



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Victor Georges Santos ElgamaI

**Determinação de ânions em partículas totais em suspensão em ambientes internos utilizando cromatografia de íons após extração assistida por banho ultrassônico termostaticado**

Florianópolis  
2022

Victor Georges Santos Elgamal

**Determinação de ânions em partículas totais em suspensão em ambientes internos utilizando cromatografia de íons após extração assistida por banho ultrassônico termostaticado**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Tatiane de Andrade Maranhão, Dr<sup>a</sup>

Florianópolis

2022

### Ficha de identificação da obra

Elgamal, Victor Georges Santos

Determinação de ânions em partículas totais em suspensão em ambientes internos utilizando cromatografia de íons após extração assistida por banho ultrassônico termostatizado / Victor Georges Santos Elgamal ; orientador, Tatiane de Andrade Maranhão, 2022.

101 P.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Partículas Totais em Suspensão. 3. Cromatografia Iônica. 4. Ambientes Internos. 5. Planejamento de Experimentos. I. Maranhão, Tatiane de Andrade . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Victor Georges Santos Elgamal

**Determinação de ânions em partículas totais em suspensão em ambientes internos utilizando cromatografia de íons após extração assistida por banho ultrassônico termostatizado**

O presente trabalho em nível de mestre foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

---

Prof. Rennan Geovanny Oliveira Araujo, Dr.  
Universidade Federal da Bahia

---

Prof. Luiz Augusto dos Santos Madureira, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Gustavo Amadeu Micke, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química.

---

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Profa. Tatiane de Andrade Maranhão, Dra.  
Orientadora

Florianópolis, 2022.

Este trabalho é dedicado a mim, família, amigos e ciência.  
Eternas fontes de energia e inspiração!

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a mim!

Por continuar acreditando, sonhando e me esforçando em me tornar minha melhor versão, tanto para o próprio Victor quanto para o mundo.

A minha família,

Amigos, por todo o apoio realizado na caminhada tanto pessoal quanto acadêmica.

A minha orientadora, Tatiane de Andrade Maranhão, que me ajudou em todo o processo de aprendizado, desde a iniciação científica até o mestrado, auxiliando e motivando para ampliar meus conhecimentos químicos e fazendo parte do meu amadurecimento acadêmico e profissional.

Aos integrantes do grupo de pesquisa do qual faço parte, LEMA/LARES, que desenvolvem ciência de forma motivante para avanço do conhecimento químico.

Aos professores do Departamento de Química da UFSC que realizam um trabalho incrível, auxiliando na construção de conhecimento e sendo fonte de inspiração de muitos alunos. Além disso, possibilitando o desenvolvimento da ciência nacional, podendo ser aplicada ao cotidiano da sociedade, como o presente trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela estrutura, qualidade de ensino e desenvolvimento da ciência nacional de ponta, sendo referência no Brasil e no mundo.

À CAPES e CNPq pela concessão da bolsa de estudos e pelo auxílio no desenvolvimento da ciência que cresce dia após dia em busca de um mundo melhor.

Obrigado!

“tornar-se uma pessoa mais centrada, calma, introspectiva, para que então toda a qualidade de vida e de trabalho seja alterada”

(OSHO, 2002)

## RESUMO

A sociedade é estimulada a passar demasiado tempo em locais fechados, com pouca circulação de ar. Desde ambientes de trabalho, de lazer, comerciais até *home office*. Esses locais são caracterizados pela escassa circulação atmosférica, além do uso extensivo de condicionadores de ar. A problemática associada, foi devido exposição à possíveis poluentes, tais como os ânions halogenados, sulfatos e nitratos. Compostos esses que podem pré-concentrar e serem assimilados pelo organismo dos indivíduos, permitindo acarretar em prejuízos à saúde humana. Através de amostrador de pequenos volumes foram coletadas e analisadas 24 amostras de partículas totais em suspensão (PTS) nos ambientes internos do Departamento de Química da UFSC no ano de 2019. Utilizando planejamento multifatoriais em dois e três níveis e metodologia de superfície de resposta, foram otimizadas as condições de extração ambientalmente amigável dos ânions, com 10 mL água, vórtex por 6 minutos, banho ultrassônico termostaticado durante 40 minutos e 40°C, quantificados posteriormente através da técnica de cromatografia iônica (IC). A exatidão foi confirmada através da análise de materiais de referência certificados: PACS 2; LKSD 1 e 3 (sedimentos) e NIST 1633b e BCR 176 (cinzas volantes de incineração). Com os valores obtidos, foi aplicado teste *t student* ( $t_{\text{calc.}} < t_{\text{crit.}}$ , 95% de confiança), verificando que não há diferença significativa para grande maioria dos CRM'S. Determinou-se os percentuais de recuperação para adições em dois níveis de concentração (1 e 3 mg L<sup>-1</sup>) no PTS obtendo respostas entre 94 e 122%, mostrando aceitável para análise quantitativa. Foi realizada também a comparação da metodologia de extração proposta com a pirohidrólise para preparo de amostras em PTS e CRM's. Através do teste *t* pareado para as duas metodologias, obtendo  $t_{\text{calculado}}$  de 0,79 ( $< 2,57 t_{\text{crítico}}$ , 95% de confiança), mostrando não ter diferença significativa entre os resultados de ambos métodos analíticos. A precisão foi expressa como desvio padrão relativo inferiores a 5% para padrões aquosos e menores do que 16% para as amostras. Foi possível quantificar nos 24 ambientes concentrações de PTS que variaram de 16,17 a 55,56 µg m<sup>-3</sup>, sendo essas todas abaixo da legislação vigente. Porém, ainda sim necessário monitorar esses ambientes, além da necessidade de circulação e renovação do ar, permitindo troca entre o ambiente interno e externo. Porém, ao quantificar fluoreto, cloreto, brometo, nitrato e sulfato, analitos de interesse para o presente trabalho, constata-se que não há legislação nacional que balize máximos permitidos para ambientes internos, dificultando a avaliação precisa sobre a periculosidade iminente dos locais avaliados. Concentrações essas que variaram de 17,36 a 87,54 ng m<sup>-3</sup> (F<sup>-</sup>); 0,16 a 8,65 µg m<sup>-3</sup> (Cl<sup>-</sup>); 0 a 1,34 µg m<sup>-3</sup> (Br<sup>-</sup>); 0,24 a 19,00 µg m<sup>-3</sup> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); 0,37 a 3,97 µg m<sup>-3</sup> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Dessa forma, foi possível avaliar o perfil de exposição dos ambientes de ensino e pesquisa além das salas de professores, permitindo corroborar com o avanço da discussão sobre a salubridade de ambientes internos e estimular necessidade de monitoramento da qualidade do ar de ambientes internos, tanto em cunho de pesquisa, quanto nas atividades diárias.

**Palavras chaves:** PTS, Ambientes Internos, Ânions, Ambiental, Planejamento de experimentos

## ABSTRACT

Society is encouraged to spend indoors, with little air circulation. From work, leisure, commercial environments to home office. These are characterized by circular leakage, in addition to the extensive use of air conditioners. The associated problem was due to exposure to possible pollutants, such as halogenated anions, sulfates and nitrates. These compounds can be pre-concentrated and assimilated by the body of human beings, allowed and allowed to health. Through samples of volume samples were collected 24 small samples of environmental particles in planning 20 (PT) in the internal environments of the Department of Chemistry of UFSC in the year of use of experiments of two and three levels were optimized as planning conditions. Anion friendly, with 10 mL of water, vortexing for 6 minutes, thermostated ultrasonic bath for 40 minutes and 40°C, subsequently quantified using the ion chromatography (IC) technique. The accuracy was verified through the analysis of reference materials: PACS2; LKSD 1 and 3 (sediments) and NIST 1633b and BCR 176 (incineration fly ash). With the values obtained, the t student test was applied ( $t_{calc.} < t_{crit.}$ , 95% confidence), verifying that there is no significant difference for the vast majority of CRM'S. To determine the recovery percentages for additions at two recovery levels ( 1 and 3 mg L<sup>-1</sup>) responses between 94 and 122%, selected for differentiated analysis. The proposed extraction methodology was also compared with pyrohydrolysis for sample preparation in TSP and CRM's. Through the paired t test for both methodologies, obtaining a calculated t of 0.79 (< 2.57 t critical, 95% confidence), showing no significant difference between the results of both analytical methods. Precision was expressed as a relative standard deviation of less than 5% for aqueous standards and less than 16% for samples. It was possible to quantify TSP concentrations in the 24 environments that ranged from 16.17 to 55.56 µg m<sup>-3</sup>, all of which are below current legislation. However, it is still necessary to monitor these environments, in addition to the need for air circulation and renewal, allowing exchange between the internal and external environment. Furthermore, when quantifying fluoride, chloride, bromide, nitrate and sulfate, analytes of interest for the present work, it appears that there is no national legislation that limits the maximum allowed for indoor environments, making it difficult to accurately assess the imminent danger of the evaluated environments. Concentrations ranging from 17.36 to 87.54 ng m<sup>-3</sup>(F); 0.16 to 8.65 µg m<sup>-3</sup>(Cl); 0 to 1.34 µg m<sup>-3</sup>(Br); 0.24 to 19.00 µg m<sup>-3</sup>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); 0.37 to 3.97 µg m<sup>-3</sup>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). In this way, it was possible to evaluate the exposure profile of the teaching environments and, in addition to the research of the teachers' rooms, allowing to corroborate the progress of the discussion on the salubrity of internal environments and to stimulate the need to monitor the quality of the internal environment, both in nature of research, as in daily activities.

**Keywords :** TSP, Indoors, Anions, Environmental, Design of experiments

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação do processo de respiração do MP desde a fonte até adentrar no sistema respiratório humano.....**17**
- Figura 2.** Mecanismo de separação dos analitos presentes na amostra interagindo com a fase estacionária da coluna cromatográfica.....**29**
- Figura 3.** Esquema representativo de sistema experimental de extração do PTS dentro do banho ultrassônico.....**32**
- Figura 4.** Esquema representativo de como as ondas cavitacionais são geradas, fazendo assim com que ocorra sua interação com a matriz de estudo, permitindo extrair os analitos de estudo da amostra.....**32**
- Figura 5.** Esquema representativo do sistema de pirohidrólise utilizado como metodologia alternativa de extração dos ânions de interesse.....**37**
- Figura 6.** Equipamento HANDI-VOL utilizado para a coleta do PTS nos diferentes ambientes do Departamento de Química da UFSC: (A) Filtro novo que será utilizado para o experimento; (B) Filtro com material particulado PTS coletados durante 15 horas consecutivas no laboratório 211 UFSC; (C) Equipamento Handi-Vol.....**39**
- Figura 7.** Mapa com imagem de satélite da localização do departamento de Química da UFSC, Campus Trindade, Florianópolis, SC. A) Vista geral do campus, círculo vermelho demarcando o Departamento de Química; B) Vista parcial dos 2 prédios (em bege o prédio administrativo, com tijolo vazado, o prédio dos laboratórios); C) Vista aérea da posição dos dois prédios.....**40**
- Figura 8.** Fotos dos ambientes de coleta dentro do Departamento de Química da UFSC: (A) Sala dos professores; (B) Laboratório de ensino de Analítica I; (C) Laboratório de ensino de Química Geral; (D) Laboratório de pesquisa 207;(E) Laboratório de pesquisa 211.....**41**
- Figura 9.** Cromatograma obtido através da análise da concentração de 2,5 mg L<sup>-1</sup> do ponto da curva de calibração, fornecendo a resposta para os cinco ânions de estudo..... **46**

<b>Figura 10.</b> Utilização de vórtex em diferentes etapas do estudo para quantificação de ânions empregando a cromatografia lônica.....	<b>48</b>
<b>Figura 11.</b> Aspecto visual A) sem agitação em vórtex e B) com agitação vórtex.....	<b>49</b>
<b>Figura 12.</b> Gráfico de Paretos obtido a partir da múltipla resposta para avaliar o efeito dos cinco ânions de estudo.....	<b>52</b>
<b>Figura 13.</b> Valores de desejabilidades individual (di) para os analitos na faixa aceitável de valores de concentração.....	<b>57</b>
<b>Figura 14.</b> Superfície de resposta para extração aquosa de ânions em MP através do banho ultrassônico termostatizado utilizando planejamento Box Behnken e a função da desejabilidade.....	<b>58</b>
<b>Figura 15.</b> Gráfico de correlação das concentrações dos ânions obtidas nas análises do PTS presente no A) laboratório 211; B) laboratório 207; C) laboratórios de ensino e D) sala dos professores do Departamento de Química da UFSC.....	<b>69</b>
<b>Figura 16.</b> Gráfico obtido nas análises das amostras de PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para as concentrações do íon fluoreto. Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão (n=4).....	<b>76</b>
<b>Figura 17.</b> Gráfico obtido nas análises do PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para determinação de íons cloreto. Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão (n=4).....	<b>79</b>
<b>Figura 18.</b> Gráfico obtido nas análises das PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para determinação de íons brometo. Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão (n=4).....	<b>80</b>
<b>Figura 19.</b> Gráfico obtido nas análises do PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para determinação de íons nitratos. Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão (n=4).....	<b>81</b>
<b>Figura 20.</b> Gráfico obtido nas análises do PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para determinação de íons sulfatos. Resultados expressos como média $\pm$ desvio padrão (n=4).....	<b>85</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Níveis utilizados no planejamento fatorial completo para triagem dos Parâmetros.....	<b>43</b>
<b>Tabela 2.</b> Níveis utilizados no planejamento Box Behnken.....	<b>43</b>
<b>Tabela 3.</b> Planejamento fatorial multivariado 2 <sup>4</sup> , com 4 variáveis de estudo em 2 níveis, com triplicata de ponto central.....	<b>51</b>
<b>Tabela 4.</b> Tabela de correlação dos níveis do experimento e os valores obtidos em mg g <sup>-1</sup> e o valor final da desejabilidade total considerando os cinco ânions de estudo.....	<b>54</b>
<b>Tabela 5.</b> Critérios alvo para desejabilidade individual (di) igual a 1.....	<b>56</b>
<b>Tabela 6.</b> Tabela de correlação entre os ânions determinados através da cromatografia iônica e os parâmetros de mérito instrumentais.....	<b>60</b>
<b>Tabela 7.</b> Valores obtidos empregando as metodologias de pirohidrólise e a extração proposta e o teste t pareado para 95% com n=5.....	<b>61</b>
<b>Tabela 8.</b> Determinação de ânions por IC considerando o método de extração proposto otimizado aplicado aos CRM's. Valores informados de concentração, 95% de confiança, n=3.....	<b>62</b>
<b>Tabela 9.</b> Correlação dos analitos e os percentuais de recuperação posteriores à adição em 1 e 3 mg L <sup>-1</sup> .....	<b>63</b>
<b>Tabela 10.</b> Resultados de total de MP e concentrações dos ânions nas amostras coletadas no ano de 2019 no Departamento de Química da UFSC.....	<b>66</b>
<b>Tabela 11.</b> Valores médios e respectivos desvios padrão obtidos para os cinco ânions de estudo nos locais de análise, sendo salas de professores, laboratórios de ensino e pesquisa, com número amostral igual a 24.....	<b>68</b>

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Cálculo múltipla resposta.....	<b>50</b>
<b>Equação 2.</b> Cálculo desejabilidade individual acima valor alvo.....	<b>56</b>
<b>Equação 3.</b> Cálculo desejabilidade individual abaixo valor alvo.....	<b>56</b>
<b>Equação 4.</b> Cálculo desejabilidade global.....	<b>57</b>
<b>Equação 5.</b> Cálculo parâmetros curva de calibração Handi Vol.....	<b>65</b>
<b>Equação 6.</b> Cálculo vazão total de aspiração pelo equipamento Handi Vol.....	<b>65</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ADI - Ação Direta de Inconstitucionalidade;
- AOAC - Associação Oficial dos Químicos Analíticos, do inglês *Association of Official Analytical Chemists*;
- BBD – Planejamento Box Behnken, do inglês *Box Behnken Design*;
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente;
- QAI – Qualidade de Ar Interno;
- IC – Cromatografia iônica, do inglês, *Ion Chromatography*;
- UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina;
- FM – Fase Móvel;
- FE – Fase Estacionária;
- NR – Norma Reguladora;
- MPA – Material Particulado Atmosférico;
- MP – Material Particulado;
- MP<sub>10</sub> – Material Particulado com dimensão de 10µm;
- MP<sub>2,5</sub> - Material Particulado com dimensão de 2,5µm;
- MSR – Metodologia de Superfície de Resposta;
- MR – Múltipla Resposta;
- OMS - Organização Mundial da Saúde;
- PTS - Partículas Totais em Suspensão;
- RSD – Desvio Padrão Relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*;
- RPM – Rotações Por Minuto;
- SD - Desvio Padrão, do inglês, *Standard Deviation*;
- STF – Supremo Tribunal Federal;
- US - Ultrassom;
- VMP - Valor Máximo Permitido.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>17</b>
2.1. Material particulado atmosférico .....	17
2.2. Poluição em ambientes internos .....	18
2.3. Padrões de qualidade do ar .....	20
2.3.1 Brometo .....	22
2.3.2 Cloreto .....	23
2.3.3 Fluoreto.....	24
2.3.4 Nitrato .....	25
2.3.5 Sulfato.....	26
2.4 Técnicas de quantificação para análise de ânions em PTS.....	27
2.4.1 Cromatografia iônica .....	28
2.5 Preparo de amostras de material particulado atmosférico .....	30
2.6 Estado da arte.....	33
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>35</b>
3.1. Objetivos Gerais .....	35
3.2. Objetivos Específicos .....	35
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
4.1. Reagentes.....	36
4.2. Instrumentação.....	36
4.3. Amostragem das partículas totais em suspensão.....	38
4.3.1. Ambientes internos de coleta.....	39
4.4 Otimização multivariada do procedimento de preparo de amostra .....	42
4.5. Parâmetros instrumentais do cromatógrafo iônico .....	44
4.6. Avaliação da exatidão.....	45

<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>E DISCUSSÕES</b>
<b>46</b>	
5.1 Análise dos cromatogramas .....	46
5.2 Avaliação do efeito do vórtex na extração .....	47
5.3. Planejamento experimental para otimização do procedimento de extração... 49	
5.3.1. Planejamento fatorial completo .....	49
5.3.2. Planejamento Box Behnken.....	53
5.4 Parâmetros analíticos de mérito.....	59
5.4.1. Avaliação da exatidão do método.....	60
5.5 Aplicação da metodologia otimizada para PTS.....	64
5.5.1 Amostras de PTS coletadas nos ambientes internos do QMC.....	64
5.5.2 Comparação das concentrações dos íons presentes nos ambientes internos de pesquisa e laboratório .....	75
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>88</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>88</b>
<b>8. APÊNDICE .....</b>	<b>98</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento exponencial da sociedade, há também um aumento no tempo em que as pessoas permanecem em locais fechados, tais como escritórios, shoppings, hospitais, clínicas, salas de aula, e considerando a realidade de instituições de ensino superior, como universidades brasileiras, tais como os laboratórios de ensino e pesquisa (ambientes internos) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Esses ambientes são caracterizados majoritariamente pela baixa troca de ar entre o ambiente interno e o externo, além do uso extensivo de condicionadores de ar.

A problemática associada a qualidade do ar, pode ser devido à escassa ventilação em ambientes fechados e à exposição a possíveis compostos potencialmente tóxicos presentes nestes ambientes. Caso haja concentrações significativas de poluentes, tais como compostos orgânicos, metais e ametais, compostos potencialmente nocivos à saúde humana, pode ocorrer a pré-concentração destes em ambientes fechados e serem assimilados pelo organismo através da respiração. Vale ressaltar que as fontes de emissão em ambientes fechados podem ser internas ou mesmo externas.<sup>[1]</sup> Esses ambientes podem acumular quantidade significativa de material particulado (MP), através das partículas sólidas dispersas no ar que são capazes de atuar como sítios de adsorção de poluentes.<sup>[2]</sup>

O MP possui tamanhos diversos, atingindo regiões distintas do trato respiratório humano. As amostragens desses MP's estão associadas a capacidade de coletar amostras em diferentes tamanhos de partículas, o que requer aparato instrumental específico, ou uma amostragem mais geral das partículas totais em suspensão (PTS) sem discriminação de tamanho de partículas. De toda forma ambas amostras permitem uma avaliação da problemática da qualidade do ar. Caso haja a assimilação desse MP acrescido das substâncias nocivas pelos pulmões, pode ocorrer a liberação desses compostos na corrente sanguínea, acarretando sintomas diversos associados a doenças como asma até problemas neurológicos permanentes.<sup>[3]</sup> Desta forma, é importante além de estimar a quantidade de MP, conhecer a sua composição química, além se há analitos potencialmente tóxicos presentes, sendo essa uma importante avaliação da qualidade do ar interior (QAI).<sup>[1-3]</sup>

É possível realizar análises químicas nesse tipo de amostra através de diversas técnicas instrumentais. Caso essas avaliações indiquem que há níveis quantificáveis de compostos potencialmente tóxicos acima do preconizado nas legislações vigentes para alguns tipos de ambiente interno, é possível correlacionar à saúde ocupacional do indivíduo. Permitindo assim corroborar com procedimentos cabíveis para melhora da qualidade do ambiente interno, avaliando possíveis problemáticas através do embasamento na literatura. [2,4]

Assim, esse estudo busca responder ao seguinte questionamento científico: Quais ânions potencialmente tóxicos e suas respectivas concentrações podem estar retidos nas partículas totais em suspensão (PTS) coletadas no ambiente interno, como os laboratórios de ensino e pesquisa do Departamento de Química da UFSC?

O amostrador de baixo volume é um equipamento que comumente utilizado para coleta de MP em ambientes internos. Ele tem sido equipado com filtros trocáveis, de materiais que variam desde quartzo até fibra de vidro, com capacidade de coleta de partículas totais em suspensão [5]. Como as amostras coletadas são um material na forma de pó, ao serem aspiradas pelo equipamento, ficam retido no filtro amostral. Para que seja possível realizar as análises químicas utilizando essa matriz de estudo em algumas técnicas instrumentais, tais como, a cromatografia iônica (IC) requer-se a introdução de amostras na forma de soluções. Assim, faz necessária atenção ao pré-tratamento da amostra em questão, permitindo a disponibilização dos analitos nesta solução.

Neste trabalho, foi empregado a extração ambientalmente amigável utilizando a água como solução extratora, auxiliada por banho ultrassônico termostatizado. Essa metodologia foi aplicada visto que não utiliza solução de reagentes tóxicos, diminuindo a insalubridade em realizar procedimentos de extração, além de diminuir custo e geração de resíduos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana.

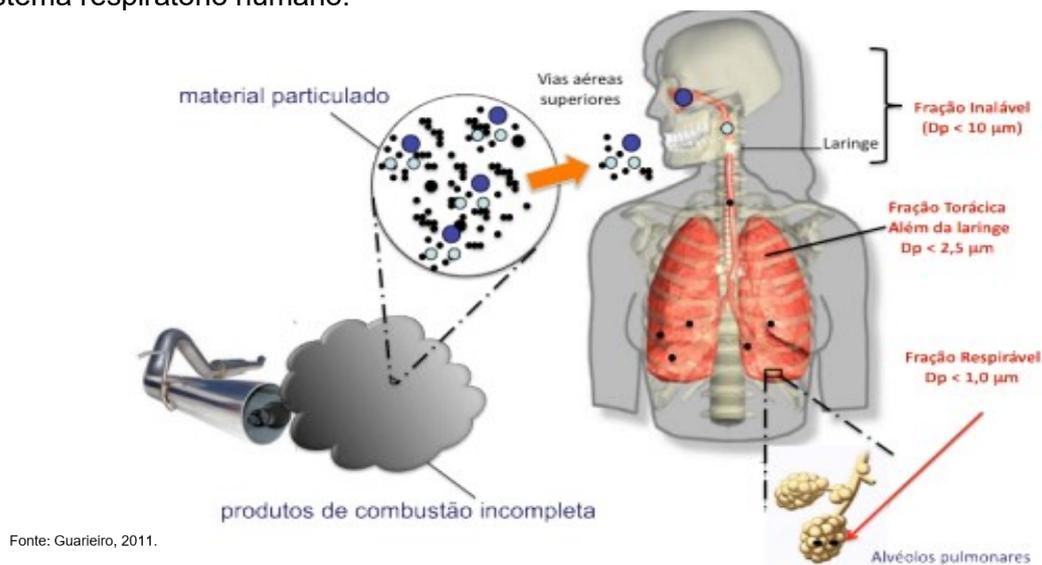
Otimizando as variáveis, desde a extração das amostras até a determinação por IC dos analitos nas amostras de MP coletadas no ano de 2019, pretende-se aprimorar o entendimento sobre a QAI. Além disso, comparar os valores determinados com possíveis valores regulatórios vigentes e com base nos resultados contribuir para um maior entendimento da qualidade de ambientes internos de pesquisa e ensino do Departamento de Química da UFSC.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Material particulado atmosférico

O material particulado atmosférico é definido como um agregado de partículas sólidas e líquidas que estão dispersas no ar. As partículas em suspensão essas que podem ser de diferentes tamanhos, comumente fracionadas em partículas com tamanhos entre 10 e 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$  -  $\text{MP}_{2,5}$ ), chamadas de partículas inaláveis e respiráveis, respectivamente. Os  $\text{MP}_{10}$  podem atingir as vias respiratórias superiores e as menores do que 2,5  $\mu\text{m}$ , tem capacidade de atingir até os alvéolos pulmonares,<sup>[2,3]</sup> conforme é ilustrado na Figura 1.

**Figura 1.** Representação do processo de respiração do MP desde a fonte até adentrar no sistema respiratório humano.



O MP está presente na atmosfera, sendo constantemente fomentado de diferentes fontes emissoras. Dentre as fontes naturais dessas partículas é possível citar as erupções vulcânicas, pólenes, evaporação de compostos de lagos, lagoas e mares. Por outro lado, as ações antrópicas, como geração de fumos, fuligem, resíduos de queimadas, combustões veiculares e subprodutos reacionais e industriais.<sup>[4,6,7]</sup> Esses compostos químicos podem conter diversas substâncias orgânicas e inorgânicas. Dependendo da insalubridade e toxicidade desses compostos químicos presentes no ar, faz-se necessário o seu monitoramento, visto que em elevadas

concentrações e por vezes acima das permitidas legalmente, podem acarretar danos à fauna, flora e à saúde humana. [4]

Além disso, é de suma importância que seja monitorado as partículas totais em suspensão -PTS, sendo essas caracterizadas por terem dimensão de partícula inferior à 100  $\mu\text{m}$  [8]. Como sua dimensão de partícula é maior, conseqüentemente nela há a presença de outras dimensões de MP, tais como  $\text{MP}_{10}$  e o  $\text{MP}_{2,5}$ , que, dependendo da dimensão é caracterizado pelo elevado toxicidade dos compostos que podem estar presentes, além de poderem ser absorvidas pelos pulmões durante a respiração [9]. Vale ressaltar que em centros urbanos há a maior presença e concentração de PTS outras dimensões de MP aumentando ainda mais à exposição contínua de um indivíduo potencialmente exposto, podendo acarretar em várias patologias respiratórias como desde alergias até enfisema pulmonar. [10,11]

Assim, o MP é um importante poluente, que deve ser monitorado, e faz-se necessário o aprimorar seu estudo, visto que dependendo da fonte de emissão e os compostos químicos potencialmente tóxicos nele presente, associações às frações inaláveis e respiráveis podem ocorrer de maneira mais facilitada.

Caso isso ocorra, a saúde humana é exposta a uma série de doenças. Na literatura há relatos de várias doenças associadas a poluição atmosférica e MP, tais como aumento da pressão arterial e viscosidade do sangue, [4] doenças cardiovasculares e pulmonares, [12] diminuição da capacidade de raciocínio lógico e respiratória [13] e agravamento de quadros de asma e arritmia cardíaca.[14] Vale ressaltar que essas e outras enfermidades são reportadas na literatura com forte correlação à poluição atmosférica de ambientes internos.

## **2.2. Poluição em ambientes internos**

Poluição interna é a relacionada a locais fechados onde há escassa troca de ar entre o ambiente interno e o externo, fazendo assim com que possíveis poluentes dispersos possam ser pré-concentrados. [15-17] As fontes de poluição dos ambientes internos tanto podem ter fontes presentes nestes ambientes como há considerável contribuição de fontes de emissão externa. Esses locais podem ser afetados por influência de fatores internos como produtos de limpeza, sanitizantes, tintas, queima

cigarros e queima de carvão ou lareiras. [18,19] Externos, como circulação, ventilação e até mesmo a poluição decorrente de fontes aquém das internas. [20] Dentre essas como sítios urbanos contendo elevada circulação de veículos como carros e caminhões, além de atividades industriais como queima de compostos e liberação de fuligem e fumaça. [21,22]

É possível constatar através da literatura que dentre os poluentes presentes podem ser destacar como orgânicos voláteis [23], níquel, [24-27] chumbo, [15,16,18,28], arsênio,[18] cádmio e cobalto, [29-31], ou mesmo halogênios e ânions, como cloreto, nitratos e sulfatos, e entre outros. [32-36]

A área de estudo da qualidade do ar interior (QAI) é referência para controle e avaliação do ambiente em que um indivíduo pode estar sendo exposto. Local esse sendo considerado fechado e com baixa renovação de ar. Sabe-se que atmosferas confinadas com baixa renovação do ar (ambientes internos) apresentam uma concentração de poluentes de 2 a 5 vezes maior que a encontrada em ambientes externos. [37-39]

A Pandemia da SARS-COV-2 (COVID-19) reforçou a importância do tema, considerando o tempo de isolamento requerido, além formas de transmissão do vírus. Assim, os indivíduos foram incentivados a permanecerem em suas respectivas residências, realizando grande parte de seu trabalho e estudo em ambientes internos, como os conhecidos *home office*. Nesses locais normalmente são caracterizados por terem baixa circulação de ar, além da utilização de condicionadores de ar para realização da termostatização do local, diminuindo troca de ar, e, conseqüentemente, aumentando a necessidade de monitoramento desses locais. [40,41]

O presente trabalho foi realizado com as PTS coletadas nos ambientes internos do Departamento de Química da UFSC, ao longo do ano de 2019, com intuito de identificar as fontes de emissão, bem como análises críticas da realidade experimental realizadas nas datas próximas as coletas. Além disso, verificar hábitos realizados dentro desses ambientes, como uso de condicionadores de ar e ventilação natural que são cruciais para diagnóstico da qualidade do ar de ambientes internos.

### 2.3. Padrões de qualidade do ar

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) em 2021 <sup>[42]</sup>, a poluição do ar desempenha papel de extrema significância em doenças respiratórias e cardiovasculares, e, que, estão diretamente ligadas à qualidade do ar que os indivíduos frequentemente são expostos nos centros urbanos em que vivem. Ademais, a QAI caso esteja em condições nocivas, é fator chave que impossibilita longevidade, qualidade de vida, raciocínio lógico e outras características que ficam debilitadas, devido à exposição frequente a poluentes de danosos à saúde humana.

Verificando a legislação nacional, é possível constatar o CONAMA n° 491 <sup>[43]</sup> e CONAMA <sup>[44]</sup> e a ANVISA <sup>[45]</sup>, para que seja verificado os valores balizadores para nortear o presente trabalho. Nelas são preconizadas como valor limite de PTS estabelecido para uma condição saudável em ambientes internos de  $80 \mu\text{g m}^{-3}$ , sendo caracterizado como como padrão primário. Caso as concentrações excedam  $60 \mu\text{g m}^{-3}$ , é tido referenciado como padrão secundário, aumentando ainda mais o grau de nocividade caso esses limites sejam ultrapassados.

Segundo a Resolução n° 9 de 16/01/2003 da ANVISA, <sup>[45]</sup> órgão regulamentador da QAI no território nacional, é recomendado que para melhora da dispersão e diminuição dos agravantes que o MP e PTS podem acarretar na saúde de um indivíduo exposto, diversas medidas são recomendadas. Tais medidas compreendem: Evitar isolamento termoacústico que possa emitir fibras minerais, orgânicas ou sintéticas para o ambiente climatizado; reduzir as fontes internas e externas num ambiente; higienizar as superfícies fixas e mobiliário sem o uso de vassouras, escovas ou espanadores; selecionar os matérias de construção e acabamento com menor porosidade; adotar medidas específicas para reduzir a contaminação dos ambientes interiores; restringir o tabagismo em áreas fechadas”. <sup>[45]</sup>

A maioria das legislações são aplicáveis para ambientes externos, monitorando poucos parâmetros, tais como partículas totais em suspensão, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, chumbo, monóxido de carbono,  $\text{MP}_{10}$  e  $\text{MP}_{2,5}$ . As demais legislações trazem parâmetros de emissão para indústrias, com enfoque a exposição ocupacional, também voltada a poluição atmosférica de ambientes abertos e externos.

No Brasil, a Norma Regulamentadora (NR) n°15 do Governo Federal <sup>[46]</sup>, que estabelece limites de concentração para alguns compostos, com intuito de realizar o

controle de insalubridade no ambiente de trabalho, gerando direito adicional de ocupacional aos trabalhadores. Essa norma contém os agentes químicos específicos e seus respectivos valores limites aceitáveis para que não haja interferência na saúde do indivíduo. A insalubridade é caracterizada pelo limite de tolerância máximo na inspeção do local de trabalho, sendo ela a legislação mais próxima da realidade de avaliação de ambientes internos de trabalho.

Considerando a escassa e ineficiente legislação quanto a qualidade do ar, recentemente, o Supremo Tribunal Federal - (STF) julgou a Ação Direta de Inconstitucionalidade (ADI) 6.148, que trata sobre a resolução 491/2018 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e permite níveis superiores de parâmetros de qualidade do ar do que a Organização Mundial de Saúde (OMS). A Sociedade Brasileira para Progresso da Ciência em nota de 28 de março de 2022 <sup>[47]</sup> alerta:

“A qualidade do ar é outro importante tema, a ser debatido via ADI 6148, em específico acerca da inconstitucionalidade da Resolução nº 491/2018 do CONAMA. Esta resolução não estabelece explicitamente os limites admissíveis para a qualidade do ar, através de padrões específicos. Este é um tema transversal a muitas outras questões e debates, especialmente da pauta climática e da saúde. Os reflexos dos altos níveis de poluição do ar são, graves, urgentes e de forte percepção por toda a população.” (SBPC, 2022)

O processo no STF iniciou dia 30 de março, porém, até a presente data de entrega desse presente trabalho, não houve conclusão dos 07 processos. Um deles sendo totalmente dedicado à solicitação de normas mais rigorosas quanto a poluição atmosférica.

Assim, é possível constatar que tem sido escassa a legislação para valores regulatórios balizadores da qualidade do ar de ambientes externos, quiçá para ambientes internos. E, que atualmente para esse tema, a legislação tem déficit de informações de outros compostos químicos, bem como não contempla, nem preconiza limites toleráveis para ânions, como os íons determinados neste trabalho.

Sabendo disso, aumenta-se ainda mais a atenção necessária a ambientes internos. Para que seja possível comparar e monitorar os ambientes de ensino e pesquisa do Departamento de Química da UFSC, é de suma importância que haja o conhecimento da problemática de exposição aos ânions nas PTS, mesmo que não haja valores limites para saúde ocupacional dos indivíduos para estes compostos iônicos. Desta forma, o presente estudo visa alertar e até mesmo servir como auxílio sobre possíveis diagnósticos de qualidade do ar de ambientes internos e insalubres

iminentes à saúde de um indivíduo potencialmente exposto à ânions, tais como cloreto, fluoreto, brometo, nitrato e sulfato retidos nas PTS. Abaixo uma descrição das características de cada ânion e sua ligação com a qualidade do ar.

### 2.3.1 Brometo

O brometo é o ânion oriundo do bromo, único não metal líquido nas condições normais de temperatura e pressão, que, quando volatilizado, provoca odor desconfortável e desagradável <sup>[48]</sup>. A exposição ao brometo pode gerar diversos problemas associados ao sistema respiratório humano, que vão desde irritações brônquio-pulmonares até problemas cardiovasculares e estímulo celular cancerígeno, dependendo da concentração e frequência de exposição. <sup>[49,50]</sup>

Monks et al. <sup>[51]</sup> constatou que a exposição à excessivas concentrações de brometo, além das quais o organismo pode suportar, podem gerar diversas reações químicas indesejadas no organismo dos indivíduos, como o bromismo. Essa alteração no organismo é diretamente ligada à distúrbios neuropsiquiátricos, desde perda de memória até a perda da lucidez e consciência.

Além disso, o brometo está associado à queima de compostos orgânicos, desde atividades veiculares, incêndios florestais até plumas de dispersão advinda de queima de biomassa <sup>[52,53]</sup> e defensivos agrícolas. <sup>[54]</sup> Nos estudos realizados por Lininger et al. <sup>[55]</sup> foi observado que especificamente a queima de gasolina libera grande quantidade de compostos químicos tóxicos, porém, um deles com maior quantidade e de elevada toxicidade, são os sais duplos de cloro e bromo, ligados ao centro metálico de chumbo - (PbCl \* Br). Esses compostos quando liberados na atmosfera, devido a sucessivas reações químicas paralelas, liberam o brometo, que se recombina com outros gases e pode se depositar em solos, sedimentos marinhos e frações respiráveis de MP pelo ser humano. <sup>[56,57]</sup>

Utilizando como base a NR-15 do Governo Federal <sup>[46]</sup> para limites de atividades e operações insalubres, é regulamentado apenas o bromo, não havendo valor referência para brometo. Para esse não-metal, a concentração deve ser menor igual a 0,08 mg g<sup>-1</sup>. Ou uma concentração de 0,6 mg m<sup>-3</sup>, considerando a jornada de trabalho de até 48 horas por semana. Esse composto químico simples que possui

grau de insalubridade máximo, caso sejam excedidos os valores normativos. Não há legislação vigente para a presença de brometo em PTS, e nas frações inaláveis e respiráveis dentro de ambientes interno.

### 2.3.2 Cloreto

O cloreto e seus derivados são utilizados no tratamento de água e efluentes, piscinas, sanitização de água para consumo humano, materiais sanitários e de limpeza doméstica, derivados com ação antibacteriana e outras utilidades. Assim sendo, é possível verificar que derivados de cloreto são largamente utilizados em prol da sociedade, acarretando assim no maior aumento de atenção em relação ao seu uso e os limites estabelecidos pelas normas vigentes no país. [58-60]

Como em elevadas concentrações, caso seja respirado, devido à elevada toxicidade, pode acarretar desde irritação no trato respiratório superior, como cavidades nasais, e até mesmo em partes mais interna dos pulmões, como brônquios e bronquíolos. [59,61] Assim, faz-se necessário o monitoramento da concentração de cloreto e sua dispersão através do MP em um ambiente interno.

Foi comprovado que a exposição humana à níveis agudos de cloreto podem gerar déficit pulmonar no processo de respiração. Em casos mais grave de exposição, maior frequência ou concentração, pode gerar efeitos a longo prazo como reações inflamatórias no trato respiratório, reações asmáticas, aumento nas contrações musculares dos brônquios, insuficiência respiratória e até mesmo leva a óbito. [60,61]

Desta forma, ao verificar a NR-15 [46] para limites de atividades e operações insalubres constata-se que também não há legislação vigente para o cloreto em PTS e frações respiráveis presentes no ar. A legislação baseia-se em valores para cloro no ar, com valores aceitos para sendo abaixo de  $0,8 \text{ mg g}^{-1}$  ou  $2,3 \text{ mg m}^{-3}$ , considerando a jornada de trabalho de até 48 horas por semana. Vale ressaltar que, esse composto possui grau de insalubridade máximo caso sejam excedidos os valores normativos. Novamente que não há legislação para esse outro ânion presente em MP.

### 2.3.3 Fluoreto

O íon fluoreto é um ânion de caráter importante para a vida do ser humano, servindo como micronutriente no balanço nutricional. Esse íon auxilia a vida humana desde proteção dentária contra cáries, até na ocorrência natural disponíveis em águas subterrâneas e de aquíferos. Ademais, ele pode estar naturalmente dissolvido em tecidos de peixes, frutas e verduras.<sup>[62]</sup> Porém, caso um indivíduo seja exposto a esse íon de forma frequente e em concentrações acima de 20 mg L<sup>-1</sup>, podem acarretar consequências drásticas a sua saúde, causando desde a fluorose dentária até a fluorose esquelética, que afeta diretamente os ossos dos indivíduos.<sup>[63]</sup>

Esse ânion apresenta elevada reatividade, pode se recombinar com outros compostos, metais e outros íons, como o hidrogênio, a fim de estabilizar-se como fluoreto de hidrogênio ou ácido fluorídrico (HF). Este ácido é um gás incolor altamente solúvel em água, com odor de extrema irritabilidade e desagradável, além de ser tóxico ao ser humano.<sup>[64]</sup> O fluoreto pode ser emitido à atmosfera de diferentes formas, sendo uma delas sua liberação, devido sua utilização como reagente em preparo de amostras, como no caso da utilização de HF para digestão de compostos que contém grupamentos de silício, bem como, na queima de combustíveis fósseis carvão e atividades industriais.<sup>[64,65]</sup> Quando respirados e associados aos pulmões humanos, podem gerar desde reações inflamatórias até mesmo ação de precursores cancerígenos no trato respiratório humano.<sup>[66,67]</sup>

Sabendo da insalubridade da respiração desse ânion, é de suma importância que haja o monitoramento para verificar se os limites para o fluoreto estão dentro do aceitável legalmente, fazendo com que aquele determinado local de exposição não seja danoso ao indivíduo que ali possa estar presente. Porém, ao verificar a legislação brasileira vigente, como NR-15<sup>[46]</sup> para limite máximo estabelecido para o ânion fluoreto, não há registro de tolerância para salubridade de um ambiente de trabalho, nem para flúor, como ocorre com Br e Cl.

### 2.3.4 Nitrato

O nitrato é um ânion de elevada solubilidade, podendo ser encontrado dissolvido, desde em águas de nascentes até em águas de chuva. Porém, o íon nitrato, caso esteja acima de seu valor permitido e estiver associado ao material particulado atmosférico, pode acarretar problemas na saúde de um indivíduo, tanto por problemas respiratórios, quanto por recombinações reacionais paralelas. [54]

Os estudos realizados por Hoek et. al [68] e Janssen et. al [69] mostraram que a poluição decorrente do tráfego de veículos em centros urbanos é um dos maiores agravantes da poluição. É definido como poluente primário aqueles que são diretamente emitidos das fontes. Como exemplo é possível destacar os íons sulfato e nitrato, os quais são diretamente emitidos, e, podendo estar associado à reações secundárias, formando novos poluentes, os poluentes secundários. Os poluentes secundários são gerados a partir de reações paralelas, formação de ácidos de elevado caráter oxidativo como ácido nítrico e outros compostos de elevada toxicidade, como dióxido de nitrogênio e nitrato de amônio. [70-72]

O estudo realizado por Hanukoglu [73] mostra que indivíduos que detém elevados níveis desse ânion no sangue, podem estar expostos à uma problemática de inter conversão de nitrato à nitrito, acarretando na modificação do sítio ativo da hemoglobina, gerando a metahemoglobina. Esta molécula pode ter caráter de elevado dano ao sistema respiratório humano, devido ao fato dela não transportar de forma eficiente o oxigênio pelas células, tecidos e músculos do ser humano, acarretando assim em deficiência respiratória e problemas pulmonares.

Ao verificar a legislação vigente, NR-15 [46] para o limite de concentração para nitrato no ar nela é referenciado limite para dióxido de nitrogênio no ar, devendo ser menor igual a  $4 \text{ mg g}^{-1}$  ou  $7 \text{ mg m}^{-3}$  considerando a jornada de trabalho até 48 horas por semana. Novamente encontra-se escassa abordagem em definir o valor máximo estabelecido legalmente para esse ânion em ambiente interno.

### 2.3.5 Sulfato

A presença do íon sulfato no ambiente pode ser de caráter natural como emissão de vulcões e sua liberação na decomposição da matéria orgânica. Porém, em muitos casos está associada à poluição atmosférica devido à ação antrópica principalmente em centros urbanos. [74] O íon sulfato é associado a situações de queima de combustíveis fósseis, desde processos industriais, até de tráfego de veículos, devido à queima de derivados petroquímicos. Ele é fortemente correlacionado à poluição do ar de um ambiente visto que as atividades urbanas no processo de geração de energia a partir da queima principalmente de diesel e gasolina liberam derivados sulfatados em sua constituição. A partir de sua liberação ao ar, podem ocorrer recombinações com outros compostos presente, aumentando caráter potencialmente tóxico tanto à saúde humana, como ao meio ambiente, como as chuvas ácidas. [73,74]

Ebelt et. al [75] verificaram que a presença de íon sulfato em material particulado atmosférico, caso seja respirada, pode interferir na saúde cardiopulmonar, desde a redução de sua capacidade respiratória até aumento da frequência cardíaca. Ademais, esse composto iônico tem elevada capacidade de recombinação com outros compostos com maior grau de toxicidade, como por exemplo, a formação de trióxido de enxofre que posteriormente ao ser evaporado, condensa formando ácido sulfúrico. Esse ácido que tem elevado grau de corrosão de materiais sólidos podendo ser nocivo à saúde humana caso ocorra sua respiração. Utilizando a NR-15 [46], verifica-se que esse composto tem registro para limite máximo legal, sendo o dióxido de enxofre presente no ar igual a  $4 \text{ mg g}^{-1}$  ou  $10 \text{ mg m}^{-3}$  considerando a jornada de trabalho de até 48 horas por semana, com grau de insalubridade máximo.

Novamente ao verificar as normas, verifica-se que também não há valores limite de concentrações à boa qualidade do ar para o íon sulfato, mesmo a ciência estudando estes compostos em MP e reportando a insalubridade, as legislações direcionam suas abordagens sobre o dióxido de enxofre no ar. Reações paralelas e subsequentes podem reagir e formar íons sulfatos ou outros compostos mais tóxicos, porém, não há limite máximo legalmente estabelecido para esse ânion.

Desta forma, aumenta-se ainda mais a preocupação em relação ao controle e monitoramento desses ânions no material particulado atmosférico, em especial ambientes internos. Pouca circulação de ar nos ambientes, visto que ele pode ser pré-concentrado ou até mesmo se recombinar com outros compostos de maior insalubridade. Assim, fica caracterizado que apesar da limitação da legislação nacional e até mesmo internacional quanto à exposição aos ânions presentes no MP, faz-se importante a determinação destes nesse tipo de matriz, com intuito de corroborar para melhor entendimento acerca da exposição e para os diagnósticos da qualidade do ar de ambientes internos, sendo crucial a utilização de técnicas analíticas sensíveis e seletivas.

#### **2.4 Técnicas de quantificação para análise de ânions em PTS**

A partir do avanço tecnológico, cresce também a demanda para quantificação de íons em amostras diversas, principalmente, em amostras de interesse ambiental e relacionadas à saúde. Entre diversos métodos analíticos para quantificação de ânions, tais é possível citar metodologias clássicas como a gravimetria e a volumetria, a qual utiliza dos princípios de coeficiente de solubilidade ( $K_{ps}$ ) para que seja possível estimular a precipitação do composto monitorado, como em reações de Mohr ou Fajans. Em métodos clássicos, os obstáculos tornam-se os limites de quantificação e a possibilidade de reações paralelas ou interferentes reacionais, podendo afetar o laudo final da análise química. [76].

Outro método analítico utilizado para quantificação de ânions com detecção com o eletrodo íon seletivo, que emprega do princípio de difusão do ânion monitorado da solução para o eletrodo, por exemplo, e, conseqüentemente, a determinação da concentração daquele analito. Porém, essa técnica instrumental tem limitações como não permitir determinações multi iônicas em solução, necessitando de um eletrodo sensível para cada analito de estudo, fazendo assim com que reduza também a frequência analítica nos experimentos, e aumento quantidade de reagentes necessários para realizar as análises químicas. [77] A eletroforese capilar, técnica analítica de separação amplamente utilizada para quantificar diferentes ânions em um mesmo eletroferograma, sendo fortemente recomendada para determinação de

halogenados, nitratos e sulfatos. Porém, há elevado custo financeiro associado, não sendo demasiadamente acessível à diferentes realidades laboratoriais. [78,79]

A cromatografia iônica (IC) é uma técnica de separação, que se destaca, devido determinação simultânea de ânions, com baixo volume de injeção de amostra, boa sensibilidade com baixos limites de detecção na ordem  $\mu\text{g g}^{-1}$ , e, baixa geração de resíduos, sendo ele majoritariamente, solução aquosa. O equipamento é de fácil manuseio e reposição relativamente mais barato do que comparado a eletroforese. Acarretando assim com que essa técnica seja largamente utilizada, com adequada exatidão e precisão nas determinações de ânions em diferentes matrizes, especialmente, de caráter ambiental, como o do presente trabalho. [80-82]

#### **2.4.1 Cromatografia iônica**

A cromatografia iônica tem como princípio a separação dos analitos de uma dada amostra através da diferença na interação existente entre a fase móvel (FM) e a fase estacionária (FE). Sendo assim, a diferente afinidade entre íons da coluna estacionária e a da amostra que é eluída junto a FM, faz com que ocorra a devida separação dos analitos monitorados. Logo, permite assim que seja possível obter a resposta analítica desejada através dos diferentes tempos de retenção expressos no cromatograma. [82]

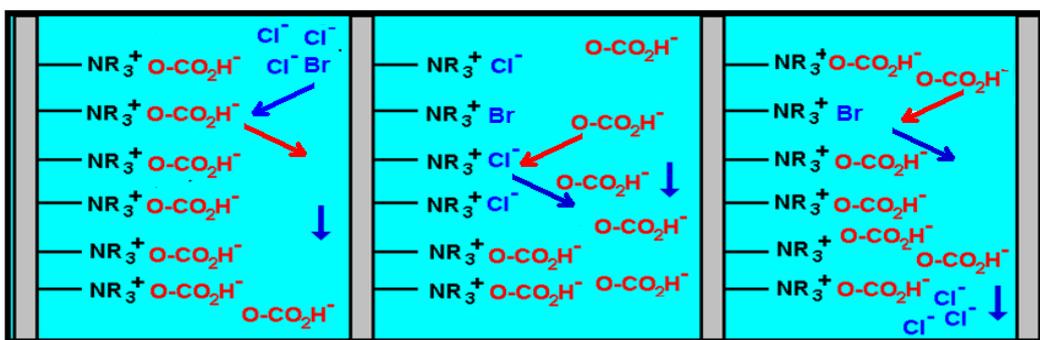
Cada analito presente na amostra tem diferentes afinidades iônicas com a resina que constitui a coluna cromatográfica. No cromatograma verifica-se uma determinada sequência de picos cromatográficos no decorrer do tempo, que são oriundos das interações entre analito-coluna posterior à eluição. Quanto menor a afinidade existente entre o analito da amostra e o sítio ativo da coluna cromatográfica, menor tempo o analito será retido, e, conseqüentemente, mais rápida ela será eluída. Em esquema análogo, quanto maior a interação, mais tempo é necessário para que o analito monitorado seja eluído. Informações essas que permitem compreender o mecanismo de separação da técnica de cromatografia iônica, como a usada no presente estudo. [81-83]

Por exemplo, para que seja realizada a quantificação de íons fluoreto, brometo, cloreto, nitrato e sulfato utilizando a cromatografia iônica, é necessário que a fase estacionária da coluna cromatográfica seja de resina catiônica, como mostrado

através da Figura 2. Assim, os ânions transportados pela FM interagem de acordo com suas respectivas afinidades com os grupamentos da FE. Através da troca iônica entre os ânions presentes na amostra com o grupamento da FE ocorre a separação de fato dos analitos de estudo. [82,83]

Alguns cromatógrafos contêm uma parte instrumental de suma importância para quantificações mais precisas e exatas que é a supressora. Essa parte do equipamento permite que sejam diminuídos possíveis ruídos na linha base, como os contra íons gerados nos procedimentos de extração, por exemplo. Dessa forma, a supressora permite que sejam suprimidas grande parte dessas influências radicalares e iônicas, acarretando assim em linhas base mais constantes, e, conseqüentemente, a integração dos picos cromatográficos resolvidos no tempo são mais fidedignas à realidade experimental quantificada naquela determinada amostra. [82,83] A coluna cromatográfica utilizada nas determinações aniônicas do MP é constituída de álcool polivinílico com grupamentos de amônia quaternária ( $\text{NR}_4^+$ ). A partir das interações existentes dos ânions da amostra com os sítios ativos catiônicos da coluna, possibilita separação dos analitos da amostra durante a corrida cromatográfica. Posteriormente à separação dos analitos é possível quantizá-los e fornecer as respectivas concentrações, [82] como mostrado através da Figura 2.

**Figura 2.** Mecanismo de separação dos analitos presentes na amostra interagindo com a fase estacionaria da coluna cromatográfica.



Fonte: Metrohm

Para que seja possível quantificar a concentração dos analitos monitorados é necessário que haja um detector na parte final do equipamento. O detector de condutividade é o mais comum usado em IC. Essa parte instrumental tem o intuito de quantificação da condutividade daquele ânion monitorado possibilitando obter a sua respectiva concentração. No detector condutimétrico tem sido onde ocorre a medição

da condutividade, visto que cada analito monitorado gera seu respectivo sinal elétrico que pode ser quantificado. Possibilitando assim que haja a integração dos picos cromatográficos resolvidos no tempo, e, conseqüentemente, seja possível obter as concentrações de fato dos compostos analisados pelo equipamento. [82]

Vale ressaltar que, os cromatógrafos iônicos normalmente utilizam em suas partes instrumentais a pré-coluna, sendo elas da mesma constituição que as da coluna cromatográfica utilizada na análise. Essa parte do equipamento está anteriormente à coluna cromatográfica, e tem o intuito de ser sítio de ligação com possíveis impurezas que possam estar na amostra anteriormente à amostra percorrer a coluna cromatográfica. Permite assim que haja a diminuição de compostos indesejados possam se aderir à coluna cromatográfica utilizada nas análises. Se partículas ou compostos indesejados forem aspirados para dentro da coluna cromatográfica, os sítios de retenção da coluna podem ser afetados, diminuindo eficiência de separação ou até mesmo a diminuição de sua vida útil. Assim, é de suma importância que seja utilizada pré-coluna na parte instrumental do equipamento, aumentando tanto a vida útil da coluna. [81-83]

Vale ressaltar que mesmo a cromatografia iônica mesmo sendo uma técnica instrumental consolidada na literatura, com elevada sensibilidade, ressalta-se que faz necessário considerar atenção ao preparo das amostras que serão introduzidas na coluna cromatográfica, sendo esta etapa uma etapa crítica da presente metodologia analítica.

## **2.5 Preparo de amostras de material particulado atmosférico**

Para que seja possível realizar a quantificação dos ânions presentes no MP é necessário que os analitos estejam em fase líquida, visto que o equipamento utilizado para as análises químicas é utilizando princípio da injeção líquida através de capilares que succionam as amostras por bombas pneumáticas. Desta forma, faz se necessário o pré tratamento da amostra, permitindo que haja de fato a liberação dos compostos presentes no MP em soluções aquosas.

Entre as diversas técnicas analíticas empregadas para o pré tratamento de amostras sólidas, destaca-se a extração, podendo ter sua eficiência maximizada utilizando banho ultrassônico termostaticado. Além disso, é possível empregar

extrações eficientes com pouco volume de solução extratora, auxiliada pelo emprego de temperaturas, não sendo necessário no caso dos ânions emprego de reagentes tóxicos, o que aumentaria a insalubridade do procedimento de preparo de amostras. Assim, faz-se com que o procedimento de extração seja simples, prático e com grande quantidade de recipientes possíveis de serem submetidos ao programa à extração, aumentando assim a frequência analítica do estudo realizado. [84,85]

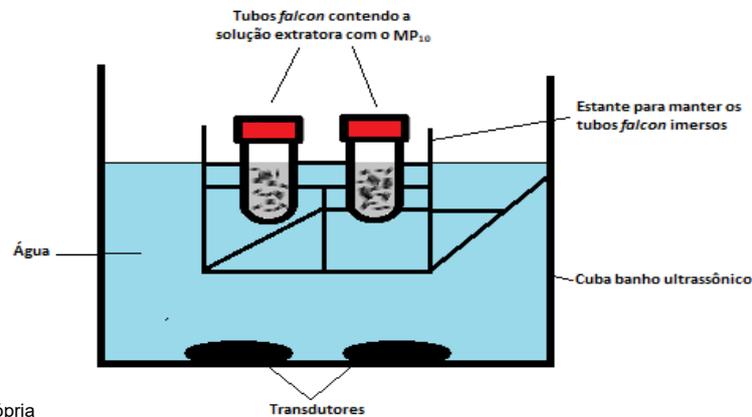
Vale ressaltar, que a utilização de água como solução extratora é uma alternativa ambientalmente amigável, e permite que a técnica seja mais largamente difundida, devido ao baixo custo, acessibilidade para realização do procedimento, e, por fim, não utilizar reagente caros, tóxicos, além de não gerar resíduos potencialmente tóxicos que precisam ser coletados e tratados, aumentando custo e interferindo na saúde e meio ambiente. [86]

A água deionizada, devido ao caráter polar possibilita interação altamente eficiente para extração de ânions em uma determinada amostra. Posteriormente a ação da água na matriz a ser extraída, permite que os íons sejam disponibilizados em solução pós procedimento reacional. Com isso, os ânions monitorados presentes em ambiente aquoso, permite que o analista realize as devidas quantificações com confiabilidade utilizando a cromatografia iônica como técnica analítica. [87]

Junto à solução extratora é possível utilizar de ferramentas analíticas que venham a aprimorar e auxiliar na interação dos compostos no preparo de amostras. Um exemplo é a utilização do vórtex. Esse equipamento permite que ondas mecânicas sejam geradas no interior do frasco onde contém os compostos a serem extraídos. O atrito provocado pela agitação física do recipiente permite que a solução extratora (água deionizada) interaja de forma mais eficiente com o material a ser extraído (PTS), auxiliando a dissolução tanto do filtro de fibra de vidro, quanto dos ânions.

Além disso, foi empregado o banho ultrassônico (US) para auxiliar na extração dos ânions em solução aquosa. O princípio dessa técnica de extração a partir da implosão de cavidades gasosas no ambiente reacional auxiliando no processo da liberação de compostos extraíveis em solução extratora. [81-83]. Uma das formas de usar US tem sido com frascos que contém sistema reacional da extração imersos dentro da cuba do banho ultrassônico para extração. Esse local contém água potencializando o US, visto que esse fluído auxilia na propagação das ondas cavitacionais geradas, como mostrado na Figura 3.

**Figura 3.** Esquema representativo de sistema experimental de extração do PTS dentro do banho ultrassônico.

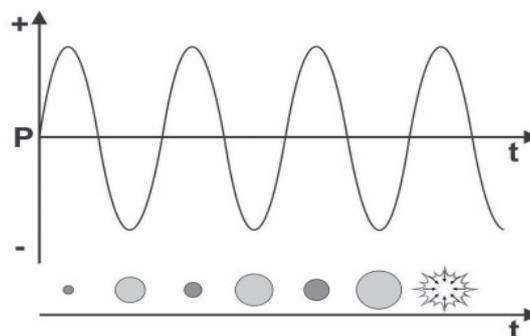


Fonte: autoria própria

Nesse equipamento contém a presença de transdutores, permitindo gerar ondas com elevada frequência e energia, em torno de 20 MHz.<sup>[65]</sup> Com essas ondas em estado elevado de energia e frequência permite que ondas cavitacionais sejam propagadas dentro do ambiente reacional que contém a amostra, favorecendo que os analitos sejam extraídos em solução.

As ondas provocadas pelo US interagem com a matriz a ser extraída, fazendo com que a solução extratora a ser utilizada consiga penetrar de maneira mais eficiente nos interstícios dessa matriz, Figura 4, auxiliando na transferência de massa do analito do MP à solução, permitindo liberação com eficiência em ambiente reacional. Assim, é possível de utilizar essa técnica como ferramenta para extração de ânions em matrizes ambientais, como o do presente estudo.<sup>[65,86-88]</sup>

**Figura 4.** Esquema representativo de como as ondas cavitacionais são geradas, fazendo assim com que ocorra sua interação com a matriz de estudo, permitindo extrair os analitos de estudo da amostra.



Fonte: Krug, 2010.

## 2.6 Estado da arte

Através do embasamento na literatura tem sido possível constatar o que alguns autores já fizeram e vem fazendo o monitoramento da concentração de PTS, MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> em dispersos em ambientes internos. Determinando também possíveis compostos potencialmente tóxicos neles presente, tanto no Brasil, quanto no mundo.

Através do estudo realizado por HAMRA et al. [89] foi possível constatar forte correlação entre a exposição à MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>. Incidência e mortalidades por câncer de pulmão foram relatadas, a qual o MP é referência ao critério máximo de periculosidade devido adentrar às vias respiratórias liberando compostos tóxicos ao indivíduo exposto. Além disso, POPE e colaboradores [90] comprovaram que no material particulado atmosférico pode conter misturas complexas de compostos tóxicos como orgânicos voláteis, nitratos, sulfatos e halogenados. Compostos esses que podem auxiliar na difusão de doenças graves como cardiovasculares, cardíacas, respiratórias, neurológicas e até mesmo levar a óbito.

Ao verificar o trabalho de FERREIRA e CARDOSO [1] a qual realizaram estudos de qualidade do ar em ambientes internos com 51 escolas do ensino básico em Coimbra, Portugal, foi possível determinar dentre diversos compostos como CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e MP<sub>10</sub> em ambientes internos e externos. Foi constatado que em 92% dessas escolas, os níveis de CO<sub>2</sub> e MP<sub>10</sub> nos ambientes internos estavam acima do permitido, e, concentrações essas, superiores aos de ambientes externos devido escassa ventilação. Seguindo nessa mesma ideia, o trabalho de Kunbincová[91] quantificou PTS em locais fechados e com pouca circulação de ar, como residências, obtendo valor de concentração que variaram de 59,028 a 114,583 µg m<sup>-3</sup>. Além disso, foi determinado diversos compostos metálicos como As, Cd, Cr e Pb.

ÁVILA [34] em sua dissertação de mestrado realizou a coleta de MP<sub>10</sub> em ambientes externos através de amostragens de grandes volumes e extraiu os íons presentes em amostras através de procedimento de lixiviação aquosa. Posteriormente, os ânions sulfato, nitrato, cloreto foram quantificados via cromatografia iônica, com as concentrações de 0,66 a 4,11 µg m<sup>-3</sup> 0,43 a 3,63 µg m<sup>-3</sup> 0,065 a 0,76 µg m<sup>-3</sup>, respectivamente. Mostrando assim que além do MP coletado nesses locais, havia também compostos tóxicos presentes nesses sítios ativos.

Liu e colaboradores [92] estudaram 49 diferentes ambientes, tanto internos, quanto externos de Beijin, China. Nesse estudo foi comparado os valores

determinados para diferentes tamanhos de partículas como  $PM_{10}$  e PTS. Dentre as diferentes quantificações nos ambientes internos, foi determinado em escritórios o intervalo de 34,7 a 222,8  $mg\ m^{-3}$  em bibliotecas de PTS, e, 25,1 a 68,0  $mg\ m^{-3}$  também de partículas totais em suspensão em dormitórios de estudantes.

Já SOLCI e FREITAS <sup>[35]</sup> realizaram seu estudo com diferentes dimensões de MP em ambientes urbanos e rurais em Londrina no Paraná. As concentrações de  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  foram de  $0,11 \pm 0,1\ \mu g\ m^{-3}$ ;  $0,21 \pm 0,11\ \mu g\ m^{-3}$ ;  $0,26 \pm 0,07\ \mu g\ m^{-3}$ , respectivamente. Por fim, no comparativo existente dos ambientes urbanos e rurais, todas as concentrações dos ambientes urbanos foram maiores que os rurais.

O estudo aqui presente tem o intuito de utilizar de amostrador de pequenos volumes, Handi-Vol, em ambientes internos localizados no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, coletando partículas totais em suspensão PTS com intuito de obter a matriz do estudo, possibilitando a extração aquosa auxiliada ao banho ultrassônico termostatizado. Posteriormente, determinar os ânions potencialmente tóxicos, utilizando a técnica de cromatografia iônica.

Ao realizar essa investigação é possível constatar que é a suma importância que o monitoramento da concentração de MP disperso no ambiente interno têm, junto da avaliação da periculosidade a exposição à compostos potencialmente tóxicos, como os ânions, podendo estar aderidos nessas amostras. Assim, faz-se necessário estudos mais aprofundados e com maior gama de compostos monitorados no MP. Corroborando a problemática, há o aumento crescente da tendência em que o ser humano expande dentro de locais fechados como escolas, universidades, laboratórios, trabalhos e domicílios, sendo esses caracterizados por serem de escassa circulação de ar.

Ademais, posterior à pandemia global do SARS-COV-2, aumenta exponencialmente, já que há correlação entre adoecimento grave por COVID-19 relacionada a exposição de poluição atmosférica e estudos como o aqui proposto contribuem para verificação da qualidade do ar de ambientes internos visando a diminuição de possíveis problemas associados à exposição e a dispersão de compostos tóxicos como material particulado e ânions, como o do presente estudo.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivos Gerais**

Otimizar metodologia de extração ambientalmente amigável em banho ultrassônico termostaticado para posterior determinação de ânions através da cromatografia iônica em PTS coletados em ambientes internos.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

(I) Selecionar os ambientes internos com baixa troca de ar a serem amostrados com base na possibilidade de exposição a ânions potencialmente tóxicos dentro Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Os laboratórios de pesquisa com maior número de amostragens, os laboratórios de ensino como ambientes possivelmente menos expostos e salas de professores como possíveis ambientes controle;

(II) Definir o plano amostral utilizando o amostrador Handi-Vol, realizando coletas noturnas de 15 horas nos laboratórios;

(III) Otimizar as variáveis significativas no procedimento de extração ambientalmente amigável auxiliada ao ultrassom, aplicando essa condição compromisso nas amostras de PTS;

(IV) Avaliar os parâmetros operacionais instrumentais do cromatógrafo iônico;

(V) Verificar a exatidão e precisão do método através da avaliação estatística considerando o uso de materiais de referência certificados, comparação entre metodologias e testes de adição e recuperação;

(VI) Aplicar o método às amostras de PTS coletadas no ano de 2019 e com estes contribuir para maior compreensão da qualidade do ar de ambientes internos e diagnóstico ocupacional.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

A água deionizada que foi utilizada nas diluições, aferições e como solvente extrator foi deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Como eluente foi empregado uma solução composta por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$  (CRQ, São Paulo, Brasil) e  $\text{NaHCO}_3$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (Merck, Darmstadt, Alemanha). Como soluções de limpeza da supressora de sódio do IC, foram utilizadas uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $100 \text{ mmol L}^{-1}$  (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e água ultrapura. Para a realização das curvas de calibração utilizou-se padrões de  $\text{NO}_3^-$  (Sigma-Aldrich, Brasil),  $\text{F}^-$  e  $\text{Br}^-$  (SpecSol, São Paulo, Brasil),  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (SpecSol, São Paulo, Brasil), todos em concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Para a avaliação da exatidão do método analítico foram utilizados os CRM's PACS-2 - *Marine Sediment Reference Materials*; LKSD 1 e LKSD 3 - *Lake Sediment Samples*; BCR 176 - *Fly Ash*; NIST 1633b - *Constituent Elements in Coal Fly Ash*;

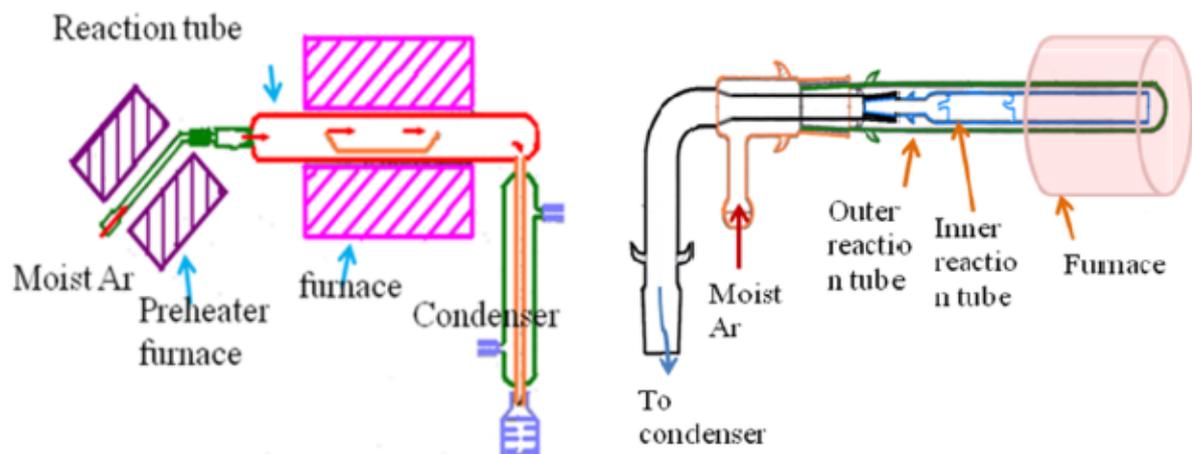
### 4.2. Instrumentação

Foi utilizado o cromatógrafo Iônico (modelo 761 Compact IC, Metrohm, Suíça), com pré-coluna (modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard, Metrohm), e uma coluna cromatográfica (modelo Metrosep A Supp 5 -  $150/4,0 \text{ mm}$ , Metrohm). Como fase estacionária foi empregado álcool polivinílico com grupos de amônia quaternária ( $\text{NR}_4^+$ ). Durante as análises químicas, foi utilizado um fluxo do eluente de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ , com volume de injeção de  $20 \mu\text{L}$  e detector de condutividade com sistema de supressão química.

O banho ultrassônico termostatizado (modelo 30LTS, Thornton, Inpec Eletrônica S.A., Brasil), um agitador vórtex (modelo Vórtex IKA®, Alemanha), uma centrífuga (micro processada, modelo Q222TM216, QUIMIS, Brasil) para o preparo da amostra. Foi utilizado para filtração dos extratos o filtro seringa  $45 \mu\text{m}$  (modelo Captiva, Agilent, EUA).

Para coleta das amostras utilizou-se um amostrador de médio volume (Handi-Vol, modelo HDCPC, Energética, Rio de Janeiro) para PTS, que operou com filtros de fibra de vidro (Energética, Rio de Janeiro, Brasil). Para comparação da metodologias aplicada com uma metodologia referência na extração de ânions em matrizes sólidas, possibilitando a realização de tratamentos matemáticos e estatísticos com intuito de verificar se há diferença significativa nas extração dos analitos monitorados. Para isso, foi utilizado um sistema de pirohidrólise foi utilizado a mufla (Nova Instrumentos, Brasil), na qual foram perfuradas em formato circular as duas extremidades, possibilitando que seja colocado tubo longo de quartzo. Tubo esse que permite que a amostra seja inserida no barco que contém a amostra e levada para a posição central da mufla. Além disso, foi utilizada a bomba pneumática (modelo IPC, Ismatec, Alemanha), para que haja a sucção de água ultrapura para dentro do ambiente reacional, permitindo supersaturação do tubo para posterior condensação no tubo *falcon* diretamente ligado no condensador<sup>[93]</sup> de borosilicato 3.3 (Special Glass, Brasil), conforme a Figura 5.

**Figura 5.** Esquema representativo do sistema de pirohidrólise utilizado como metodologia alternativa de extração dos ânions de interesse.



### 4.3. Amostragem das partículas totais em suspensão

No presente estudo, foram coletadas amostras de material particulado atmosférico em diferentes ambientes internos, empregando o amostrador portátil de médio volume, o Handi-Vol (modelo HDCTOX, Energética, Rio de Janeiro, Brasil), com filtro de fibra de vidro capaz de reter partículas totais em suspensão. Todos os locais amostrados foram dentro do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, desde salas de professores a laboratórios de ensino e pesquisa. Vale ressaltar, que todas as coletas foram realizadas durante o ano de 2019, sendo coletadas por  $15,0 \pm 0,2$  horas consecutivas, no período preferencialmente com menos expediente, das 18:00 às 09:00 horas do dia seguinte, e sempre com o consentimento dos responsáveis do determinado local de coleta.

A vazão média durante os estudos foi de  $0,23 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ , com um volume médio amostral de  $241 \pm 2,1 \text{ m}^3$  de ar. O equipamento foi ligado diretamente a um estabilizador com intuito de minimizar possíveis oscilações da rede elétrica da Universidade. Foi utilizado o Calibrador Padrão de Vazão de Médio Volume (CPVMV) (modelo Roots, Energética, Rio de Janeiro, Brasil).

Posteriormente ao período total de coleta, o equipamento desliga-se automaticamente. É possível então retirar o filtro do Handi-Vol já com o MP aderido no filtro. A parte do equipamento que fixa o filtro é desrosqueada, permitindo que haja sua manipulação na coleta. O filtro então é dobrado ao meio para diminuir possíveis perdas do material particulado coletado. Posteriormente é armazenado em envelopes de papel novos, onde são registradas as informações de data, local, variáveis de coleta e climatológicas. Vale ressaltar que todo o manuseio da amostra é com luvas novas, pinça e placa de *petri* limpos, com o intuito de diminuir as possíveis contaminações na coleta. O Handi-Vol empregado para a coleta da matriz do presente estudo, bem como os filtros podem ser compreendidos visualmente através da Figura 6.

**Figura 6.** Equipamento HANDI-VOL utilizado para a coleta do PTS nos diferentes ambientes do Departamento de Química da UFSC: (A) Filtro novo que será utilizado para o experimento; (B) Filtro com material particulado PTS coletados durante 15 horas consecutivas no laboratório 211 UFSC; (C) Equipamento Handi-Vol.

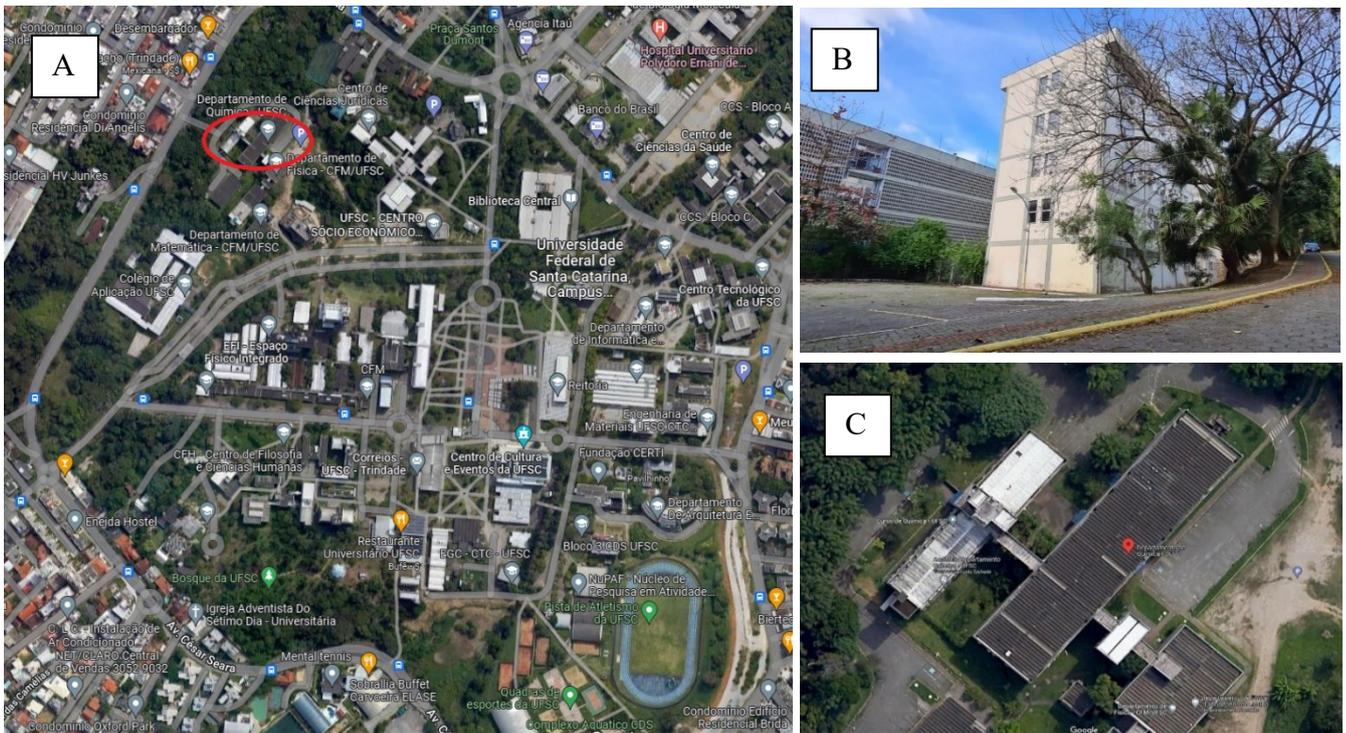


Na Figura 6A tem-se o filtro novo a ser utilizado no experimento, antes da coleta do MP. Na Figura 6B tem sido possível verificar o aspecto visual posteriormente à coleta em um ambiente alvo do estudo. É nítida a diferença, visto que como o equipamento succiona o ar, e, o filtro utilizado serve como superfície de retenção do MP que está disperso no ambiente, há uma tendência desse filtro ficar com aspecto visual de coloração preta a acinzentada. Isso ocorre devido ao material particulado disperso no ambiente se aderir ao filtro de fibra de vidro, fazendo assim com que esse material sirva como matriz do presente estudo.

#### 4.3.1. Ambientes internos de coleta

As coletas de PTS foram realizadas em diferentes ambientes internos, como salas de professor, laboratórios de ensino e pesquisa do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, campus Trindade, Florianópolis-SC. São duas edificações próximas e fisicamente separadas, os prédios de laboratório e administrativo (sala dos professores), está localizado entre o colégio e aplicação e centro de ciências jurídicas, conforme Figura 7.

**Figura 7.** Mapa com imagem de satélite da localização do departamento de Química da UFSC, Campus Trindade, Florianópolis, SC. A) Vista geral do campus, círculo vermelho demarcando o Departamento de Química; B) Vista parcial dos 2 prédios (em bege o prédio administrativo, com tijolo vazado, o prédio dos laboratórios); C) Vista aérea da posição dos dois prédios.



Fonte: Google maps e google imagens

Essas amostragens foram realizadas no ano de 2019, obtendo o quantitativo de 24 amostras utilizadas nesse estudo, após coleta, elas foram identificadas e armazenadas. Cada envelope continha uma amostra individual e os envelopes foram armazenados em um frasco hermético com a presença de sílica em pepitas, com o intuito de controlar a umidade presentes no ar e no recipiente. Esse frasco foi alocado em um local que não houvesse contato externo com outros indivíduos e afastado de possíveis interferências luminosas.

Para otimizações do procedimento de extração e das condições instrumentais, foi necessário utilizar amostras de PTS coletadas no ano de 2020 e 2021 visto que o quantitativo coletado no ano de 2019 havia número restrito de amostragem e com sequência de coleta nos ambientes. Dessa forma, foi necessário utilizar do mesmo tipo de MP para realizar o procedimento de otimização, porém, com novas amostragens. Como a parte de otimizações metodológicas foram realizadas no ano

de 2020 e 2021, foram coletadas amostras nos laboratórios 207 e 211 para realização desses procedimentos. Desta forma, as otimizações foram realizadas com a própria matriz do estudo, sem afetar o total coletado em 2019.

O laboratório 211 apresentou o maior número de indivíduos que circulam diariamente no desenvolver de suas atividades, em torno de 15 pessoas diariamente. Esse ambiente realizava preparo de amostras, a qual frequentemente são realizadas reações químicas envolvendo metodologias de extração, digestão e lixiviação, por exemplo. Utiliza-se desde matriz ambiental, biológica até derivados de resíduos da indústria petroquímica. Já o laboratório 207 foi onde estavam os equipamentos de análises espectrométricas do grupo de pesquisa.

Nesse local, há a presença de dois espectrômetros de absorção atômica e um espectrômetro de fluorescência atômica. Além disso, nesse ambiente foi observado também de uma mesa de reunião para discussão de resultados entre os pesquisadores ou em algum eventual caso pode ser utilizada para alimentação. Na Figura 8 encontram-se fotos dos ambientes amostrados.

**Figura 8.** Fotos dos ambientes de coleta dentro do Departamento de Química da UFSC: (A) Sala dos professores; (B) Laboratório de ensino de Analítica I; (C) Laboratório de ensino de Química Geral; (D) Laboratório de pesquisa 207; (E) Laboratório de pesquisa 211.



Os laboratórios de ensino 101, 102 e 106, sendo eles, Química Analítica I, Química Instrumental e Química Geral, respectivamente. Nestes laboratórios são realizadas diversas reações químicas, destinadas aos alunos de graduação tanto da química, quanto de outros cursos dentro da UFSC. Desta forma, são ambientes que também apresentam bastante circulação de pessoas, e, além do frequente uso de diversos reagentes nos respectivos procedimentos experimentais.

Já as salas dos professores dentro do Departamento, localizadas no andar superior dos laboratórios de ensino, no prédio administrativo. Nestes locais, os professores corrigem provas e trabalhos acadêmicos, realizam reuniões com alunos ou outros pesquisadores, se alimentam e guardam seus pertences, são ambientes a priori menos expostos a fontes comuns aos ambientes laboratoriais.

#### **4.4 Otimização multivariada do procedimento de preparo de amostra**

Para a realização do estudo multivariado de otimização da extração assistida por ultrassom (US), primeiramente foi estruturada a triagem com um planejamento fatorial de dois níveis completo, com adição de ponto central, a fim de se obter a significância dos fatores estudados. As variáveis escolhidas foram: tempo de US, temperatura, tempo de vórtex e volume adicionado de isopropílico.

A obtenção de uma condição experimental de referência para a extração assistida por US, foi necessário embasamento na literatura para nortear os experimentos realizados nessa triagem. Foi utilizado o trabalho de FERREIRA, 2016<sup>[2]</sup> com intuito de obter os níveis que seriam avaliados nos procedimentos de extração aquoso nesse tipo de matriz. Por alguns fatores foi empregado esse estudo como base para a avaliação estatística, tais como a semelhança da matriz, o tipo de procedimento de extração, a solução extratora a ser empregada, os ânions que foram monitorados e pela técnica de determinação que foi avaliada. Os valores e as variáveis apresentadas pelo autor foram os pontos centrais do planejamento fatorial completo proposto, possibilitando assim que através dos experimentos realizados, fossem obtidas novas condições de extração dos íons, que devem ser levadas em consideração para o avanço deste estudo. Os fatores foram variados conforme níveis expressos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Níveis utilizados no planejamento fatorial completo para triagem dos parâmetros.

<b>Fator</b>	<b>Nível mínimo</b>	<b>Ponto central</b>	<b>Nível máximo</b>
Temperatura, °C	25	45	65
Tempo de US, min	10	35	60
Volume de álcool Isopropílico, µL	0	500	1000
Tempo de vórtex, min	0	1	2

Vale ressaltar que, a massa de amostra de MP foi mantida constante em 30 mg durante os experimentos. A temperatura do banho ultrassônico termostatizado foi controlado durante todo o estudo, mantendo-se constante durante o estudo. Posteriormente, na avaliação dos resultados obtidos da triagem, foi possível utilizar um planejamento de experimentos de três níveis com o intuito de definir e direcionar as condições do procedimento de extração assistida por US.

Em sequência optou-se pelo planejamento de metodologia de superfície de resposta, sendo utilizado o planejamento Box Behnken (BBD) para estudar a temperatura, tempo de US e tempo de vórtex, como mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Níveis utilizados no planejamento Box Behnken.

<b>Fator</b>	<b>Nível mínimo</b>	<b>Ponto central</b>	<b>Nível máximo</b>
Temperatura, °C	20	40	60
Tempo de US, min	10	25	40
Tempo de vórtex, min	2	6	10

O tratamento dos dados foi realizado com o software Statistica 13.5, versão disponível na plataforma da UFSC (*Statsoft*, Tulsa, EUA). A função desejabilidade foi aplicada aos resultados obtidos para os ânions a fim de maximizar a resposta compromisso para o procedimento de extração dos ânions MP com detecção por IC.

Os filtros coletados do Handi-Vol foram divididos ao meio, guardando-se a metade para futuras aplicações na determinação dos constituintes inorgânicos. A outra metade serviu como matriz para a determinação dos ânions neste estudo. Para planejamento foi utilizando também as massas médias de 30 mg de amostra de PTS. Essa amostra foi particionada cuidadosamente e pesadas diretamente em frasco tipo

*falcon* de 15 mL. Para cada extração adicionou o volume de 10 mL de água deionizada, sendo submetidas às respectivas condições experimentais dos planejamentos. Posteriormente à extração dos ânions, todas as amostras foram levadas à centrífuga por 3500 rotações por minuto (rpm) durante 10 minutos. O sobrenadante foi retirado e armazenado em outro frasco tipo *falcon* para que seja utilizado como extrato para posterior determinação. Por fim, segundos antes da injeção dessa amostra no IC, filtra-se com filtro de porosidade de 45µm. Esta etapa, teve como intuito retirar qualquer tipo de partícula sólida com dimensão superior ao desse filtro, evitando possíveis entupimentos ou diminuição da vida útil da pré-coluna e coluna cromatográfica.

#### **4.5. Parâmetros instrumentais do cromatógrafo iônico**

Para que sejam realizadas as determinações dos analitos do estudo de forma exata e precisa, umas das variáveis que deve ser monitorada são as condições instrumentais de operação do cromatógrafo iônico. Desta forma, verificam-se as recomendações que a *Metrohm* indica para a operação do cromatógrafo. Foi sugerido as condições compromisso para as determinações aniônicas utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100  $\text{mmol L}^{-1}$  para a limpeza dos capilares, após injeção no equipamento, água deionizada para retirada de resquícios de ácido ou da amostra; e o eluente, uma solução tampão de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3,2  $\text{mmol L}^{-1}$  e  $\text{NaHCO}_3$  1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , para manter a força iônica, além de auxiliar a amostra percorrer a coluna cromatográfica até o detector.

A otimização da vazão de injeção, ou seja, o volume que foi injetado com o intuito de distanciar de forma mais pronunciada os picos em que os ânions saem no cromatograma. A vazão recomendada pelo equipamento foi de 0,5  $\text{mL min}^{-1}$ . Desta forma, foi monitorado a vazão de 0,5; 0,6; 0,7  $\text{mL min}^{-1}$ . Verificou-se que em algumas amostras, devido à baixa concentração de fluoreto, o pico cromatográfico da água era próximo ao íon fluoreto. Sendo assim, optou-se por utilizar como vazão compromisso norteadora do experimento a que houvesse maior intervalo entre picos expressos, acarretando em picos cromatográficos mais bem resolvidos no tempo de retenção. Fixou-se a vazão em 0,5  $\text{mL min}^{-1}$ . Conseqüentemente, mais precisão na integração dos picos cromatográficos, obtendo maior confiabilidade nos resultados.

#### 4.6. Avaliação da exatidão

Após otimizações experimental e instrumental, foram submetidas amostras de material de referência certificado ao método de extração otimizado. Os diversos CRM's possuem valores informados para os ânions determinados. Junto a isso, foi realizado teste de adição e recuperação para avaliação da exatidão, sendo adicionados 1,0 e 3,0 mg L<sup>-1</sup> da solução multi aniônica nas amostras de PTS, com tempo de 24 h antes do procedimento de extração, e, posteriormente, determinação empregando a cromatografia iônica. Foi ainda realizada a comparação do procedimento de preparo de amostras com a pirohidrólise, metodologia de referência e adequado para quantificação de ânions em diferentes amostras.

A pirohidrólise baseia-se [93-95] na supersaturação de vapor aquoso dentro de um tubo de quartzo. Esse tubo foi fixado dentro da mufla que atinge a temperatura de 1000°C. Para extração dos ânions foram utilizados 30 mg da amostra de PTS, colocada no recipiente de porcelana e inserida no tubo de quartzo durante 30 minutos. A vazão do gás carreador (ar) foi de 10 mL min<sup>-1</sup>, permitindo que o vapor de água do ambiente reacional consiga interagir com os ânions que são liberados da amostra de PTS, e sejam direcionados ao condensador. Com o fenômeno da condensação ocorrendo gradualmente, o vapor de água junto da presença dos ânions forma derivados ácidos líquidos, como HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HBr. Com essa solução sendo gerada, ela entra em contato com o recipiente de coleta de amostra, que contém uma solução *pool* de 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 150 mmol L<sup>-1</sup> e NH<sub>4</sub>OH 50 mmol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OH.

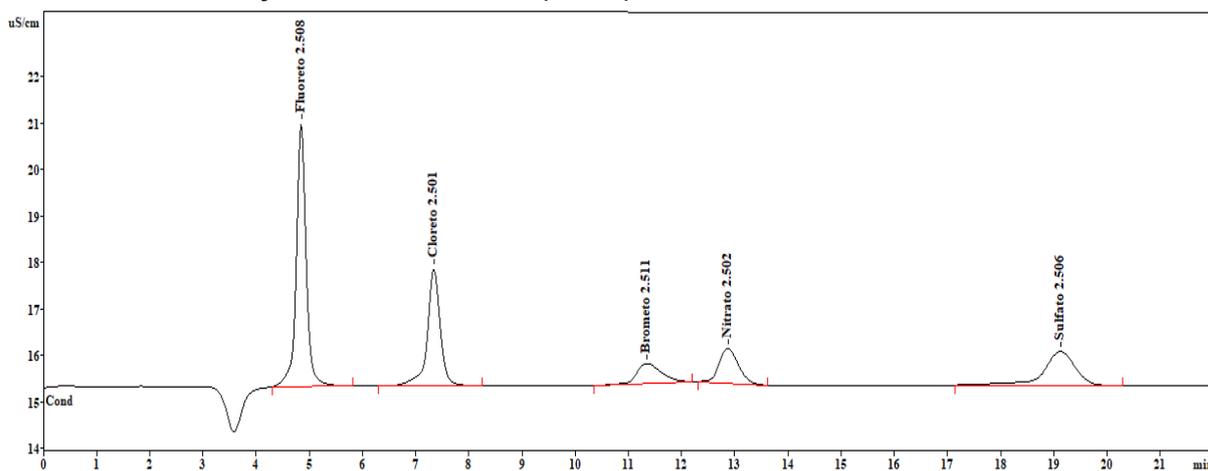
As amostras de PTS e CRM's foram submetidas as mesmas metodologias de preparo. Testes estatísticos de avaliação de significância foram realizados, como o teste t pareado para 95% de confiança. Foram também determinados os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) com base na relação sinal ruído de 10 medidas da solução do branco analítico [96,97]. Por fim, o método analítico otimizado foi aplicado às amostras de PTS coletadas no ano de 2019 para avaliação da exposição destes ambientes internos aos ânions determinados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análise dos cromatogramas

Para que seja possível realizar o presente estudo utilizando a análise de PTS por cromatografia iônica para determinação de íons fluoretos, cloreto, brometo, nitrato e fosfato nas amostras de PTS, foi necessário compreender como os dados são fornecidos para que seja possível obter as conclusões de forma efetiva da realidade experimental. A Figura 9 possibilita visualmente melhor como foi fornecido o cromatograma pelo *software* a partir da corrida cromatográfica para as amostras.

**Figura 9.** Cromatograma obtido através da análise da concentração de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  do ponto da curva de calibração, fornecendo a resposta para os cinco ânions de estudo.



É possível notar que ocorre a integração de um pico cromatográfico abaixo do eixo horizontal do plano cartesiano, em torno de 3,5 minutos. Esse pico representa a medida da condutividade da água utilizada na diluição das amostras e no eluente. Esse pico tem sido conhecido como “volume morto” da análise cromatográfica. [67] Vale ressaltar que, em todas as amostras, esse pico foi expressivo, porém, o desafio analítico instrumentalmente foi distanciar o pico da água do pico do analito que sairá em sua sequência. Desta forma, como o íon fluoreto foi o primeiro ânion a ser registrado na corrida cromatográfica, sendo de suma importância que haja distanciamento entre eles, permitindo integração de forma mais eficaz pelo cromatógrafo e as condições estabelecidas para análise química, obtendo os resultados confiáveis. [82]

Ao verificar a corrida cromatográfica, foi possível notar que os ânions integraram sempre em ordem: fluoreto, cloreto, brometo, nitrato e sulfato. Como previamente, às determinações foi realizada usando uma curva de calibração com concentrações conhecidas, o programa computacional correlaciona o tempo de eluição com a condutividade obtida para aquele ânion monitorado. Logo, o equipamento utiliza dessa correlação quantitativa e fornece a concentração de fato do composto determinado em  $\text{mg L}^{-1}$ .

Como já abordado anteriormente, quanto menor a afinidade existente entre o analito da amostra e o sítio ativo da coluna cromatográfica, menor tempo essa amostra será retida, e, conseqüentemente, mais rápida ela será eluída. Sendo assim, ao avaliar os resultados obtidos no cromatograma corrobora-se a teoria da cromatografia iônica, visto que o fluoreto, devido à menor interação com a coluna cromatográfica, é o composto que mais rápido foi eluído. Conseqüentemente, foi o primeiro ânion de estudo a ser registrado no cromatograma. Esquema análogo ao sulfato, que devido à maior interação com a coluna cromatográfica, mais tempo é despendido para que seja eluído, e, conseqüentemente, mais é levado para ser expresso no gráfico, sendo o último analito a ser registrado. <sup>[81,82]</sup>

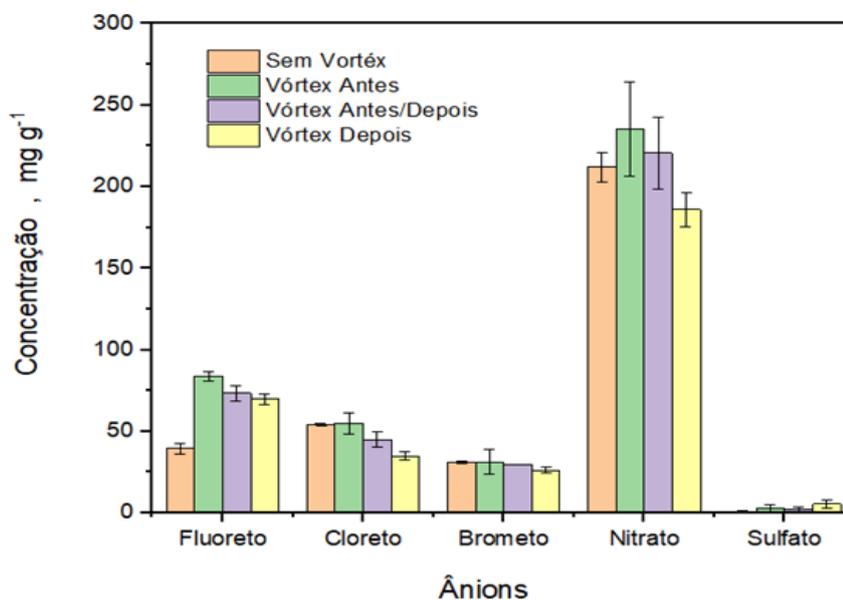
## **5.2 Avaliação do efeito do vórtex na extração**

A utilização do vórtex tem o intuito de aumentar a área de contato das partículas sólidas presentes da amostra de PTS, com o meio extrator aquoso. Desta forma, o aparelho proporciona agitação mecânica da água, fazendo com que ocorra maior fluxo do meio extrator com a amostra de PTS, e, conseqüentemente, haja aumento da interação do material sólido com o líquido, ocorrendo a transferência de massa de maneira mais facilitada. Na Figura 10 encontra-se o resultado de um estudo preliminar feito de forma univariada quanto ao momento de submeter as amostras de MP ao vórtex, se antes ou depois das etapas de tempo e temperatura de US.

Neste estudo foram elaboradas diferentes comparações entre a utilização de vórtex em distintos momentos. Procedeu-se a variação em 4 níveis, desde a não utilização na extração aquosa; agitação anterior; agitação posterior; agitação anterior e posterior à extração utilizando o ultrassom. Foi possível constatar que há um perfil comportamental semelhante para os ânions quantificados. Pode-se observar que no

caso dos íons fluoreto e nitrato, há uma melhora na extração iônica utilizando o vórtex anterior ao procedimento de ultrassom. Para os outros compostos iônicos, como cloreto, brometo e sulfato, não há diferença na utilização prévia ou posterior à extração. Desta forma, optou-se por utilizar o vórtex anterior ao procedimento de ultrassom, visando melhora na interação dos ânions de interesse com a solução extratora.

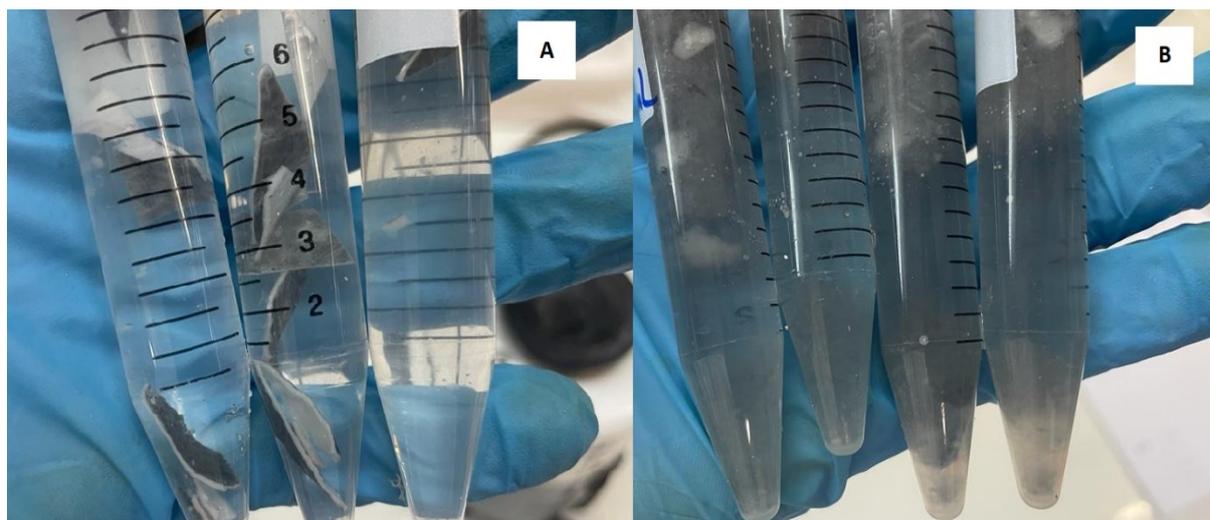
**Figura 10.** Utilização de vórtex em diferentes etapas do estudo para quantificação de ânions empregando a cromatografia iônica.



Além disso, foi possível verificar que a agitação posterior ao procedimento de extração interfere de forma negativa, já que a concentração obtida para os ânions foi menor. Esse fato pode ocorrer visto que o aparelho de ultrassom gera ondas cavitacionais que interagem com a amostra. Essa interação tem o intuito de liberar de forma mais efetivas os íons presentes no PTS. Porém, quando ocorre essa liberação, os íons tendem a ficar solúveis no solvente extrator (água). Esses íons provavelmente são liberados no ambiente reacional, e devido volatilidade, ao abrir o frasco para os próximos procedimentos, há uma perda nesse quantitativa em sua concentração. Assim, as concentrações obtidas são menos pronunciadas ao utilizar o vórtex anteriormente à extração

Na Figura 11 encontram-se apresentadas a solução sem agitação (A) e com a agitação em vórtex (B). É possível contatar visualmente que quando ocorre agitação mecânica da solução, ela tende a ficar mais turva. Essa turbidez ocorre devido à ação da água interagir com o PTS, permitindo que haja maior liberação dos compostos iônicos presentes no filtro, em solução, antes mesmo da extração com US. Desta forma, o ambiente reacional tende a ficar mais turvo, e, conseqüentemente, ocorre maior desprendimento de partículas do PTS em solução aquosa ao longo do procedimento de extração. Assim, optou-se pela utilização da agitação em vórtex previamente à extração empregando o ultrassom, visto que quanto maior a extração dos ânions em solução devido à agitação do ambiente reacional, pode favorecer a solubilização dos ânions através do efeito da temperatura e do tempo de US proposta pela metodologia.

**Figura 11.** Aspecto visual A) sem agitação em vórtex e B) com agitação vórtex.



### **5.3. Planejamento experimental para otimização do procedimento de extração.**

#### **5.3.1. Planejamento fatorial completo**

Para que seja possível realizar procedimentos de extração, foi necessário utilizar solução extratora aquosa que não interfira nas quantificações via cromatografia iônica. Ou seja, empregar extrações ácidas ou alcalinas não são convenientes visto que há a liberação de frações moleculares e iônicas em solução, fazendo assim com que haja interferência nos valores quantificados pela técnica, ou até mesmo saturação dos sítios ativos da coluna cromatográfica. [98,99]

Assim sendo, foi aplicada como solução extratora empregando água, em diferentes combinações de condições reacionais, alterando tempo de extração, tempo de agitação, temperatura da extração e adição de álcool isopropílico. Esse álcool foi adicionado para verificar se a alteração da hidrofobicidade do ambiente reacional poderia ou não melhorar a interação do solvente extrator (água) com a amostra de PTS. [88] Esses parâmetros ao serem alterados podem melhorar a extração dos ânions na amostra coletada de forma sinérgica, fazendo assim com que seja necessário avaliar qual melhor conjunto de variáveis obtém as melhores respostas.

Primeiramente, foi realizado o estudo do planejamento fatorial  $2^4$ , sendo conduzido com 4 fatores de estudo, sendo eles escolhidos: temperatura do banho ultrassônico, tempo extração em banho ultrassom termostaticado, volume de álcool isopropílico adicionado à solução extratora e tempo de agitação em vórtex. Esses estudos foram realizados em 2 níveis (máximo e mínimo).

Foi elaborada também triplicata do ponto central entre esses dois níveis com intuito de avaliar o erro experimental e verificar a significância da curvatura entre os níveis avaliados. Na Tabela 3 encontra-se o planejamento fatorial completo com valores codificados entre parênteses. Por serem cinco analitos estudados, foi utilizada a múltipla resposta (MR) maximizada, como resposta do planejamento a partir da concentração dos íons, a fim de obtenção da mesma condição para todos os analitos estudados [99]. A MR foi calculada pela Equação 1.

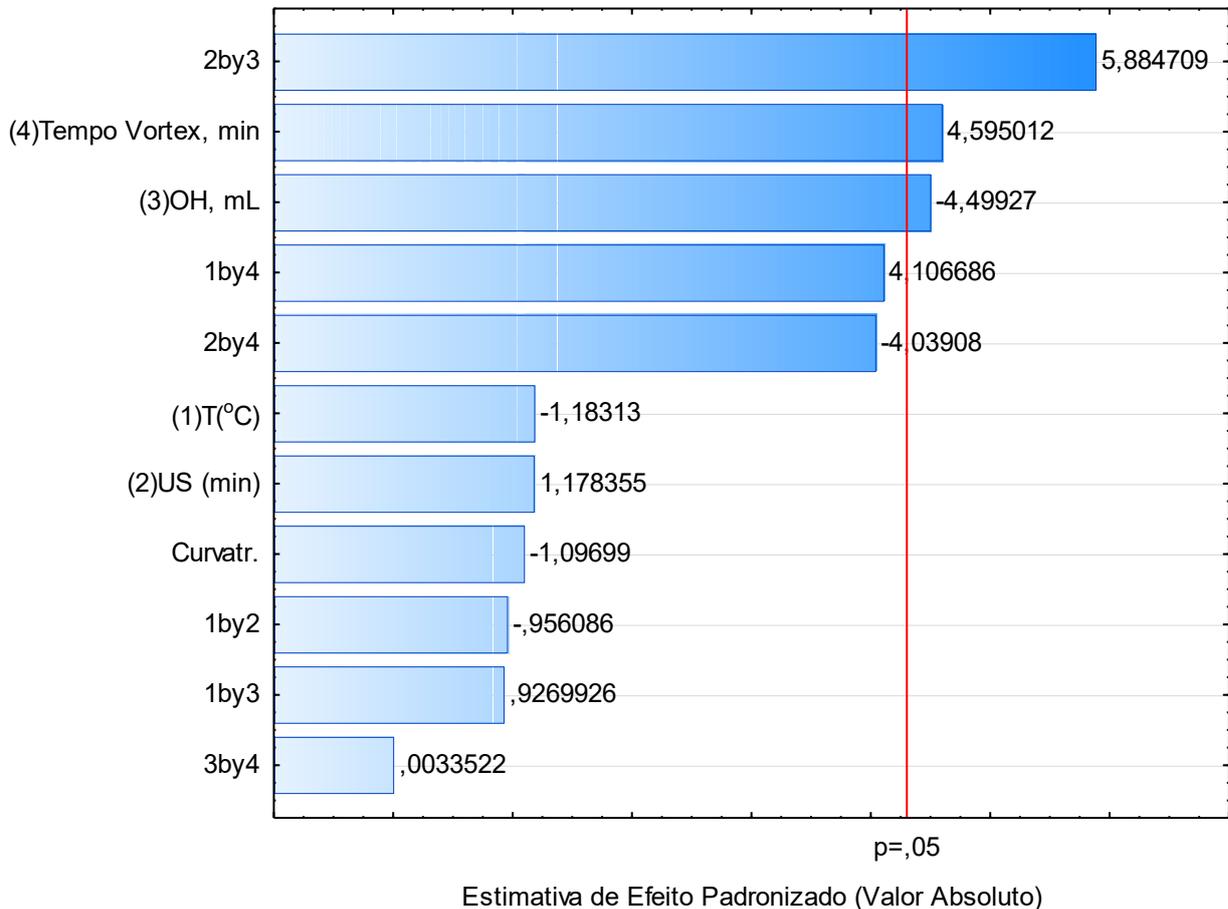
$$MR = \sum_{i=1}^5 [\text{analito}]_i / [\text{analito}]_{\text{maior}} \quad (\text{Equação 1})$$

**Tabela 3.** Planejamento fatorial  $2^4$  multivariado, com 4 variáveis de estudo em 2 níveis, com triplicata de ponto central.

Exp.	T (°C)	US (min)	Vol. álcool isopropílico (mL)	Vórtex (min)	mg g <sup>-1</sup>					MR
					F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
1	25 (-1)	10 (-1)	0 (-1)	0 (-1)	1,63	2,22	0,44	2,37	2,31	4,0
2	65 (+1)	10 (-1)	0 (-1)	0 (-1)	1,33	2,21	0,37	1,94	1,95	3,4
3	25 (-1)	60(+1)	0 (-1)	0 (-1)	1,55	2,13	0,42	2,28	2,26	3,8
4	65 (+1)	60 (+1)	0 (-1)	0 (-1)	1,39	1,94	0,37	1,99	1,99	3,4
5	25 (-1)	10 (-1)	1000 (+1)	0 (-1)	1,23	1,74	0,33	1,85	1,80	3,1
6	65 (+1)	10(-1)	1000 (+1)	0 (-1)	1,15	1,64	0,30	1,70	1,63	2,8
7	25 (-1)	60 (+1)	1000 (+1)	0 (-1)	1,60	2,20	0,41	2,32	2,19	3,8
8	65 (+1)	60 (+1)	1000 (+1)	0 (-1)	1,36	2,19	0,32	2,32	2,14	3,6
9	25 (-1)	10 (-1)	0 (-1)	2 (+1)	1,61	2,27	0,43	2,36	2,32	4,0
10	65 (+1)	10(-1)	0 (-1)	2 (+1)	1,86	2,39	1,58	1,95	1,81	4,5
11	25 (-1)	60(+1)	0 (-1)	2 (+1)	1,66	2,61	0,45	1,99	1,77	3,7
12	65(+1)	60 (+1)	0 (-1)	2 (+1)	1,62	2,71	0,38	2,33	1,25	3,6
13	25 (-1)	10 (-1)	1000(+1)	2 (+1)	1,61	2,51	0,42	1,97	1,37	3,5
14	65 (+1)	10 (-1)	1000(+1)	2 (+1)	1,57	2,46	0,40	1,93	1,99	3,7
15	25 (-1)	60 (+1)	1000 (+1)	2 (+1)	1,57	2,46	0,40	1,77	2,09	3,6
16	65 (+1)	60 (+1)	1000(+1)	2 (+1)	1,56	2,65	0,41	2,02	2,08	3,8
17	45 (0)	35 (0)	500 (0)	1 (0)	1,59	2,58	0,41	1,92	1,64	3,6
18	45 (0)	35 (0)	500 (0)	1 (0)	1,54	2,50	0,39	1,86	1,47	3,4
19	45 (0)	35 (0)	500 (0)	1 (0)	1,54	2,51	0,40	2,39	1,56	3,7

Os gráficos de múltipla resposta são construídos com o intuito de expressar a significância das variáveis analisadas e indicam os efeitos dessas variáveis na resposta observada, avaliando as significâncias dos efeitos principais e das interações existentes entre os fatores. [98] Permitindo assim que haja a verificação da influência das variáveis ao interagir entre si no processo de extração dos íons nas PTS. Os gráficos de Paretos considerando a MR encontra-se na Figura 12.

**Figura 12.** Gráfico de Paretos obtido a partir da múltipla resposta para avaliar o efeito dos cinco ânions de estudo.



No gráfico de Pareto ilustrado na Figura 12, os valores superiores à linha vermelha no gráfico indicam que a variável monitorada foi significativa considerando um nível de confiança de 95%( $p=0,05$ ). Portanto, essa conclusão deve ser considerada nas próximas otimizações empregando a metodologia de superfície de resposta.

Considerando a MR que compila a máxima condição compromisso para efeito das respostas obtidas pelos analitos, observa-se que a variável mais significativa foi a interação dos fatores volume de álcool isopropílico e US (2x3), com efeito positivo, indicando que esses dois fatores têm comportamento favorável e equivalente. O segundo fator mais significativo, foi o efeito sobre a resposta através do tempo de vórtex, com valor positivo, apontando que maiores tempos de agitação acarretam em melhor a extração dos analitos. O terceiro fator mais significativo foi o próprio volume

de álcool isopropílico, porém, com valor de efeito negativo, direcionando a conclusão de que quanto mais próximo ao nível mínimo no planejamento fatorial proposto, melhor a extração da maioria dos ânions. Vale ressaltar que o nível mínimo foi a ausência de álcool.

Os fatores US e temperatura considerando a maximização das respostas individuais não tiveram efeitos significativos, porém a temperatura apresentou efeito negativo, ou seja, temperaturas menores, melhor para a extração dos analitos. O efeito do US foi positivo indicando que maior tempo de US favorecem a extração. Com base nestes resultados, os parâmetros da extração ultrassônica, devido à interação significativa, e, a utilização do vórtex são fatores que merecem maior investigação por uma metodologia de superfície de resposta. O volume de álcool que teve efeito negativo, permitindo concluir que o nível mínimo deste fator, a ausência de álcool, foi melhor para extração dos analitos, permitindo retirar esse parâmetro do novo planejamento de experimento de três níveis.

Uma dúvida recaiu para o fator temperatura, pois considerando o gráfico Paretos dos ânions separadamente (apêndice 1), o comportamento deles foram diferentes entre si. Justificável, visto que cada um tem raio iônico, afinidade eletrônica, afinidade com outros compostos, estabilidade, reatividade, tendência à volatilização e outros comportamentos distintos entre si. A temperatura foi um fator significativo para o íon fluoreto, com efeito negativo, e, para o brometo, com efeito positivo. Por esse motivo, optou-se por levar a variável temperatura para o próximo planejamento experimental do utilizando metodologia de superfície de resposta, empregando o planejamento Box Behnken.

### **5.3.2. Planejamento Box Behnken**

A metodologia de superfície de resposta tem o intuito de modelar estatisticamente os dados, estruturando-os em superfícies tridimensionais em coordenadas.<sup>[84]</sup> Assim, possibilita a observação de regiões de máximo ou de mínimo, onde o efeito das interações das variáveis no experimento pode ser visualmente melhor modelado. Observando os gráficos e as informações obtidas dessa modelagem, foi possível obter respostas ótimas compromisso para uma conclusão mais fidedigna do estudo.<sup>[98,99]</sup>

O BBD proposto baseado em planejamentos fatoriais incompletos estruturados na figura de uma caixa, que avalia as variáveis em três níveis. Mostra-se bastante eficiente em menor quantidade de experimentos do que comparado a um planejamento fatorial completo em três níveis, em que o número de experimento é  $3k$ . O número de experimentos do BBD foi dado por  $2k(k - 1) + CP$ , sendo  $k$  as variáveis experimentais e  $CP$  as replicatas do ponto central. [99]

Após análise simultânea dos resultados do planejamento fatorial realizado anteriormente, foi aplicado o BBD como metodologia de superfícies de resposta. Assim, foi estabelecida a condição ótima de trabalho quanto ao tempo de vórtex, tempo de US e temperatura. Para o novo planejamento, os níveis de observação foram alterados conforme Tabela 4, com base nos efeitos encontrados, auxiliando a melhora dos resultados obtidos.

**Tabela 4.** Tabela de correlação dos níveis do experimento e os valores obtidos em  $\text{mg g}^{-1}$  e o valor final da deseabilidade total considerando os cinco ânions de estudo.

EXP.	T(°C)	US (min)	Vortéx (min)	Concentração em $\text{mg g}^{-1}$					D
				F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
1	20 (-1)	10 (-1)	6 (0)	1,631	2,305	0,892	10,660	2,187	0,000
2	60 (1)	10 (-1)	6 (0)	1,666	3,592	1,087	7,135	2,285	0,072
<b>3</b>	<b>20 (-1)</b>	<b>40 (1)</b>	<b>6 (0)</b>	<b>1,653</b>	<b>2,315</b>	<b>0,928</b>	<b>10,982</b>	<b>2,256</b>	<b>1,000</b>
4	60 (1)	40 (1)	6 (0)	1,632	3,516	0,980	6,724	2,110	0,192
5	20 (-1)	25 (0)	2 (-1)	1,628	3,420	1,006	6,782	1,953	0,000
6	60 (1)	25 (0)	2 (-1)	1,707	3,613	1,035	6,875	2,218	0,031
7	20 (-1)	25 (0)	10 (1)	1,655	3,498	1,014	6,760	2,045	0,200
8	60 (1)	25 (0)	10 (1)	1,601	3,420	0,980	6,668	2,058	0,000
9	40 (0)	10 (-1)	2 (-1)	1,664	3,518	1,037	7,095	2,049	0,236
10	40 (0)	40 (1)	2 (-1)	1,643	3,456	1,015	6,983	2,015	0,242
11	40 (0)	10 (-1)	10 (1)	1,648	2,323	0,915	10,821	2,222	0,909
12	40 (0)	40 (1)	10 (1)	1,697	2,424	0,927	11,251	2,329	0,000
13	40 (0)	25 (0)	6 (0)	1,674	2,384	0,939	10,811	2,154	0,846
14	40 (0)	25 (0)	6 (0)	1,640	2,328	0,919	10,704	2,233	0,905
15	40 (0)	25 (0)	6 (0)	1,651	2,419	0,889	11,143	2,183	0,388

O planejamento proposto foi realizado considerando amostra de PTS coletado nos anos de 2021, como a realidade do laboratório neste ano em função da limitação para atividades presenciais, devido à Pandemia da SARS-COV-2, considerou-se que os níveis de concentração poderiam ser baixos e optou-se por realizar os

experimentos considerando o enriquecimento da amostra de PTS com  $3 \text{ mg L}^{-1}$  da solução multi-iônica de fluoreto, cloreto, brometo, nitrato e sulfato. O intuito dessa adição foi garantir níveis quantificáveis de todos os analitos, em todos os experimentos previsto no planejamento proposto. Além de acompanhar se houve alguma perda de algum analito, seja por complexação com algum composto, seja por volatilização ou precipitação. Na Tabela 4 encontram-se os resultados obtidos para o Planejamento Box-Behnken considerando três variáveis, sendo a expressão  $2^3 + 3 + 3\text{CP}$  para estudo das variáveis experimentais e desejabilidade global obtida. [98]

Ao realizar os experimentos desse estudo, foi possível obter os cromatogramas das respectivas análises químicas da amostra de PTS fortificada. Foram comparados os valores obtidos sem a adição e com a adição de  $3 \text{ mg L}^{-1}$  da solução multi-iônica para verificar concordância dos valores obtidos. Os percentuais variaram entre 93,5 a 121,8% para dos analitos de interesse, obtendo boa recuperação dos valores adicionados para os ânions:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Porém, verificou-se que para o íon brometo, ocorre alguma reação paralela ou perda durante o procedimento de extração, acarretando no valor médio de recuperação encontrado de 35,6%, sendo muito abaixo do previsto.

Observando as concentrações dos ânions nos diferentes experimentos percebe-se que não há uma única condição experimental que favoreça a máxima extração de todos os analitos, sendo assim optou-se por utilizar a função desejabilidade para o tratamento das múltiplas respostas obtidas. A função desejabilidade é uma estratégia de combinação dos dados para estabelecer uma condição ótima que favoreça uma extração compromisso entre todos os analitos. Nesta função, cada concentração em massa/massa foi transformada em desejabilidade individual ( $d_i$ ), que comumente representa a conversão das concentrações em valores entre 0 e 1, sendo o 0 atribuído à resposta indesejável e 1 à resposta desejável. [99]

A situação mais comum no caso de um estudo de extração seria aplicar os cálculos de desejabilidade de forma que  $d_i=1$  fosse atribuída para a máxima respostas analitos, sendo esta a resposta alvo, como uma tentativa de encontrar a condição de máxima extração. No entanto, como já citado previamente, não há uma condição observada na extração que atenda a todos os analitos no

planejamento. Assim, optou-se por observar qual experimento do planejamento favoreceu a maioria dos analitos sem prejuízo significativo dos demais. [98,99]

Sendo assim, o cálculo da desejabilidade foi realizado considerando que o valor alvo (T) estaria entre o menor (L) e o maior (U) valor de concentração observado para cada analito. O experimento 3 do planejamento permitiu valores de concentração dos analitos de 97%, 64%, 85%, 98%, 97% da máxima concentração observada no planejamento para F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, respectivamente. Foi considerada a variação de 0,1% dos valores de concentração obtidos no experimento 3 para criar uma faixa de concentração alvo (T<sub>1</sub>; T<sub>2</sub>). É possível compreender visualmente melhor através da Tabela 5, que para valores de concentração dentro deste intervalo alvo foi atribuído di=1. [98] Também foram criados 2 critérios de desejabilidade calculáveis para os demais valores de concentração obtidos, de forma que a di calculada pode estar acima e abaixo da faixa ideal.

**Tabela 5.** Critérios alvo para desejabilidade individual (di) igual a 1.

Faixa ideal de concentração, mg g <sup>-1</sup>		
Analito	Valor Alvo (T <sub>1</sub> ) na Eq.1	Valor Alvo (T <sub>2</sub> ) na Eq. 2
F <sup>-</sup>	1,651	1,655
Cl <sup>-</sup>	2,313	2,317
Br <sup>-</sup>	0,927	0,929
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10,971	10,993
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,254	2,258

Sendo assim foram estabelecidas as seguintes restrições para o cálculo da desejabilidades individuais, e, posterior cálculo da desejabilidade global [98]:

1. di= 1 para concentrações nas faixas da Tabela 5;

2. 0≤di<1 para concentrações abaixo de T<sub>1</sub> considerando a Equação 2 e acima de T<sub>2</sub> considerando a Equação 3;

$$d_i = \left( \frac{y_i - L}{T_1 - L} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

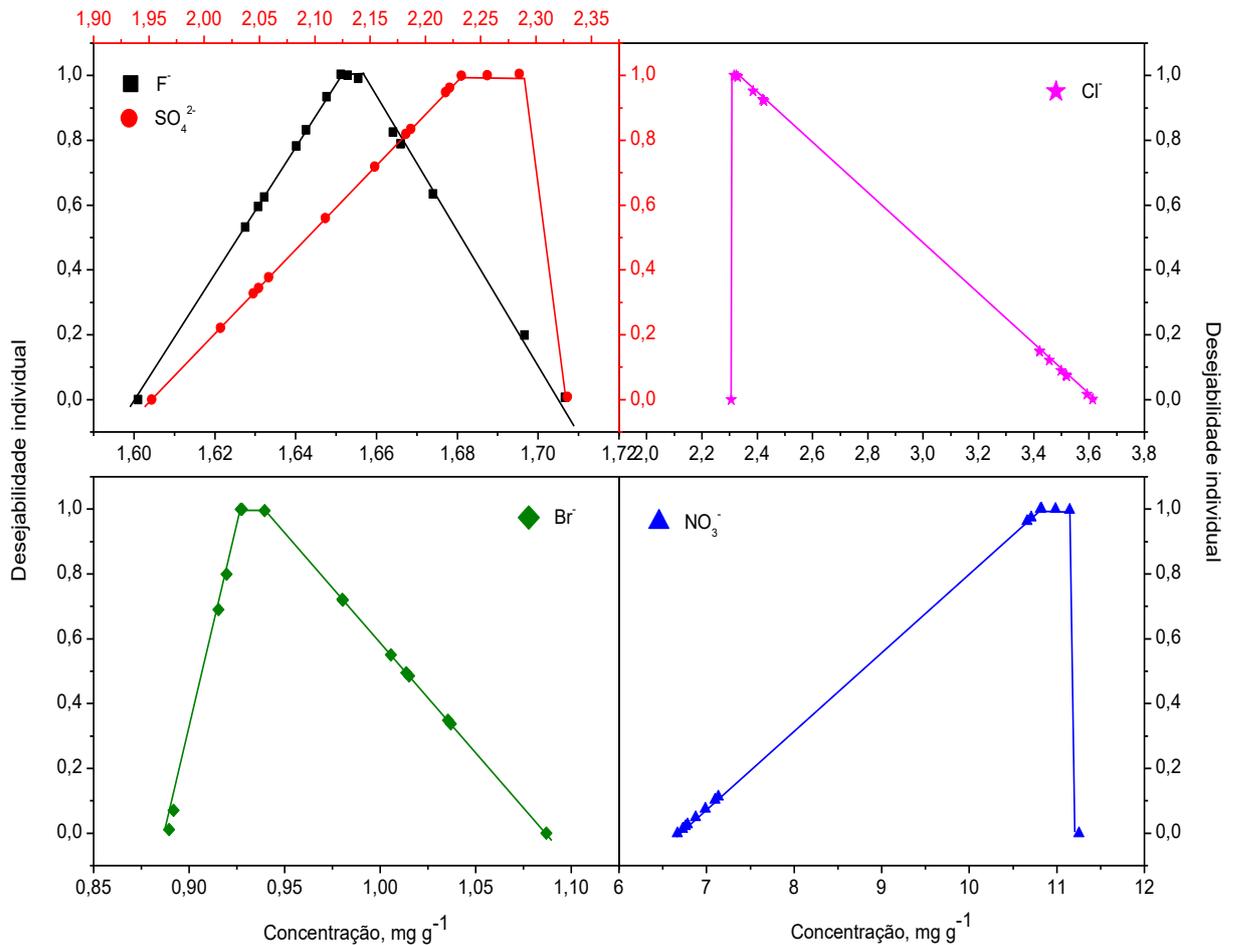
$$d_i = \left( \frac{U - y_i}{U - T_2} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

A deseabilidade global (D) que será considerada como resposta para a modelagem das superfícies de resposta foi calculada conforme Equação 4. [98]

$$D = \sqrt[m]{d_1 x d_2 x \dots x d_m} \quad (\text{Equação 4})$$

O comportamento das deseabilidades individuais graficamente encontram-se expressos na Figura 13. Os resultados são similares ao previsto teoricamente quando este tipo de cálculo foi utilizado, visto que há a presença de uma faixa de concentrações em que a deseabilidade é igual a um.

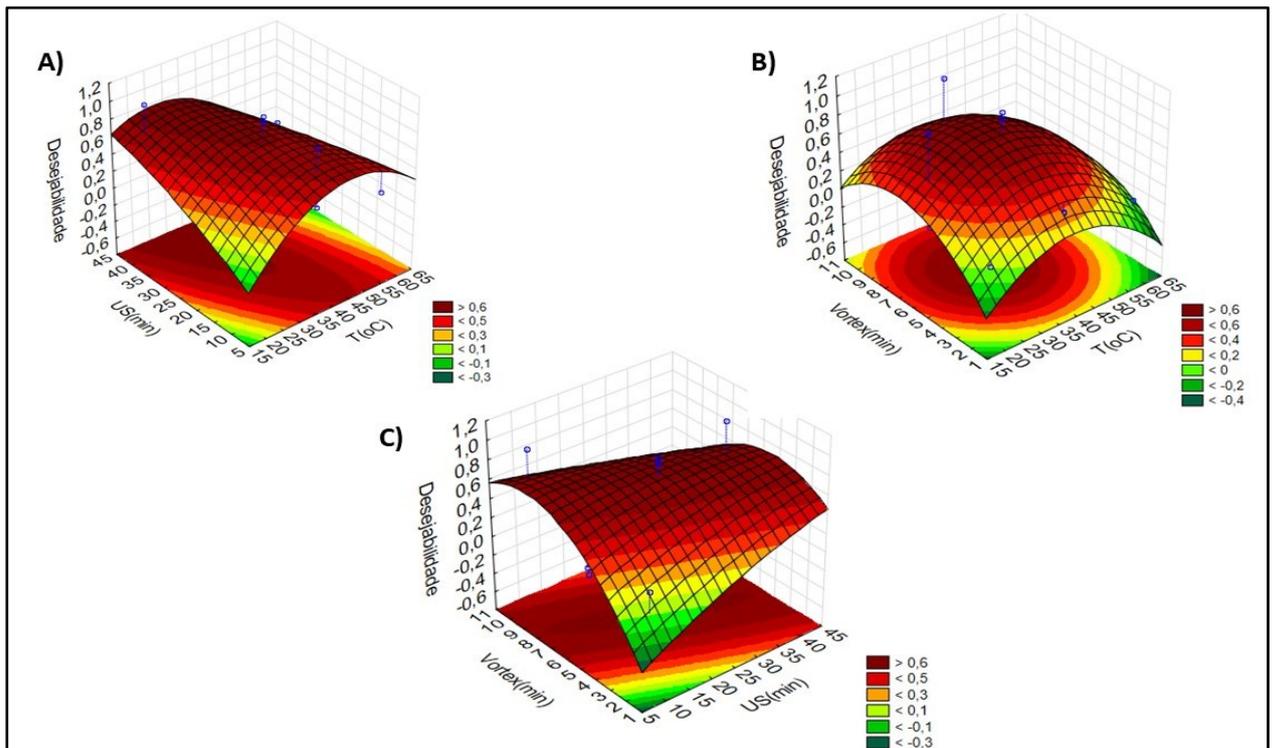
**Figura 13.** Valores de deseabilidades individual (di) para os analitos na faixa aceitável de valores de concentração.



É possível notar que há um comportamento semelhante nos gráficos mostrados da Figura 13. Há alguns casos em que há uma faixa de concentrações maior que atende aos critérios de desejabilidade, como é o caso do íon fluoreto, nitrito e sulfato. O perfil crescente representa os valores que estão abaixo da condição referência. Já o perfil decrescente representa os valores que ficaram acima das desejabilidades comprometidas. Os íons brometo e cloreto não possuem uma ampla faixa de concentrações que atendem à desejabilidade individual igual a 1, mesmos ânions que tiveram menor recuperação inicial no planejamento proposto.

A partir disso, com as desejabilidades globais calculadas foi possível obter as superfícies de respostas para a metodologia de extração dos ânions em amostras de PTS, conforme Figura 14. Foram obtidas superfícies de máximo bem definidas. A ANOVA apontou que a falta de ajuste não foi significativa, acarretando a conclusão de que o modelo explica aproximadamente 64% dos dados. Considerando o comportamento distinto de extração dos ânions, e, a aplicação da função desejabilidade, esses dados foram considerados satisfatórios.

**Figura 14.** Superfície de resposta para extração aquosa de ânions em MP através do banho ultrassônico termostatzado utilizando planejamento Box Behnken e a função da desejabilidade.



Através da inspeção visual das superfícies obtidas pode-se observar que as condições de 6 minutos de agitação em vórtex, com posterior submissão das amostras a 40 °C de temperatura com 40 minutos em banho ultrassônico foi uma condição em que está na região de maior efeito sinérgico das variáveis, representadas em vermelho/marrom nas superfícies. Essa região de compromisso para a função de desejabilidade, garantindo assim a máxima extração simultânea nos ânions nas amostras de PTS. Então, essas condições otimizadas de forma multivariada permite a extração de ânions em amostras de PTS considerando água como solvente de extração, auxiliada pela agitação em vórtex e assistida por banho ultrassônico.

#### **5.4 Parâmetros analíticos de mérito**

Com o método analítico de extração otimizado, o passo seguinte foi estabelecer e avaliar os parâmetros analíticos de desempenho para as determinações aniônicas utilizando a cromatografia iônica. Foram obtidos os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ). O valor de LoD foi calculado através dos parâmetros instrumentais da curva de calibração, visto que há mais certeza estatística dos valores calculados. Foram realizadas 10 medidas da solução de branco da curva de calibração, obtendo o desvio padrão dessas análises. Sua divisão pelo coeficiente angular da curva de calibração, multiplicado por 3,3 obtêm-se o LoD, conforme preconiza o Guia para validação de métodos analíticos e o artigo de validação de métodos cromatográficos de Ribani et al. [96,97]

Já para o valor de LoQ, considera-se a multiplicação por 3,33 do valor obtido para LoD. Para estabelecer em unidade em concentração mássica, foi utilizada a massa média de 30 mg de amostra de PTS e volume de extração de 10 mL. Vale ressaltar que todas as curvas de calibração obtiveram coeficiente de determinação de 0,99, indicando correlação fortíssima

A exatidão da presente metodologia, foi confirmada através da análise de material certificado de referência -(CRM), comparação entre duas diferentes metodologias de preparo de amostra, sendo ela a do presente estudo e uma metodologia alternativa, a pirohidrólise. E, por fim, teste de adição e recuperação na amostra de PTS. Para a avaliação dos resultados foi utilizado o teste *t student* e teste *t* pareado para 95% confiança. A precisão foi expressa pelo desvio padrão relativo

(RSD) da curva de calibração, conforme o preconizado pela ANVISA [96] e Ribani et al., [97] sendo este menor do que 5%, indicando que o método proposto apresenta boa precisão. Para as amostras de PTS extraídas, foram obtidos os valores de RSD menores do que 16%. Na Tabela 6 encontram-se os parâmetros analíticos de desempenho da presente metodologia otimizada.

**Tabela 6.** Tabela de correlação entre os ânions determinados através da cromatografia iônica e os parâmetros de mérito instrumentais.

	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>
<b>Faixa de trabalho, (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,1-10	0,1-10	0,1-10	0,1-10	0,1-10
<b>Inclinação da reta da curva de calibração (L mg<sup>-1</sup>)</b>	46,3	27,7	7,9	11,7	17,9
<b>LoD, (µg L<sup>-1</sup>)</b>	28,6	8,3	3,8	3,8	3,2
<b>LoQ, (µg L<sup>-1</sup>)</b>	94,6	9,1	12,7	12,4	10,6
<b>LoD, (µg g<sup>-1</sup>)</b>	9,5	0,3	0,4	3,8	0,3
<b>LoQ, (µg g<sup>-1</sup>)</b>	31	0,9	1,3	12	1,1
<b>RSD, (% , n=3)</b>	4,6	3,1	3,9	4,3	4,8
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9992	0,9989	0,9988	0,9989	0,9991

#### 5.4.1. Avaliação da exatidão do método

A metodologia alternativa e a proposta de preparo de amostra foram aplicadas nos materiais de referência certificados (CRM) de cinzas volantes de incineração (BCR 176) e sedimento de lago (LKSD 1), ambos os que possuíam valores informados para alguns dos analitos. A ausência de material particulado certificado acarreta em buscar matrizes inorgânicas com proximidade na complexidade e composição. Amostras de PTS coletadas em 2019 também foram submetidas às duas metodologias de preparo de amostras. Os resultados obtidos em ambos os métodos analíticos, determinados empregando cromatografia iônica, encontram-se expressos na Tabela 7.

**Tabela 7.** Valores obtidos empregando as metodologias de pirohidrólise e a extração proposta e o teste t pareado para 95% com n=5.

Amostras	Analitos	Pirohidrólise (mg g <sup>-1</sup> )	Extração US (mg g <sup>-1</sup> )	t <sub>calculado</sub>	t <sub>crítico</sub>
PTS	Cl <sup>-</sup>	0,61±0,04	0,49±0,01	0,79	2,57
	Br <sup>-</sup>	0,60±0,04	0,79±0,05		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,90±0,02	1,20±0,02		
LKSD-1	F <sup>-</sup>	0,35±0,01	0,32±0,02		
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,0±0,3	5,3±0,3		
BCR 176	Cl <sup>-</sup>	56±1	58±2		

Pode-se perceber que no caso das CRM's não há pares de resultados de todos os analitos. Para a amostra de PTS, a comparação para os íons nitrato e fluoreto não foi possível pois a metodologia de pirohidrólise não obteve resultados quantitativamente equivalente de comparação com o método analítico proposto. Apesar de que para a análise de LKSD-1 foi possível a quantificação de íon fluoreto para ambos os métodos. Vale ressaltar que a metodologia de pirohidrólise não foi otimizada para a matriz PTS. Assim, as condições de operação foram adaptadas da literatura. <sup>[83]</sup> Vale lembrar que a metodologia de pirohidrólise não é recomendada para extração de nitrato, <sup>[84]</sup> fazendo assim com que os valores obtidos experimentalmente sejam incondizentes com os extraídos via ultrassom. Desta forma, os cálculos estatísticos de concordância não levaram em consideração a concentração do nitrato.

Com estas considerações os resultados foram avaliados aplicando o teste t pareado para 95% de confiança. É possível compreender visualmente melhor através da Tabela 7 o valor quantificado nessas amostras e os valores de t<sub>crítico</sub> e t<sub>calculado</sub> para n=5. O t<sub>calculado</sub> 0,79 foi menor do que o t<sub>crítico</sub>= 2,57, indicando que não há diferença significativa entre as metodologias de preparo monitoradas nesse estudo.

Foram submetidos ao proposto método de extração os materiais certificados de referência, utilizando os valores informados como base para os analitos. Os CRM utilizados foram de cinzas urbanas volantes de incineração (BCR 176), cinzas volantes de carvão (NIST 1633b), sedimento marinho (PACS-2), sedimentos de lagos (LKSD-1 e 3). Como o laboratório no qual foi realizado o presente estudo não dispõe de

CRM's de material particulado atmosférico, buscou-se matrizes com complexidade semelhante e majoritariamente inorgânica. Os resultados obtidos da análise química dos CRM por IC estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Determinação de ânions por IC considerando o método de extração proposto otimizado aplicado aos CRM's. Valores informados de concentração, 95% de confiança, n=3.

<b>Amostras</b>	<b>Analitos</b>	<b>Valor certificado mg g<sup>-1</sup></b>	<b>Valor encontrado mg g<sup>-1</sup></b>	<b>t<sub>calculado</sub></b>	<b>t<sub>crítico</sub></b>
<b>PACS-2</b>	Cl <sup>-</sup>	3,0 <sup>a</sup>	3,58 ± 0,06	16,29	
<b>LKSD-3</b>	Br <sup>-</sup>	0,016	0,0167 ± 0,0004	2,91	
<b>NIST 1633b</b>	Br <sup>-</sup>	0,003	0,00250 ± 0,0001	1,74	4,31
<b>LKSD-1</b>	F <sup>-</sup>	0,3	0,32 ± 0,02	1,73	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,57 <sup>b</sup>	1,75 ± 0,10	3,12	

<sup>a</sup>Valor informado em % (m/m) // <sup>b</sup>Valores informados em S // Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3)

Através da análise química foi possível notar que os valores obtidos para os respectivos ânions são estatisticamente equivalentes com os valores informados da maioria dos CRM's, para 95% de confiança. A exceção ocorre com a amostra PACS-2, a qual o valor de t calculado foi superior ao t crítico, acarretando na conclusão de que há diferença significativa entre os valores obtidos pela metodologia de extração e o informado nesse CRM.

Esse fato pode ser decorrente ao tipo de matriz. O material de constituição dessa amostra é oriundo de sedimento marinho, caracterizado pela presença de elevado teor de carbonatos e cátions bivalentes. Dessa forma, ao utilizar esse CRM para extração do cloreto, a presente metodologia de extração não foi eficiente para extrai-lo. Porém, como a PACS-2 era a única amostra disponível no laboratório do grupo de pesquisa que continha cloreto para realização dessa extração.

Assim, para que seja possível obter resultados mais fidedignos à esse tipo de material, seria necessário otimizar as variáveis de estudo para à essa matriz, não sendo o objetivo desse trabalho. Assim, foram considerados os valores obtidos para

as demais amostras que são estatisticamente equivalentes no presente nível de confiança de 95%.

Por fim, foram realizados também os testes de adição e recuperação nas amostras de PTS. Como a adição de padrões líquidos sobre amostras sólidas é algo questionável quando relacionado a testes de adição e recuperação, tendo em vista que a extração dos analitos adicionados seria favorecida levando a boas recuperações, optou-se por dopar as amostras de PTS diretamente, com menor volume de padrão possível.

Foi efetuada a pesagem da massa média de 30 mg de PTS nos respectivos tubos *falcon*, e posteriormente, realizada a adição diretamente sobre esse o MP, em duas diferentes concentrações, 1 e 3 mg L<sup>-1</sup>, utilizou-se padrões estoque de concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. Após 24 horas da adição, efetuou-se o procedimento de extração otimizada no estudo. As recuperações obtidas foram no intervalo de 94% à 122%, considerando os dois níveis de concentração utilizados conforme a Tabela 9. Segundo a *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) valores obtidos de recuperação são adequados considerando as etapas de preparo e níveis de concentração.<sup>[100]</sup>

**Tabela 9.** Correlação dos analitos e os percentuais de recuperação posteriores à adição em 1 e 3 mg L<sup>-1</sup>.

Analitos	Recuperação 1ppm	Recuperação 3ppm
	(%)	(%)
F <sup>-</sup>	122	112
Cl <sup>-</sup>	122	119
Br <sup>-</sup>	94	103
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	116	118
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	108	109

## **5.5 Aplicação da metodologia otimizada para PTS**

### **5.5.1 Amostras de PTS coletadas nos ambientes internos do QMC**

O método analítico otimizado e com verificada a exatidão e precisão foi aplicado nas determinações de ânions em amostras de PTS coletadas no Departamento de Química (QMC) da UFSC durante o ano de 2019.

Os ambientes de pesquisa contemplam os laboratórios 207 e 211, pertencentes à equipe de pesquisa dos Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massas (LEMA). Nesses locais são realizadas todas as atividades experimentais dos pesquisadores, sendo frequentemente expostos a diversos reagentes e matrizes, nos quais ocorrem desde o pré-tratamento de diferentes amostras, como material biológico, geológico, resíduos da indústria petroquímica e MPA, podendo conter substâncias orgânicas e inorgânicas na sua composição química.

O grupo de ensino, constituídos pelos laboratórios 101, 102 e 106, pertencem à Química Analítica Experimental I, Química Analítica Instrumental e Química Geral Experimental, respectivamente. Esses locais são ambientes fechados, com pouca circulação de ar e com menor exposição quando há a comparação com a realidade experimental de laboratório de pesquisa.

E, por fim, as salas de professores, ambiente com perfil administrativo, sem exposição à realidade laboratorial de ensino e pesquisa, com possibilidade de ser considerado o controle do presente estudo, visto que se espera menor exposição de fontes internas nestes locais. Essas salas são ambientes onde os professores realizam reuniões com alunos e pesquisadores, exercem trabalhos de mesa como correção de provas e trabalhos científicos e, em alguns casos, se alimentam, quando necessário. Elas ficam relativamente distantes dos laboratórios de ensino e pesquisa, Figura 7 B e C, estando ao lado do prédio dos laboratórios, sendo ligado através de um corredor arejado e aberto. Assim, os valores quantificados desses locais tendem a ter menores frações de exposição às amostras.

Os principais resultados de determinação dos ânions nas amostras coletadas encontram-se compilados na Tabela 10, expressos em  $\mu\text{g m}^{-3}$ , unidades reportadas como valor balizador nas normativas de qualidade do ar, tanto na OMS [42], ANVISA [45] e CONAMA [43,44], como já abordado no decorrer do presente trabalho.

Para converter os resultados de  $\text{mg g}^{-1}$  para  $\mu\text{g m}^{-3}$  deve ser considerado os parâmetros de calibração do equipamento de amostragem do PTS, permitindo que posteriormente aos cálculos seja possível obter o  $V_p$ , volume de ar amostrados em  $\text{m}^3$  conforme a Equação 5. Com esse valor, foi possível obter os valores em unidade de massa/volume amostrado, conforme o preconizado pelas normativas de qualidade de ar. Fazendo uma média de todas as calibrações realizadas na amostragem, o valor de  $V_p$  médio foi de  $241 \pm 1 \text{ m}^3$ , conforme Equação 6

(Equação 5)

$$Q_p = \frac{1}{a_2} \left( N \sqrt{\left( \frac{P_3}{P_p} \right) \left( \frac{T_p}{T_3} \right)} - b_2 \right)$$

onde:

 $N$  = nível da esfera do rotâmetro $P_3$  = pressão barométrica média durante a amostragem, mmHg $P_p$  = 760 mmHg $T_p$  = 298 K $T_3$  = temperatura ambiente média durante a amostragem, K $a_2$  = inclinação da reta de ensaio do amostrador $b_2$  = intercepto da reta de ensaio do amostrador.

(Equação 6)

$$V_p = Q_{pm} t$$

onde:

- $V_p$  = volume de ar amostrado em condições padrão,  $\text{m}^3$ .
- $Q_{pm}$  = vazão média deslocada pelo Handi Vol, em condições padrão,  $\text{m}^3/\text{min}$ .
- $t$  = tempo decorrido da amostragem, medido com um cronômetro, min.

**Tabela 10.** Resultados de total de MP e concentrações dos ânions nas amostras coletadas no ano de 2019 no Departamento de Química da UFSC.

Tipo	Cod.	Data	PTS, $\mu\text{g m}^{-3}$	F, $\text{ng m}^{-3}$	Cl <sup>-</sup> , $\mu\text{g m}^{-3}$	Br <sup>-</sup> , $\mu\text{g m}^{-3}$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , $\mu\text{g m}^{-3}$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , $\mu\text{g m}^{-3}$
Pesquisa 207	MP.01	22/01/2019	26,95	19±4	0,16±0,01	1,21±0,06	19±1	0,49±0,03
	MP.02	06/02/2019	34,42	18 ± 3	0,74±0,03	0,46±0,05	9,9±0,2	1,62±0,06
	MP.03	26/02/2019	19,07	29 ± 9	0,48±0,04	0,30±0,09	7,2±0,2	0,57±0,02
	MP.04	12/03/2019	29,03	22,4±0,8	0,76±0,04	0,34±0,03	9,8±0,4	0,37±0,03
	MP.05	26/03/2019	21,15	29±2	0,95±0,06	0,25±0,01	6,4±0,7	2,4±0,2
	MP.06	04/06/2019	25,29	34±6	1,26±0,08	0,54±0,03	11±2	1,07±0,07
	MP.07	25/06/2019	51,83	65±4	1,43±0,08	0,07±0,00	0,66±0,01	0,60±0,05
	MP.08	10/07/2019	38,56	37±4	1,5 ± 0,1	0,49±0,08	13,3±0,2	2,92±0,06
	MP.09	29/10/2019	26,54	35±8	1,29±0,01	0,20±0,05	9,9±0,2	1,40±0,02
	MP.10	12/11/2019	38,15	45±4	8,7±0,2	1,34±0,06	12,2±0,3	3,4±0,1
<i>Média anual</i>			<b>31±10</b>	33±4	1,7±0,7	0,52±0,05	10,0±0,5	1,48±0,06
Pesquisa 211	MP.11	23/01/2019	15,34	42±4	1,00±0,02	0,056±0,004	0,30±0,04	0,9±0,2
	MP.12	08/02/2019	34,83	30±5	0,78±0,06	0,03±0,01	0,35±0,04	0,8±0,1
	MP.13	27/02/2019	30,27	45±4	1,06±0,03	0,04±0,01	0,24±0,01	0,9±0,3
	MP.14	13/03/2019	29,03	42±2	0,94±0,04	0,03±0,01	0,34±0,01	0,89±0,05
	MP.15	22/05/2019	16,17	43±3	1,04±0,02	0,054±0,03	0,56±0,01	1,31±0,01
	MP.16	05/06/2019	36,90	62±6	1,5±0,5	---	0,51±0,03	0,60±0,03
	MP.17	26/06/2019	21,56	38± 17	1,04±0,30	0,02±0,01	0,59±0,20	0,7±0,1
	MP.18	30/10/2019	55,56	129±1	1,65±0,03	0,12±0,02	0,92±0,02	3,97±0,05
<i>Média anual</i>			<b>30±13</b>	0,03±0,01	1,1±0,1	0,04±0,1	0,48±0,04	1,3±0,1
Ensino	MP.19	06/03/2019	31,10	59,0 ± 0,8	1,050±0,004	0,870±0,003	0,53±0,02	2,8±0,9
	MP.20	07/03/2019	14,93	46±1	0,80±0,03	0,11±0,01	1,16±0,01	1,39±0,01
	MP.21	02/09/2019	16,59	35±3	1,70±0,02	0,14±0,02	1,82±0,04	2,31±0,03
<i>Média anual</i>			<b>21±9</b>	47±2	1,18±0,02	0,11±0,01	1,17±0,02	2,2±0,3
Sala Professores	MP.22	14/03/2019	41,47	47±2	0,99±0,01	0,05±0,01	0,36±0,01	0,66±0,05
	MP.23	27/08/2019	42,30	51±3	4,63±0,03	0,24±0,05	1,76±0,07	1,96±0,04
	MP.24	28/08/2019	46,44	88±15	2,78±0,03	0,10±0,02	1,13±0,06	1,39±0,02
<i>Média anual</i>			<b>43±3</b>	62±7	2,80±0,03	0,13±0,03	1,08±0,05	1,33±0,04

Observando apenas o parâmetro total de PTS amostrado por dia, e considerando os dias amostrados fazendo uma média anual pode-se notar que para as normativas nacionais, CONAMA [43,44] e ANVISA[45], que a exposição diária todos os ambientes estariam abaixo do permitido legalmente para esse tipo de amostra. Considerando os valores diários das coletas e também as estimativas anuais, ambos valores para as 24 amostras estão abaixo do padrão primário estabelecido.

As amostras MP.07 e 18 apresentaram os maiores valores de concentração, sendo essas caracterizadas por serem ambientes de pesquisa, as quais têm perfil de serem mais expostas a realidades laboratoriais mais intensas e com maiores probabilidades de volatilizar compostos ou mesmo devido a elevada circulação de pessoas, acarretando no transporte mecânico do PTS.

Assim sendo, verifica-se que há valores obtidos de PTS elevados, porém abaixo do legalmente estabelecido com valor limite de  $80 \mu\text{m m}^{-3}$ . A partir das determinações realizadas, aumenta-se a necessidade de monitoramento desses locais para que não sejam geradas maiores concentrações tanto para esse tipo de MP quanto de outros compostos negativamente na saúde dos indivíduos potencialmente expostos nos laboratórios de pesquisa do Departamento de Química da UFSC. Uma das atitudes empregadas posterior a esse estudo é aumentar a circulação do ar entre o ambiente interno e externo, além de utilização de ventiladores para promover maior ventilação mecânica dentro desses locais.

A partir dos valores obtidos de concentração dos ânions da Tabela 11 é possível verificar que o laboratório de pesquisa 211 foi o ambiente mais exposto para os íons nitrato e brometo. Possivelmente em função de ser um ambiente com alta demanda de pré-tratamento de amostras que envolvem a demasiada utilização de ácido nítrico. Além disso, esse laboratório foi localizado próximo à entrada do Departamento de química, onde está localizada a área de fumante, além de próximo a estacionamento que diariamente recebe caminhões prestadores de serviços para carga e descarga de equipamentos, insumos e cilindros de gás para departamento inteiro, automóveis em geral, liberando frações de compostos ao ar que adentram ao laboratório 211, como o íon brometo.

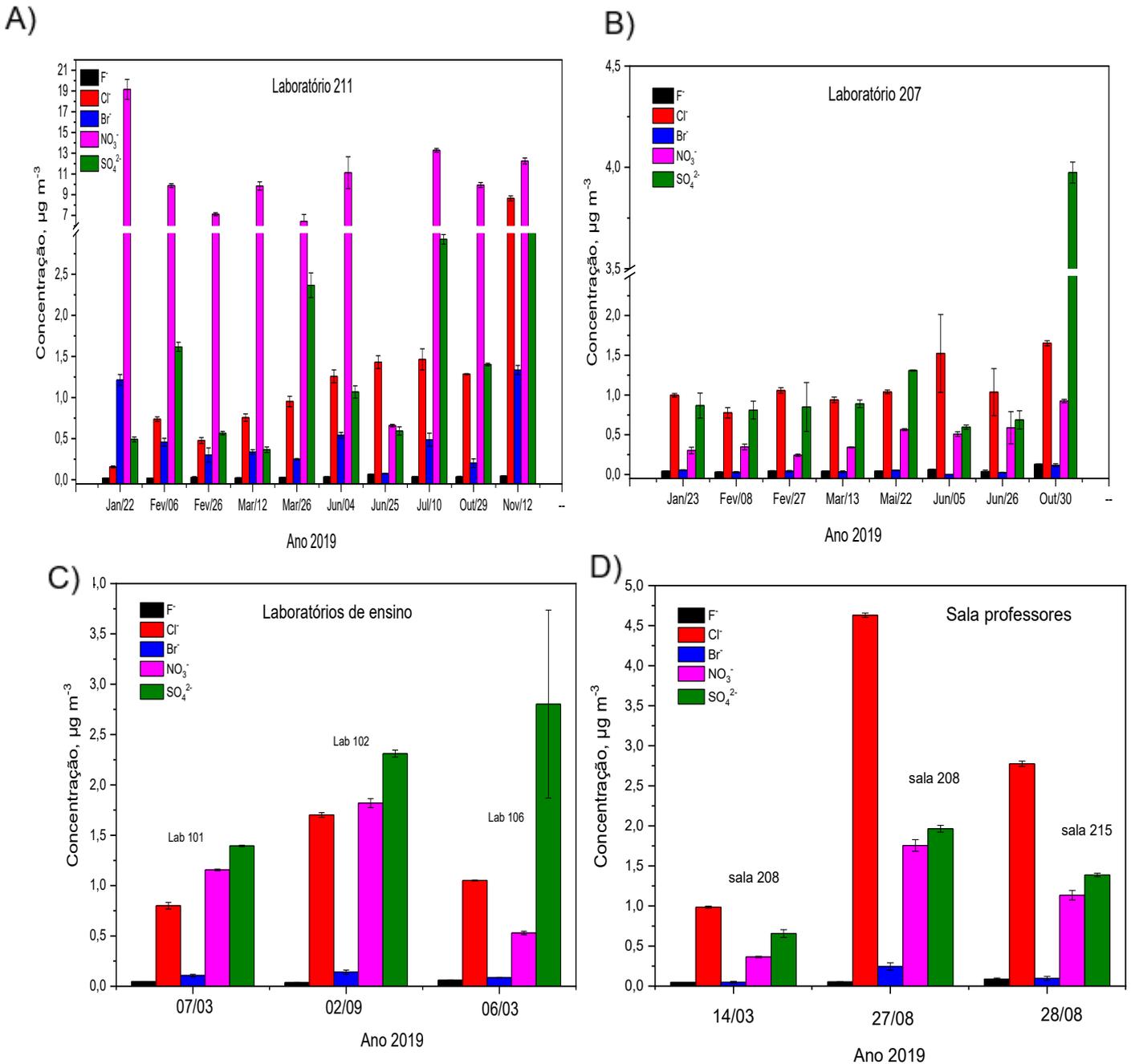
Para o cloreto, a sala dos professores foi o ambiente que apresentou maiores concentrações. Fato esse que merece uma melhor investigação, podendo estar relacionado ao uso de produtos de limpeza clorados. Já o sulfato, analito esse com maior concentração nos laboratórios de ensino, possivelmente, devido ao uso de ácido sulfúrico e derivados sulfatados nas práticas experimentais didáticas.

**Tabela 11.** Valores médios e respectivos desvios padrão obtidos para os cinco ânions de estudo nos locais de análise, sendo salas de professores, laboratórios de ensino e pesquisa, com número amostral igual a 24.

<b>Analito</b>	<b>Salas Professores (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Laboratórios Ensino (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Laboratório 207 (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>	<b>Laboratório 211 (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>
<b>F<sup>-</sup></b>	0,06±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01	0,03±0,01
<b>Cl<sup>-</sup></b>	2,80±0,02	1,18±0,02	1,1±0,1	1,72±0,07
<b>Br<sup>-</sup></b>	0,13±0,03	0,11±0,01	0,04±0,01	0,52±0,04
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	1,09±0,05	1,17±0,02	0,48±0,04	1,0±0,5
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	1,34±0,04	2,17±0,32	1,3±0,1	1,48±0,06

Considerando os ambientes amostrados de forma individualizada, foram analisados os resultados de concentração dos analitos estudados nas diferentes datas por ambiente. Os resultados encontram-se na Figura 15. Foram realizadas dez amostragens no laboratório 211; oito no 207; três na sala de professores e três nos laboratórios de ensino do Departamento de Química da UFSC durante o ano de 2019. O Handi-Vol foi fixado em um mesmo ponto central do ambiente de coleta, durante 15 horas.

**Figura 15.** Gráfico de correlação das concentrações dos ânions obtidas nas análises do PTS presente no A) laboratório 211; B) laboratório 207; C) laboratórios de ensino e D) sala dos professores do Departamento de Química da UFSC.



Os gráficos da Figura 15 mostraram de forma evidente, que os diferentes ambientes internos têm exposição distinta dos analitos monitorados. Porém, há semelhança no perfil comportamental quando os laboratórios 211 e 207 são comparados. É possível notar que há um perfil levemente crescente das concentrações da grande maioria dos analitos de janeiro até o final de maio.

Há também um decréscimo da concentração, e, posteriormente a agosto, ocorre novamente um perfil crescente até a última amostragem do ano. Esse perfil foi decorrente às atividades produtivas dos laboratórios aumentarem no decorrer do semestre, e, próximo aos fins dos respectivos semestres ocorrem a diminuição tanto está produção científica dos laboratórios, quanto de experimentos realizados. Além disso, vale ressaltar que os meses de junho a julho são caracterizados por serem períodos que há grande quantidade de chuva em Florianópolis, convergindo com as observações realizadas nas coletas. Grandes quantidades de chuva, além de elevado teor de umidade nesse período, acarretam na diminuição da suspensão de MP no ar, e, conseqüentemente, diminuição também dos sítios de retenção dos presentes ânions de estudo. Esses dois fatores internos e externos acarretam no perfil comportamental verificado através da Figura 15.

O laboratório 211 foi um ambiente caracterizado por ter uma grande circulação de pessoas, manipulação de matrizes diversas e uso extensivo de ácidos fortes, oxidativos e corrosivos para o preparo destas amostras. Esse ambiente apresentou maiores concentrações de íon nitrato com intervalo de concentração de 0,65 a 19,16  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com considerável diminuição no mês de junho e julho, período de recesso acadêmico caracterizado por uma diminuição do fluxo de trabalho e intensas chuvas. Ao longo da amostragem no ano de 2019 observa-se que há elevação da concentração de íon sulfato, a qual concentração inicial quantificada foi de 0,49  $\mu\text{g m}^{-3}$ , atingindo valor de 3,41  $\mu\text{g m}^{-3}$  ao final do experimento em 12 de novembro. Esse fato indica que a manipulação de amostras de resíduos da indústria petroquímica com elevado teor de enxofre e derivados nesse período pode ter sido o responsável por esse teor determinado por IC. [102,103]

Em novembro, especificamente, a concentração do íon cloreto teve aumento considerável neste ambiente atingindo valor de 8,65  $\mu\text{g m}^{-3}$ , indicando ou a má prática de pesquisadores em não utilizarem a capela para manuseio de amostras que contém derivados de cloreto, como as amostras da indústria petroquímica. Outro fator interno a ser considerado são falhas de exaustão dos equipamentos de preparo de amostras que foi reportado nesse período que os equipamentos de sucção estavam retornando os gases para dentro do laboratório, que foi constatado pelo odor desagradável e de

elevada irritabilidade. Já para fluoreto e brometo, as concentrações tendem a permanecer estáveis na média de 0,03 e 0,52  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente.

Além disso, vale ressaltar que pode ocorrer influências externas de cloreto dentro dos ambientes coletados visto que Florianópolis está localizada em uma ilha, fazendo assim com que os fatores de aerossol marinho <sup>[101]</sup>, possam acarretar também em contribuições adicionais para esse ânion no quantificado através do Handi Vol. Dessa forma, tanto fontes internas, quanto externas podem aumentar o quantitativo obtido posteriormente à coleta no determinado ambiente monitorado.

Ao verificar o comportamento e concentração desses compostos iônicos dentro desses locais foi possível constatar que há a necessidade a circulação do ar, fazendo com que seja promovida a dispersão tanto dos ânions quanto do PTS. Além de desenvolvimento de procedimentos como a utilização de ventiladores, abertura mais frequente de janelas e portas, bem como do aumento da utilização da capela para qualquer reação que utilize soluções diferentes de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ademais, monitorar a eficácia dos exaustores utilizados na sucção de vapores presentes nos equipamentos de preparo de amostra e destilação de ácidos do laboratório. <sup>[102,103]</sup>

O laboratório 207 foi um local de análise do grupo de pesquisa, no qual cada instrumento possui exaustão dedicada, o que auxilia a explicação de haver menores concentrações dos analitos monitorados ao comparar com o laboratório 211. Esse ambiente foi espaço com menor área e quantitativo de pessoas trabalhando simultaneamente. No entanto, vale ressaltar que ocorrem participações em grupo de pesquisadores, como reuniões e discussões de resultado, além de haver bebedouro e equipamentos alimentícios, como micro-ondas e geladeira. Nele há o perfil com tendência crescente de concentração para a maioria dos analitos, exceto aos íons brometo e fluoreto, que permaneceram constantes durante o estudo.

No período de recesso escolar muitos dos pesquisadores aceleraram seus experimentos nos instrumentos de análise, já que tendem a ter menos concorrência. Assim, percebe-se que diferente do laboratório 211, em junho e julho houve uma diminuição das concentrações dos compostos monitorados, porém, apresentando concentrações menos expressivas, possivelmente explicada pela diminuição da movimentação dos usuários no laboratório.

A concentração do íon nitrato, de forma geral apresenta-se no laboratório 207 em menor concentração que no 211. Em outubro houve uma considerável elevação da concentração de sulfato, possivelmente relacionada a estudos com amostras de resíduos da indústria petroquímica. Todos os espectrômetros presentes no laboratório contêm sistema de exaustão próprio, permitindo que gases e vapores gerados no decorrer das análises sejam succionados. As técnicas de espectrometria de absorção atômica contêm etapas pirólise e atomização do analito, compostos que se volatilizam no ambiente de análise caso a exaustão falhe ou não seja ligada.

Um fator de extrema relevância a ser considerado dentro desses locais é que no ano de 2019 não havia a preocupação decorrente da circulação de ar no laboratório, não ocorrendo recorrentes trocas de ar entre o ambiente interno e externo. Janelas e portas permaneciam sempre fechadas durante os estudos realizados e nas práticas laboratoriais e instrumentais. Toda climatização do local era realizada através de sistemas de condicionadores de ar que mantinham o ambiente sob refrigeração. Esse fato faz com que haja uma pré-disposição ao aumento da concentração de compostos potencialmente tóxicos dispersos no ar e no PTS desses locais, visto que há o aumento da probabilidade de pré-concentração no ambiente.

Assim, foi possível alertar que, mesmo que haja a presença de sistemas de exaustão e sistemas de refrigeração do ambiente utilizando condicionadores de ar, há a necessidade de maior preocupação e monitoramento com a ventilação desses locais, permitindo que compostos dispersos sejam circulados e eliminados. Além disso, reforça o perigo iminente nas análises de amostras que contêm compostos danosos à saúde, visto que o próprio manuseio e exame podem liberar suas frações e afetar a saúde do pesquisador ou prestador de serviço que ali está presente.

Considerando os laboratórios de ensino, neles são realizados diferentes procedimentos químicos para as turmas de graduação da UFSC, conforme a Figura 14C. Dentre as reações empregadas são: titulação e determinação de massa molar de diferentes compostos no Laboratório de Química Geral (Lab. 106); reações de oxirredução e tratamento oxidativo de produtos reacionais no Laboratório de Química Instrumental (Lab102); e, reações de complexação, padronização e de oxirredução no Laboratório de Química Analítica I (Lab101). Procedimentos esses que fazem com

que alunos da graduação de diversos cursos compreendam e apliquem o conhecimento desenvolvido nas disciplinas de forma experimental.

Em todos os laboratórios de ensino as concentrações de íons fluoreto e brometo foram baixas e praticamente constantes. Comportamento similar ao observado nos ambientes de pesquisa. Os laboratórios de analítica mostraram-se com concentrações maiores de íon nitrato e com menores de sulfato quando comparadas ao laboratório de química geral. Entre as reações que foram realizadas em química geral, estão experimentos como pilhas, reações de oxi-redução e eletrólise. Para realizar as reações químicas envolvendo eletroquímica como a Pilha de Daniell, referência para o estudo das pilhas elétricas por manter corrente elétrica constante em intervalo de tempo, as soluções catódicas e anódicas contêm íons comum de sulfato. Além disso, a concentração de ácido sulfúrico  $3 \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizado para preparar algumas soluções para realizar os procedimentos de oxi-redução.

No laboratório 101 ocorrem disciplinas de química analítica clássica. Ao avaliar as ementas da disciplina de química analítica experimental I, constata-se que são realizados experimentos de determinação de cloreto por método de Mohr, Fajans e Volhard, determinação gravimétrica de ferro em sulfato de amônio e ferro, preparação, padronização de ácido clorídrico. Verificando as ementas da disciplina de Química Analítica Instrumental verifica-se que foram realizados procedimentos de quantificação utilizando volumétrica, potenciometria e reações de titulação, empregando soluções de oxi-redução e utilizando soluções com caráter levemente ácido. Além disso, nesse local foram realizadas diversas reações de tratamento oxidativo de resíduos. Sendo esse, um dos principais possíveis motivos das concentrações de grande parte dos analitos monitorados estarem acima do comparativo com os outros laboratórios de ensino.

Vale ressaltar que, o laboratório de química geral detém elevada quantidade de movimentação de pessoas, entrando e saindo diariamente, visto que diversas turmas e cursos da UFSC têm como disciplinas experimentais a química geral nesse laboratório. Desta forma, há uma tendência iminente desse local ter maior geração de material particulado atmosférico disperso nesse ambiente.

Vale ressaltar que em ambos os laboratórios de ensino não havia o hábito de abertura das janelas nas aulas experimentais, nem quando da ausência de pessoas

nesses locais, além de toda a climatização ser realizada por condicionadores de ar. Desta forma, há uma tendência a pré-concentrar os compostos que ali possam estar dispersos, reforçada pela escassa troca de ar entre o ambiente interno e externo daqueles locais, conforme já comprovado na parte introdutória do presente trabalho.

Considerando as salas de professores, localizadas em prédio distinto dos laboratórios, elas são ambientes expostos a distintas realidades de correntes de vento, iluminação solar e umidade. Além, claro, de não serem ambientes com exposição direta a compostos que os laboratórios do Departamento são submetidos. Através do gráfico, Figura 14 D, foi possível verificar que a faixa de concentração obtida para os analitos monitorados nas salas 208 e 215 são comparáveis com as concentrações quantificadas nos laboratórios de ensino. A exceção foi a sala 208 em março de 2019, período em que praticamente ela não foi utilizada.

Como são ambientes não laboratoriais, para compreensão de fato de como tem sido o perfil comportamental desses locais faz-se necessária a possibilidade de amostragem em residências sem exposição à realidade do Departamento de Química da UFSC, o que não foi realizado nesse estudo. Considerando os presentes resultados para esse local, o cloreto detém elevada concentração em ambas as salas no período de agosto. Esse fato é explicado possivelmente devido à limpeza destes ambientes com produtos clorados, já que essa é uma observação que consta como relato na ocasião da coleta.

A realidade de limpeza dos laboratórios 207 e 211 não foi considerável, visto que tem sido feita a utilização apenas álcool e com solução diluída de detergente. Isso ocorre devido ao fato de que se sabe que pode haver a liberação de derivados de cloreto ou outros compostos presentes nessas soluções de limpeza, fazendo assim com que não afetem as reações químicas realizadas dentro dos laboratórios. Além disso, também para não interferirem nas análises realizadas através dos equipamentos do grupo de pesquisa, que muitos deles têm a sensibilidade de quantificar de  $\text{mg g}^{-1}$  até  $\text{ng g}^{-1}$ . Assim, baixas concentrações disponibilizadas nesses locais podem interferir negativamente nos laudos e estudos realizados pelos pesquisadores do grupo de pesquisa LEMA.

Verificando o perfil comportamental da sala 208, contata-se que nesse ambiente foi frequentemente ventilado, deixando a janela e a porta abertas para que seja possível a circulação de ar natural daquele local. Verificando a posição geográfica da sala 208, foi possível comprovar a localização para a região Sul da ilha de Florianópolis. Posição essa que foi muito influenciada pelas correntes frias e muito recorrentes na ilha, oriundas do Sul do país. Essas correntezas são caracterizadas por serem geladas, tendo como origem a massa polar marítima, que percorre diversos estados. Ou seja, há uma tendência maior de exposição de locais que estão localizados nessa direção, devido à língua de intrusão salina <sup>[101]</sup> inerente, além da maresia devido esses tipos de corrente de extrema relevância e frequência em Florianópolis.

Desta forma, as concentrações de alguns ânions tendem a ser mais elevadas para ambientes que estão direcionados para a região Sul da ilha, fazendo assim com que os próprios fenômenos naturais produzam também concentrações quantificadas desses ânions nas amostras de PTS. Como previamente já frisado, alguns ânions como cloreto, nitrato e sulfato são encontrados na atmosfera, devido a diversos processos geográficos e geológicos no Brasil, porém eles precisam do auxílio de corrente de ar para adentrar os ambientes internos.

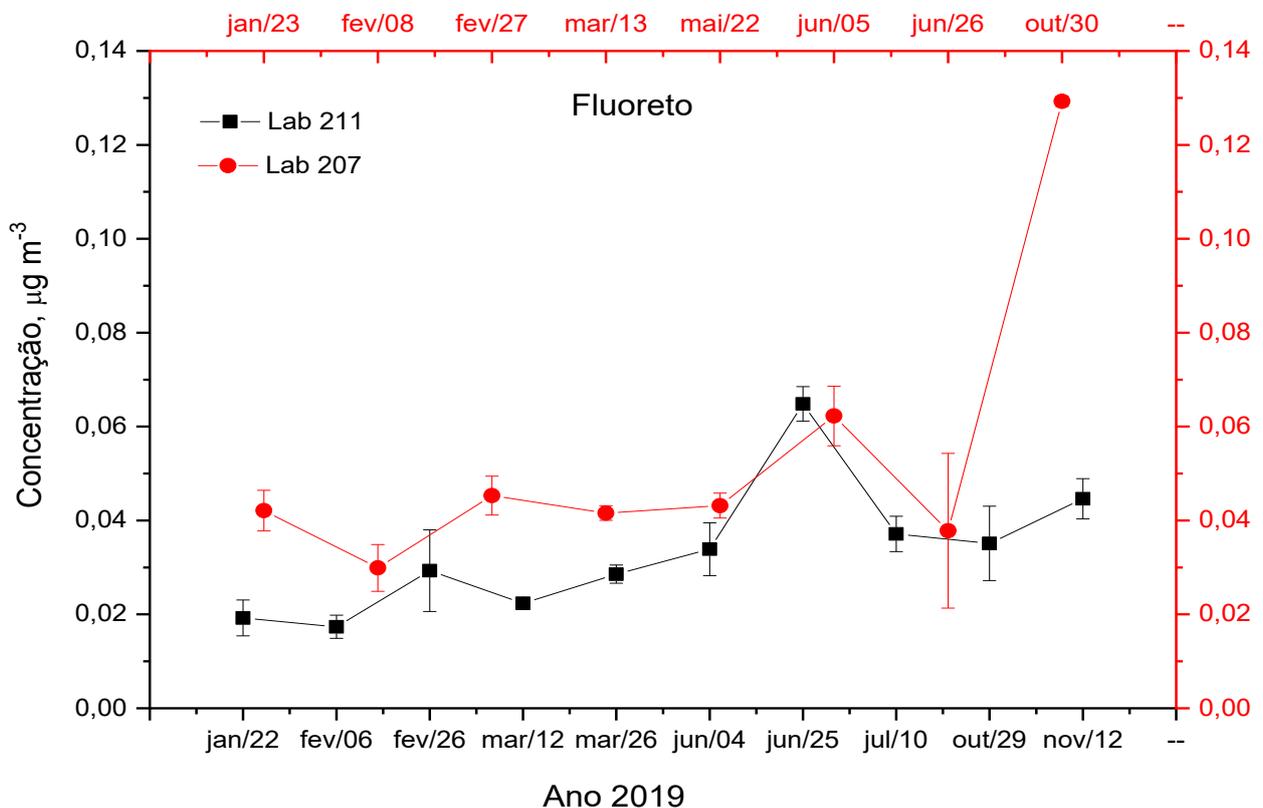
### **5.5.2 Comparação das concentrações dos íons presentes nos ambientes internos de pesquisa e laboratório**

Como os laboratórios 207 e 211 são os do grupo onde foi realizado a presente estudo, conseqüentemente, foram coletadas mais amostras nesses locais. Tanto pela disponibilidade do espaço, não interferindo na rotina diária de outros laboratórios, quanto para avaliar as possíveis fontes, problemáticas relacionadas aos compostos que podem estar dispersos no ar desse ambiente, e, por fim, verificar de fato o comportamento dos ânions estudados para esses locais.

Vale ressaltar que em todas as amostras analisadas foram obtidos valores quantificáveis e superiores ao limite de quantificação, permitindo que seja possível utilizá-los com certeza estatística para avaliar a realidade de exposição daqueles

determinados ambientes internos. Assim, obter as respostas analíticas daqueles locais de coleta, como serão mostrados a seguir. Os gráficos plotados tem como eixo “x” as datas de coleta, onde o eixo superior, em vermelho, contém as informações do laboratório 207 e o inferior, em preto, do laboratório 211. Além disso, os eixos “y” representam os valores de concentração expressas em  $\mu\text{g m}^{-3}$  dos respectivos analitos de estudo. Através da Figura 16 constata-se o perfil das 18 análises para fluoreto em ambos laboratórios.

**Figura 16.** Gráfico obtido nas análises das amostras de PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para as concentrações do íon fluoreto. Resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=4)



É possível verificar através da Figura 16 que foram analisadas dez amostras do laboratório 211 e oito amostras do laboratório 207. As coletas foram realizadas de forma subsequente de forma a comparar a realidade de cada ambiente de estudo com proximidade nas datas de coleta, permitindo conclusões mais assertivas e condizentes com a realidade experimental vivenciada naquele ambiente de coleta.

Nota-se que o perfil do gráfico para o fluoreto no ano de 2019 tende a permanecer em torno da média  $0,040 \mu\text{g m}^{-3}$ . Em alguns pontuais momentos ocorre o

acréscimo dessa concentração desse íon, devido à realidade experimental ocorrida naquele determinado período de coleta, como no mês de junho. Nesse intervalo de tempo ocorre um acréscimo médio de 30% na concentração desse analito, em ambos laboratórios, obtendo concentração em torno de  $0,065 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Ao utilizar de referência o período que o laboratório estava passando e em quais experimentos e amostras estavam sendo estudadas foi possível comprovar que houve utilização de ácidos perigosos, como o ácido fluorídrico (HF) na digestão ácida assistida por micro-ondas para amostras da indústria petroquímica e PTS. Mesmo que haja sistema de exaustão acoplado ao micro-ondas e todos procedimentos de manuseio e aferição de amostra sejam realizados em capela, permitindo que gases e vapores sejam eliminados do ambiente, é possível comprovar analisando o fluoreto em MP coletado que houve uma influência devido a utilização desse ácido em ambos laboratórios. O fluoreto pode ser disperso no ambiente devido a interação do HF com a matriz a ser extraída, possibilitando a liberação de frações dos contra íons, tais como o fluoreto, e, posteriormente, permitindo adsorção pelo MP.

O perfil tende a decrescer e voltar à média de concentração anual desse analito, até que em outubro ocorre o aumento novamente da concentração desse analito no laboratório 207. Esse local contém os equipamentos de análises espectrométricas com o espectrômetro de absorção atômico de alta resolução com fonte contínua (HR CS AAS) e o espectrômetro de fluorescência atômica (AFS).

No segundo semestre de 2019 foram finalizados estudos de determinação de metais que no preparo de amostra foi empregando o HF para digestão da matriz de estudo. Desta forma, ao determinar o fluoreto nesse local, contata-se que houve aumento também da concentração desse analito nesse intervalo de tempo.

Para as análises por HR CS AAS, há etapas que envolvem pirólise e atomização do analito monitorado, fazendo com que haja a liberação de vapores oriundos da amostra e da solução líquida em que esses metais estão dissolvidos. Essa névoa que foi liberada contém a presença de frações de diversos analitos. Mesmo que haja sistema de exaustão no laboratório para esses equipamentos, foi possível notar que há o aumento da concentração desse composto mesmo com a presença desse sistema, que pode estar com avarias ou algum usuário esqueceu de acionar o sistema de exaustão. Além disso, o próprio manuseio dessas amostras digeridas já são fonte

de exposição desse analito para diferentes indivíduos, tanto o analista, quanto quem está presente nesse local.

Ao determinar a concentração de  $\text{Cl}^-$  nas amostras de MP, foi possível também compreender o comportamento desse ânion nos dois laboratórios nos intervalos de tempo. Analisando o gráfico da Figura 17 foi possível constatar que há uma tendência crescente de concentração no laboratório 211 desde o início do estudo sendo em 22 de janeiro, com concentração de  $0,18 \mu\text{g m}^{-3}$  até  $8,75 \mu\text{g m}^{-3}$  no fim do experimento em 12 de novembro. Esse crescimento foi muito pronunciado, visto que há um aumento de aproximadamente 49 vezes na concentração desde o início das coletas nesse local.

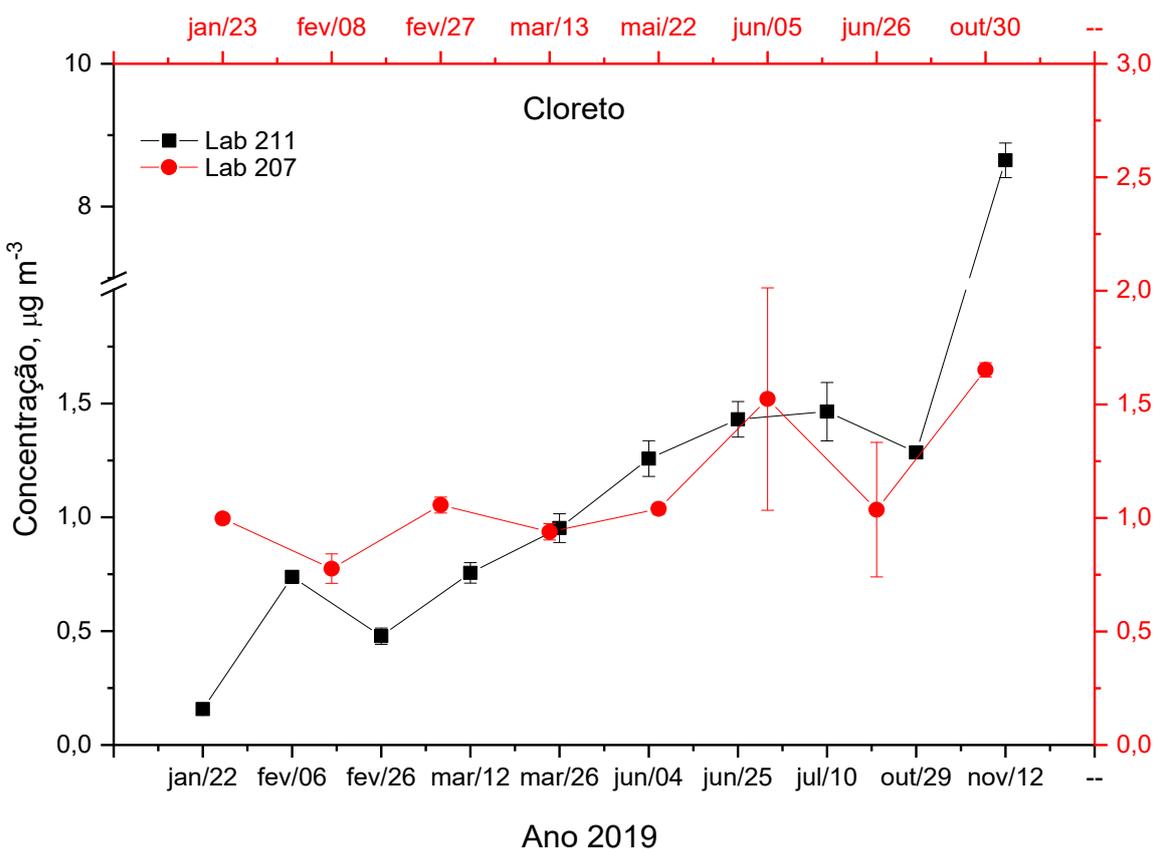
Vale lembrar que, nesses ambientes internos não há a limpeza com derivados de sanitizantes que contém cloretos e hipocloritos como princípio ativo em suas soluções de limpeza. Desta forma, toda concentração encontrada nesse ambiente foi decorrente possivelmente das amostras manipuladas e preparadas dentro do laboratório. Já para o laboratório 207 foi possível notar que há uma probabilidade central da concentração para esse ambiente, havendo pouca variabilidade desse valor médio de  $1,25 \mu\text{g m}^{-3}$ . Ao avaliar esse perfil foi possível constatar que não houve acréscimo abrupto da concentração desse analito no decorrer das datas coletadas para esse local.

Há contribuições externas a serem consideradas visto que como Florianópolis é localizada em uma ilha, a presença da maresia é iminente, fazendo assim com que o cloreto disperso no ar pode afetar os valores quantificados desse íon dentro dos ambientes internos. Mesmo que com pouca circulação de ar nos laboratórios, ainda assim é necessário considerar frações de fontes externas aos laboratórios.

Avaliando o comportamento do laboratório 211 nesse período, constata-se que foi realizado estudo de especiação de mercúrio/metil-mercúrio por uma aluna de doutorado do grupo de pesquisa a qual utilizou como solução uma mistura de ácidos que continha elevadas concentrações de HCl na digestão de suas amostras. Além disso, outro trabalho que foi realizado no grupo utilizava 6 mL de HCl P.A. para extração ácida em bloco digestor para quantificação de Hg em amostras de PTS e Hg em materiais biológicos de peixes.

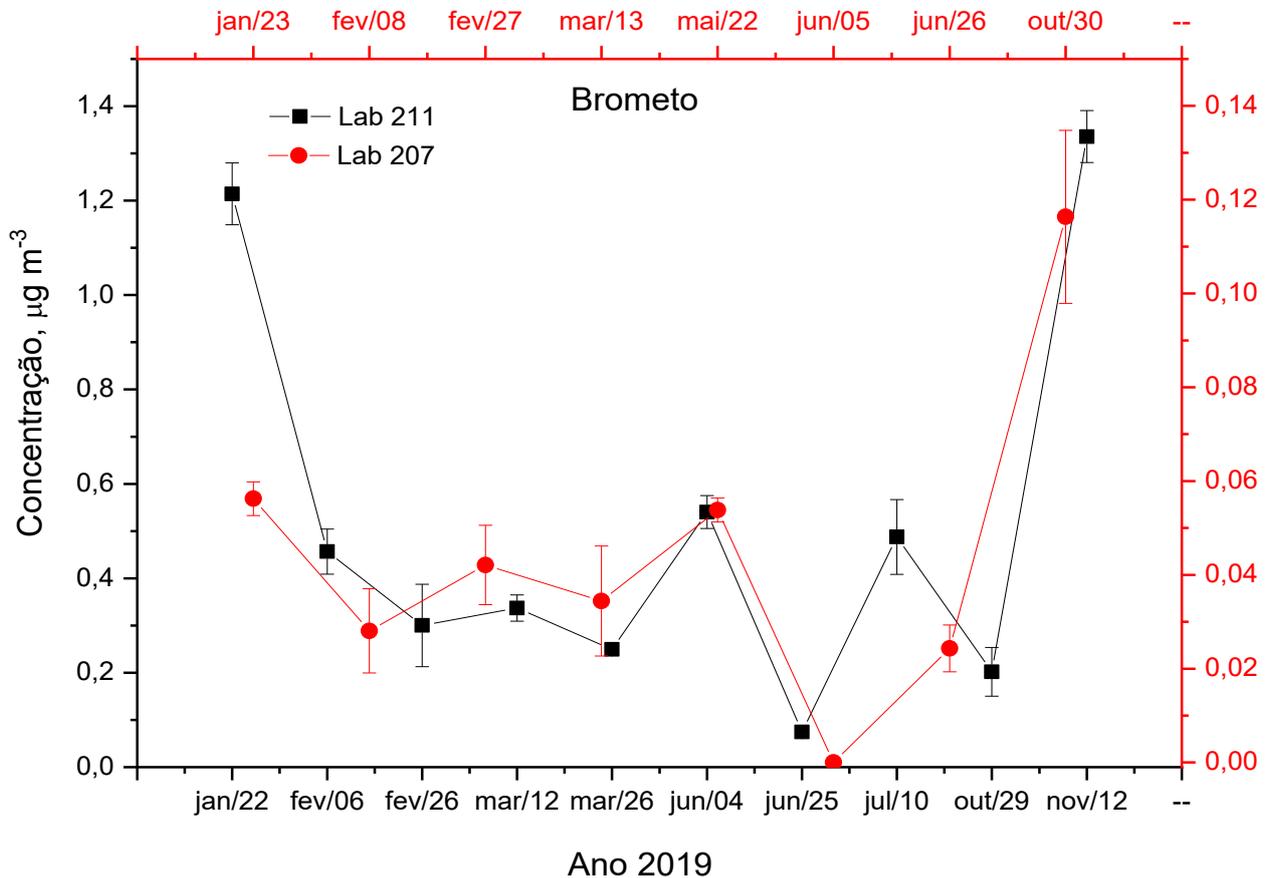
Devido à quantidade de amostras digeridas nesse intervalo de tempo, de agosto a novembro. No fim do segundo semestre de 2019, em outubro, houve intensificação nas extrações, devido à pesquisadora visitante do laboratório ter trazido em torno de 200 amostras de peixe, necessitando realizar os procedimentos experimentais em curto intervalo de tempo. Assim, ao verificar o comportamento do gráfico nesse período, foi possível verificar que houve o aumento de  $1,25 \mu\text{g m}^{-3}$  até  $8,75 \mu\text{g m}^{-3}$  em apenas 15 dias. Mesmo que todas essas extrações fossem realizadas dentro de capela, provavelmente pode se constatar que houve um aumento pronunciado em torno de 600% nesse período para o cloreto.

**Figura 17.** Gráfico obtido nas análises do PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para determinação de íons cloreto. Resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=4).



Seguindo nessa mesma ideia, verifica-se também o perfil comportamental do brometo retido no MP no mesmo intervalo de tempo, conforme a Figura 18.

**Figura 18.** Gráfico obtido nas análises das PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para determinação de íons brometo. Resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=4).



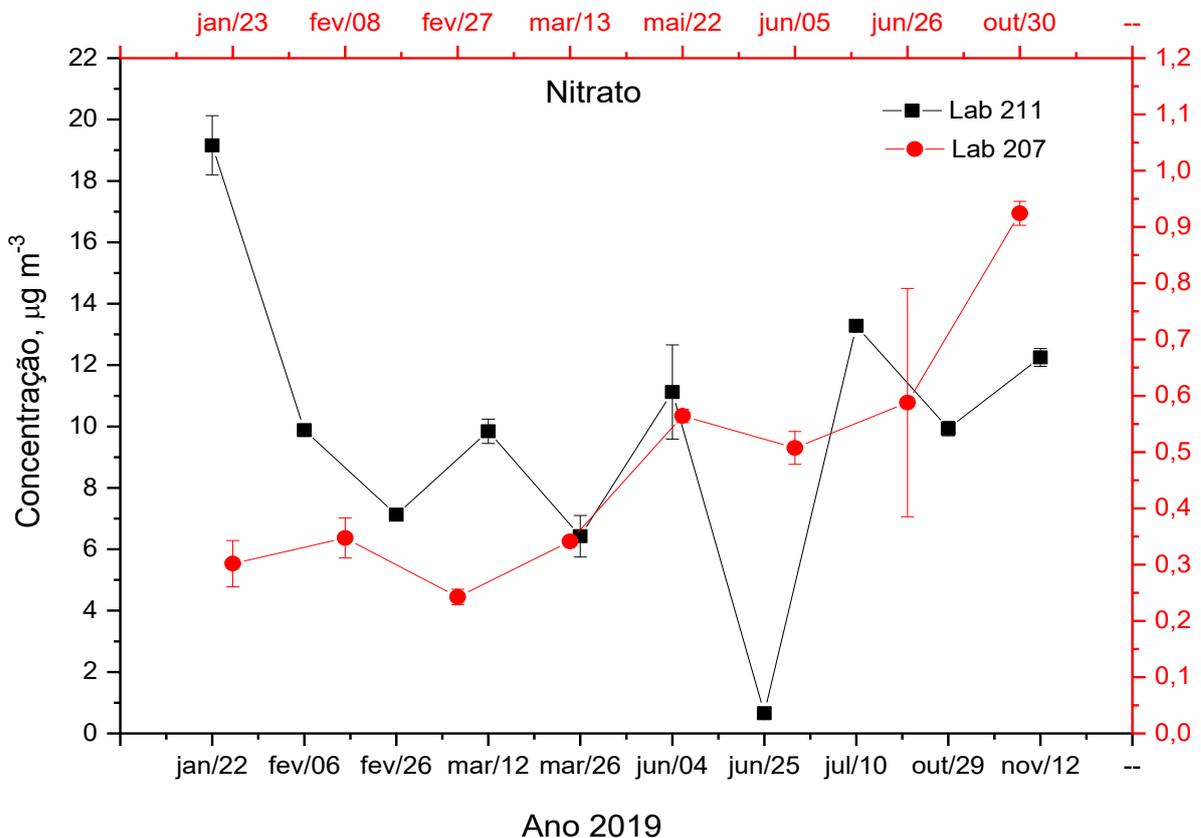
Utilizando o gráfico expresso através da Figura 18 foi possível constatar que para as concentrações do íon brometo, o valor médio observado para o laboratório 207 foi de  $0,04 \mu\text{g m}^{-3}$ , havendo pouca variação, em torno de  $0,015 \mu\text{g m}^{-3}$  nesse período de concentração no decorrer das análises. Já para o laboratório 211, na primeira coleta realizada em 22 de janeiro, a concentração quantificada foi de  $1,23 \mu\text{g m}^{-3}$ , muito acima do valor médio para esse local, com  $0,42 \mu\text{g m}^{-3}$ . Posteriormente a primeira coleta, ocorre a diminuição da concentração até que ao final de junho é quantificado a menor das coletas, com valor  $0,13 \mu\text{g m}^{-3}$ . Três meses depois, ao final de outubro ocorre o aumento pronunciado da concentração, atingindo o maior valor de brometo quantificado das 24 amostras analisadas com valor de  $1,33 \mu\text{g m}^{-3}$ .

É possível constatar também que foram realizadas determinações moleculares de brometo empregando espectrometria de absorção atômica no final do segundo semestre de 2019, com matriz de fármacos. Esse comportamento tende a crescer

com o manuseio e análise em ambos os laboratórios, visto que foi necessário a suspensão da amostra em ambiente aquoso para posterior determinação via técnica analítica. Procedimento esse que foi realizado fora da capela, devido não utilizar ácidos fortes. Porém, nota-se que as concentrações são semelhantes em ambos locais para o brometo. Ao verificar o comportamento do gráfico obtido, a realidade experimental foi condizente com o que foi determinado nas amostras de PTS, fazendo assim com que os fatos sejam convergentes.

Outra fonte de exposição ao íon brometo foi o manuseio de amostras de cascalho, borra e lodo de petróleo. Não há contribuição de nenhum tipo de reagente que tenha como contra íon brometo ou ácidos derivados desse ânion, já que nesses laboratórios, não são utilizados esses tipos de soluções. Desta forma, a contribuição majoritária do brometo disperso no ar poderia ter como fonte as próprias amostras. Seguindo essa ideia, verifica-se o comportamento do íon nitrato através da Figura 19.

**Figura 19.** Gráfico obtido nas análises do PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para determinação de íons nitratos. Resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=4).



Através do gráfico expresso na Figura 19 foi possível verificar que os perfis do laboratório 207 e 211 são bem distintos entre si. O laboratório 207 permanece com valor com média em torno de  $0,56 \mu\text{g m}^{-3}$ , a qual há pouca variação desse analito no decorrer dos meses analisados, sendo de 22 de janeiro até 12 de novembro.

Quando a referência de análise se torna o laboratório 211 foi possível verificar que há um comportamento bem mais expressivo nas concentrações obtidas em quase 20 vezes maior que o valor quantificado no laboratório 207, com concentração média de  $11,02 \mu\text{g m}^{-3}$ . Em 23 de janeiro de 2019 houve a maior concentração determinada nas 24 amostragens realizadas no ano.

Muito diferente do perfil dos gráficos expressos para os outros analitos. Há um padrão de crescimento na concentração determinada no decorrer do ano de 2019. Porém, para o íon nitrato o perfil foi o inverso, visto que há um pico de elevada concentração no início do ano, e, posteriormente, decréscimo. Essa realidade anômala constatado visto que na primeira coleta no laboratório 211 a concentração do nitrato quantificada foi de  $19,56 \mu\text{g m}^{-3}$ , estando acima do valor médio anual para esse analito, além de ser a maior concentração quantificada no presente estudo.

Um dos fatores que devem ser considerados para a elevada concentração desse analito foi que na transição do ano de 2018 para 2019 ocorrem férias coletivas para todos os integrantes do laboratório. Em um intervalo em torno de 15 a 20 dias não há movimentação de pessoas no laboratório. Consequentemente, não há abertura de janelas, portas, menos equipamentos ligados de exaustão ou capelas para succionar possíveis vapores que no laboratório possam estar dispersos.

Como prática do laboratório, todo fim de ano ocorre a mobilização do grupo de pesquisa para realizar a limpeza geral do ambiente de trabalho, fazendo assim com que ao retornar às atividades no ano seguinte, tudo esteja organizado e limpo. Como os laboratórios do LEMA/LARES tem como vertente de estudo quantificação de metais em diferentes amostras, foi necessário que haja a limpeza de frascos, vidrarias, e instrumentos eliminando a presença de frações de metais que podem estar retidos nos frascos e equipamentos envolvidos nos experimentos dos pesquisadores. Dessa forma, no laboratório são preparadas soluções ácidas de limpeza 10% v/v de  $\text{HNO}_3$

para que seja possível eliminar a presença desses metais nos itens utilizados no laboratório de pesquisa do grupo.

Como o laboratório ficou fechado por um longo período de tempo, e as soluções de limpeza ficavam sobre as bancadas dos respectivos pesquisadores que necessitam limpar seus instrumentos, conseqüentemente, houve liberação de frações de nitrato no ambiente do 211. Além disso, vale ressaltar que no presente grupo de pesquisa ocorre a destilação e a bi destilação de ácido nítrico em uma capela específica para esse uso. Não ocorreu esse procedimento no período de férias, porém, foi possível considerar que houve a liberação de frações de  $\text{HNO}_3$  no laboratório, seja dos equipamentos envolvidos nesse processo, seja de resquícios que estavam nas vidrarias dentro dessa capela.

Ao verificar a média dos valores quantificados para esse analito, foi esperado que haja maior concentração de nitrato disperso nesse ambiente. Motivo esse que vai desde o já abordado anteriormente até o fato de que no laboratório 211 ocorre todo o preparo de amostras do grupo de pesquisa, no qual majoritariamente os trabalhos desenvolvidos no grupo realizam determinações de metais e ametais em diferentes amostras, utilizando o  $\text{HNO}_3$  como ácido referência para os estudos realizados. Isso vai desde o preparo de amostras, aferições de volume e a acidificação das soluções analíticas através da adição de 1%v/v utilizando esse mesmo ácido.

E, por fim, ao realizar diversos procedimentos de preparo de amostras, como extração em bloco digestor, digestão ácida assistida por radiação de micro-ondas e extrações utilizando banho ultrassônico termostatizado, utilizam diferentes soluções de ataque ácido, porém, majoritariamente, o  $\text{HNO}_3$  foi empregado para extração de metais da matriz de estudo, fazendo assim com que aumente de forma mais pronunciada a liberação desse ânion no ambiente coletado.

Além disso, verifica-se que o perfil de diminuir a concentração do analito monitorado em meados de junho foi aplicável para a concentração de íon nitrato também. Verificando que nas coletas realizadas há um valor médio referência para o ano de 2019 e, quando os expedientes do laboratório tendem a diminuir de frequência e o primeiro semestre está próximo do fim, ocorre também a diminuição de forma pronunciada da concentração quantificada para o nitrato também. Perfil esse já

esperado conforme a abordagem anteriormente mencionada para os outros analitos de interesse do presente estudo.

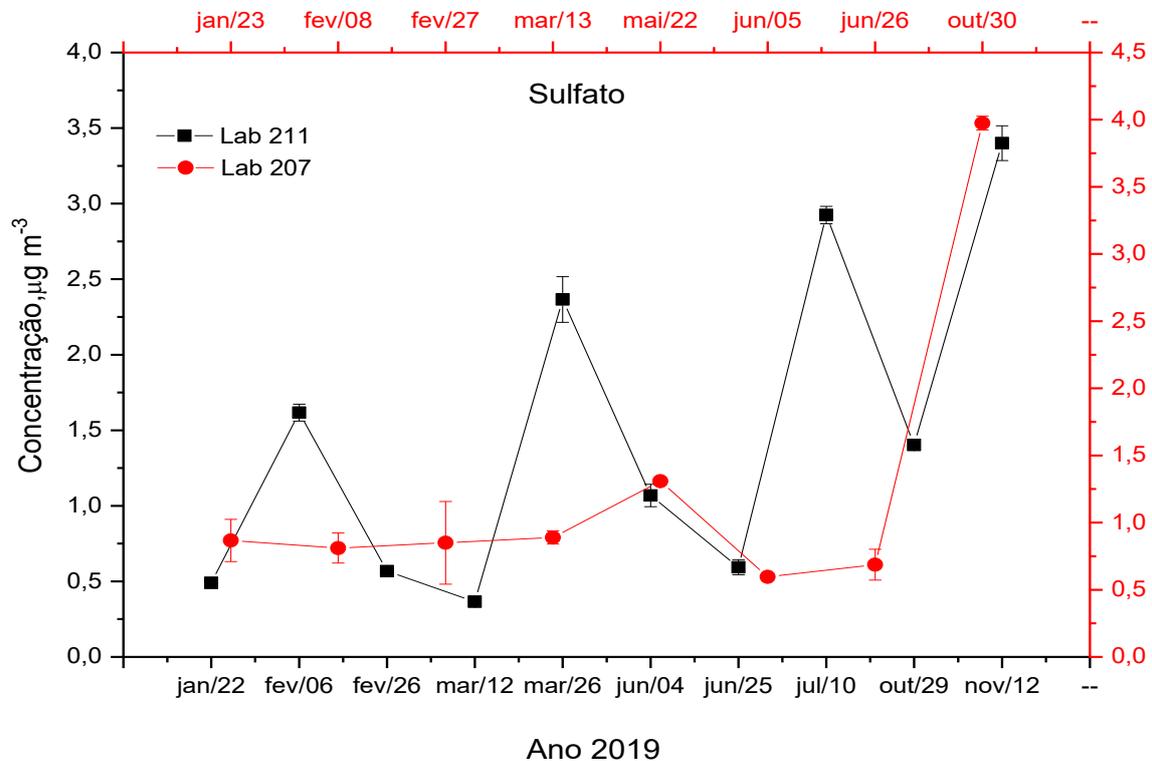
Ao realizar a comparação entre os laboratórios 207 e 211 para a concentração de íon nitrato foi possível comprovar que há uma diferença relevante no perfil de ambos. Essa grande diferença foi devido à exposição que aquele local exposto, e, conseqüentemente, ao analisar das PTS daquele determinado ambiente, faça com que seja possível comprovar que o ambiente de preparo de amostra tem grandes chances de afetar a saúde dos indivíduos.

Outro fator de extrema relevância é que o ácido nítrico é um ácido de elevada solubilidade, ou seja, com grande tendência em permanecer em solução líquida nas Condições Normais de Temperatura e Pressão – CNTP. Desta forma, ao realizar as análises no laboratório 207 foi possível verificar que há baixa concentração de íon nitrato disperso no ambiente interno daquele determinado ambiente. E, mesmo que haja a diluição da solução de análise com esse tipo de ácido, há uma tendência da concentração de íon nitrato permanecer em solução, não volatilizando de forma fácil, e, conseqüentemente, não afetando de forma pronunciada o teor de nitrato dissolvido no MP daquele local.

O comportamento pronunciado desse analito no ambiente do laboratório 211 reforça e alerta a necessidade de aumentar a ventilação desse local e utilização de forma mais acentuada a capela para realização de todos procedimentos que contém ácidos potencialmente tóxicos à saúde. Além disso, garantir que todos os banhos ácidos estejam dentro de capelas para que qualquer fração de evaporação desse ácido no ambiente seja succionando pelo sistema de exaustão do laboratório, diminuindo a concentração desse ânion disperso no local.

Por fim, ao realizar as análises do MP para todos os analitos já previamente abordados no decorrer do presente trabalho, é possível verificar o perfil comportamental do sulfato, como mostrado através da Figura 20.

**Figura 20.** Gráfico obtido nas análises do PTS presente nos laboratórios 207 e 211 do Departamento de Química da UFSC para determinação de íons sulfatos. Resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão (n=4).



Com o decorrer do avanço do ano, foi possível notar que em ambos os laboratórios há um perfil médio crescente de 22 de janeiro até 12 de novembro, no qual a concentração de íon sulfato da primeira coleta do ano de 2019 foi de  $0,75 \mu\text{g m}^{-3}$  atingindo valor de  $3,98 \mu\text{g m}^{-3}$  no final do ano para o laboratório 207. No comparativo com o 211 foi quantificado inicialmente  $0,50 \mu\text{g m}^{-3}$  chegando a  $3,43 \mu\text{g m}^{-3}$  em 12 de novembro.

É importante salientar que dentre a maioria das coletas realizadas no laboratório 207 a concentração quantificada está em torno de  $1,00 \mu\text{g m}^{-3}$  ocorrendo algumas pequenas variações positiva e negativamente a esse valor. A partir de 25 de junho até 30 de outubro de 2019 ocorre um aumento significativo da concentração de sulfato presente nesse laboratório.

Ao utilizar a referência das observações realizadas na coleta da amostra é possível comprovar que ocorreu grande quantidade de análises de enxofre molecular

quantificadas HR-CS AAS em matriz de lodo de petróleo. Como já explicado anteriormente, mesmo que haja o sistema de exaustão próprio para os equipamentos, foi possível prever que há liberação de frações dos resíduos das análises realizadas pela técnica. Conseqüentemente, ocorre o aumento das concentrações desse composto dispersos nesses ambientes.

Paralelamente a isso, verifica-se que no laboratório 211 ocorrem quatro picos de elevada concentração, sendo eles fevereiro, março, junho e novembro. Pode-se notar que esse crescimento abrupto tem ordem de grandeza que varia de 2 a 10 vezes do ponto anterior, mostrando que realmente ocorreu algo significativo para que houvesse o aumento da concentração desse analito de forma rápida.

Avaliando a rotina do laboratório, foi possível constatar que foram utilizados alguns ácidos para digestão ácida das borras e lodos da indústria petroquímica. Além disso, nesses períodos ocorreram de forma mais frequente o manuseio dessas amostras que foram disponibilizadas por empresa externa à UFSC para que o laboratório realizasse a prestação de serviço e emissão de laudos. Ao analisar os laudos das amostras recebidas no laboratório para análise no segundo semestre de 2019 é possível confirmar a presença de fluoreto, brometo, cloreto e sulfato nessas amostras. Não foram realizados estudos para quantificação de nitrato nessas amostras, então não há registro desse ânion nas amostras entregues ao laboratório.

Ao verificar o perfil comportamental dos ânions fluoreto e nitrato, foi possível notar que os valores do sulfato têm semelhança com os obtidos para as concentrações de íons fluoreto e cloreto no laboratório 211. Essa correlação pode ser realizada visto que houve o manuseio dessas amostras e ao comparar os gráficos é possível concluir que há a liberação de frações desses ânions no ambiente de pesquisa, desde o manuseio das amostras até o pré-tratamento da matriz.

Em estudos realizados pelo LEMA/LARES pode-se constatar que foi quantificada a presença de derivados de enxofre. Dessa forma, convergindo as informações é possível prever que o manuseio e preparo dessas amostras de elevada toxicidade podem liberar frações desses compostos no ambiente em que os pesquisadores e professores estão diariamente presentes.

Relembrando que não há legislação vigente para estabelecer limite máximo permitindo legalmente para fluoreto, cloreto, brometo, nitrato e sulfato no MP, fazendo assim com que haja dificuldade em obter valores balizadores para esses analitos nesses locais. No entanto os resultados indicam que a rotina do laboratório pode ser uma fonte de exposição aos pesquisadores fazendo-se necessário repensar práticas e pensar em estratégias que permitam a renovação do ar e então verificar a diminuição da exposição.

Verificando a concentração de PTS o CONAMA e ANVISA, é possível verificar que os valores obtidos nas 24 amostragens, todas elas obtiveram concentrações abaixo da permitida legalmente, estando de acordo com os padrões primários de qualidade de ar. Porém, como não há legislação balizadora para os ânions quantificados, não há certeza sobre a periculosidade inerente no trabalho desenvolvido dentro dos laboratórios amostrados da UFSC. Porém, para obter maiores certezas da insalubridade, é de suma importância que a legislação brasileira se adeque e seja mais rígida para QAI.

Assim sendo, vale ressaltar que o presente estudo auxilia e fornece base para verificação da melhora da qualidade de ar de ambientes internos. Fazendo assim com que os pesquisadores e prestadores de serviços do Departamento de Química da UFSC monitorem a qualidade do ar desses locais, além de práticas de suma importância como a utilização de exaustores e capelas, além de equipamentos que estimulem à circulação de ar de forma mecânica, como o uso de ventiladores. Assim, faz-se com que haja a diminuição além do MP dispersos no ar, também a de poluentes que podem ser pré concentração no decorrer do tempo devido o manuseio de diferentes matrizes orgânicas e inorgânicas dentro desses locais fechados, onde, muitas vezes, são climatizados por condicionadores de ar.

## 6. CONCLUSÃO

Esse estudo possibilitou compreender mais sobre comportamento, problemáticas e insalubre de partículas totais em suspensão (PTS) dentro de ambientes internos e as possíveis adversidades relacionadas à associação de ânions potencialmente tóxicos presentes nesses ambientes e a saúde de indivíduos possivelmente expostos. Utilizando a Cromatografia Iônica foi possível quantificar  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  com certeza química e estatística.

Foi possível também avaliar laboratórios de ensino e pesquisa e sala de professores dentro do Departamento de Química da UFSC e as respectivos riscos iminentes que alunos, pesquisadores e prestadores de serviço podem estar expostos. Foram coletadas amostras em 24 diferentes no ano de 2019 nesses ambientes internos, obtendo concentrações de PTS que variaram de 16,17 a 55,56  $\mu g m^{-3}$ . Vale ressaltar que os valores obtidos estão abaixo da legislação vigente, porém, aumentasse a necessidade de monitoramento desse e de outros compostos que possam acarretar em problemas à saúde de um indivíduo potencialmente exposto. Foram também determinadas as concentrações dos ânions monitorados, as quais variaram de 17,36 a 87,54  $ng m^{-3}$  ( $F^-$ ); 0,16 a 8,65  $\mu g m^{-3}$  ( $Cl^-$ ); 0 a 1,34  $\mu g m^{-3}$  ( $Br^-$ ); 0,24 a 19,00  $\mu g m^{-3}$  ( $NO_3^-$ ); 0,37 a 3,97  $\mu g m^{-3}$  ( $SO_4^{2-}$ ). Porém, como já abordado, não há legislação balizadora para esses analitos, impossibilitando verificação sobre possíveis periculosidades que esses locais podem estar expondo à saúde dos indivíduos.

Todas as metodologias empregadas no presente trabalho foram validadas embasando-se em ferramentas quimiométricas como planejamento multifatoriais em dois e três níveis e metodologia de superfície de resposta como Box Behnken. A condição compromisso metodológica foi de agitação em vórtex durante 6 minutos, posterior extração em banho ultrassônico por 40 minutos à 40°C.

Além disso, foi realizado a avaliação da exatidão utilizando 5 diferentes CRM's, obtendo valor com ótima concordância ao valor certificado, não havendo diferença significativa na grande maioria dos valores obtidos; teste de adição e recuperação em dois diferentes níveis, obtendo 94 a 122% de concordância; e comparação metodológica de extração com a pirohidrólise, que através do teste t pareado, conclui-se que não há diferença significativa para as metodologias.

Por fim, é necessário monitorar a QAI além de estimular a circulação de ar dentro de ambientes diminuindo compostos tóxicos que possam estar presentes.

## 7. REFERÊNCIAS

- 1) FERREIRA, A. M. C.; CARDOSO, S. M. Estudo exploratório da qualidade do ar em escolas de educação básica, Coimbra, Portugal. *Revista de Saúde Pública*, São Paulo, v. 47, n.6, p. 1059-1068, 2013.
- 2) FERREIRA, V.H. C.; Identificação das fontes de material particulado atmosférico fino e grosso no Distrito Federal empregando marcadores iônicos solúveis em água. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2016.
- 3) VASCONCELLOS, P. C. Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos e florestais. 103 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP, 1996.
- 4) *United States Environmental Protection Agency. EPA. Particulate Matter Pollution. Disponível em: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM> Acessado em: 03/07/2021.*
- 5) Manual Equipamento Handi Vol, amostrador de pequenos volumes de PTS. Energética Qualidade do Ar, Rio de Janeiro, 2014.
- 6) CANÇADO, José Eduardo Delfini et al. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. *Journal Brasileiro de Pneumologia*. v. 32, pp. 5-11, 2006.
- 7) GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, C. P.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. *Química Nova*, v. 3, n. 5, 2011.
- 8) MAGALHÃES, L. C.; JÚNIOR, H. A. N.; LIMA, A. C.; COUTIRM, M. X. Determinação de Metais Traços no Material Particulado em Suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. *Química Nova*, v 31, p 519-523, 2010.
- 9) QUITERIO, S. L.; SILVA, C. R. S.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V.; *Metals in Airborne Particulate Matter in the Industrial District of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in na Annual Period. Atmospheric Environment*, v. 38, p 321-331, 2004.
- 10)STONE, V.et, al. *Environmental air pollution. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, v. 162, p. 44-47, 2000.
- 11)BRUNEKREEF, B., HOLGATE, S.T. *Air pollution and health. The Lancet*, v. 360, p. 1233–1242, 2002.

- 12) ALVES, Célia. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, v. 28, n. 5, pp. 859-870, 2005
- 13) RAJAGOPALAN et. al. *Air pollution and cardiovascular disease: JACC state-of-the-art review. J. Am. Coll. Cardiol.* v. 72, p.2054-2070, 2018.
- 14) KREWSKI, D.; JERRETT, M.; BURNETT, R. T.; HUGHES, E. *Extended follow up and spatial analysis of the American Cancer Society study linking particulate air pollution and mortality, vol. 14, n. 1, p. 5114, 2009.*
- 15) VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. *Quím. Nova*, vol.23, n.1, p.25, 2003.
- 16) ALVES, A. C. M.; ROSA, P. F.; AGUIAR, M. L.; et al. Determinação da concentração de chumbo (Pb) presente no material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) e grosso (MP<sub>10</sub>) da região central de Goiânia – GO. *Enciclopédia Biosfera*, v.11, n 21, p. 2556- 2564, 2015.
- 17) FERREIRA, A. M. da C.; CARDOSO, M. Qualidade do ar interno e saúde em escolas. *J. bras. pneumol.* vol. 40, n. 3, p. 259-268, 2014.
- 18) FERREIRA, A. P.; WERMELINGER, E. D. Concentrações de metais e suas implicações para a saúde pública. *J. Health Sci Inst.*, vol. 31, n. 1, p. 13-19, 2013.
- 19) DIODIU, R.; GALAON, T.; *Environment* Protocol. *Rev.Chim. Bucharest, Rom.*v.68, p.1708,2017.
- 20) JIANG, C.; et, al. *Formaldehyde and volatile organic compound (VOC) emissions from particleboard: Identification of odorous compounds and effects of heat treatment. Building and Environment.* v.118, p.117, 2017.
- 21) TANG, X.; BAI, Y.; DUONG, A.; SMITH, M.T. *Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects. Environment International.* v.35, p.121, 2009.
- 22) ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B.; *Quim. Nova.* v. 25, p.1117, 2002.
- 23) SANTOS, R. S. Estudo da composição de material particulado e compostos orgânicos voláteis no ar em Catalão - GO. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.
- 24) THURTON, G. D. Outdoor air pollution: sources, atmospheric transport, and human health effects. *Int. Encyclop. Public Ealth*, vol.70, n.1, p. 1, 2008.

- 25)DUARTE, E. de S. F. Análise e caracterização do material particulado atmosférico fino em uma região metropolitana de Natal-RN. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciências Climáticas) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2016.
- 26)BRAIT, C. H. H.; FILHO, N. R. A. Desenvolvimento e aplicação de sistema passivo de coleta de poluentes atmosféricos para monitoramento de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn e particulados totais. *Quim. Nova*, vol. 33, n. 1, p. 7-13, 2010.
- 27)BRUNEKREEF, B.; BEENLEN, R.; HOEK, G.; et al. *Effects of long term exposure to traffic-related air pollution on respiratory and cardiovascular mortality in the Netherlands. The NLCS AIR*, vol.139, p. 571, 2009.
- 28)SHAH, M.H., SHAHEEN, N. *Annual and Seasonal Variations of Trace Metals in Atmospheric Suspended Particulate Matter in Islamabad, Pakistan. Water Air Soil Pollut. v. 190, p.13–25, 2008.*
- 29)LUM, K.R.;BETTERIDGE, J.S. MACDONALD, R.R. *The potential availability of P, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in urban particulate matter. v.3 p.57-62.2008.HUTCHINSON, D. et al. Emission inventories. In: Hewitt CN, Jackson A, eds. Handbook of atmospheric science, principles and applications. Oxford, Blackwell, 2003.*
- 30)GOODWIN, J.W.L. et al. *UK emissions of air pollutants 1970 to 2000. National Atmospheric Emissions Inventory, 2002.*
- 31)JANSSEN, N.A.H. et al. *The relationship between air pollution from heavy traffic and allergic sensitization, bronchial hyperresponsiveness, and respiratory symptoms in Dutch schoolchildren. Environmental Health Perspectives. v. 111, p. 1512–1518, 2003.*
- 32)RICHARD, J.C.B; PETER, R. E.; *Measurement of anions in ambient particulate matter by ion chromatography: A novel sample preparation technique and development of a generic uncertainty budget. Talanta.v.80 p.1020–1024, 2009.*
- 33)VDI 3497 Part 3: *Analysis of Chloride, Nitrate and Sulphate by Ion Chromatography Using Suppressor Technique After Aerosol Sampling on PTFE Filters. VDI, Berlim, 1988.*
- 34)ÁVILA, S.G. Determinação de íons solúveis em água no material particulado MP10 coletado na Cidade Universitária - São Paulo, 2010.Dissertação - Mestrado em Química, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, SP, 2010.

- 35) SOLCI, M.C. FREITAS, A. M. Caracterização do MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. *Quím. Nova.* v. 32, p.1750-1754, 2009.
- 36) REQUIA, W. J.; ADAMS, M. D.; ARAIN, A.; FERGUSON, M. *Particulate matter intake fractions for vehicular emissions at elementary schools in Hamilton, Canada: an assessment of outdoor and indoor exposure. Air Quality, Atmosphere & Health, Dordrecht*, v. 10, n. 10, p. 1259-1267, 2017.
- 37) SOUZA, D. Z, et.al. *Composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Collected at Urban Sites in Brazil. Aerosol Air Qual Res.* v. 14, p. 168–176, 2014.
- 38) AMIN, H. et. al. *Effect of bark beetle infestation on secondary organic aerosol precursor emissions. Environmental Science and Technology*, v 46, p. 5696-5703, 2012.
- 39) ASSAF, I. et al. *Academy of Science of South Africa. Air Pollution and Health - A Science-Policy Initiative. A. Global Health*, v.85, n.1, p.140, 1-9, 2019
- 40) WALLACE, L. A. et.al. *The total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study: Summary and Analysis*, v. 1, United States Environmental Protection Agency: Washington, 1987.
- 41) TERRY, A. C.; CARSLAW, N.; ASHMORE, M. et, al *Occupant exposure to indoor air pollutants in modern European offices: An integrated modelling approach Atmos. Environ.* V.9, p.82, 2014.
- 42) Organização Mundial da Saúde, 2021 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). Acessado em 01/12/2021.
- 43) CONAMA Nº 491, de 19 de novembro de 2018 Disponível em [https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603](https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603). Acessado em 08/11/2021.
- 44) CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso das atribuições que lhe confere o inciso II, do Art. 6º, da Lei nº 7.804, de 18 de julho de 1989, e tendo em vista o disposto na Lei nº 8.028, de 12 de abril de 1990, Decreto nº 99.274, de 06 de junho de 1990.
- 45) Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, Portaria nº 570, Resolução Nº9. 2003.

- 46) Norma Regulamentadora nº15 do Governo Federal – Atividades e Operações Insalubres. Disponível em: <https://www.gov.br/trabalho-e-previdencia/pt-br/composicao/orgaos-especificos/secretaria-de-trabalho/inspecao/seguranca-e-saude-no-trabalho/normas-regulamentadoras/nr-15.pdf> Acessado em 07/06/2021.
- 47) Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. Disponível em: <http://portal.sbpcnet.org.br/noticias/sbpc-se-manifesta-sobre-a-pauta-ambiental-e-climatica-do-supremo-tribunal-federal>; acessado em 01/05/2022.
- 48) ATKINS, P. W.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Volume único. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- 49) GUANGHUI, H., DAVID, A., JUNSUNG, K. *Effect of Bromide and Iodide Ions on the Formation and Speciation of Disinfection Byproducts during Chlorination Environ. Sci. Technol.* v 40, p. 3050–3056, 2006.
- 50) KAMIURA, T.; MORI, Y.; TANAKA, M. *Determination of bromide in suspended particulate matter by high-performance liquid chromatography with u.v. detection. Analytica Chimica Acta.* v. 154, p. 319-322, 2001.
- 51) MONKS, S.; MYERS, J.; YEN, M. *Bromism: an overlooked and elusive toxidrome from chronic dextromethorphan abuse. The American Journal of Emergency Medicine*, 2019.
- 52) BRAUN, A. R. et. al. *Impact of Wildfire Emissions on Chloride and Bromide Depletion in Marine Aerosol Particles.* v. 16, p.9013–9021, 2017.
- 53) MORITZ, M. A. et.al. *Climate change and disruptions to global fire activity. Ecosphere.* v. 6, p. 1–22, 2012.
- 54) ABULUDE, F. O. NDAMITSO, M.M., IYAKA, Y.A. *Assessment of Bromine in Particulate Matter (PM10) obtained In an Urban City in Nigeria.* v.82, p. 13612 - 13615, 2020.
- 55) LININGER, R.L., DUCE, R. A., WINCHESTER, J. W. *Chlorine, bromine, iodine and lead in aerosols from Cambridge, Massachusetts. J. geophys. Res.* v. 71, p. 2457-2463, 1966.
- 56) NICKMILDER, M., CARBONNELLE, S., BERNARD, A. *House cleaning with chlorine bleach and the risks of allergic and respiratory diseases in children.* v.18, p. 27-35, 2017.
- 57) GARY, W. H., SVENDSEN, E. R. *Persistent effects of chlorine inhalation on respiratory health.* v.1, p. 33-40, 2017.

- 58) MO, Y., et al. *Abnormal epithelial structure and chronic lung inflammation after repair of chlorine-induced airway injury. Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.* v.308, p.168–178, 2015.
- 59) GOMA, A., et. al. *Respiratory, ocular and skin health in recreational and competitive swimmers: Beneficial effect of a new method to reduce chlorine oxidant derivatives.* v.152, p. 315-321, 2017.
- 60) JONES, R. N, HUGHE, J.M. GLINDMEYER, H. *Lung function after acute chlorine exposure. Am Rev Respir Dis.* v. 134, p.1190-1195, 1986.
- 61) DESCHAMPS, D. SOLER, P. ROSEMBERG, N. *Persistent asthma after inhalation of a mixture of sodium hypochlorite and hydrochloric acid. Chest* v.105, p.1895–1896, 1994.
- 62) Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de informação toxicológica. Flúor e Fluoretos, 2013. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/FI%C3%BAor-e-fluoretos.pdf> > Acessado em : 29/11/2021 . Acessado em 07/18/2021.
- 63) *Department of Endemic Disease Control. Endemic Fluorosis in China. Beijing: Ministry of Public Health, 1994.*
- 64) THOMPSON, R.J., MCMULLEN, T. B. MORGAN, G.B. *Fluoride concentrations in the ambient air, Journal of the Air Pollution Control Association,* v.8, p. 484-487, 2012.
- 65) KRUG, F.J. *Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar; 1ª. ed., 2010.*
- 66) *US Public Health Service. Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2003.*
- 67) SHJI, Y. et al. *Suppression of Pulmonary Antibacterial Defenses Mechanisms and Lung Damage in Mice Exposed to Fluoride Aerosol, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A,* v. 62, p. 485-494, 2001.
- 68) Conselho Estadual de Recursos Hídricos Câmara Técnica de Águas Subterrâneas. *Nitrato nas águas subterrâneas: desafios frente ao panorama atual.* São Paulo, SP, 2019.
- 69) HOEK, G. et al. *Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study. Lancet.* v. 360, p.1203–1209, 2002.

- 70) JANSSEN, N.A.H. et al. *The relationship between air pollution from heavy traffic and allergic sensitization, bronchial hyperresponsiveness, and respiratory symptoms in Dutch schoolchildren. Environmental Health Perspectives. v. 111, p. 1512–1518, 2003.*
- 71) HUTCHINSON, D. et al. *Emission inventories. In: Hewitt CN, Jackson A, eds. Handbook of atmospheric science, principles and applications. Oxford, Blackwell, 2003.*
- 72) GOODWIN, J.W.L. et al. *UK emissions of air pollutants 1970 to 2000. National Atmospheric Emissions Inventory, 2002.*
- 73) HANUKOGLU, A. DANON, P.N. *Endogenous Methemoglobinemia Associated with Diarrheal Disease in Infancy, Journal of Pediatric Gastroenterology & Nutrition. v. 23, p. 1-7, 1996.*
- 74) World Health Organization, 2005. Disponível em [https://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0005/78638/E90038.pdf](https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf) Acessado em: 19/09/2021.
- 75) EBELT, S.T, WILSON, W. E, BRAUER, M. *Exposure to ambient and nonambient components of particulate matter: a comparison of health effects. Epidemiology, v. 16, p. 396–405, 2005.*
- 76) D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch. *Fundamentos de Química Analítica; 8ª. Ed., Cengage Learning, 2006.*
- 77) FERNANDES, J.C.B.KUBOTA, L.T. *Eletrodos íon-seletivo: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. Quim. Nova, v. 24, p.120-130, 2001.*
- 78) HADDAD, R. P. *Comparison of ion chromatography and capillary electrophoresis for the determination of inorganic ions. Journal of Chromatography A, v.770, p.281-290, 1997.*
- 79) GONZALVEZ, A.; ARMENTA, S.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M. *Nonchromatographic speciation. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v.29, p.260-268, 2010.*
- 80) MICHALSKI, R. *Ion Chromatography Applications in Wastewater Analysis. v.5, p.16, 2018.*
- 81) HADDAD, R. R. JACKSON, P.E. *Ion Chromatography, Principle and Applications. v. 46, 2003.*

- 82)FRITZ, J.S. *Ion Chromatography instrumentation. Analytical Chemistry. v. 59, p. 4, 1987.*
- 83)Cartilha Cromatografia Iônica, Metrohm PensaLab, 2015.
- 84)FREITAS, P.C.; CARVALHO, R.M.; PRADO. T. et.al. Extração assistida por ultrassom para determinação colorimétrica de ferro em solo: uma comparação com espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. *Quím. Nova*, vol.38 p.4, 2015.
- 85)ENDICHO, C. et al. *Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry. Trac Trends In Analytical Chemistry. v. 31, p.50-60, 2012.*
- 86)CAVALHEIRO, C. V. Extração de Compostos Fenólicos Assistidas por Ultrassom e Determinação de Ácidos Graxos e Mineirais em Folhas de *Olea Europea L.* 2013. 93 p. Dissertação (Ciência e Tecnologia dos Alimentos) Universidade Federal de Santa Maria.
- 87)LIU, Jing-min. et al. *Advanced analytical methods and sample preparation for ion chromatography techniques. Rsc Advances, v. 5, p.58713-58726, 2015.*
- 88)SCHNEIDER, Caroline C.; Utilização de Ultrassom em Química Orgânica. Monografia do curso de Bacharelado e Licenciatura em Química, Universidade Federal de Pelotas, 2005.
- 89)HAMRA et. al. *Outdoor particulate matter exposure and lung cancer: a systematic review and meta-analysis. Environ. Health Perspect. v. 122, p. 906-911, 2014.*
- 90)POPE, C.A. et al. *Mortality risk and fine particulate air pollution in a large, representative cohort of U.S. Adults. Environ. Health Perspect. v. 127, p. 77007, 2019.*
- 91)KUBINCOVÁ, L. et. al. *Particulate Matter Investigation in indoor Environment.Global NEST Journal, v. 12, 1, p.p 20-26, 2010 JEYAKUMAR, S. RAUT, V.V. Simultaneous determination of trace amounts of borate, chloride and fluoride in nuclear fuels employing ion chromatography (IC) after their extraction by pyrohydrolysis. v. 76, p.1246-1251, 2008.*
- 92)LIU et, al LIU, Y. et al. *Wintertime indoor air levels of PM10, PM2,5 and PM1 at public places and their contributions to TSP. Environment International, v. 30, p. 189-197, 2004.*

- 93)MISHRA, V. et. al. *Pyrohydrolysis, a clean separation method for separating non-metals directly from solid matrix. MedCrave*, v.2. n.6, 2018.
- 94)PENG, B,X.WU, D,S. *Simultaneous Rapid Determination of Halogens in Clay Using Pyrohydrolysis Combined with Ion Chromatography. Chin J Anal Chem*, v.41, p. 1499–1504, 2013.
- 95)MATTHIAS, G.GERGARD, S. *High-temperature elemental analysis and pyrolysis techniques for stable isotope analysis.Wiley Analytical Science*, v.17, p.1497-1503, 2003.
- 96)Resolução N° 899, Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Ministério da Saúde Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2003.
- 97)RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, p. 771-780, 2004.
- 98)BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, 4ª. edição, 2010.
- 99)FILHO, E.R.P. *Planejamento fatorial em química: Maximizando a Obtenção de Resultados*. Ed. UFSCar; 1ª. edição, 2018.
- 100)*Association of Official Agricultural Chemists -AOAC, Peer Verified Method Program, Manual on Policies and Procedures, Arlington, VA, November 1993.*
- 101)SCHETTINI, C.A.F. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. vol.7, p.123-142, 2002.
- 102)Cadorim, RH ; Pereira, É. R .; Carasek, E .; Welz, B .; de Andrade, JB *Determinação de enxofre em petróleo bruto usando espectrometria de absorção molecular de fonte contínua de alta resolução da molécula SnS em um forno de grafite Talanta* 2016 , 146 , 203 – 208
- 103)LIN, B. et al. *Effects of Temperature and Potassium Compounds on the Transformation Behavior of Sulfur during Pyrolysis of Oily Sludge. Energy Fuels* v. 7, , n. 31, p. 7004–7014 , 2017

## 8. APÊNDICE

**Apêndice 1)** Gráfico de Pareto para os ânions extraídos em amostras de PTS submetido ao planejamento 2<sup>4</sup>

