

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

Junho de 2016

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

Junho de 2016

RESUMO

Para compreender os processos de emissão, transformação e contaminação da atmosfera urbana por poluentes é importante observar diferentes parâmetros de qualidade para identificar e quantificar espécies químicas, principalmente em áreas com forte influência antropogênicas, e para isso é necessário amostrar ao longo do tempo e em diferentes situações climáticas. Em meio a outros poluentes atmosféricos, o material particulado inalável (MPI) em suspensão tem grande importância devido à sua composição química complexa, suas propriedades físicas e os impactos nocivos na saúde humana. Por essa razão, estudou-se o MPI, que se encontra em suspensão na atmosfera em sua moda fina ($MP_{\leq 2,5}$) e grossa ($MP_{2,5-10}$), dosando-se os ânions (cloreto, nitrato e sulfato) e os cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio) maiores no extrato aquoso. Para isso foi coletado material particulado com frequência semanal abrangendo os períodos secos e chuvosos entre 2013 e 2015, utilizando um amostrador dicotômico instalado em São José dos Campos e para permitir uma caracterização relativa entre a composição e concentração do MP em São Jose e outras regiões com características atmosféricas diversas, foram escolhidas, pela facilidade logística e de composição atmosféricas contrastantes a região de Cachoeira Paulista e a cidade de São Paulo. Comparando os resultados obtidos nos três pontos de estudo, verificou-se que no ponto de São Paulo, a média da concentração do MPI encontrado apresentou-se em maior quantidade do que em São José dos Campos e Cachoeira Paulista. Esses dados são explicados devido à quantidade de poluentes gerados por uma metrópole, em comparação com uma região rural como Cachoeira Paulista que estes valores são mais baixos.

ABSTRACT

To understand the emission processes, transformation and contamination of urban atmosphere by pollutants and important to note different quality parameters to identify and quantify chemical species, mainly in areas with strong anthropogenic influence, and this requires sampling along time and different climate situations. Among air pollutants, others, the inhalable particulate matter (MPI) in suspension has great importance due to its chemical composition complex, its physical properties and harmful impacts on human health. For this reason, we studied the MPI, which is in suspension in the atmosphere in fine fashion ($MP \leq 2.5$) and thick ($MP_{2.5-10}$), dosing is the anions (chloride, nitrate and sulfate) and OS cations (sodium, ammonium, potassium, calcium and magnesium) more non-aqueous extract. For it was collected particulate matter with weekly frequency covering OS dry and wet periods between 2013 and 2015, using a dichotomous sampler installed in São José dos Campos and Pará allow a relative characterization between composition and MP concentration in San José and other regions with atmospheric features several, were chosen, for ease logistics and atmospheric composition contrasting the Cachoeira Paulista region and the city of São Paulo. Comparing the results from study three points, it was found that the point of São Paulo, a media concentration to MPI found performed in greater quantity do que in São José dos Campos and Cachoeira Paulista. This data is explained due to the pollutant quantity generated by a metropolis, in comparison with a region as rural Cachoeira Paulista que of these values are lower.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Imagem do Google earth com a localização dos sites de amostragem....	12
Figura 2 Amostrador dicotomico de São José dos Campos.....	13
Figura 3 Coletor instalado em CP.....	14
Figura 4 Coletor instalado no Botânico-SP	14

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teste Tukey para a moda fina.....16

Tabela 2: Teste Tukey para a moda grossa.....17

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. MATERIAIS E MÉTODO.....	11
2.1 Locais de estudos.....	11
2.2 Amostragem.....	12
2.3 Análises das amostras	15
3. RESULTADOS	15
4. CONCLUSÃO.....	18
5. REFERÊNCIAS.....	19

1. INTRODUÇÃO

O ar é uma mistura complexa de componentes gasosos, líquidos e sólidos e os poluentes também são encontrados na forma sólida, líquida e gasosa podendo ser transformados entre si através de processos físico-químicos. Assim, gases podem ser transformados em partículas ou solubilizados, partículas podem ser solubilizadas e incorporadas às gotas de água presentes na atmosfera. O componente sólido do aerossol é composto por partículas em suspensão que são responsáveis por muitos aspectos da poluição urbana tais como, danos à saúde humana, degradação da visibilidade, prejuízo causado aos edifícios e materiais em geral. Os aerossóis são gerados através de combinações de processos físicos, químicos e biológicos a partir de fontes naturais ou antrópicas.

A atmosfera das regiões urbano-industriais apresenta uma grande diversidade de poluentes os quais são classificados em relação a sua origem, estado físico e composição química. A qualidade do ar é determinada em função das quantidades e tipos de espécies químicas em suspensão na atmosfera.

Poluente é qualquer agente presente na atmosfera/hidrosfera/litosfera/biosfera que, pela sua composição química, tamanho e concentração pode: tornar o ambiente nocivo à saúde humana, à fauna e à flora; desequilibrar o ambiente; causar danos materiais e ameaçar a segurança.

A quantidade das possíveis espécies poluentes presentes na atmosfera é grande e variada podendo ser divididas em primárias e secundárias. Os agentes primários são aqueles lançados diretamente na atmosfera e os secundários são aqueles resultantes de reações químicas ou fotoquímicas entre os agentes primários e/ou os naturais.

As partículas em suspensão na atmosfera, apresentam vários tamanhos aquelas com diâmetro aerodinâmico $\leq 10 \mu\text{m}$ denominadas Material Particulado Inalável (MP_{10}) são as mais estudadas por serem associadas com problemas de saúde. Suas partículas são classificadas em grossas ($\text{MP}_{2,5-10} \mu\text{m}$) e finas ($\text{MP}_{\leq 2,5} \mu\text{m}$). A fração grossa é emitida principalmente de fontes naturais, já a fração fina provém de fontes antropogênicas (TERZI, *et al.*, 2010; FREITAS & SOLCI, 2009; SEINFELD, *et al.*, 2004).

Alguns estudos vinculam o Material Particulado atmosférico com o aumento de sintomas e doenças respiratórias, uma vez que, a fração fina penetra no trato respiratório a nível alveolar e a fração grossa pode acumular nas vias respiratórias superiores. Sendo a fração solúvel do Material Particulado o componente mais perigoso e que determina a toxicidade das partículas, já que ao ser inalada facilmente atinge os tecidos pulmonares causando lesão pulmonar (FREITAS & SOLCI, 2009; BOUROTTE *et al.*, 2006; BOUROTTE *et al.*, 2001; ADAMSON ET AL., 1999). Também estas partículas podem influenciar na característica química do ambiente atmosférico e interferir no metabolismo de espécies vegetais (FREITAS & SOLCI, 2009; VASCONCELLOS *et al.*, 2007; VINCENT, 2007; NASCIMENTO *et al.*; 2006; KLUMPP *et al.*, 1998).

Em sua composição química, o MP é composto por espécies químicas orgânicas e inorgânicas. Na fração solúvel do MP são encontrados os íons de interesse deste estudo (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), (FERREIRA *et al.*, 2011; BOUROTTE *et al.*, 2006).

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 os anos

2. MATERIAIS E MÉTODO

2.1. Locais de estudos

O estudo foi realizado no Estado de São Paulo em três locais: São José dos Campos, Cachoeira Paulista e São Paulo Capital (Figura 1). O município de São José dos Campos, situado no Vale do Paraíba, nas coordenadas geográficas 23°10'S e 45°54' O, com altitude média de 600 metros. O município tem área de 1.099,61 Km², a população é estimada em 688.597 habitantes (IBGE-2015) e a industrialização da cidade teve um crescimento significativo a partir de 1950, principalmente com a instalação do Centro Técnico Aeroespacial – CTA . O município de Cachoeira Paulista, também situado no Vale do Paraíba, 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 Km² e uma população de 32,294 habitantes (IBGE-2015). A cidade de São Paulo Capital, situada próxima ao paralelo 23°32'52''S e do meridiano 46°38'09''O com altitude de 760 metros, a cidade tem uma área 1.521,110 Km² e sua população de 11.967.825 habitantes segundo a estimativa do censo do IBGE de 2015. Esses locais foram determinados devido ao fato dessas três regiões apresentarem atmosferas distintas: São José dos Campos (região urbana de médio porte), Cachoeira Paulista (área rural) e São Paulo (zona urbana densamente povoada) e por questões de logísticas do fácil acesso aos sítios e a ajuda de colaboradores.

Figura 1 Imagem do Google earth com a localização dos sítios de amostragem



Fonte: 1 Google earth acessado em 20 de junho de 2016

2.2. Amostragem

As coletas foram realizadas semanalmente com amostragem de 24 horas no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos (entre março de 2013 e dezembro de 2015), no INPE de Cachoeira Paulista (entre agosto de 2013 a dezembro de 2015) e no Instituto de Botânica da Secretaria do Verde e Meio Ambiente do estado de SP (de fevereiro de 2014 a setembro de 2015), abrangendo os períodos seco e chuvoso.

As amostras foram obtidas utilizando-se um coletor dicotômico tipo “Gent”-Stacked Filter Unit (SFU) com dois estágios. Em SJC foi instalado a cerca de 20 metros acima do solo no edifício CEA no INPE (Figura 2), em CP está no alto de uma colina e a 1,5 metros acima do ch”ao (figura 3) e Em São Paulo, sob responsabilidade do departamento de Ecologia do Instituto de Botânica (IB) esta instalado sobre um andaime a cerca de 10 de chão (figura). O amostrador utilizado permite coletar amostras com diâmetro aerodinâmico inferior

a 10 μm (particulado inalável) divididas em $\text{MP}_{2,5-10}$ (micra) moda fina e $\text{MP}_{>2,5}$ (micra) moda grossa. Nessas amostras, é preparado um extrato aquosos no que são dosados os 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 μm de porosidade para a moda fina e 8,0 μm de porosidade para a moda grossa, montadas em um porta filtro que foi conectado ao amostrador. (Ferreira et al, 2011). Detalhes do sistema de amostragem, procedimento de coleta e de preparação das amostras são descritos em Nóelli et AL, 2013.

Figura 2 Amostrador dicotomico de São José dos Campos



Fonte: Andrade.W.M.G. 2016

Figura 3 Coletor instalado em CP



Fonte: Chagas 2014

Figura 4 Coletor instalado no Botânico-SP



Fonte: Chagas 2014

2.3 Análises das amostras

A quantidade de material particulado, nas duas modas foi determinada utilizando-se o método gravimétrico que consiste na pesagem dos filtros antes e depois do campo. 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).

O extrato aquoso foi obtido solubilizando-se a amostra contida no filtro com 30 ml de água ultrapura tipo II, como proposto por Garcia et al. (2013).

As dosagens químicas foram realizadas utilizando-se a técnica de cromatografia iônica a líquido com um equipamento metrom 850 Professional IC que pode ser encontrado na literatura (CRISPIM; FORTI; ALCAIDE, 2014).

O laboratório participa de um programa de intercalibração, a precisão e a acuracidade das análises são da ordem de 5% e 10% respectivamente, em média para todos os íons dosados.

3. RESULTADOS

O método a ser usado para discriminar entre os meios é um procedimento de Tukey honestamente significativa diferença (HSD). Com este método, há um risco de 5,0% de chamar um ou mais pares significativamente diferente quando sua diferença real é igual a 0. O processo consiste na comparação múltipla para determinar que as médias são significativamente diferentes a partir da qual outros.

Nas tabelas temos a análise estatística do Material Particulado em sua moda fina e em sua moda grossa, para os três locais de estudos nos três anos de análises. A unidade trabalhada é de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (micro grama por metro cúbico), onde temos o número de amostras estudadas estatisticamente, sua média e sua média geométrica, foi determinado também seu desvio-padrão e o coeficiente de variação.

Tabela 1: Teste Tukey para a moda fina

MP/F	<i>Count</i>	<i>Average</i>	<i>Geometric mean</i> ug_m3	<i>Standard deviation</i>	<i>Coeff. of variation</i>
2013					
CP	15	13,2197^a	9,01	7,42	0,56
SJ	44	8,05683^a	5,62	8,16	1,01
2014					
BT	37	48,13	20,17	129,84	2,70
CP	33	15,56	7,11	13,81	0,89
SJ	39	15,90	7,83	25,42	1,60
2015					
BT	24	26,03	18,55	26,15	1,00
CP	30	16,12	0,49	21,52	1,33
SJ	35	18,35	12,13	16,44	0,90

^aTeste Tukey (HSD), com 95% de confiança: Diferença significativa de 5,162 ug.m-3

Na tabela 1, temos a estatística Tukey para a moda fina nos três locais de estudo: São José dos Campos (SJ), Cachoeira Paulista (CP) e no Instituto de Botânica da Secretaria do Verde e Meio Ambiente do estado de SP (BT). Segundo a análise apenas nos sítios de CP e SJC no ano de 2013 que apresentou uma diferença significativa de Material Particulado: 5,162 $\mu\text{g.m}^3$. Reparamos também que a média de MP no sítio de BT é superior aos demais nos três anos de estudos, seguindo de SJ e CP.

Tabela 2: Teste Tukey para a moda grossa

MP/G	<i>Count</i>	<i>Average</i>	<i>Geometric mean</i> ug_m3	<i>Standard deviation</i>	<i>Coeff. of variation</i>
2013					
CP	15	8,49	6,36	6,36	0,75
SJ	26	9,91	8,33	5,02	0,51
2014					
BT	37	47,86	20,94	143,61	3,00
CP	32	12,94	7,66	13,36	1,03
SJ	39	19,96	11,92	12,46	0,62
2015					
BT	24	20,25	8,16	28,70	1,42
CP	30	11,48	1,54	10,00	0,87
SJ	35	18,95		22,76	1,20

Os resultados Tukey não apresentou uma diferença significativa para a fração grossa do MP. Mas em contra partida segue o mesmo sentido da moda fina: o BT apresenta uma concentração muito maior comparado com CP.

4. CONCLUSÃO

No sítio localizado na cidade de São Paulo capital, tanto em sua moda fina quanto grossa apresentou uma concentração de Material Particulado superior comparado com São José dos Campos e Cachoeira Paulista. Na moda fina, Cachoeira Paulista e São José dos Campos no ano de 2013 teve uma diferença estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95,0 %, isso se deve ao fato de São José dos Campos ser uma região industrializada e Cachoeira Paulista uma região rural. Os índices de urbanização e de industrialização estão fortemente ligados às concentrações de Material Particulado Inalável, pois a quantidade de poluentes gerados por uma metrópole onde esses valores são altos, em comparação com uma região rural como Cachoeira Paulista que estes valores são mais baixos.

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.

ADAMSON, I. Y. R; PRIEDITIS, H.; VINCENT, R. Pulmonary Toxicity of na atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. **Toxicology and Applied Pharmacology** .v. 157, p. 43-50, 1999.

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

BOUROTTE, C. L. M.; FORTI, M. C.; MELFI, A. J; LUCAS, Y. Morphology and solutes content of atmospheric particles in na urban and a natural área of São Paulo state, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**. v. 170, p. 301-316, 2006.

FERREIRA, T. M.; FORTI, M. C.; AVALA, P. C. **Protocolo para coleta de Material Particulado atmosférico**. São José dos Campos: INPE, 2012. v. 1, 26 p.

(Sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.30.16.15-NTC). Disponível

em:<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B9PGQL>. Acesso em 29 abril 2013.

SEINFELD, JH. Air Pollution: A Half Century of Progress. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 199, p. 261-275, 2009.