



CARACTERIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO GROSSO (MP₁₀) DA CIDADE DE SÃO CARLOS (SP)

E. C. ALEXANDRINA¹, E. SCHORNOBAY-LUI², CORRÊA, N. A.², GONÇALVES, J. A. S.¹, AGUIAR, M. L.¹

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química-USFCar

² Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento- USP
e-mail:eduardocalexandrina@hotmail.com

RESUMO – Pesquisas mostram que a exposição ao material particulado fino (MP_{2,5}) e grosso (MP₁₀) pode causar mortes prematuras, doenças mutagênicas e problemas respiratórios como a asma. O perigo da inalação de partículas depende da forma, do tamanho, da composição química e do lugar no qual elas foram depositadas no sistema respiratório. O objetivo deste trabalho foi caracterizar o material particulado (MP₁₀) na cidade de São Carlos, SP. Um Amostrador de Grandes Volumes (AGV) está sendo utilizado para coleta do MP e foram realizadas análises químicas por meio das técnicas de Fluorescência de Raio-X (XRF). As concentrações encontradas no período da amostragem, não ultrapassaram os limites estabelecidos pelas legislações vigentes, CONANA e CETESB. O XFR foi utilizado para fazer um levantamento qualitativo e os elementos encontrados foram coerentes com outros estudos em áreas urbanas, como silício, alumínio, enxofre.

1. INTRODUÇÃO

A poluição de ar é um assunto que vindo sendo pesquisado nos últimos anos e se caracteriza como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável. Seus efeitos afetam de diversas formas a saúde humana, os

ecossistemas e os materiais. Avanços estão sendo feitos na avaliação dos problemas de poluição do ar em diferentes escalas de influência, desde áreas próximas de zonas industriais, grandes centros urbanos, transporte entre regiões, e até a contaminação em escala global como, por exemplo, os efeitos sobre a camada de ozônio e o efeito estufa, que podem, inclusive, provocar alterações climáticas do planeta (Pozza, 2005).

Há vários estudos sobre caracterização de material particulado (MP_{10}) atmosférico em áreas influenciadas pelas emissões veiculares, industriais, e atividades relacionadas à produção de energia. Autores como Marques *et al.* (1998), Celli *et al.* (2000), Torres *et al.* (2001), Queiroz *et al.* (2005), Comin *et al.* (2006), Lima *et al.* (2006), Freitas *et al.* (2007), Souza *et al.* (2010) mostraram que há forte dependência sazonal de MP, sendo menor no verão, época que o índice pluviométrico é maior, e maior durante o inverno, período mais seco. Normalmente está dependência de sazonalidade, tem haver com a influência de fatores climáticos. Isto varia de região para região, ou seja, há regiões que tem as três estações do ano e outras não. Estudos anteriores mostraram que na região de São Carlos que há praticamente duas estações, a seca (inverno) e a chuvosa (verão).

Cada país estabelece os limites para a concentração das referidas partículas no ar atmosférico, por meio de leis. No Brasil, para MP_{10} , existe a Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/1990, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que define dois padrões para a qualidade do ar: o primário relativo à saúde humana e o secundário relacionado ao bem-estar público (Tabela 1).

Tabela 1- Níveis de material particulado na atmosfera (MP_{10}) segundo o CONAMA 003/90

Poluente	Média	Padrão Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Método de amostragem
MP_{10}	24h ¹ M.A. ²	150 50	150 50	Separador Inercial

Além disso, cada Unidade da Federação tem o seu órgão regulamentador. Em São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) é responsável pela adoção dos limites de concentração do material particulado. A resolução CONAMA está com seus valores ultrapassados e a CETESB está buscando atingir os valores adotados pela Organização Mundial da saúde (OMS). Para isso foram estipuladas metas intermediárias (MI) cujo objetivo é chegar ao padrão final (PF) igual ao limite máximo de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da OMS, conforme a Tabela 2. Atualmente, a CETESB utiliza como padrão a MI 1, ou seja, o limite no estado de São Paulo é de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Não existe um prazo estipulado para o cumprimento de cada meta intermediária, a passagem para a próxima etapa vai ser realizada baseada no andamento da primeira.

¹ Não pode ser excedido mais que uma vez ao ano

² Média aritmética anual

Tabela 2- Níveis de material particulado na atmosfera (MP_{10}) segundo a CETESB 04/13

Poluente	Tempo de Amostragem	MI1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Partículas inaláveis grossas (MP_{10})	24 horas	120	100	75	50
	MAA ²	40	35	30	20

Como o presente trabalho está sendo realizada em São Carlos, uma cidade paulista, os valores utilizados para comparação neste trabalho serão os estipulados pela CETESB. A cidade de São Carlos está localizada no centro geográfico do Estado de São Paulo, com clima ameno e belas paisagens e é conhecida como a capital da tecnologia, por abrigar grandes centros universitários, como a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e a Universidade de São Paulo (USP) e o polo tecnológico da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) (Prefeitura Municipal de São Carlos, 2014). O mapa de localização da cidade de São Carlos é apresentado na Figura 1.

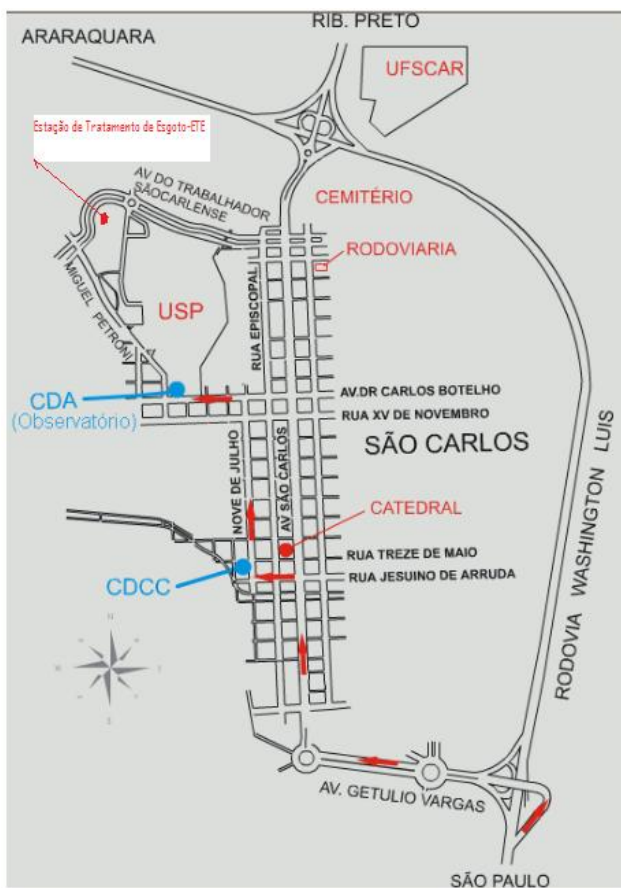


Figura 1- Mapa de localização da Cidade de São Carlos-SP.

O presente trabalho tem como objetivo quantificar e determinar a distribuição dos elementos químicos na fração grossa (MP_{10}) do material particulado na cidade de São Carlos-SP.

2. METODOLOGIA

Para determinação da concentração de material particulado MP10, usou-se um amostrador de grandes volumes (AGV) de marca GRASEBY ANDERSEN. O equipamento foi instalado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da USP - São Carlos, conforme a Figura 2. O local de amostragem está localizado próximo a uma marginal de grande circulação de veículos, a Avenida Trabalhador São-carlense.



(a)



(b)

Figura 2- (a) localização do ponto amostral, (b) AGV - MP₁₀ na ETE.

A coleta de MP₁₀ foi realizada em ciclos de 24 horas, diariamente durante os meses de fevereiro a março, totalizando 17 coletas. Na amostragem, utilizaram-se filtros de micro quartzo de 20,32 x 25,4 cm², que apresentam alta pureza, suportam altas temperaturas e têm uma eficiência superior a 99,9% na retenção de aerossóis de DOP (ftalato de dioctil) (Energética, 2014).

Os filtros ficaram em um dessecador por um período de 24 horas antes e após cada amostragem, para manter constante a temperatura e umidade relativa. Tais filtros foram submetidos à análise

gravimétrica, isto é, foram pesados antes e depois da coleta em balança analítica SHIMADZU, com precisão de 0,1 mg. A concentração de MP_{10} é calculada pela seguinte equação:

$$C_{MP10} = 10^6 * \frac{M_f - M_i}{Q_p \times t} \quad (1)$$

Em que M_f é a massa depois da amostragem (g),

M_i é a massa antes da amostragem (g),

Q_p é a vazão média do amostrador corrigida para as condições padrão (m^3/min),

t é o tempo decorrido de amostragem, min.

Após a pesagem os filtros foram submetidos à análise química, cuja técnica é a fluorescência de raios-X (FRX), que se baseia na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando se excita devidamente. Essa técnica permite a avaliação quali-quantitativa da concentração de elementos químicos e não destrói a amostra e o custo é relativamente baixo. Neste trabalho, utilizando a técnica de FRX, foram quantificados os elementos químicos numa varredura que vai de Ti a U e Na a Sc (Shimadzu, 2014).

Para a análise química, foram analisados quatro filtros, três escolhidos aleatoriamente, as amostras dos dias 19/02, 23/02/ e 27/02/14, com material particulado acumulado. E um filtro branco, para identificar os elementos químicos presentes e suas variações no período. Todos os filtros analisados foram de micro quartzo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta os valores de concentração de MP_{10} durante o período de coleta. Observa-se um aumento na concentração de MP_{10} nos dias 17/02 a 20/02, isto porque não houve precipitação nestes dias. No dia 21/02 não houve coleta MP_{10} , devido à queda de energia. A partir do dia 22/02, nota-se na Figura 4 que as concentrações tiveram variação em função das precipitações diárias. As concentrações neste período de coleta não ultrapassaram aos limites permitidos pelas legislações vigentes, haja vista que o máximo registrado foi de $32 \mu g/m^3$, quando o limite estabelecido pela CETESB é de $120 \mu g/m^3$, já o limite da OMS é de $50 \mu g/m^3$, também não foi ultrapassado. É bom ressaltar que estes registros, referem-se a um período restrito de coleta e fazem parte da estação chuvosa.

Figura 3- Resultados de coleta de MP₁₀ no período de 17/02/2014 a 06/03/2014.

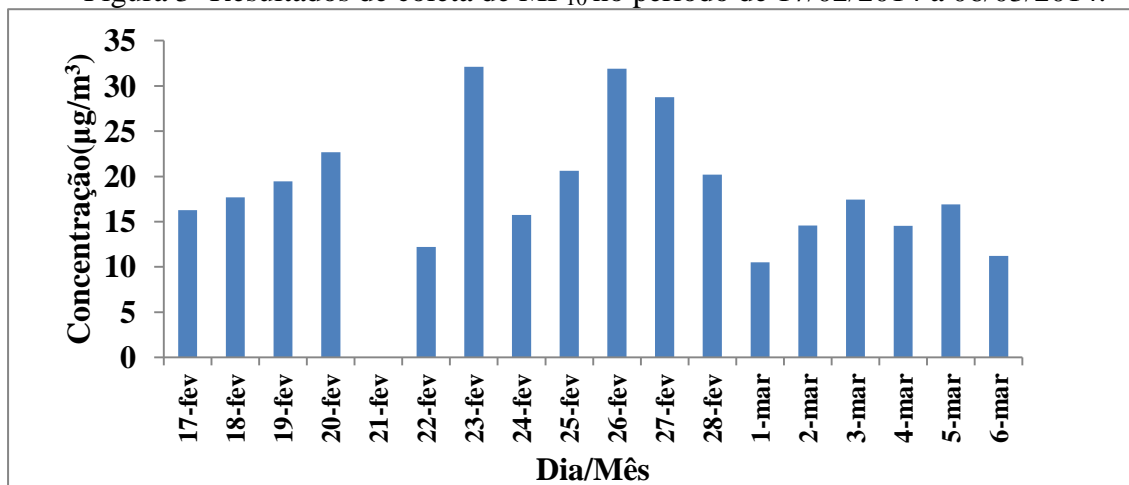
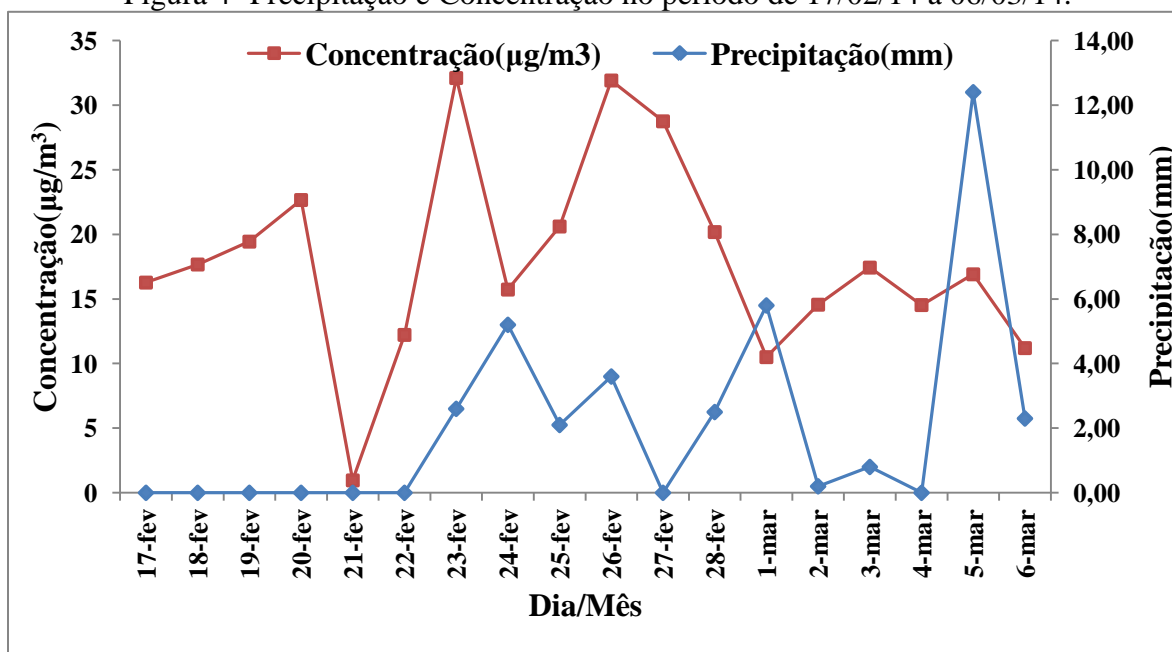


Figura 4- Precipitação e Concentração no período de 17/02/14 a 06/03/14.



O resultado da análise química do FRX é apresentado na Tabela 3. Observa-se que no filtro branco o elemento silício (Si) foi o mais abundante, devido à constituição do filtro, que é de micro quartzo. Os demais elementos foram encontrados em baixas porcentagens. Nos filtros analisados que continham material particulado acumulado foram encontrados até 13 elementos químicos. Vê-se que o alumínio (Al) e o silício (Si) foram os de maior abundância, o Si estava presente também no filtro branco, mas o Al se deve somente ao material particulado acumulado. Fato que se pode confirmar devido ao alumínio (Al) ser o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre (8,13%) (UP, 2014). Logo após o Al o enxofre (S) foi encontrado em grande quantidade, o que é atribuído à

circulação intensa de veículos na região, já que o S é característico dos combustíveis fósseis.

Tabela 3-Resultado de análises químicas

Datas	Elementos Químicos (%)												
	Si	S	Fe	Mn	Cu	Ca	Al	K	Ti	Cr	Ba	Zn	Sm
Branco	99,855	0,073	0,034	0,028	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19/02/2014	97,293	0,821	0,147	0,026	0,014	0,224	2,583	0,155	0,039	0,014	0,115	0,004	n.d.
23/02/2014	96,607	0,395	0,107	0,021	0,016	0,162	2,425	0,159	0,034	0,015	n.d.	n.d.	0,059
27/02/2014	95,607	0,606	0,267	0,018	0,004	0,362	2,799	0,268	0,069	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Onde: n.d.= não detectado.

Os outros Elementos foram encontrados em porcentagens menores, mas são elementos normalmente encontrados em trabalhos de áreas urbanas, cada um com origem de sua fonte específica. De acordo com estudos de Marques (2000) e Maioli (2011), os elementos como Al, Si, Fe, Ca e Ti são típicos de ressuspensão de solos. O cobre (Cu), manganês (Mn), bário (Ba) são oriundos de zonas indústrias. Já o potássio tem como origem principal a queima de biomassa.

4. CONCLUSÃO

As amostragens realizadas no período de 17/02/14 à 06/03/14 indicam que a concentração de material particulado está dentro dos limites previstos pela legislação estadual.

Os elementos químicos encontrados são característicos de áreas urbanas e apresentam resultados semelhantes a estudos anteriores na cidade. No entanto, o acompanhamento dos elementos a longo prazo para verificar a sazonalidade é importante.

6. REFERÊNCIAS

BRASIL, SÃO PAULO. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB). Relatório de Qualidade do ar no Estado de São Paulo 2002. 126p.

BRASIL. Resolução/Conama/n.º 003, de 28 de Junho De 1990. Publicada no D.O.U, de 22/08/90, Seção I, p..15.937- 9. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acesso em: 13 nov. 2013

BRASIL. Governo do Estado de São Paulo. Prefeitura Municipal de São Carlos. Disponível em:
<<http://www.saocarlos.sp.gov.br/index.php/conheca-sao-carlos/115268-a-cidade-de-sao-carlos.html>>. Acesso em: 24 mar. 2014.

CELLI, Eduardo Carlos; MARQUES, Kleber, Augusto; TEIXEIRA, Douglas; MACHADO, Ana Paula Galetta; BRUNO, Ricardo Luiz; DE CARVALHO, Wanda Maria; AGUIAR, Mônica Lopes; COURY, José Renato. Concentração de Material Particulado Suspenso na Atmosfera em São

Carlos (SP), vol.8, n°6- jan./mar., e n°2-abr/jun, p. 6-12, 2003.

COMIN, Tatiane Tagino; POZZA, Simone Andrea; COURY, José Renato. Fatores Ambientais e a Emissão de Material Particulado na Cidade de São Carlos (SP). In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009, Uberlândia (MG).

ENERGETICA- Qualidade do Ar. Disponível em: <
<http://www.energetica.ind.br/intranet/uploads/996c4846c6125db56c97352c8a457f8c.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2014.

FREITAS, Adriana de Marques; SOLCI, Maria Cristina. Caracterização do MP₁₀ e MP_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina (PR),vol. 32,n°7, p. 1750-1754, 2009.

LIMA, Euclides Antônio Pereira, GUIMARÃES, Ednaldo Carvalho; POZZA,Simone Andrea. A Study of atmospheric particulate matter in a city of the central region of Brazil using time-series analysis, vol. 1, n°1, 2009.

MARQUES, K.A; CELLI, C.E;PASSONI, J.H;TEIXEIRA, D;BACHIEGA, E. Assesment of atmospheric particulate matter in São Carlos (SP),vol.12,n°1,p.17-25,2001.

MAIOLI, Brígida Gusso. Quantificação e Caracterização do Material Particulado Fino (MP_{2,5}) na Região Metropolitana da Grande Vitória-ES.2011.118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

POZZA, Simone. Identificação das fontes de poluição atmosférica na cidade de São Carlos-SP. 2005. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

QUEIROZ, Paula Guimarães Moura; JACOMINO, Vanusa Maria Feliciano; MENEZES,Maria Ângela de Barros Correia Menezes. Composição Elementar do Material Particulado Presente no Aerossol Atmosférico no Município de Sete Lagoas(MG),vol.30,n°5,p.1233-1239,2007.

SHIMAZDU CORPORATION. Analytical and Measuring Instruments. Disponível em:<
http://shimadzu.com/an/elemental/edxrf/edx7000_8000/index.html>. Acesso em: 14 abr. 2014.

TORRES, Fillipe Tamiozzo Pereira; MARTINS,Luiz Alberto. Fatores que influenciam na concentração do material particulado inalável na cidade de Juiz de Fora(MG),p. 23-39,out/2005.

UNIVERSIDADE DO PORTO. Disponível em:<
<http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0304/Aluminio/aluminio.htm>>. Acesso em: 28 abril. 2014.