

Caracterização da distribuição em tamanho do particulado atmosférico em região urbana.

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Caroline Kako Ostermann (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)

carol.kako@gmail.com

Dra. Maria Cristina Forti (CST /INPE, Orientadora)

cristina.forti@inpe.br

Julho 2015

RESUMO

Neste trabalho são coletadas as frações inaláveis do material particulado (MPI) em suspensão na atmosfera. Esse MPI antrópico uma vez emitido tem uma sobrevida na atmosfera que depende de seu diâmetro aerodinâmico, das condições meteorológicas e de outros compostos presentes podendo mudar de fase (conversão gás-partícula), reagir quimicamente com outros compostos, sofrer coagulação com outras partículas, perder parte de seus compostos por desorção entre outros processos (Seinfeld e Pandis, 1997). São utilizados dois sistemas de amostragem, um sistema dicotômico separa o particulado por diâmetro aerodinâmico de sua fração grossa ($10 \mu\text{m} > \phi > 2,5 \mu\text{m}$) e fina ($\phi < 2,5 \mu\text{m}$). Este sistema de coleta possui vários tipos de construções, neste trabalho utilizamos dois modelos de coletor um denominado de sistema de filtros empacotados, que foi construído no INPE, e que fraciona o MP através de filtragens e um segundo sistema, utilizado normalmente por agências ambientais e recomendado pela agência ambiental americana e que fraciona o MPI através da impactação. Para comparar os resultados das amostragens entre os dois sistemas serão realizadas duas campanhas, com duração de 15 dias, sendo uma no período seco e outra no chuvoso. Como substrato de coleta foi utilizado filtros de fibra de vidro do tipo GF/F. A massa coletada é determinada através de método gravimétrico, pesando-se os filtros antes e depois das coletas. No mesmo período é empregado um impactador em cascata de 13 estágios que separa o MPI em treze frações de diâmetro aerodinâmico que são: 10 μm , 5,6 μm , 3,2 μm , 1,8 μm , 1,0 μm , 0,56 μm , 0,32 μm , 0,18 μm , 0,10 μm , 0,056 μm , 0,032 μm , 0,018 μm e 0,01 μm . Para essas coletas também utilizaremos substratos de fibra de vidro do tipo GF/F e as concentrações atmosféricas correspondentes a cada fração são determinadas através de método gravimétrico. Neste projeto, a composição química do MPI é determinada dosando-se os ânions (cloreto, nitrato e sulfato) e os cátions (amônio, cálcio, magnésio, potássio e sódio).

ABSTRACT

This paper collected the inhalable fraction of particulate matter (MPI) suspended in the atmosphere. This MPI anthropic once issued has a life span in the atmosphere that depends on their aerodynamic diameter, weather conditions and other compounds present can change phase (gas-particle conversion), chemically react with other compounds, undergo coagulation with other particles, lose part of its compounds and others desorption processes (Seinfeld and PANDIS, 1997). Two sampling systems are used, a dichotomous system separates particles by their aerodynamic diameter of coarse fraction ($10 \text{ micrometres} > \phi > 2.5 \text{ mM}$) and thin ($\phi < 2.5 \text{ um.}$) This collection system has several types of buildings, this study used two pickup models we can called packaged filter system, which was built at INPE, which splits the MP through filtering and a second system, commonly used by environmental agencies and recommended by the American environmental agency and that splits the MPI by impaction. To compare the results of sampling between the two systems will be carried out two campaigns, lasting 15 days, one in the dry season and another in the rainy. As collecting substrate used was glass fiber filter GF / F type. The collected mass is determined by gravimetric method, weighing the filters before and after sampling. In the same period is employed a cascade impactor of 13 stages that separates the MPI in thirteen aerodynamic diameter of fractions that are 10 micrometres 5.6 micrometres 3.2 micrometres 1.8 micrometres 1.0 micrometres 0, 56 μM , 0.32 μM , 0.18 μM , 0.10 μM , 0.056 μM , 0.032 μM , 0.018 μM and 0.01 micrometers. For these collections will also use glass fiber substrates of the type GF / F and atmospheric concentrations corresponding to each fraction are determined by gravimetric method. In this project, the chemical composition of MPI is determined whether dosing-anions (chloride, nitrate and sulfate) and cations (ammonium, calcium, magnesium, potassium and sodium).

Lista de Figura

Figura 1. Amostrador AMDic SFU.....	10
Figura 2. Amostrador DELTA.	10
Figura 3. Impactador (Model 125R NanoMoudi-II).	111
Figura 4. Amostrador Dicotômico Partisol 2000i- D.....	111
Figura 5. Software do iPort- 2000.....	12
Gráfico 1. DELTA/SAAD.....	144
Gráfico 2. AMDic- Fino.....	144
Gráfico 3. AMDic- Grosso.....	144
Gráfico 4. DELTA/SAAD.....	155
Gráfico 5. AMDic- Fino.....	166
Gráfico 6. AMDic-Grosso.....	166

Lista de Tabelas

Tabela 1.....133

Tabela 2.....155

Sumário

1.INTRODUÇÃO	7
2.OBJETIVO	9
3.ATIVIDADES REALIZADAS.....	10
3.1. Produção literária	10
3.2. Em laboratório	12
4. RESULTADOS.....	13
5.CONCLUSÕES	17
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18

1. INTRODUÇÃO

A identificação e quantificação de diferentes espécies químicas presentes na atmosfera são importantes para o monitoramento e compreensão dos processos de emissão. A transformação e contaminação da atmosfera por poluentes, especialmente em áreas influenciadas por ações antropogênicas, responsáveis pela emissão de gases e particulados na atmosfera.

Atualmente, a má qualidade do ar é observada especialmente nos países em desenvolvimento, em vista da deficiência de um controle mais rigoroso das emissões de poluentes e também por falta de investimentos em novas tecnologias “mais limpas” para obtenção de energia.

No Brasil, de acordo com o relatório sobre a qualidade do ar realizado no estado de São Paulo, pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2008), houve uma melhora da qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo, porém, em várias cidades do interior paulista foram registrados eventos esporádicos de saturação por partículas e gases. Dentre os poluentes atmosféricos, o material particulado em suspensão possui importância significativa, devido à complexa composição química e suas propriedades físicas. Material Particulado (MP) é o termo utilizado para uma mistura de partículas sólidas e gotas de líquidos encontrados na atmosfera. Algumas dessas partículas podem ser grandes, escuras e, portanto, visíveis, tais como a fumaça ou a fuligem. Outras são tão pequenas que somente podem ser vistas através de um microscópio.

De acordo com a origem as partículas em suspensão são classificadas como primárias e secundárias. As partículas primárias se originam tanto de fontes naturais como, por exemplo, as evaporadas do mar sob a forma de spray, os polens, vulcões, erupções geotérmicas e resuspensão de poeira, quanto de fontes antrópicas como as emitidas pela combustão de combustíveis fósseis ou por veículos automotores; as secundárias são formadas a partir da transformação de gases de combustão, que reagem com o vapor d'água na atmosfera, caldeiras industriais e fumaça de cigarro. O material particulado inalável (MP10) tem sido alvo de vários estudos devido aos possíveis efeitos nocivos à saúde humana.

O MP10 é constituído por partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm e são compostas por um largo espectro de diâmetros. Em geral, partículas com diâmetros aerodinâmicos entre 10 e 2,5 μm ficam retidas nas vias aéreas superiores e aquelas com diâmetro inferior a 2,5 μm podem ser depositadas na árvore traqueobrônquica, causando possíveis infecções, além de elevar a morbidade por doenças respiratórias e, assim, o número de internações hospitalares.

A exposição prolongada a contaminantes atmosféricos tem sido associada à mortalidade por doenças circulatórias (FILKELSTEIN et al., 2005; GEHRING et al., 2006; NASCIMENTO et al., 2006). A poluição atmosférica também pode interferir no metabolismo e crescimento de espécies vegetais, representando um elevado risco para a estabilidade dos ecossistemas (KLUMPP, 1998).

Não obstante, a poluição atmosférica gerada nos centros urbanos pode ser transportada a longas distâncias provocando danos em regiões mais distantes e não geradoras de poluentes (COZ et al., 2009). É através do transporte de longa distância que partículas de poeiras provenientes do deserto do Saara foram encontradas na Amazônia, influenciando no regime local de chuvas (PRENNI et al., 2009) o que comprova a possibilidade de poluentes viajarem através de longas distâncias. Embora nos últimos anos a agência ambiental do estado de São Paulo (CETESB) tenha ampliado a rede de fiscalização e monitoramento do MP10, o parâmetro examinado é principalmente a concentração do MP10 nos grandes centros urbanos. Portanto, estender as avaliações para outras cidades, como as de médio porte, é de grande importância uma vez que pouco se conhece das características físico-químicas e dos efeitos da poluição nessas cidades.

O Vale do Paraíba, localizado no eixo Rio - São Paulo, com a Rodovia Presidente Dutra sendo a principal ligação entre as duas metrópoles, destaca-se por ser uma região de grande importância econômica que foi altamente industrializada e urbanizada nos últimos 20 anos. Segundo dados da Seade (2009), a Região Administrativa de São José dos Campos, que abrange 39 municípios do Vale do Paraíba, da Serra da Mantiqueira e do Litoral Norte, teve no período entre 2000 e 2008, uma taxa de crescimento anual da população de 1,57%, superior à média do estado de São Paulo de 1,34%.

Como resultado deste aumento populacional, as cidades da região vêm sofrendo intensa urbanização, o que colabora para o processo de conurbação e conseqüentemente, aumento das emissões de poluentes. Uma vez que os impactos do MP10 sobre a saúde e ecossistemas dependem fortemente da sua composição química e da distribuição de tamanho, torna-se crucial elucidar as características físico-químicas do particulado atmosférico, permitindo assim o controle e regulamentação da emissão de poluentes. Com base nessas considerações, foi escolhida a cidade de São José dos Campos, pelo seu porte e presença de grandes indústrias, para a realização de um estudo prospectivo da qualidade do ar, visto que a cidade conta apenas com uma rede de monitoramento automática para MP10, monitorando apenas a concentração em massa do material particulado. Sendo assim este trabalho propõe caracterizar quimicamente o aerossol local, estimando algumas espécies em sua fração solúvel, avaliando as diferenças entre o período chuvoso e seco.

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo é caracterizar o particulado atmosférico presente na atmosfera da cidade de São José dos Campos e Cachoeira Paulista quanto à sua massa e distribuição em tamanho de diâmetro aerodinâmico, amostrando o material particulado utilizando-se um impactador de cascata de 13 estágios e dois amostradores dicotômicos (Vincent, 2007). Realizando 2 campanhas (período seco e chuvoso) de coletas de material particulado utilizando-se um impactador de cascata.

Coletando simultaneamente o particulado atmosférico utilizando um coletor dicotômico com sistema de filtragem e um com sistema de impactação.

Assim realizando uma intercalibração e comparação dos dois coletores dicotômicos através da comparação entre os resultados obtidos. Determinando as concentrações atmosféricas do MPI nos diferentes tamanhos de diâmetro aerodinâmico e comparando as diferentes técnicas de amostragem em diferentes períodos do ano.

3. ATIVIDADES REALIZADAS

3.1. Produção literária

O trabalho realizado até o presente momento foi a produção de um manual de operação de dois dos três equipamentos a serem utilizados para realizar as coletas, além disso, foi feito um levantamento bibliográfico sobre o assunto. Referente ao impactador (Model 125R NanoMoudi-II) e ao Dicotomico Partisol (Operating Manual, Partisol-Plus Model 2025 Sequential Air Sampler).



Figura 1. Amostrador AMDic SFU.



Figura 2. Amostrador DELTA.



Figura 3. Impactador (Model 125R NanoMoudi-II).



Figura 4. Amostrador Dicotômico Partisol 2000i- D.

3.2. Em laboratório

Com relação às atividades de laboratório, foram efetuadas pesagens e calcinação de filtros para testes de coletas e treinamento em campo do uso e operação dos equipamentos de amostragem com o objetivo de compreender o seu funcionamento. Foram processados dados referentes ao amostrador dicotômico tipo SFU (Seinfeld e Pandis, 1997) e ao Partisol 2000i –D, utilizando uma balança (Mettler Toledo, Modelo XP6) micro analítica com sistema de remoção de cargas elétricas (Shimadzu, Modelo EX), e a calcinação dos filtros utilizando uma mufla no período de quatro horas em uma temperatura de 450°C. Além de dois testes realizados no amostrador dicotômico Partisol 2000i- D e sua programação em serial RS232 para retirada de resultados. Para análise gráfica dos resultados foi instalado o software iPort no Hardware do computador.

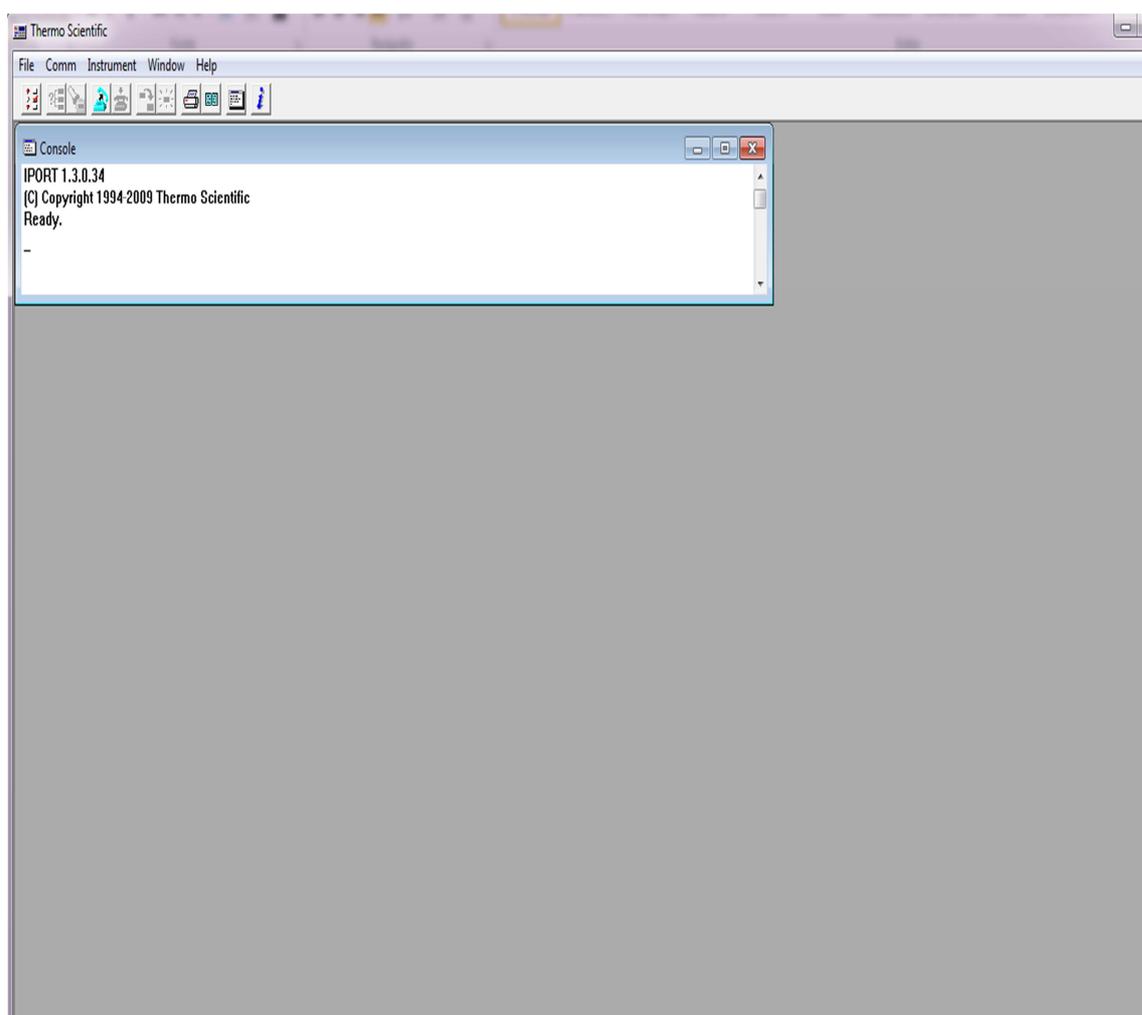


Figura 5. Software do iPort- 2000.

4. RESULTADOS

Nas tabelas 1 e 2 apresentam-se as estatísticas para os produtos químicos, para os dois sítios, Cachoeira Paulista (CP) e São José dos Campos (SJC), respectivamente, e os dois amostradores.

Valores com a mesma letra para a mesma espécie indica diferença estatisticamente significativa entre os sistemas para mesmo local e com o mesmo símbolo para a mesma espécie indica diferença estatística entre os sítios.

A comparação entre os sistemas em CP indica uma diferença entre Ca^{2+} para a fração fina e K^+ para os mais grossos, no entanto para as outras espécies as concentrações são equivalentes entre os dois sistemas, para ambos os modos. Para SJC observa-se uma diferença de K^+ na fração grossa e Na^+ para os mais finos, enquanto a outra não foi observada nenhuma diferença. Grosso modo, é possível considerar que ambos os sistemas são de cortesia para os cátions: eles são úteis e de fácil manuseio para medição de concentrações.

Tabela 1. Estatísticas para as concentrações de cátions para a DELTA e AMDic (Finos e moda Grosso) sistemas para o sitio de CP (Média: a média aritmética; Unidade: ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)).

DELTA/SAAD	NaDCP	KDCP	MgDCP	CaDCP
<i>Quantidade</i>	24	24	24	24
<i>Média</i>	*3,57	^B 1,00	*0,90	^{*AB} 1,66
<i>Desvio padrão</i>	4,62	1,07	1,04	1,95
<i>alcance</i>	16,5	4,69	3,70	6,59
AMDic-Fino				
<i>Quantidade</i>	46	46	46	46
<i>Média</i>	[#] 2,94	2,27	[#] 0,71	^{A#} 4,40
<i>Desvio padrão</i>	2,02	1,76	0,29	2,78
<i>alcance</i>	13,3	7,0	1,19	13,8
AMDic-Grosso				
<i>Quantidade</i>	45	45	45	45
<i>Média</i>	[§] 4,99	^{§B} 31,5	[§] 1,45	^{B§} 6,12
<i>Desvio padrão</i>	7,21	84,9	1,13	3,92
<i>alcance</i>	47,9	511,1	4,35	18,4

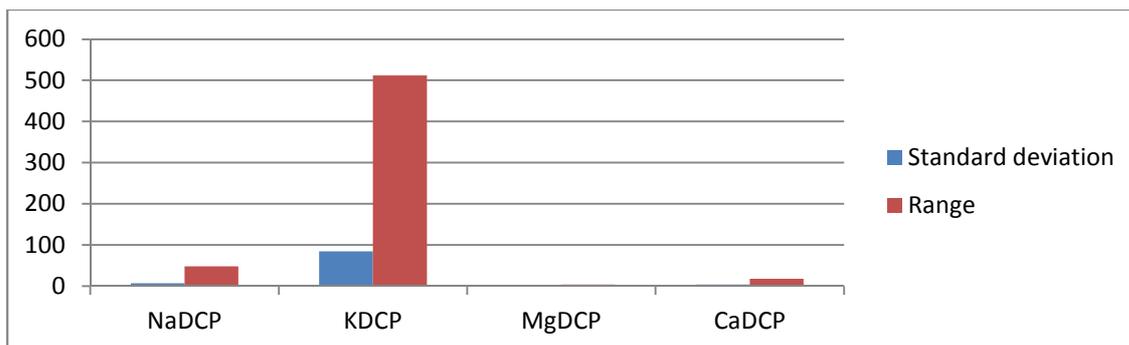


Gráfico 1. DELTA/SAAD.

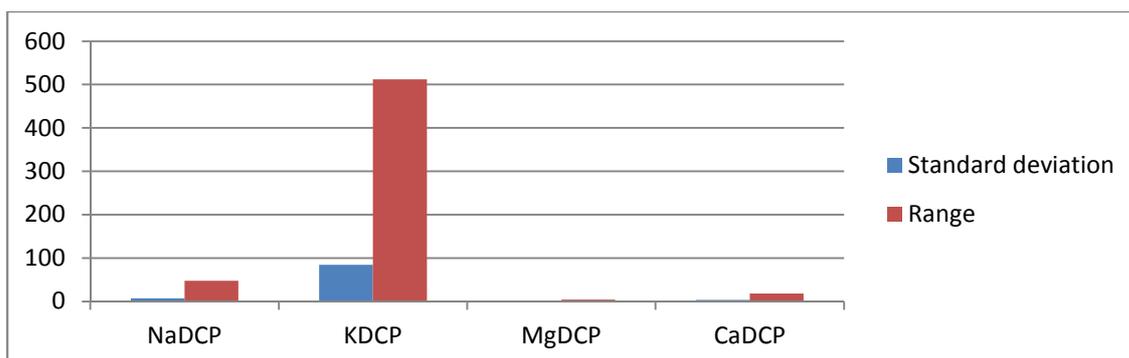


Gráfico 2. AMDic- Fino.

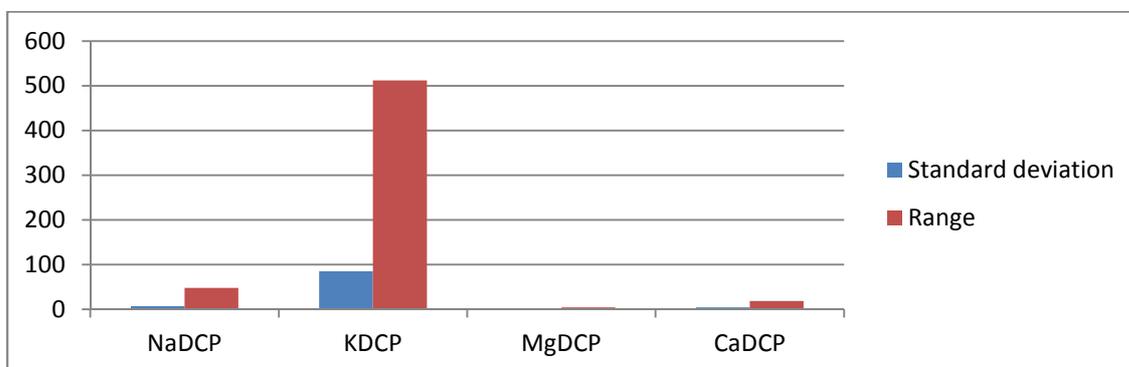


Gráfico 3. AMDic- Grosso.

A comparação entre os dois sítios indica (figuras com símbolos) diferenças significativas para todas as espécies estudadas, sendo a concentração atmosférica SJC maiores do que os encontrados em CP, o que era esperado. Concentrações de K^+ obtidos com AMDic não apresentam qualquer diferença que pode ser atribuído aos baixos valores que são próximos do limite de detecção do método .

Tabela 2- Estatísticas para as concentrações de cátions para a DELTA e AMDic (Finos e moda Grosso) sistemas para o sitio de SJC (Média: a média aritmética; Unidade: ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)).

DELTA/SAAD	NaDSJC	KDSJC	MgDSJC	CaDSJC
<i>Quantidade</i>	25	25	25	25
<i>Média</i>	^A 13,5	^B 2,70	[*] 2,99	[*] 7,04
<i>Desvio pad</i>	14,8	1,98	2,78	6,75
<i>alcance</i>	66,3	7,46	10,1	24,9
AMDic- Finc				
<i>Quantidade</i>	51	51	51	51
<i>Média</i>	^{A#} 5,16	1,86	[#] 1,67	[#] 8,25
<i>Desvio pad</i>	2,95	1,35	2,53	6,45
<i>alcance</i>	10,6	6,27	17,8	25,8
AMDic- Grosso				
<i>Quantidade</i>	48	48	48	48
<i>Média</i>	[§] 8,45	^{§B} 13,66	[§] 2,72	[§] 10,8
<i>Desvio pad</i>	8,75	18,9	3,92	6,28
<i>alcance</i>	47,7	119,1	25,4	23,2

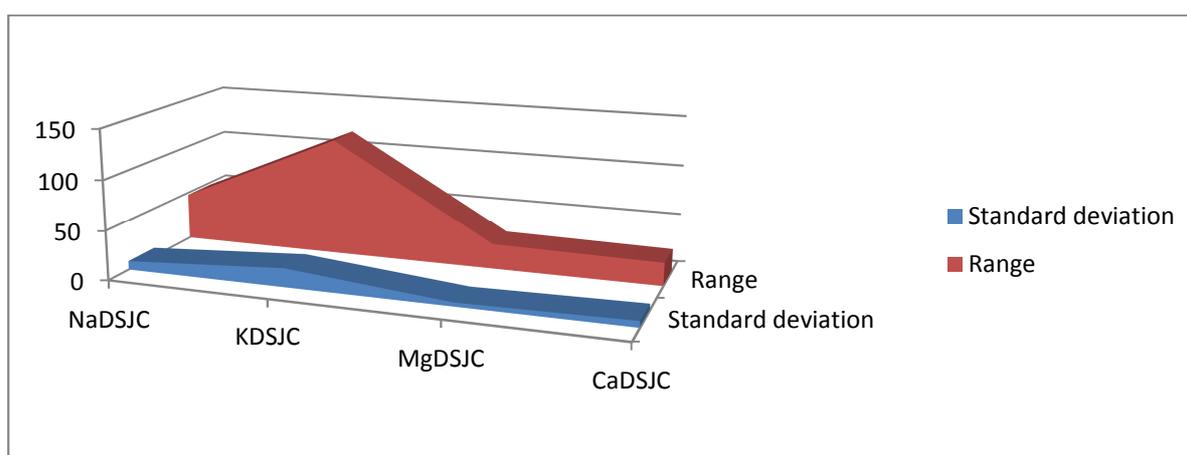


Gráfico 4. DELTA/SAAD.

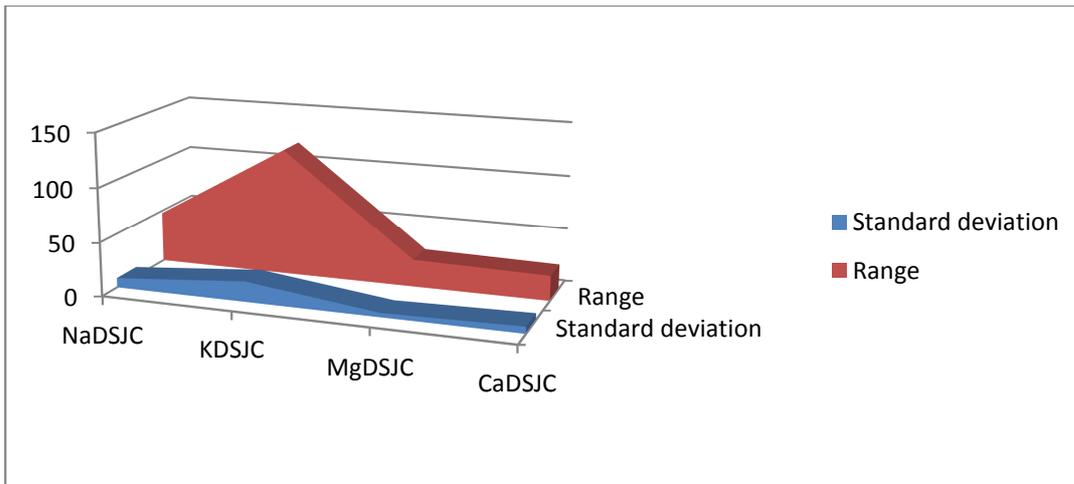


Gráfico 5. AMDic- Fino.

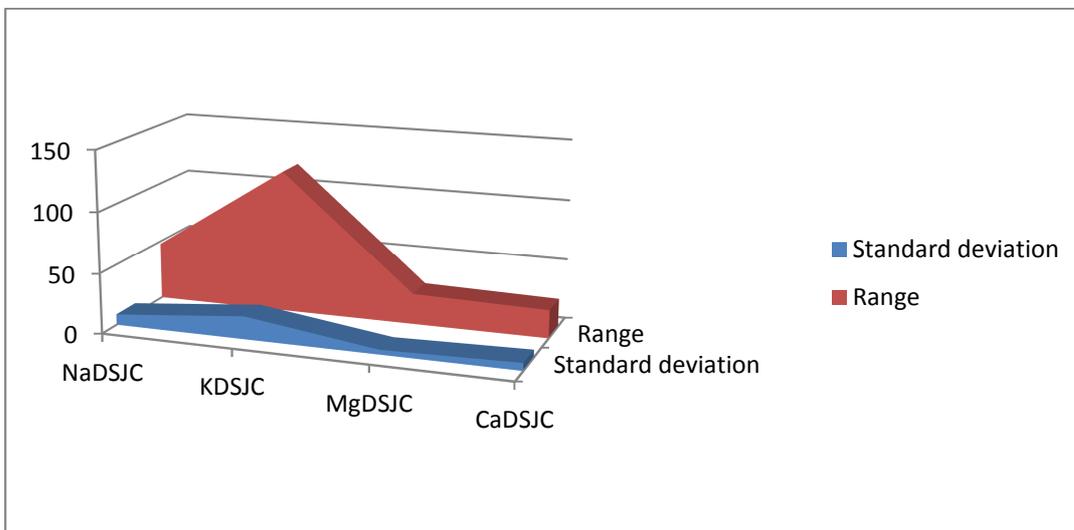


Gráfico 6. AMDic-Grosso.

Os valores com símbolos para a mesma espécie e local diferente são estatisticamente significativos diferente indicando que essa contribuição vem das fontes características locais que se observa para Ca^{2+} para a DELTA e moda fina e grossa do AMDic.

Ambos os sistemas de amostragem são válidos e complementares com as amostras obtidas representam diversas frações do material particulado. No entanto, se um ciclone adequado está adaptado para a entrada de ar, espera-se um total de equivalência entre ambos. Entretanto as concentrações atmosféricas SJC são maiores do que o esperado em CP.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho possibilitou estudar o componente solúvel do MP10 e caracterizar quimicamente o material particulado, em sua moda fina MP2,5 e grossa MP2,5–10, contribuindo para estudos relacionados ao monitoramento da qualidade do ar e de possíveis áreas vulneráveis a poluição no município de São José dos Campos/SP. Este trabalho possibilitou também, examinar o conteúdo de íons maiores (cloreto, nitrato, sulfato, sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio) no extrato aquoso do particulado em suas frações fina e grossa.

Ambos os sistemas de amostragem são válidos e são complementares uma vez que as amostras obtidas representam diversas frações do material particulado. No entanto, se um ciclone adequado for adaptado para a entrada de ar, espera-se obter uma equivalência entre ambos. Como esperado, as concentrações atmosféricas SJC são maiores do que as encontradas em CP.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Colbeck, I e Lazaridis, M 2010. Aerosols and environmental pollution. *Naturwissenschaften*, 97:117–131. DOI 10.1007/s00114-009-0594-x

Fajersztajn, L; Veras, M; Barrozo, LV; Saldiva, P.. 2013. Air pollution: a potentially modifiable risk factor for lung cancer. *Nature, Science and Society*, Vol 13, p: 674, September.

Hobbs, P. 2000. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 262pp.

Miranda, RM; Andrade, MF; Fornaro, A; Astolfo, R; Andre, PA; Saldiva, P.. 2012. Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Quality, Atmosphere & Health*, March 2012, Volume 5, Issue 1, pp 63-77,

Nascimento, FS; Losno, R; Colin, J-L; Mello, WZ; Silva, HE.. 2011. Atmospheric Total Suspended Particulate Trace Element Identification by XRF at Ilha Grande, State of Rio De Janeiro, Brazil. *Water Air Soil Pollut.* 214:525–538. DOI 10.1007/s11270-010-0443-8

Seinfeld, JH & Pandis, S N. 1997. *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. . John Wiley & Sons, Ltd., New York, USA, 1326 pp.

Vincent, JH. 2007. *Aerosol Sampling. Science, Standards, Instrumentation and applications*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 616pp.