

## **ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CONCENTRAÇÃO DE MP 2,5 COLETADO NA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE**

**Aluno: Ana Clara I. Prohmann**

**Orientador: Adriana Gioda**

### **Introdução**

O desenvolvimento industrial, o aumento da frota veicular, o intenso processo de urbanização e o crescimento populacional são exemplos de fatores que impulsionam o fenômeno da poluição do ar. Por estes motivos, o número de estudos que abordam tal fenômeno e suas consequências, tanto à saúde do homem quanto aos ecossistemas, vêm crescendo bastante.

Os problemas de poluição do ar não são recentes, embora, muitas vezes, sejam tratados como uma questão moderna. A história antiga registra que, em Roma, há dois mil anos, surgiram as primeiras reclamações a respeito do assunto [6]. Na realidade, desde o início da História, a humanidade vem queimando combustíveis fósseis para produção de calor. Ocorre que, nos últimos anos, a composição da poluição do ar, bem como a quantidade de poluentes que é lançada na atmosfera, mudou bastante em decorrência das atividades humanas.

“Conceitua-se poluente atmosférico qualquer forma de energia ou matéria com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando mal ao bem estar público, danos aos materiais, à flora e a fauna, prejuízos à segurança, ao uso e ao gozo das propriedades de atividades normais da comunidade” [5].

Os poluentes atmosféricos são classificados em primários e secundários. Os primários são aqueles lançados diretamente no ar. Já os secundários são formados na atmosfera por meio de reações químicas que ocorrem entre os poluentes primários e os constituintes do ar, sob determinadas condições físicas [5].

Independente da região em questão, um bom estudo sobre poluentes do ar deve contemplar suas fontes. Estas são divididas em fontes móveis, fontes estacionárias e fontes naturais. As fontes estacionárias são subdivididas em processos não industriais – padarias, queimadas, hospitais – e processos industriais – indústrias de papel, fundição de minério, refinarias de petróleo, termelétricas. Já as fontes móveis de poluentes são representadas pelos diversos meios de transporte. Por último, as fontes naturais compreendem erupções vulcânicas e processos naturais como sal marinho [5]. “No Brasil, dentre as principais atividades antrópicas poluidoras do ar em regiões urbanas e industrializadas destacam-se a queima de combustíveis fósseis, os processos industriais, a incineração do lixo urbano, a mineração, a construção civil e as práticas agrícolas inadequadas associadas às atividades de queimadas” [7].

Dentre os poluentes presentes no ar, os mais comuns nos dias de hoje são: óxidos de nitrogênio, compostos orgânicos voláteis, ozônio troposférico – que é diferente do ozônio estratosférico, o qual protege a Terra de raios ultravioleta, “smog” – termo que vem da contração

das palavras “smoke” (fumaça) e “fog” (neblina), dióxido de enxofre – que na presença de outros compostos químicos e luz solar pode gerar poluentes ácidos, monóxido de carbono – produzido por queima incompleta de combustíveis, e material particulado [1].

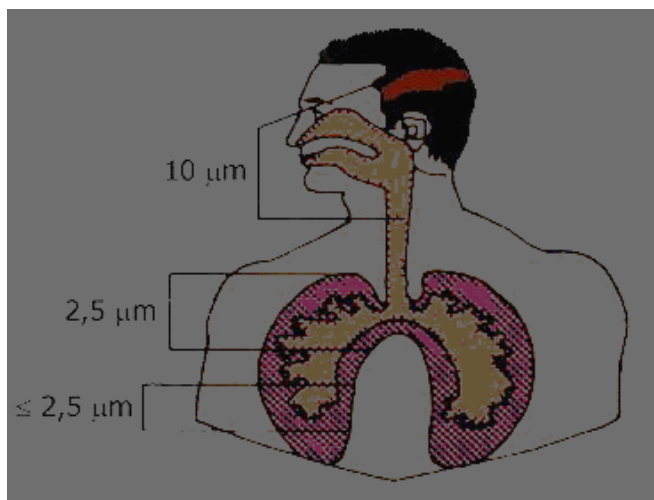
Considerando os poluentes citados, o material particulado (MP) merece destaque por ser o maior causador de efeitos adversos à saúde, uma vez que atua como transportador de outros poluentes para o corpo humano. Material particulado é um termo genérico usado para descrever pequenas partículas de material sólido ou semi-sólido, gotas de líquidos, aerossol e qualquer combinação destes que esteja presente no ar. Este poluente pode ser associado com o aumento da mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares, exacerbação de alergias, asma, bronquite crônica, infecção do trato respiratório e admissões em hospitais em diversas áreas [1].

A composição química do MP não está definida claramente, já que varia muito de acordo com o tipo de fonte poluente. Contudo, de uma maneira geral, sua composição pode incluir espécies químicas como compostos orgânicos de carbono elementar e orgânico, óxidos de silicone, de alumínio e de ferro, traço de metais, sulfatos, nitratos e amônia (HECS 2001; Abelsohn et AL. 2002; WHO 2000).

“O MP pode ser dividido levando em consideração o diâmetro aerodinâmico da partícula. Essa divisão é bastante conveniente, uma vez que frações de diâmetros aerodinâmicos diferentes possuem propriedades físicas e químicas distintas” [2]. Além disso, o tamanho determina os processos de remoção, os tempos de residência atmosféricos, a visibilidade, e é um determinante importante dos efeitos à saúde e ao meio ambiente [1].

O tamanho da partícula pode variar de 0,005 a 100  $\mu\text{m}$  em diâmetro. As partículas de maior interesse são aquelas com diâmetro menor ou igual a 10  $\mu\text{m}$ . Estas são subdivididas em partículas grossas e partículas finas. As partículas grossas, aquelas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10  $\mu\text{m}$ , geralmente chamadas de MP10 ou partículas inaláveis, são geradas naturalmente a partir do solo ou outros materiais da crosta. Já as partículas finas, aquelas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5  $\mu\text{m}$ , geralmente chamadas de MP2.5 ou partículas respiráveis, são derivadas de processos de combustão de automotores, indústrias ou usinas termoeletricas.

Esta divisão do MP pode ser justificada, como dito acima, pelo fato de partículas com tamanhos diferentes terem impactos diferentes na saúde. Em outras palavras, diferentes tamanhos de partículas de MP penetram regiões diferentes do sistema respiratório humano, como pode ser visto na Figura 1.



**Figura 1:** Grau de penetração das partículas no trato respiratório

Diante de um problema ambiental de tal nível, onde um poluente extremamente nocivo à saúde é sabidamente emitido por diversas fontes, questiona-se o que a lei brasileira diz a respeito dos poluentes atmosféricos e, especialmente, do material particulado. A Tabela 1 mostra parâmetros adotados nacionalmente pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e internacionalmente pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), Organização Mundial da Saúde (OMS) e pela Comunidade Européia (CE).

**Tabela 1:** Padrões Nacionais e Internacionais da qualidade do ar .

<b>Poluente:</b>	<b>CONAMA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>US EPA (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>OMS (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>CE* (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>
<b>MP 10</b>	150 (24h) <sup>1</sup>	150(24h)	50	40 (MAA) <sup>3</sup>
	50 (MAA) <sup>3</sup>		24h percentil 99 20 (anual)	
<b>MP 2.5</b>	-	35(24h)	25(24h)	-
		15(MAA) <sup>3</sup>	10 (MAA) <sup>2</sup>	

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

(2) Média geométrica anual.

(3) Média aritmética anual.

\* Comunidade Européia

É válido observar que na legislação brasileira ainda não está estabelecido parâmetro de qualidade do ar para MP<sub>2,5</sub>. Além disso, as legislações estabelecem critérios de qualidade do ar considerando a concentração total do MP, sem levar em conta sua composição química.

A legislação brasileira é baseada na legislação de países europeus e dos Estados Unidos. Contudo, cabe questionar se países com condições climáticas, atividades industriais, condições sócio-econômicas, e tamanho territorial tão distintos, deveriam ter leis no campo ambiental tão semelhantes.

Em função deste questionamento e dos efeitos que o MP causa à saúde, ao clima e ao meio ambiente, os trabalhos científicos que buscam caracterizar quimicamente este poluente assumem papel importante, saindo do campo científico e entrando no campo das políticas públicas e sociais.

## Objetivos

O objetivo deste trabalho é determinar a composição química e a concentração do MP<sub>2.5</sub> coletado no centro da cidade de Porto Alegre – Rio Grande do Sul.

## Metodologia

- Local de Amostragem

A cidade de Porto Alegre é a capital do Estado do Rio Grande do Sul, Estado mais meridional do Brasil. Sua população já ultrapassa 1,4 milhão de habitantes. A cidade, que está localizada aproximadamente a 110 km do Oceano Atlântico e a 10 m de altitude, é um exemplo

de área urbana industrializada, em que a meteorologia e topografia são fatores que influenciam muito o transporte e a dispersão de poluentes.

A região metropolitana de Porto Alegre é caracterizada por uma enorme quantidade de indústrias. Algumas das fontes fixas poluidoras mais importantes são: Siderúrgica RioGrandense (localizada no município de Sapucaia do Sul) e Gerdau Aços Finos Piratini (localizada no município de Charqueadas), termoelétrica de Charqueadas (TERMOCHAR), Usina de São Jerônimo e o pólo petroquímico de Triunfo. O município de Charqueadas está localizado a aproximadamente 60 km de Porto Alegre enquanto Sapucaia do Sul dista aproximados 18 km da capital.

Embora a atividade industrial em torno da cidade seja elevada, a maior contribuição em termos de material particulado vem dos mais de 620.000 veículos que circulam na região.

A Figura 2 mostra a cidade de Porto Alegre e os municípios vizinhos, bem como as principais indústrias da região e o ponto de amostragem usado neste estudo.



**Figura 2:** Mapa da região em estudo.

- Coleta de MP<sub>2,5</sub>

O material particulado (MP<sub>2.5</sub>) foi coletado em filtros de celulose na região metropolitana da cidade de Porto Alegre – Rio Grande do Sul durante dois períodos. O primeiro período foi do dia 5 ao dia 12 de outubro de 2010 e o segundo do dia 4 ao dia 10 de maio de 2011. Uma vez realizada a coleta, que durou 24 horas, os filtros foram devidamente protegidos (colocados em um recipiente totalmente limpo, que não permitia a passagem de luz e mantidos a baixas temperaturas, preservando espécies voláteis). A massa de material particulado presente em cada filtro foi determinada por gravimetria: os filtros foram pesados antes e depois de expostos.

A Figura 3 mostra os filtros usados (antes e depois) e também do aparelho utilizado na coleta do MP.



**Figura 3:** Filtros de celulose antes e depois da amostragem e o Equipamento Opsi SM200

- Extração

Para abertura dos filtros e extração do MP particulado presente, as bancadas do laboratório foram previamente limpas e higienizadas, evitando qualquer tipo de contaminação. A pinça metálica usada para manusear os filtros teve sua ponta forrada com Teflon, também buscando evitar contaminações com metais.

Com auxílio da pinça, os filtros foram retirados do recipiente em que estavam e colocados em tubos de 50 mL. Os tubos foram preenchidos com 10 mL de água ultra pura fresca e então colocados em banho ultrassônico por 10 minutos, a fim de melhorar a extração das espécies. Após o banho, o conteúdo do tubo de 50 mL foi filtrado utilizando uma seringa e uma membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e transferido para um tubo de 15 mL. O conteúdo disponível no tubo de 15 mL é o extrato aquoso.

Após a extração aquosa, restou no tubo de 50 mL o filtro “molhado”. Este filtro foi então submetido à extração ácida, que consistiu em: adicionar 3 mL de ácido nítrico concentrado e bidestilado no tubo de 50 mL (com o filtro molhado) e mantê-lo por 2 horas em chapa de aquecimento a temperatura de aproximadamente 90°C. Passada 2 horas esperou-se o resfriamento do tubo e adicionou-se 22 mL de água ultra pura fresca. Em seguida, centrifugou-se o conteúdo dos tubos e verteu-se para um tubo de 15 mL um conteúdo de igual volume, evitando a presença de partículas sólidas decantadas com o uso da centrifuga. O conteúdo disponível no tubo de 15 mL é o extrato ácido.

A Figura 4 mostra a etapa de extração ácida e aquosa dos filtros.





**Figura 4:** Método de extração aquosa e ácida

- Análise

Após todo este tratamento, extratos aquosos e ácidos foram analisados por ICP-OES (Na, K, Ca, Mg e Si), ICP-MS(Fe,Pb,Al,Ni,Mn,Cr,V,Zn,Cd,Cu e Ti) e Cromatografia de Íons(cloreto, sulfato e nitrato). As condições de análises foram baseadas no trabalho prévio realizado em nosso laboratório [3].

A Figura 5 apresenta os equipamentos utilizados nas análises.



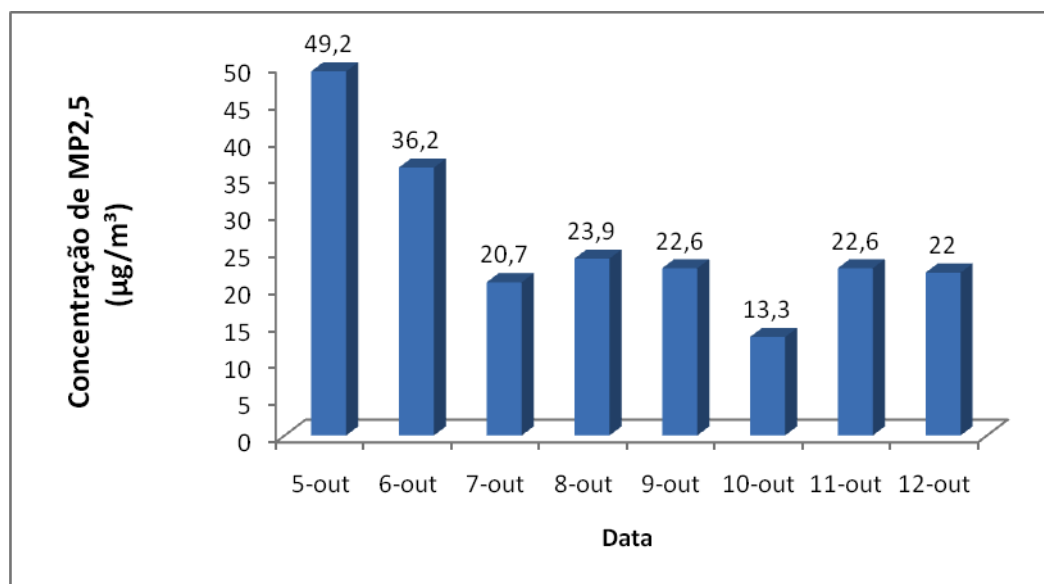
**Figura 5:** Equipamentos utilizados nas análises: Optima 4300 (Perkin Elmer), Elan DRCII (Perkin Elmer) and Metrohm Compact 761.

Imagens de satélites e trajetórias de massas de ar auxiliaram na identificação das fontes. Para o cálculo das trajetórias das massas de ar foi utilizado o modelo Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories (HYSPLIT) ( Draxler e Rolph,2003). As imagens de satélite foram obtidas através do endereço : [http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols\\_v8.html](http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols_v8.html) (The absorbing aerosol index (AAI) from the Earth Probe/ Total Ozone Mapping Spectrometer sensor o the Nimbus 7 satellite, TOMs, NASA.)

## Resultados e Discussões

- Material Particulado (MP2,5)

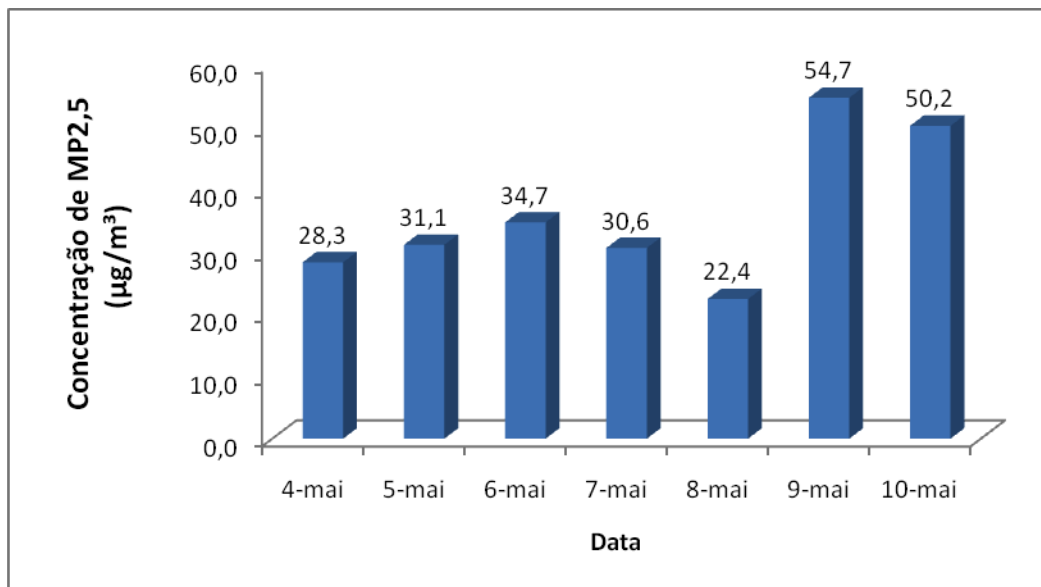
A Figura 6 mostras as concentrações de MP2,5 diárias para a primeira coleta.



**Figura 6:** Concentrações de MP2,5 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para o primeiro período de coleta (5 a 12 de outubro de 2010).

Observou-se que em dois dos oito dias amostrados, foram ultrapassados os limites sugeridos tanto pela EPA ( $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), quanto pela OMS ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). A média dos oito dias foi de  $26,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , valor que também está acima do sugerido pela OMS.

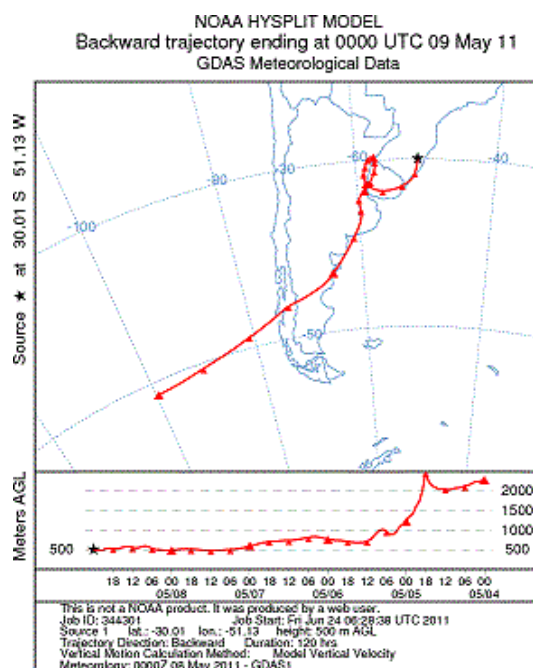
A segunda coleta apresentou concentrações ainda maiores, como pode ser visto na Figura 7.



**Figura 7** : Concentrações de MP 2,5 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) no segundo período de coleta (4 a 10 de maio de 2011).

No segundo período de coleta, em seis dos sete dias amostrados foram ultrapassados os limites sugeridos pela OMS, estando dois desses seis valores bem acima do sugerido pela EPA. A média encontrada para os sete dias amostrados foi extremamente alta e igual a  $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

O alto valor encontrado no dia 9 de maio para a concentração de MP podem estar associado à origem das massas de ar.



**Figura 8**: Trajetória das massas de ar para o dia 9 de maio de 2011.



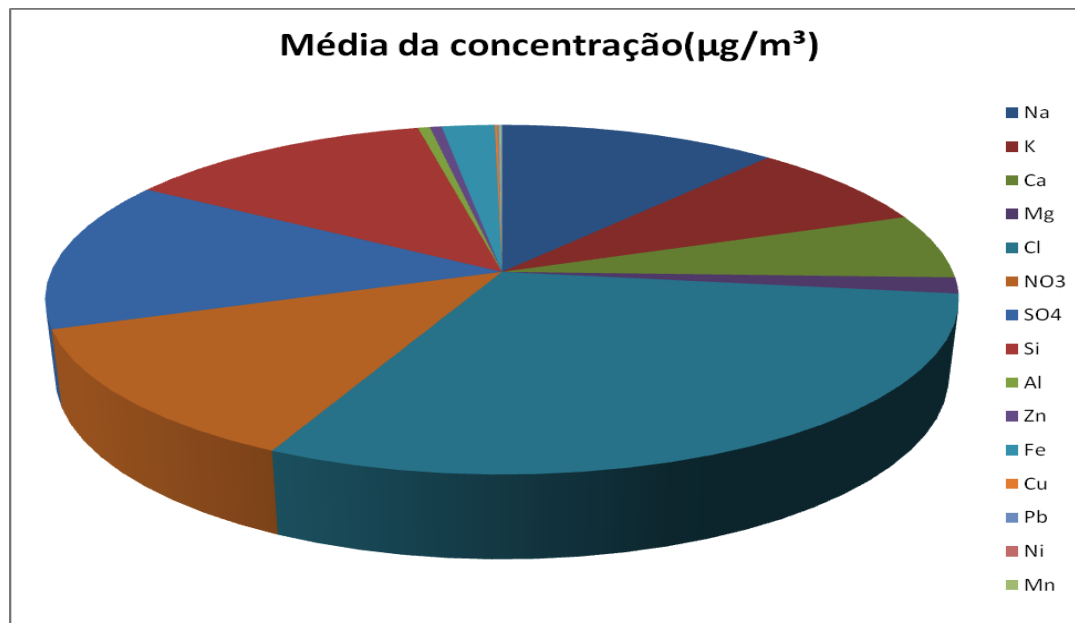
De acordo com a Figura 8, pode-se observar que as trajetórias das massas de ar são provenientes do continente. Ou seja, o fato dessas massas de ar terem passado por outros centros urbanos pode ter causado um aumento nas concentrações de MP2,5 na região metropolitana.

- Composição química do MP2,5

A Tabela 1 apresenta as concentrações médias (desvio padrão) do material particulado e das espécies presentes. As concentrações médias de Na, K, Ca e Mg foram calculadas com base nos valores da segunda coleta, apenas. Todos os outros elementos tiveram sua concentração média calculada com base nos dois períodos de coleta.

**Tabela 1:** Média (desvio padrão) das concentrações de todas as espécies analisadas.

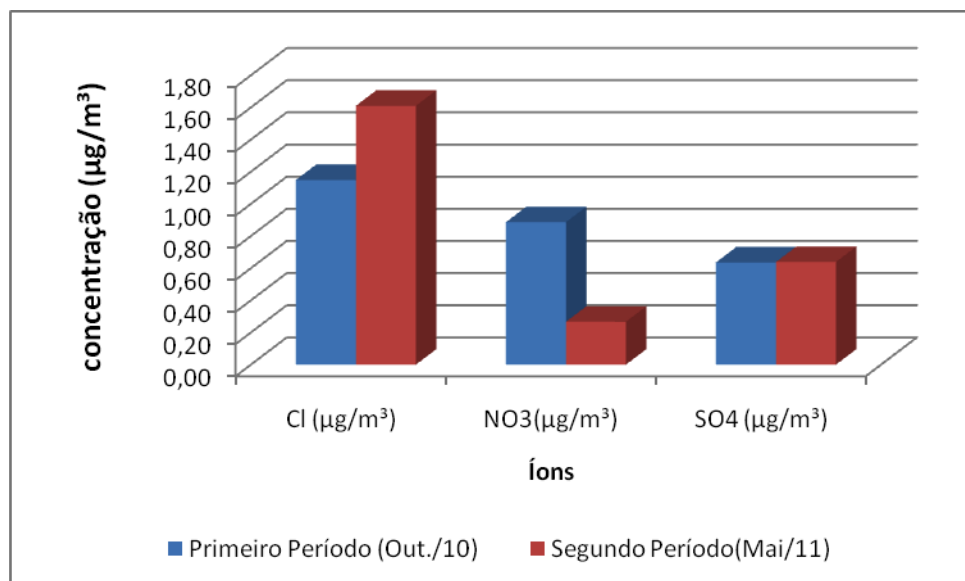
<b>Espécies</b>	<b>Concentração</b>	<b>Unidade</b>
MP2,5	30,8 ( $\pm 12,1$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Na	0,52 ( $\pm 0,39$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
K	0,37 ( $\pm 0,12$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Ca	0,27 ( $\pm 0,08$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Mg	0,07 ( $\pm 0,05$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Cl <sup>-</sup>	1,38 ( $\pm 0,91$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,58 ( $\pm 0,45$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,64 ( $\pm 0,24$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Si	0,58 ( $\pm 0,53$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Al	0,02 ( $\pm 0,02$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Zn	0,02 ( $\pm 0,02$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Fe	0,10 ( $\pm 0,13$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Cu	0,01 ( $\pm 0,01$ )	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Pb	2,55 ( $\pm 2,73$ )	$\text{ng}/\text{m}^3$
Ni	0,70 ( $\pm 1,03$ )	$\text{ng}/\text{m}^3$
Mn	3,30 ( $\pm 2,46$ )	$\text{ng}/\text{m}^3$
Cr	0,27 ( $\pm 0,98$ )	$\text{ng}/\text{m}^3$
V	0,39 ( $\pm 0,32$ )	$\text{ng}/\text{m}^3$
Cd	0,08 ( $\pm 0,15$ )	$\text{ng}/\text{m}^3$
Ti	1,63 ( $\pm 1,32$ )	$\text{ng}/\text{m}^3$



**Figura 9:** Média das concentrações de todas as espécies analisadas.

Através da Figura 9, pode-se observar que os íons cloreto, sulfato e nitrato estão presentes em maiores concentrações. A concentração do íon cloreto variou de 0,22 a 3,43 µg/m³. Nitrato e sulfato tiveram suas concentrações variando de 0 a 1,51 e 0,95 µg/m³.

Observando a Figura 10 é possível ver como variou a concentração desses três íons nas duas coletas.



**Figura 10 :** Média das concentrações dos íons analisados em outubro de 2010 e maio de 2011

Estes três íons estão associados a fenômenos ambientais como a chuva ácida, que causa danos não só à flora e à fauna, mas também à saúde do ser humano.

Com relação aos metais, os elementos detectados em maiores concentrações foram Si, Al, Zn, Fe e Cu.

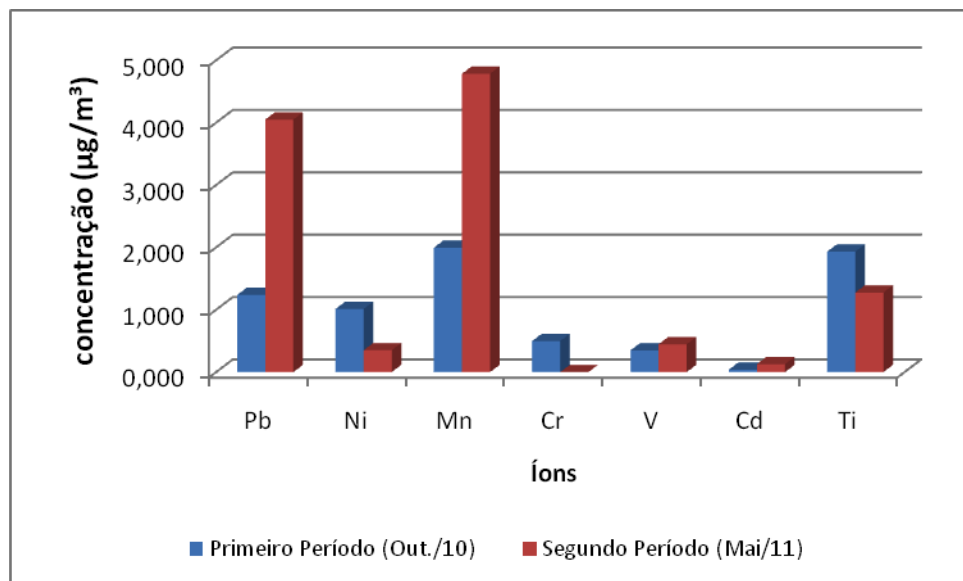
**Tabela 2:** Média das concentrações ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) dos metais majoritários encontradas nos dois períodos de coleta.

	Si ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ):	Al( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ):	Zn( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ):	Fe( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ):	Cu( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ):
<b>Out./2010</b>	0,132 ( $\pm 0,061$ )	0,009 ( $\pm 0,006$ )	0,008 ( $\pm 0,005$ )	0,004 ( $\pm 0,006$ )	0,001 ( $\pm 0,001$ )
<b>Mai/2011</b>	0,209 ( $\pm 0,110$ )	0,038 ( $\pm 0,014$ )	1,101 ( $\pm 0,244$ )	0,038 ( $\pm 0,022$ )	0,009 ( $\pm 0,004$ )

Através da Tabela 2 é possível observar que a concentração de todos os metais foi maior na segunda coleta, assim como foi observado para as concentrações de MP2,5.

Dentre os metais majoritários, Si e Zn apresentaram as maiores concentrações. O Zn pode ser associado à produção de ligas de latão, processos de transformação de cimento e queima de carvão [2]. É possível atribuir as concentrações de zinco às termoeletricas cituadas perto de Porto Alegre. Já o Si é um elemento do solo, cuja origem pode ser atribuída às áreas de mineração de carvão a céu aberto e subterrânea existentes no município de Charqueadas [4].

Dentre os metais minoritários estão Pb, Ni, Mn, Cr, V, Cd e Ti.



**Figura 11:** Média das concentrações ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) dos metais minoritários encontrados nos dois períodos de coleta.

No caso destes metais, alguns elementos apresentaram concentrações maiores na primeira coleta, como é o caso do Cr, Ti e Ni (Figura 11). Entretanto, Pb, Mn e V apresentaram maiores concentrações na segunda coleta.

Através do gráfico, observa-se que Pb, Mn e Ti merecem destaque. O Pb está associado à atividades industriais. O Ti é um elemento encontrado no solo e o Mn pode ser relacionado a siderurgia, uma vez que é usado na formação de ligas.

A OMS sugere alguns limites para as concentrações anuais destes elementos : Cr e Ni (20 ng/m<sup>3</sup>), Cd (5 ng/m<sup>3</sup>), Mn (150 ng/m<sup>3</sup>) and Pb (500 ng/m<sup>3</sup>). No estudo em questão, nenhuma dessas concentrações foi ultrapassada.

## **Conclusões**

Através deste estudo, pôde ser observado que a composição química e a qualidade do ar de Porto Alegre são consequências das atividades que se desenvolvem dentro e ao redor da cidade. Também foi possível comprovar a influência do transporte de poluentes por longas distâncias.

As concentrações de metais e íons encontradas neste estudo não ultrapassam a legislação estabelecida. Já as concentrações de MP<sub>2,5</sub> encontradas estão acima ou próximas dos limites sugeridos por organizações internacionais reconhecidas, mostrando que a poluição do ar merece mais destaque no âmbito das políticas públicas e sociais.

## **Referências**

- 1 – GIODA, A., Gioda, F.R., A qualidade do ar nas doenças respiratórias, Revista Saúde e Ambiente, 7, 15-23, 2006.
- 2 – QUEIROZ, P.G.M. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete lagoas, Minas gerais. Quim. Nova, v.30, n.5, p.1233-1230, 2007.
- 3 – AMARAL, B.S. Chemical composition sources, solubility, and transport of aerosol trace elements in a tropical region.
- 4 – CARVALHO, F.G. Estudo das partículas totais em suspensão e metais associados em áreas urbanas.
- 5 – AMARAL, B.S. Caracterização química de material particulado (PM<sub>10</sub>) coletado em pontos representativos da região metropolitana do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010. 19-24p. Monografia (Mestre em química) – PUC-Rio
- 6 – BRAGA, Benedito. Introdução à engenharia ambiental : o desafio do desenvolvimento sustentável. 2.ed. 2005
- 7 – SOUZA, P.A. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). Química Nova, vol.33 no.6. 2010.