



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



# **ESTUDO DE ÍONS MAIORES NO EXTRATO AQUOSO DE PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM SÃO JOSÉ DOS CAMPOS**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

(PIBIC/CNPq/INPE)

Welison Michael Guimarães Andrade (Universidade Paulista - UNIP, Bolsista  
PIBIC/CNPq)  
E-mail: welison\_mga@yahoo.com.br

---

Dra. Maria Cristina Forti (CST/ INEP, Orientador)  
E-mail: cristina.forti@inpe.br

---

**Julho de 2015**

## RESUMO

A geração de energia através da queima de combustíveis, acelerada pela forte urbanização do último século promoveu a alteração significativa da composição química da atmosfera global e, em particular dos centros urbanos. Para compreender os processos de emissão, transformação e contaminação da atmosfera por poluentes, é importante obter amostras ao longo do tempo e em diferentes situações climáticas em regiões sob influência de atividades antropogênicas. O material particulado inalável (MPI), devido à sua composição química complexa e às suas propriedades físicas, pode causar sérios danos ao sistema respiratório e à vegetação. Este estudo teve como objetivo comparar o material particulado inalável (MPI) e suas frações fina ( $MP_{\leq 2,5}$ ) e grossa ( $MP_{2,5-10}$ ) em três regiões com atmosferas distintas: São José dos Campos (região urbana de médio porte), Cachoeira Paulista (área rural) e São Paulo (zona urbana densamente povoada). Para tal, com um coletor do tipo dicotômico, foi coletado material particulado com frequência semanal nos três locais entre (03/2013-11/2014). Comparando os resultados obtidos nos três pontos de estudo, observou-se um gradiente de concentração maior para menor entre o local com intensa urbanização (São Paulo) e a zona rural (Cachoeira Paulista).

## ABSTRACT

Energy generation by burning fuels, accelerated by the strong urbanization of the last century promoted the significant change on the chemical composition of the global atmosphere, and particularly in urban centers. To understand the issuance processes, processing and contamination by atmospheric pollutants, it is important to obtain samples over time and in different situations without climate regions under the influence of human activities. The inhalable particulate matter (MPI) due to their complex chemical composition and physical properties, which one cause serious damage to the respiratory system and vegetation. This study aimed to compare the inhalable particulate matter (MPI) and its fine fractions ( $MP_{\leq 2.5}$ ) and coarse ( $MP_{2.5-10}$ ) in three regions with distinct atmospheres: São José dos Campos (urban region midsize ), Cachoeira Paulista (rural area) and São Paulo (densely populated urban area). To do this, with a collector dichotomous type, it was collected particulate matter with a weekly frequency in the three locations between (03 / 2013-11 / 2014). Comparing the results from three points of study, there was a greater concentration gradient to lower of place with intense urbanization (São Paulo) and the countryside (Cachoeira Paulista).

## Lista de Figuras

Figura 1 (a) Foto do medidor de volume e bomba de vácuo (b) Foto do amostrador dicotômico;.....	9
Figura 2 (a) Porta filtro desmontado; (b) porta filtro montado.....	9
Figura 3 Aparelho Ultrasson UNIQUE .....	11
Figura 4 Processo de filtração da solução aquosa: seringa, porta filtro.....	12
Figura 5 Foto Cromatógrafo líquido de troca iônica.....	12

## Lista de tabelas

Tabela 1: Média aritmética das concentrações do particulado em  $MP_{\leq 2,5}$  e  $MP_{2,5-10}$  em  $ng.m^{-3}$ , correspondente ao período total .....13

Tabela 2: Média aritmética das concentrações do particulado  $MP_{\leq 2,5}$  em  $ng.m^{-3}$ , correspondente ao período seco e chuvoso.....14

Tabela 3: Média aritmética das concentrações do particulado  $MP_{2,5-10}$  em  $ng.m^{-3}$ , correspondente ao período seco e chuvoso.....14

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. MATERIAIS E MÉTODO.....	8
2.1 Locais de estudos.....	8
2.2 Amostragem.....	8
2.3 Instruções para a instalação do amostrador.....	10
2.4 Análises gravimétricas.....	10
2.5 Preparação do extrato aquoso.....	11
2.6 Análises químicas.....	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	13
4. CONCLUSÃO.....	15
5. REFERÊNCIAS.....	16

## 1. INTRODUÇÃO

A identificação e quantificação de diferentes espécies químicas presentes na atmosfera são de grande relevância para o monitoramento e compreensão dos processos de emissão, transformação e contaminação da atmosfera por poluentes, especialmente em áreas que sofrem influências de atividades antropogênicas como processos de combustão (industrial, veículos automotores) e também aerossol secundário (formado na atmosfera) como sulfatos e nitrato, responsáveis pela emissão de gases e particulados para a atmosfera. Em meio a esses poluentes atmosféricos, o material particulado inalável ( $MP_{10}$ ) em suspensão (com diâmetro aerodinâmico menor que  $10 \mu m$ ) tem grande significância em razão de sua composição química complexa e suas propriedades físicas. Estabelece a expressão Material Particulado para um composto de partículas sólidas e gotas de líquidos que se mantém suspenso na atmosfera devido suas dimensões pequenas. A composição química do material particulado inalável ( $MP_{10}$ ) é foco de muitos estudos sobre seus impactos nocivos na saúde humana, pois são causadores por insuficiências respiratórias devido à sua deposição nos tecidos do sistema respiratório e em particular nos pulmões. Geram também impactos ao meio ambiente, como danos à vegetação, deterioração da visibilidade, contaminação do solo e água. Apesar de nos últimos anos a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) tenha aumentado seu número de pontos de estudos do  $MP_{10}$ , a rede de monitoramento e fiscalização do  $MP_{10}$ , ainda é exíguo, uma vez que, esse parâmetro é um dos principais indicadores da qualidade do ar nos centros urbanos. Dessa maneira, torna-se de suma importância expandir essas avaliações para outras cidades, como as de médio porte e até mesmo as de pequeno porte, pois, pouco se conhece das características físico-químicas e dos efeitos da poluição nessas cidades. Com base nesse argumento, o município de São José dos Campos, Cachoeira Paulista e a cidade de São Paulo foram alvos deste estudo, pois seus portes distintos e localidades permitem aferir nos resultados fazendo uma comparação de uma cidade de grande porte com São Paulo, uma de médio porte como São José dos Campos e outra de pequeno porte, Cachoeira Paulista. Dessa maneira este estudo visa caracterizar quimicamente os aerossóis locais, aferindo algumas espécies em sua fração solúvel, estimando as diferenças entre o período chuvoso e seco.

## **2. MATERIAIS E MÉTODO**

### **2.1 Locais de estudos**

O estudo foi efetuado no município de São José dos Campos, situado no estado de São Paulo, nas coordenadas geográficas 23°10”S e 45°54” O, com altitude média de 600 metros. O município tem área de 1.099,61 Km<sup>2</sup>. A população total é estimada em 629,921 habitantes (IBGE-2010) e a industrialização da cidade teve um crescimento significativo a partir de 1950, principalmente com a instalação do Centro Técnico Aeroespacial – CTA .Por se situar próxima ao trópico de capricórnio, a cidade de São José dos Campos está sujeita a forte irradiância solar (Salles, 2009). O clima do município é tropical sub-quente com período de seca no outono-inverno e chuvoso na primavera-verão.

Cachoeira Paulista, também situado no estado de São Paulo, nas coordenadas geográficas 22°39’54”S e 45° 00’34”O com altitude de 521 metros. A cidade tem uma área de 287, 990 Km<sup>2</sup> e uma população de 30,091 habitantes (IBGE-2010).

A cidade de São Paulo Capital situada próxima ao paralelo 23°32’52”S e do meridiano 46°38’09”O tem uma altitude de 760 metros, a cidade tem uma área 1.521,110 Km<sup>2</sup> e uma população de 11.253.503 habitantes segundo o censo do IBGE de 2010.

### **2.2 Amostragem**

A amostragem foi realizada em períodos de 24 horas com frequências semanais no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos - SP, no INPE de Cachoeira Paulista e no Instituto de Botânica da Secretaria do Verde e Meio Ambiente do estado de SP, entre Março de 2013 a Novembro de 2014 abrangendo os períodos seco e chuvoso. As coletas foram realizadas com o auxílio de um coletor dicotômico (Figura 1) instalado a cerca de 20 metros acima do solo no edifício CEA no INPE de São José dos Campos, a 1,5 metros acima do solo numa área cedida para estudos da LCP do INPE de



Cachoeira Paulista e uns 10 metros acima do solo no departamento de Ecologia do Instituto de Botânica (IB) de São Paulo. Esse amostrador permitiu coletar amostras com diâmetro aerodinâmico inferior a  $10 \mu\text{m}$  (particulado inalável) divididas em  $\text{MP}_{2,5-10}$  (micra) moda fina e  $\text{MP}_{>2,5}$  (micra) moda grossa para a dosagem dos ânions (cloreto, nitrato e sulfato) e os cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio) maiores no extrato aquoso. Utilizando como substrato de coleta membranas de policarbonato (Millipore), com diâmetro de 47 mm e  $0,4 \mu\text{m}$  de porosidade para a moda fina e  $8,0 \mu\text{m}$  de porosidade para a moda grossa, montadas em um porta filtro (figura 2) que foi conectada ao amostrador. (Ferreira et al, 2011).

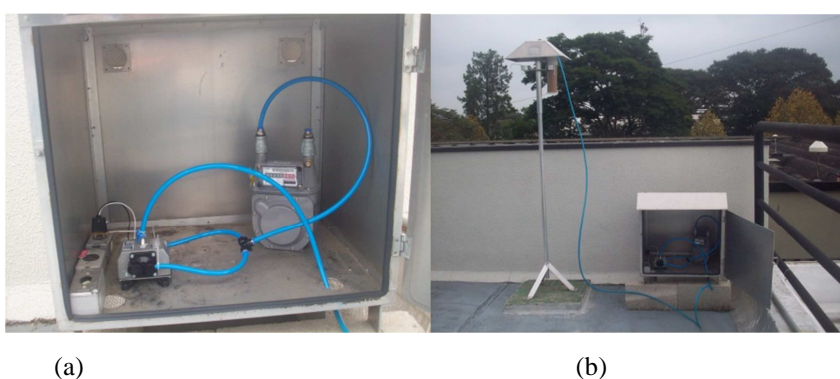


Figura 1 (a) Foto do medidor de volume e bomba de vácuo (b) Foto do amostrador dicotômico; Autora: Nóelli Lemes Garcia (04/06/2013).

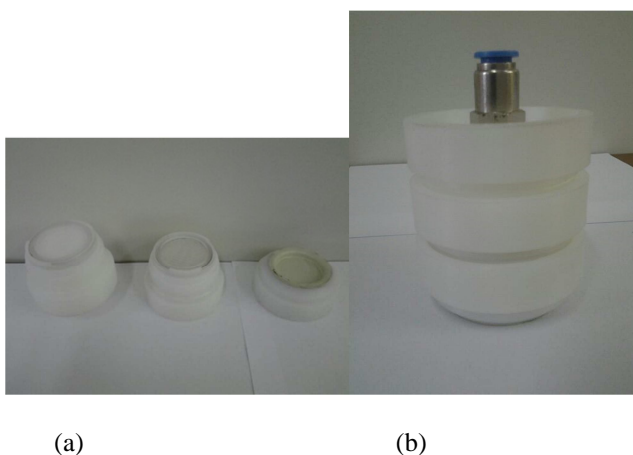


Figura 2 (a) Porta filtro desmontado; (b) porta filtro montado; Autor Welison M. G. Andrade (05/02/2014).

### 2.3 Instruções para a instalação do amostrador

Em ambos os pontos de coletas seguem um procedimento de como as amostragens deverão ocorrer. As coletas são semanais e o tempo de amostragem é de 24 horas. Deve-se seguir a ordem numérica dos portas filtro e colocá-los em dias diferentes em cada semana. Seguindo todas as instruções abaixo para evitar erros e contaminação nas amostras e preencher o cartão de dados corretamente.

Os portas filtro amostrados eram entregues dentro do saco plástico junto com o cartão de dados preenchido.

- Para iniciar a coleta:

- ✓ Retirar a tampa do Inlet;
- ✓ Retirar o porta filtro do saco plástico;
- ✓ Retirar a tampa amarela do porta filtro;
- ✓ Colocar o porta filtro dentro do inlet e fechar o inlet;
- ✓ Encaixar a mangueira no porta filtro;
- ✓ Colocar o inlet no suporte;
- ✓ Anotar o volume descrito no medidor de volume no cartão de dados;
- ✓ Anotar data e horário no cartão de dados;
- ✓ Ligar a bomba.

- Para finalizar a coleta (após 24h de amostragem):

- ✓ Desligar a bomba;
- ✓ Anotar data e horário no cartão de dados;
- ✓ Anotar o volume descrito no medidor de volume no cartão de dados;
- ✓ Retirar o inlet do suporte;
- ✓ Retirar a mangueira do porta filtro;
- ✓ Retirar a tampa do Inlet para retirar o porta filtro;
- ✓ Colocar a tampa amarela no porta filtro;
- ✓ Guardar o porta filtro dentro do saco plástico junto com o cartão de dados;
- ✓ Colocar a tampa do inlet e guardá-lo dentro da casinha.

### 2.4 Análises Gravimétricas

Para a pesagem dos filtros antes e após as coletas utilizou-se uma balança de precisão com cinco casas decimais da marca Shimadzu modelo AUW220D. Os filtros a serem amostrados antes às pesagens foram equilibrados em um dessecador por 24 horas. As cargas eletrostáticas foram retiradas com o auxílio de um deionizador da marca

Shimadzu modelo Stablo-EX. E quanto à concentração volumétrica do particulado tanto na moda fina como na grossa foi calculada efetuando a diferença entre o peso final e o inicial do filtro dividida pelo volume amostrado. (Ferreira et al, 2011).

## 2.5 Preparação do Extrato Aquoso

O extrato aquoso foi realizado da seguinte maneira: os filtros que até então estavam guardados em placas de petri form retirados com auxílio de uma pinça e depositou-os em béqueres, adicionou-se gravimetricamente cerca de 30 mL de água deionizada tipo II (condutividade 18 M $\Omega$ ) nos béqueres com os filtros amostrados, utilizando uma balança Marte com duas casas decimais, modelo AS-F1. As amostras foram expostas, por 3 horas no aparelho de ultrassom da marca Unique, agilizando seu processo de solubilização.

Posteriormente realizou-se a filtragem final, com água deionizada do tipo II, enxaguou-se os porta-filtro e a seringa por 3 vezes isso para sua limpeza com a finalidade de tirar todas as impurezas ou restígios de amostras. O filtro de membrana com poros de 0,22  $\mu$ m foi inseridos no porta-filtro e enxaguado-o com uma vez o volume da seringa (30mL) com água deionizada. Em seguida é retirada alíquotas do extrato aquoso e filtradas e a solução é armazenada em frascos de polietileno de alta densidade para análise dos ânions e cátions de interesse (Ferreira et al, 2011). As amostras foram armazenadas à 4°C e posteriormente descongeladas para as análises químicas. (Ferreira et al, 2011).



Figura 3 Aparelho Ultrasson UNIQUE



Figura 4 Processo de filtração da solução aquosa: siringa, porta filtro e extrato aquoso do particulado.

## 2.6 Análises químicas

Para a análise dos íons no extrato aquoso do particulado atmosférico empregou-se da técnica de cromatografia a líquido de íons, com um equipamento 850 Professional IC Metrohm (Figura ) com detector de condutividade elétrica, no laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologia (LAQUATEC) no INPE. Onde a mistura das espécies é separada pela técnica de cromatografia, através de análises físico-químicas. A separação ocorre em duas fases, sendo a primeira fase estacionária e a segunda móvel, fluindo em uma determinada direção. (Forti e Alcaide, 2011a, 2011b).



Figura 5 Foto Cromatógrafo líquido de troca iônica; Autor: Roberta Lee M. Alcaide (2011)

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 1 são apresentadas as médias aritméticas para as concentrações em  $\text{ng.m}^{-3}$  do material particulado fino (FF) e grosso (FG) para o período total nos três locais de estudo: São Paulo (SP), São José dos Campos (SJC) e Cachoeira Paulista (CP).

Tabela 1: Média aritmética das concentrações do particulado em  $\text{MP}_{\leq 2,5}$  e  $\text{MP}_{2,5-10}$  em  $\text{ng.m}^{-3}$ , correspondente ao período total.

	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{-2}$
SP FF	109,395	113,882	0,001	373,256	597,758	204,569	1056,05	1432,264
SP FG	232,407	288,743	80,862	508,181	211,422	448,831	1168,774	712,075
SJC FF	167,412	140,732	42,595	369,928	304,393	169,682	532,499	617,053
SJC FG	248,034	628,917	66,167	477,69	186,875	300,363	728,375	341,912
CP FF	67,41	88,606	17,342	176,104	262,305	91,184	513,744	660,157
CP FG	114,815	1231,128	35,233	245,467	122,663	179,357	475,864	226,749

Os resultados apontam um gradiente de concentração maior para menor entre o local com intensa urbanização (São Paulo) e a zona rural (Cachoeira Paulista). Porém alguns íons mostram ao contrário como o Potássio ( $\text{K}^+$ ) que em sua fração grossa apresenta sua concentração bem maior que os demais pontos, o Magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) por sua vez, em sua moda fina é bem menor em São Paulo do que em outro ponto. Tanto para moda fina quanto grossa há uma predominância do ânion sulfato, indicando sua origem da transformação gás-partícula, similarmente é o que ocorre com os íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e amônio ( $\text{NH}_4^+$ ).

A tabela 2 apresenta as médias aritméticas da concentração em  $\text{ng.m}^{-3}$  dos íons no material particulado de São Paulo (SP), São José dos Campos (SJC) e Cachoeira Paulista (CP), em sua fração fina para o período seco que teoricamente corresponde às meses de abril a setembro e para o período chuvoso de outubro a março. E a tabela 3 mostra as médias aritméticas para as concentrações iônicas do particulado grosso dos três pontos de estudo no período seco e chuvoso.

Tabela 2: Média aritmética das concentrações do particulado  $MP_{\leq 2,5}$  em  $ng.m^{-3}$ , correspondente ao período seco e chuvoso

	$Na^+$ ( $ng.m^{-3}$ )	$K^+$ ( $ng.m^{-3}$ )	$Mg^{+2}$ ( $ng.m^{-3}$ )	$Ca^{+2}$ ( $ng.m^{-3}$ )	$NH_4^+$ ( $ng.m^{-3}$ )	$Cl^-$ ( $ng.m^{-3}$ )	$NO_3^-$ ( $ng.m^{-3}$ )	$SO_4^{-2}$ ( $ng.m^{-3}$ )
Período seco (abr-set)								
SP FF	104,399187	123,9967	0,001196	351,1791	695,5169	205,9039	1230,624	1655,682
SJC FF	195,778939	199,0422	0,004098	386,6954	295,3335	180,7407	590,1882	712,2502
CP FF	59,4978935	113,0264	0,001095	166,351	259,3023	84,97865	733,0413	881,1557
Período chuvoso (out-mar)								
SP FF	124,345686	83,53914	0,000744	439,4893	304,4822	200,5672	532,3286	762,0101
SJC FF	119,78425	50,04679	0,002832	316,0656	299,1063	146,975	323,0515	472,086
CP FF	74,0563505	68,0941	0,001595	184,2972	264,8276	96,39667	329,5356	474,5194

Tabela 3: Média aritmética das concentrações do particulado  $MP_{2,5-10}$  em  $ng.m^{-3}$ , correspondente ao período seco e chuvoso

	$Na^+$ ( $ng.m^{-3}$ )	$K^+$ ( $ng.m^{-3}$ )	$Mg^{+2}$ ( $ng.m^{-3}$ )	$Ca^{+2}$ ( $ng.m^{-3}$ )	$NH_4^+$ ( $ng.m^{-3}$ )	$Cl^-$ ( $ng.m^{-3}$ )	$NO_3^-$ ( $ng.m^{-3}$ )	$SO_4^{-2}$ ( $ng.m^{-3}$ )
Período seco (abril-setembro)								
SP FG	175,608141	344,9352	85,27969	469,0309	227,3416	377,0131	1367,638	797,1318
SJC FG	317,091344	613,128	65,16282	524,4637	188,8133	367,1158	973,7525	447,7539
CP FG	79,9447161	2241,487	41,11312	236,6725	68,99824	149,1304	402,4134	298,364
Período chuvoso (outubro-março)								
SP FG	402,806187	120,1667	67,61013	625,6328	163,6635	664,2883	572,186	456,9072
SJC FG	163,586304	648,2156	67,39591	420,492	184,454	218,7429	428,3807	212,5257
CP FG	145,327507	347,0658	30,08946	253,1633	169,6202	205,8064	540,1351	164,0872

Em épocas de chuvas as concentrações em das espécies diminuem na atmosfera, porém cada local de estudo tem sua singularidade e não podemos ignorar ao fato de que meses que teoricamente são considerados chuvosos não houve o fenômeno. Mas em grande parte a concentração dos íons diminuíram com as chuvas, isso fica mais evidente ao analisar o material particulado da fração fina. E há uma predominância do sulfato e nitrato tanto em sua moda fina quanto grossa em ambos os pontos, sendo que em São Paulo esse valor é muito.

#### **4. CONCLUSÃO**

Este estudo mostrou que há uma forte relação entre a sazonalidade e a concentração do particulado atmosférico. E que principalmente há um gradiente de concentração maior para menor entre São Paulo e Cachoeira Paulista, isso se deve ao fato de São Paulo ser uma região com forte urbanização e grande frota de veículos automotores gerando uma concentração maior de material particulado. Porém o período de 1 ano não foi o suficiente para chegar a uma conclusão concreta do que está ocorrendo, pois com as mudanças climáticas houve uma reviravolta nas estações, onde meses chuvosos não ocorreu o fenômeno, devemos levar em consideração também a particularidade de cada região estudada, pois temos uma região com intensa urbanização outra de média e uma rural, logo a concentração do material particulado lançado na atmosfera está relacionado com a atividade que cada cidade exerce.

## 5. REFERÊNCIAS

FORTI, M. C., et al. **Manual de procedimentos de cromatografia iônica do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC**. São José dos Campos: INPE, 2011(b). v. 1, 52 p. (sid.inpe.br/mtc- m19/2011/06.03.13.41-MAN). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ77E>.

FERREIRA, T. M., et al. **Caracterização morfológica e química do particulado atmosférico em uma região urbana: São José dos Campos**. São José dos Campos: INPE, 2011. V. 1, 66p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/05.26.18.34). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39PAU6H>

FORTI, M. C., et al. **Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC**. São José dos Campos: INPE, 2011(a). v. 1, p. 52 (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.48-NTC). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ7P2>.

Magalhães, L. C., **Estudo do Material Particulado Atmosférico e Metais Associados a Partículas Totais em Suspensão na Cidade de Ouro Preto, MG**, dissertação de mestrado, UFOP, 2005, 81 páginas.

Pozza, S. A., **Características Temporais da Concentração de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Carlos**, dissertação de Mestrado, UFSCAR, 2009, 157 páginas.

Migliavacca, D. M.; Texeira, E. C.; Machado, C. M.; Pires, M. R.; (2005);” **Composição química da precipitação atmosférica no Sul do Brasil – estudo preliminar**, Química Nova, Vol. 28, número: 3.

Bourotte, C. L. M., **Caracterização de Poluentes atmosféricos ( Metais traços e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) na interface atmosfera-solo em Áreas Urbana e Natural do Estado de São Paulo**, Tese de Doutorado, USP, 2002, 247 páginas.