondo-as em uma bancada para que sejam fotografadas. Caso fosse realizada antes, isto levaria perda de poluente. Para o cálculo foi utilizado o *ImageJ*, *software* livre (RASBAND, 2021).

A massa de MP presente na amostra de folhas foi calculada pela equação (1) e foi expressa como a quantidade de MP, depositado na superfície da folha por unidade de área foliar ($\mu g cm^{-2}$):

$$M_{MP} = (M_f - M_i) / A_T \quad (1)$$

Na equação, M_{MP} representa a massa de MP por unidade de área foliar ($\mu g . cm^{-2}$); M_f ; a massa do meio filtrante após a filtração (g); M_i a massa do meio filtrante antes da filtração (g) e A_T a área total da superfície foliar (cm^{-2}).

Os resultados foram submetidos a análises estatísticas do tipo ANOVA e teste F, para estas utilizou-se o *software Excel* (MICROSOFT CORP., 2021).

Determinação da velocidade ótima de agitação

Para o primeiro, fixou-se o tempo em 5 min, e variou-se a velocidade. Uma amostra foi agitada em velocidade lenta e outra em velocidade moderada; ambas foram filtradas com papel filtro *Quanty* Faixa Branca (retenção de 25 μm). Foi escolhida a velocidade que promoveu maior retirada de MP da folha.

Determinação do tempo ótimo de agitação



Estabelecida essa velocidade de agitação foi, então, determinado o tempo ótimo de agitação. Para esse ensaio, amostras foram agitadas na velocidade escolhida, anteriormente, para três tempos diferentes: 1 min, 3 min e 5 min. Para estes testes, as amostras foram agitadas com o equipamento em banho maria da marca SOLAB modelo 154, e a suspensão foi filtrada com o Papel filtro *Quanty* Faixa Branca (retenção de 25 μm). O procedimento de quantificação seguiu como já descrito.

Determinação da melhor técnica de filtração

Para estudar a viabilidade do algodão e da malha de nylon para a filtração, quatro amostras nomeadas A1, A2, A3 e A4 foram filtradas com membrana filtrante PVDF Millipore (retenção de 0,45 μm), discos de algodão empilhadas com altura de 0,02 m, discos de algodão empilhados com altura de 0,04 m, e malha de nylon, respectivamente. Os resultados obtidos para as amostras A2, A3 e A4 foram comparados, por meio de análises estatísticas, com os obtidos para a amostra A1. A malha de nylon foi cortada para que pudesse se adequar ao funil disponível no laboratório.

Para este experimento, a suspensão foi filtrada com a peneira de 53 μm , em seguida com o Papel Filtro *Quanty* Faixa Azul (retenção de 8 μm) e, por último, com os meios filtrantes testados. Dessa forma, os resultados apresentados para este experimento são referentes à fração de partículas cujo diâmetro são menores que 8 μm . A metodologia de quantificação seguiu como já descrito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação da velocidade ótima de agitação

Foram coletadas amostras após 4 dias consecutivos sem chuva (CEMADEN, 2021), no mesmo ponto de coleta; estas serviram para os experimentos de velocidade e tempo de agitação. As análises foram realizadas no dia da coleta ou no dia seguinte, este é um

intervalo máximo que se determinou, visto que para intervalos de tempo maiores as folhas armazenadas enrolam, principalmente em dias com umidade relativa do ar mais baixa. Esta alteração de formato pode prejudicar o processo de retirada do MP pela água, além de dificultar a disposição das folhas sobre a bancada para que estas sejam fotografadas e tenham sua área foliar calculada.

A TABELA 1 mostra os resultados dos ensaios de agitação em velocidade lenta e moderada, respectivamente. Todas agitadas por 5 minutos, bem como os resultados do teste-F (análise de variância para dois grupos) realizado.

TABELA 1: Resultados dos experimentos de velocidade

Velocidade	MP (μgcm^{-2})	Média	Variância	Teste F
Lenta	34,7011	23,0324 \pm 11,0043	181,6425	F = 1,6924
	26,1157			
	8,2805			
Moderada	13,8609	19,5691 \pm 14,3158	307,4146	F _{crítico} = 19
	5,6012			
	39,2451			

Fonte: as autoras, 2021.

O teste não apontou haver diferença significativa entre os dois grupos, $p > 0,05$, portanto, escolheu-se a velocidade lenta que promoveu, em média, maior remoção do MP. É importante ressaltar que o MP pode ter em sua composição substâncias solúveis em água, como, por exemplo, íons NH_4^+ e SO_4^{2-} (SOUZA; MELLO, 2010), sendo assim, os valores obtidos podem ser menores que a quantidade real de MP retido na folha da planta.

Determinação do tempo ótimo de agitação

Os resultados dos experimentos para estabelecimento do melhor tempo de agitação estão mostrados na TABELA 2.



TABELA 2: Resultados dos experimentos para determinação do tempo de agitação

Tempo de agitação	Amostra	MP (μgcm^{-2})	Média	Variância
1 minuto	1	34,3314	35,3098 \pm 3,0908	12,7370
	2	37,7670		
	3	38,4512		
	4	30,6895		
3 minutos	1	18,7258	23,8062 \pm 3,0908	19,4186
	2	22,6991		
	3	24,4425		
	4	29,3573		
5 minutos	1	30,7808	27,8467 \pm 2,0460	5,5816
	2	26,1157		
	3	28,7310		
	4	25,7591		

Fonte: as autoras, 2021.

Foi realizado um teste de análise de variância (ANOVA) para os valores dos experimentos de tempo de agitação. Esse teste resultou p-valor $< 0,05$ indicando que havia diferença significativa entre as amostras. Após isso, realizou um teste-F para os resultados dos experimentos de 3 e 5 minutos, que não resultou em diferença significativa indicando que o grupo de valores com diferença significativa foi o grupo de 1 minuto, portanto, escolheu-se este último para o tempo de agitação. Os resultados dos testes estatísticos podem ser visto na TABELA 3.

TABELA 3: Resultados da análise ANOVA, realizada para os valores dos experimentos de tempo de agitação

ANOVA para os três tempos de agitação	
F	10,8306
Valor-p	0,004022
F crítico	4,2565
Teste F para tempo de 3 e 5 minutos	

Variância tempo de 3 minutos	19,4186
Variância tempo de 5 minutos	5,5817
F	3,4790
p (F<=f) uni-caudal	0,1666
F crítico uni-caudal	9,2766

Fonte: as autoras, 2021

Estabelecimento da melhor técnica de filtração

Foram coletadas amostras após aproximadamente 6 dias consecutivos sem registro de chuva acima de 1 mm (CEMADEN, 2021) no ponto de coleta. Os resultados obtidos para os experimentos estão dispostos na TABELA 4.

TABELA 4: Resultados dos experimentos de determinação da metodologia de filtração

Meio Filtrante	Amostra	MP (μgcm^{-2})	Média	Desvio Padrão
Membrana filtrante 0,45 μm	1	1,1839	1,4096	0,4236
	2	1,0419		
	3	2,0030		
algodão (altura de 0,02 m)	1	60,6135	35,9588	24,6548
	2	11,3040		

Fonte: as autoras, 2021.

Foram descartados todos os resultados obtidos para a malha de nylon, pois apresentaram valores negativos. Da mesma forma, um conjunto de algodão de 0,02 m de altura foi descartado devido a erro de pesagem. A utilização algodão com 0,04 m de altura para a filtração se mostrou inviável, pois este precisou ser secado na estufa por mais de 12 horas, tornando o procedimento muito mais demorado, além de exigir mais tempo de utilização do equipamento e gasto energético. Devido a isto, seus resultados foram descartados.

A malha de nylon e o algodão tiveram um difícil manuseio durante o procedimento



de pesagem. O algodão apresentou também ampla variação de peso para uma mesma quantidade (mesma altura). Uma vez que estes discos de algodão são utilizados para higiene pessoal e não são materiais próprios para uso de laboratório é esperado que sua padronização de peso não seja tão precisa. Estes fatores tornaram o processo de pesagem mais difícil e suscetível a erros experimentais.

Além disso, os valores obtidos não só variaram entre si para o mesmo método de filtração, no caso do algodão, mas também apresentam alta variação em relação aos resultados obtidos com a membrana filtrante de 0,45 μm . Da literatura não se tem registros de trabalhos que realizaram testes para a espécie *Ficus pumila*. Para outras espécies, a quantidade de MP, retido superficialmente nas folhas para fração abaixo de 10 μm , também tem grandes discrepâncias entre os valores. Encontram-se registros de 2,28 μm (PRZYBYSZ; NERSISYAN; GAWROŃSKI, 2019) a 238 μm (HE; QIU; POTT, 2020), ambos para regiões de tráfego intenso. Inúmeros são os fatores que influenciam a quantidade de MP que é depositado sobre as plantas, entre os mais significativos estão a concentração do poluente no ar, as características da folha que variam de acordo com a espécie; e as condições climáticas do local, como temperatura e umidade (POPEK et al., 2018; ZHANG et al., 2019). Diante disto, não é seguro afirmar se os valores obtidos nos experimentos para o algodão são valores que representam a quantidade real de poluente retido, ou se estes carregam erros de pesagem devido à característica do material e os problemas de manuseio previamente citados.

CONCLUSÕES

Tendo em vista que se obteve o melhor resultado de retirada de MP das folhas para o menor tempo (1 min) nos ensaios de determinação do tempo ótimo, testes de agitação manual serão realizados no futuro. Este intervalo curto de tempo pode tornar a agitação, à mão viável; além disso, este método dispensaria o uso do equipamento, tornando a metodologia mais barata e acessível. Quanto a filtração, não foi possível, através dos resultados obtidos para os experimentos, validar os métodos propostos. Faz-se necessários novos testes com outros materiais que possam viabilizar o barateamento da

metodologia

Serão realizados também experimentos de quantificação de cera epicuticular para a espécie *Ficus pumila*, bem como testes da metodologia para outras espécies.

REFERÊNCIAS

CEMADEN. Mapa Interativo da Rede Observacional para Monitoramento de Risco de Desastres Naturais do Cemaden (Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais). Disponível em: <<http://www2.cemaden.gov.br/mapainterativo/#>>. Acessado em: 06/05/2021.

COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F., BACKHURST, J. R., HARKER, J. H. Chemical Engineering - Particle Technology and Separation Processes, vol 2, 5 ed, Elsevier 2002.

DAVID, G. S.; RIZOL, P. M. S. R.; NASCIMENTO, L. F. C. Modelos computacionais fuzzy para avaliar efeitos da poluição do ar em crianças. **Revista Paulista de Pediatria**, v. 36, n. 1, p. 10–16, 13 nov 2017.

DZIERŻANOWSKI, K. et al. Deposition of Particulate Matter of Different Size Fractions on Leaf Surfaces and in Waxes of Urban Forest Species. **International Journal of Phytoremediation**, v. 13, n. 10, p. 1037–1046, nov 2011.

E ANDRADE, J. C. DA M.; TAVARES, S. R. DE L.; MAHLER, C. F. **Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental**. Oficina de textos, 2007.

HE, C.; QIU, K.; POTT, R. Reduction of traffic-related particulate matter by roadside plants: effect of traffic pressure and sampling height. **International Journal of Phytoremediation**, v. 22, n. 2, p. 184–200, 28 jan 2020.

KARAGULIAN, F. et al. Contributions to cities ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. **Atmospheric Environment**, v. 120, p. 475–483, nov 2015.

MAIA, J. L. M.; M. NETTO, V.; COSTA, B. L. G. DA. Forma urbana e poluição atmosférica: impactos na cidade do Rio de Janeiro. **urbe. Revista Brasileira de Gestão Urbana**, v. 11, p. e20180145, 2019.

MICROSOFT CORPORATION. Office 356, Windows 10. Disponível em: <<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/excel>>.

NOWAK, D. J.; CRANE, D. E.; STEVENS, J. C. Air pollution removal by urban trees and shrubs in the United States. **Urban Forestry & Urban Greening**, v. 4, n. 3–4, p. 115–123, abr 2006.

OMS. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**. 2005

OMS. Health effects of particulate matter: Policy implications for countries **in eastern Europe, Caucasus and central Asia**. Regional Office for Europe, Copenhagen, 2013.



PANT, P.; HARRISON, R. M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 78–97, out 2013.

POPEK, R. et al. Impact of particulate matter accumulation on the photosynthetic apparatus of roadside woody plants growing in the urban conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, p. 56–62, nov 2018.

PRZYBYSZ, A. et al. Accumulation of particulate matter and trace elements on vegetation as affected by pollution level, rainfall and the passage of time. **Science of The Total Environment**, v. 481, p. 360–369, mai 2014.

PRZYBYSZ, A; NERSISYAN, G; GAWROŃSKI, SW. Removal of particulate matter and trace elements from ambient air by urban greenery in the winter season. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 473-482, jan 2019.

RASBAND, W.S., **ImageJ**, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA.
Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/>>. Acessado em: 07/05/2021.

SOUZA, P. A. DE; MELLO, W.Z. DE. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em são José dos campos (SP). **Quím. Nova**, v. 33 n 6, 2010.

ZHANG, L. et al. An investigation on the leaf accumulation-removal efficiency of atmospheric particulate matter for five urban plant species under different rainfall regimes. **Atmospheric Environment**, v. 208, p. 123–132, jul 2019.

WANG, L. et al. Accumulation of particles on the surface of leaves during leaf expansion. **Science of The Total Environment**, v. 532, p. 420–434, nov 2015.