

## **Análise da Concentração em Massa e Composição Elementar do Material Particulado Fino (MP<sub>2,5</sub>) em Cachoeira Paulista, São Paulo: Agosto de 2010 a Outubro de 2011**

Mass Concentration and Elemental Composition of the Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) Analysis in Cachoeira Paulista, São Paulo: from August 2010 to October 2011

Victória Peli, Rosana Astolfo e Adalgiza Fornaro

Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG/USP)

### **Resumo**

*O MP<sub>2,5</sub> tem sido objeto de vários estudos sobre poluição do ar, devido ao seu efeito negativo à saúde humana, além dos efeitos diretos e indiretos no balanço energético e, portanto, no clima. O Vale do Paraíba, devido à sua localização, topografia e características econômicas é uma região que apresenta problemas de poluição atmosférica, sendo escolhida para o presente estudo a cidade de Cachoeira Paulista, localizada ao norte do Vale, e próxima à Rodovia Dutra a qual é caracterizada por tráfego intenso principalmente de caminhões. Amostragens de MP<sub>2,5</sub> foram realizadas no período de agosto de 2010 a outubro de 2011. Nestas amostras foram determinadas concentrações em massa e composição elementar por gravimetria e fluorescência de raios-x, respectivamente. Foram observados 71 dias de ultrapassagem do valor da recomendação diária (25 µg/m<sup>3</sup>) de MP<sub>2,5</sub> pela Organização Mundial da Saúde (OMS) durante o período estudado. Enquanto que a concentração média anual de 19,8 µg/m<sup>3</sup> foi quase o dobro da recomendação da OMS (10 µg/m<sup>3</sup>). As concentrações elementares mostraram altos valores médios de enxofre (461,7 ng/m<sup>3</sup>), silício (331,9 ng/m<sup>3</sup>), alumínio (187,4 ng/m<sup>3</sup>), potássio (163,4 ng/m<sup>3</sup>), ferro (137,4 ng/m<sup>3</sup>), cálcio (42,4 ng/m<sup>3</sup>) e zinco (35,4 ng/m<sup>3</sup>) para todo o período estudado. A variabilidade das concentrações do potássio foi relacionada às queimadas observadas na região. A ocorrência de chuvas foi um aspecto favorável para diminuição das concentrações de MP<sub>2,5</sub>, atingindo valor médio de 14,68 ± 12,27 µg/m<sup>3</sup>, que foi menor do que no período seco quando atingiu valores de 21,54 ± 12,31 µg/m<sup>3</sup>.*

**Palavras-chave:** poluição do ar, material particulado fino, MP<sub>2,5</sub>, concentração em massa, composição elementar.

### **Abstract**

*The PM<sub>2.5</sub> has been subject of various studies about air pollution, due to its negative effect on human health, as well as the direct and indirect effects on the climate energetic balance. The Paraíba Valley is a region that presents serious atmospheric pollution problems, considering its location, topography and economic activities. PM<sub>2.5</sub> was sampled daily from August 2010 to October 2011 in Cachoeira Paulista city, located in the north of the Valley, and close to Via-Dutra highway which is characterized by intense traffic mainly trucks. The mass and elemental concentrations were determined by gravimetric and x-rays fluorescence techniques, respectively. The daily average value of 25 µg/m<sup>3</sup> recommended by the World Health Organization (WHO) exceeded in 71 days during the period of study, while the annual average concentration of 19.8 µg/m<sup>3</sup> was almost twice the value of the WHO recommendation (10 µg/m<sup>3</sup>). The elemental concentration analysis showed high average values of sulfur (462 ng/m<sup>3</sup>), silicon (332 ng/m<sup>3</sup>), aluminum (187 ng/m<sup>3</sup>), potassium (163 ng/m<sup>3</sup>), iron (137 ng/m<sup>3</sup>), calcium (42,4 ng/m<sup>3</sup>) and zinc (35,4 ng/m<sup>3</sup>) to all the period. The variability of potassium concentrations was related to the biomass burning observed in the region. The occurrence of raining was a favorable aspect to the decrease of the PM<sub>2.5</sub> concentrations, reaching the average value of 14.68 ± 12.27 µg/m<sup>3</sup>, lower than 21.54 ± 12.31 µg/m<sup>3</sup> in the dry period.*

**Keywords:** air pollution, fine atmospheric particles, PM<sub>2.5</sub>, mass concentration, elemental composition

## 1 Introdução

O material particulado fino ( $MP_{2,5}$ ) tem diâmetro aerodinâmico menor ou igual a  $2,5 \mu\text{m}$  e tem sido estudado devido aos graves efeitos que acarreta à saúde humana: seu pequeno tamanho, possibilita que este atinja profundamente o trato respiratório podendo alcançar a corrente sanguínea, causando diversas doenças respiratórias e cardiovasculares, inclusive infarto do miocárdio (MCCREANOR et al., 2007; MIRANDA et al., 2012). A Organização Mundial da Saúde (OMS ou WHO - World Health Organization) recomenda a média diária de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e anual de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para este tipo de poluente (WHO, 2005). O Brasil não apresenta padrão para este componente, porém o estado de São Paulo adotou os padrões progressivos propostos pela OMS e a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, órgão pertencente ao governo do estado de São Paulo) monitora este componente em algumas de suas estações de qualidade do ar.

O Vale do Paraíba é uma região com probabilidade de apresentar sérios problemas de poluição do ar, devido a vários fatores: é localizado entre os dois maiores polos econômicos brasileiros, as regiões metropolitanas de São Paulo e Rio de Janeiro; tem quatro rodovias federais em seu entorno, o que acarreta intenso tráfego de veículos pesados que usam óleo diesel como combustível; apresenta intensa atividade industrial; e topografia desfavorável à dispersão de poluentes.

Para a determinação da análise da composição elementar foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X, que vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea da concentração de vários elementos, sem a destruição da amostra, ou seja, não necessitando de nenhum tratamento químico prévio. O princípio básico desta técnica pode ser descrito da seguinte forma: os raios-X emitidos excitam os elétrons dos elementos que emitem linhas espectrais com energias características de cada elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração dos mesmos na amostra (FILHO, 1999).

O presente estudo teve como objetivo avaliar influência de parâmetros meteorológicas na variabilidade da concentração e composição elementar do  $MP_{2,5}$  de Cachoeira Paulista, no período de agosto de 2010 a outubro de 2011.

## 2 Materiais e Métodos

Foram obtidos resultados de massa para 356 amostras e de composição elementar para 279 amostras. A amostragem foi feita com filtros de policarbonato, sendo cada um deles amostrados durante 24 horas com coletor de ar de baixo volume (modelo Harvard), composto por uma bomba de vácuo, um sistema de regulação e medição

de vazão de ar, um coletor e um impactador. O sistema de regulação e medição de vazão de ar manteve o fluxo da bomba de vácuo na vazão de projeto do impactador de modo a garantir o corte de entrada de tamanho de  $2,5 \mu\text{m}$  de diâmetro aerodinâmico equivalente (MIRANDA et al., 2012).

Para as análises de concentração em massa, foi utilizada técnica gravimétrica em balança com leitura de  $1 \mu\text{g}$  (MX5; Mettler-Toledo, Columbus, OH, EUA), mantendo os filtros antes da pesagem em sala com ambiente controlado ( $22^\circ\text{C}$  de temperatura e umidade relativa de 45%).

Para as medidas de fluorescência de raios-X, foram cortados  $\frac{1}{4}$  dos filtros então colados em anéis, para análises dos elementos com equipamento ED-X 700 HS "Energy Dispersive X-Ray Spectrometer" da Shimadzu. Através de um programa de computador do EDX, foram gerados espectros, os quais foram convertidos em arquivos .txt para análise dos espectros de cada amostra pelo programa Winkxas. Após isso, foram executados e tiveram como saída uma planilha do MS Office Excel, a qual discriminava cada elemento e sua concentração para cada filtro.

Os dados meteorológicos foram obtidos da estação de monitoramento de qualidade do ar da CETESB de São José dos Campos, exceto os pluviométricos que foram da estação meteorológica do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) em Taubaté.

## 3 Resultados

### 3.1 Caracterização Meteorológica

A figura 1 mostra a variação das temperaturas médias mensais das máximas e mínimas diárias para o período em estudo. É possível notar que fevereiro de 2011 foi o mês que teve a maior média das temperaturas máximas ( $33,6^\circ\text{C}$ ) e janeiro de 2011 o com a maior média das mínimas ( $21,3^\circ\text{C}$ ). Junho de 2011 foi o mês com ambas as temperaturas médias menores em comparação a todo o período em análise.

Rosas dos ventos mensais (Fig. 2), mostrando a direção e a frequência de determinado intervalo de velocidade dos ventos horários, foram obtidas com o programa WRPlot. É possível notar que as direções predominantes são a sudoeste (direção da região metropolitana paulista) e nordeste (direção da região metropolitana fluminense), com velocidades mais frequentes entre 0,5 e 5,7 m/s. Apenas o mês de outubro de 2010 apresentou velocidades variando entre 5,7 e 8,8 m/s para a componente de oeste.

Dados da precipitação acumulada diária (Fig. 3) mostram dois períodos distintos. O período seco (precipitação acumulada mensal  $< 100 \text{ mm}$ ) compreendido entre agosto e novembro de 2010 e maio a outubro de 2011, e período chuvoso (precipitação acumulada mensal  $> 100 \text{ mm}$ ) entre dezembro de 2010 e abril de 2011. Outro

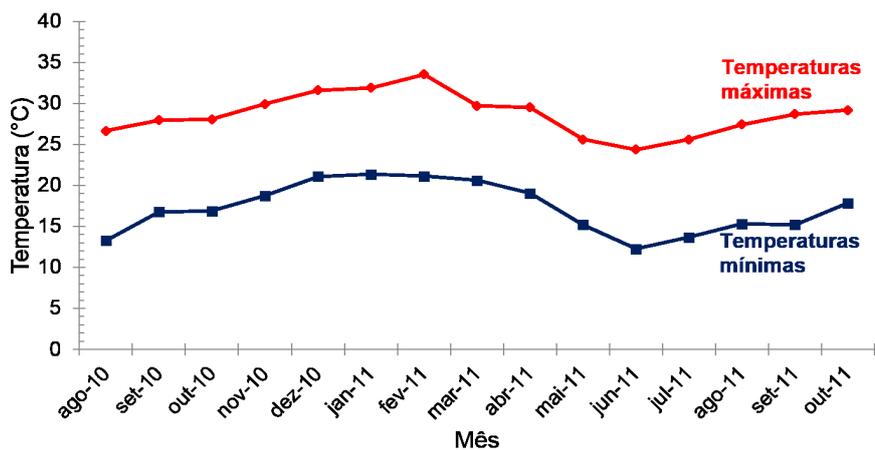


Figura 1 - Temperaturas médias mensais das máximas e mínimas diárias para o período de agosto de 2010 a outubro de 2011

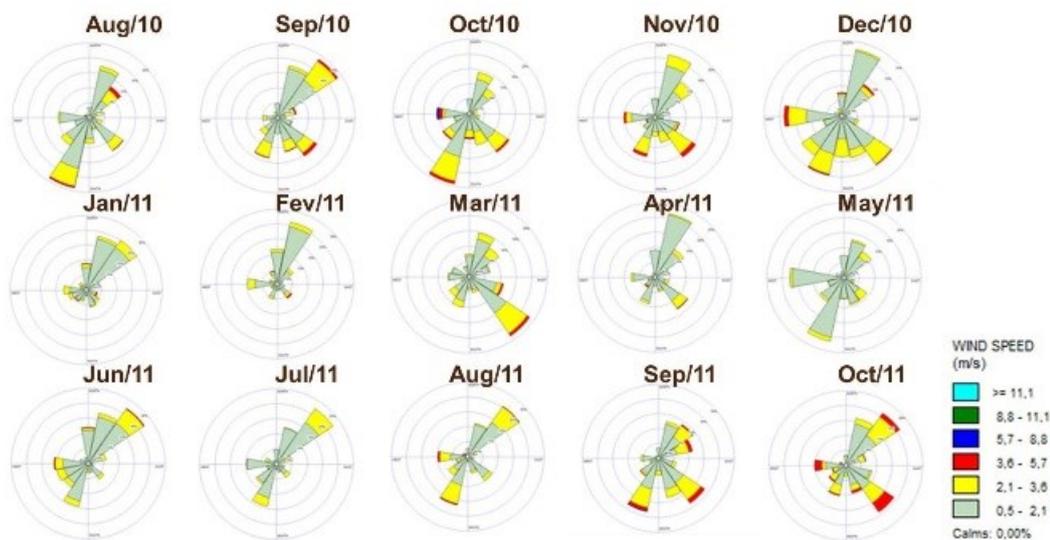


Figura 2 - Rosas dos ventos mensais dos dados horários, agosto de 2010 a outubro de 2011

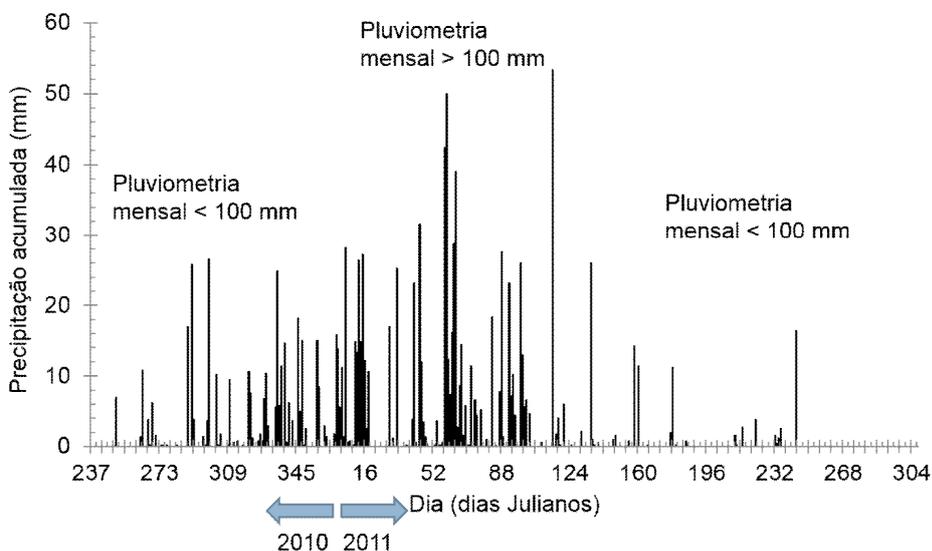


Figura 3 - Precipitação acumulada diária para o período de agosto de 2010 a outubro de 2011

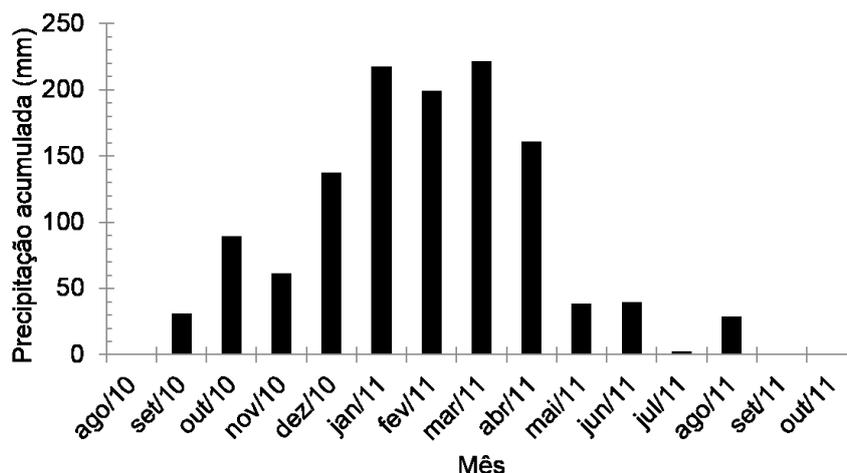


Figura 4 - Precipitação acumulada mensal para o período de agosto de 2010 a outubro de 2011

aspecto importante é que mesmo no período chuvoso, observaram-se dias seguidos sem ocorrência de chuvas, principalmente em janeiro e fevereiro de 2011.

A figura 4 mostra a precipitação acumulada mensal, em que se destacam dezembro a abril como os meses mais chuvosos.

Os meses mais chuvosos também foram os que tiveram as maiores temperatura mínimas e maiores temperaturas máximas de dezembro de 2010 a fevereiro de 2011. Porém, novembro de 2010 teve temperatura máxima média maior do que março e abril de 2011, apesar de o primeiro ter precipitação acumulada mensal de 61,6 mm, sendo considerado um mês seco na presente análise. Para os meses mais chuvosos, a componente do vento predominante foi de nordeste, com ventos no intervalo de 0,5 a 3 m/s com frequências de aproximadamente 3 a 22%. No mês de março de 2011 houve o destaque da componente sudeste com ventos no intervalo de 0,5 a

5 m/s com frequência de até aproximadamente 19%, sendo esse o mês com maior precipitação acumulada mensal 221,4 mm.

### 3.2 Concentração em Massa

Na figura 5 é possível visualizar a concentração em massa diária de  $MP_{2,5}$ , observando-se concentrações mais altas durante os meses secos. No período chuvoso a média foi de  $14,68 \pm 12,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , enquanto que no período seco foi de  $21,54 \pm 12,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estes resultados foram bem mais altos do que o maior valor ( $11,4 \pm 4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) observado para diferentes pontos da região metropolitana do Rio de Janeiro (GODOY et al., 2009), no período de 2003 a 2005. Em Cachoeira Paulista, observaram-se alguns picos de concentração, inclusive em meses chuvosos, porém o maior valor foi atingido no período seco ( $104,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em setembro de 2010. Em 71 dias observaram-se

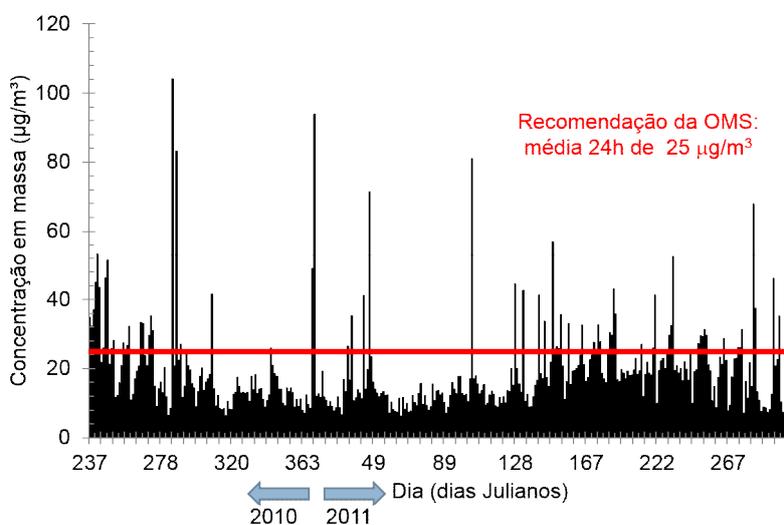


Figura 5 - Concentração em massa diária de  $MP_{2,5}$ . A linha vermelha indica a média diária recomendada pela OMS de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$

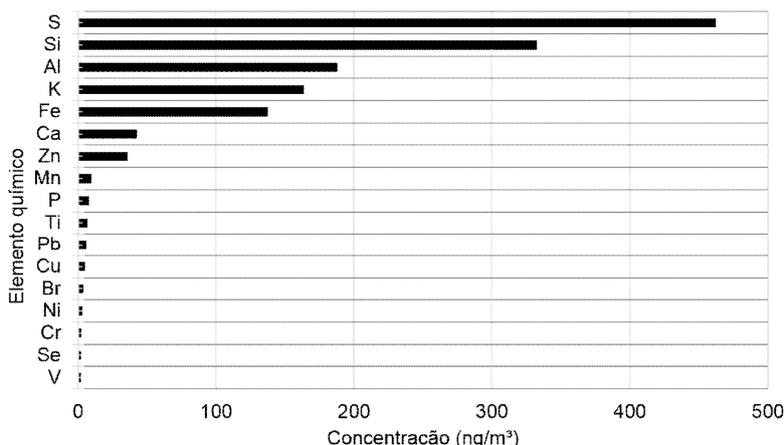


Figura 6 - Concentrações médias dos elementos presentes no MP2,5 de Cachoeira Paulista, agosto de 2010 a outubro de 2011

ultrapassagensda média diária recomendada pela OMS(25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). A média anual recomendada pela OMS de 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  foi ultrapassada no período em estudo com um valor de 19,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### 3.3 Composição Elementar

Na figura 6 são apresentadas as concentrações dos elementos analisados nesse estudo. O enxofre é o que apresentou maior média de todas as concentrações diárias do período estudado (461,7  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), seguido pelo silício (331,9  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), alumínio (187,4  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), potássio (163,4  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), ferro (137,4  $\text{ng}/\text{m}^3$ ), cálcio (42,4  $\text{ng}/\text{m}^3$ ) e zinco (35,4  $\text{ng}/\text{m}^3$ ). Na tabela 1, são mostradas as principais fontes de cada um dos elementos citados a partir de diferentes estudos de composição de  $\text{MP}_{2,5}$ (ANDRADE et al., 2012).

Tabela 1 - Principais fontes dos elementos com maiores concentrações em todo o período estudado (Andrade et al., 2010)

Elementos	Fontes
Enxofre	Queima de combustíveis fósseis
Silício, alumínio e cálcio	Ressuspensão do solo
Potássio	Queima de biomassa
Ferro	Ressuspensão do solo e “break dust”
Zinco	Uso de pneus

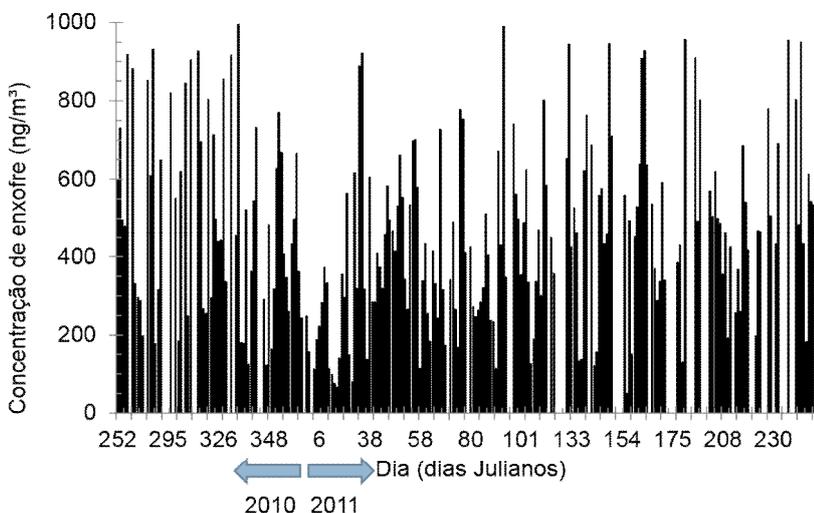


Figura 7 - Concentrações diárias de enxofre no MP2,5 de Cachoeira Paulista, agosto de 2010 a outubro de 2011

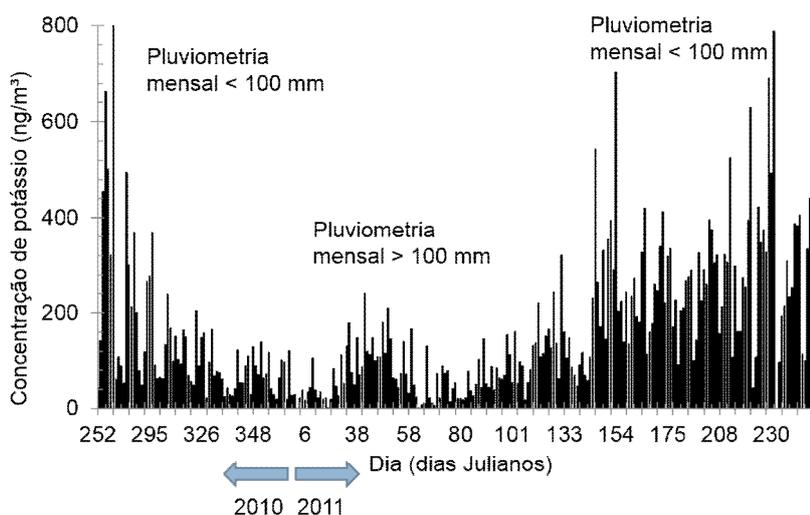


Figura 8 - Concentrações diárias de potássio no MP2,5 de Cachoeira Paulista, agosto de 2010 a outubro de 2011

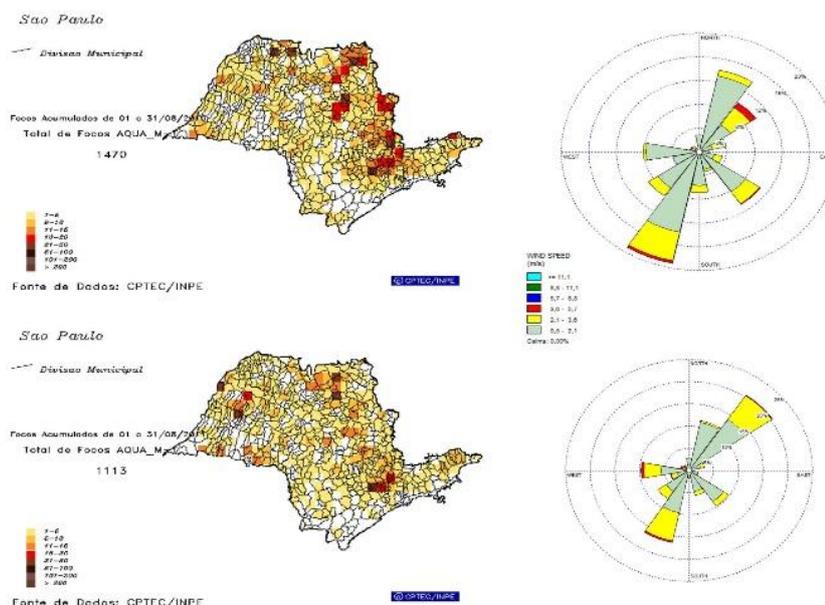


Figura 9 - Mapa dos focos de queimadas para os meses de agosto de 2010 e agosto de 2011 acompanhados das respectivas rosas dos ventos (fonte: INMET)

As figuras 7 e 8 mostram as concentrações diárias de enxofre e potássio. O enxofre apresentou altas concentrações durante o período inteiro, chegando a atingir o valor de 1000 ng/m<sup>3</sup>. Como a sua fonte é aproximadamente constante durante todo o período (queima de combustíveis fósseis), as concentrações permanecem altas durante todo o período. O potássio apresentou sazonalidade, podendo ser explicada pelo fato de que focos de queima de biomassa são bem mais intensos no período seco do que no chuvoso.

A figura 9 ilustra a influência da queima de biomassa nas concentrações de potássio no Vale do Paraíba: o mês de agosto de 2010 teve bem mais focos de queimadas do

que agosto de 2011 e juntamente a esse fato, a componente sudoeste do vento teve ventos mais frequentes, o que se refletiu na concentração média mensal do íon potássio, sendo de 0,85 µg/m<sup>3</sup> em 2010 e 0,42 µg/m<sup>3</sup> em 2011.

#### 4 Discussões

Durante o presente estudo observaram-se períodos favoráveis à deposição de poluentes, principalmente com a ocorrência de chuvas, diminuindo tanto as concentrações em massa do MP<sub>2,5</sub> quanto a de alguns elementos. Em relação aos ventos não foi possível avaliar efeitos

mais diretos, exceto a sua influência nas concentrações médias do íon potássio em agosto de 2010 e agosto de 2011 juntamente com focos de queimadas no Vale do Paraíba e em torno dele. O elemento com maiores concentrações durante o período estudado foi o enxofre, oriundo da queima de combustíveis fósseis, o qual tem fonte intensa durante todo o período devido ao alto tráfego de veículos pesados nas rodovias que circundam o Vale.

O potássio apresentou sazonalidade, a qual pode ser explicada pelo maior número de queimadas juntamente com períodos secos. É importante destacar que apesar dos dados das variáveis meteorológicas serem de locais diferentes do das amostragens, consideramos representativo para o Vale do Paraíba.

## 5 Conclusões

A concentração em massa anual de  $MP_{2,5}$  em Cachoeira Paulista foi de  $19,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a qual excedeu a recomendação da OMS de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e a recomendação para as médias diárias de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  foi excedida em 71 dias durante o período em análise. O enxofre foi o composto com maior concentração média, o qual é oriundo de queima de combustíveis fósseis, devido ao intenso tráfego de veículos que usam óleo diesel como combustível no Vale do Paraíba. O potássio apresentou sazonalidade devido aos períodos secos aliados à queima de biomassa no Vale e próximo a ele, aumentados pelos ventos favoráveis ao transporte desse poluente para a região em estudo. Considerando os resultados obtidos em relação às recomendações da OMS, o Brasil precisa adotar padrões para  $MP_{2,5}$ .

## Agradecimentos

Ao Instituto Nacional de Análise Integrada do Risco Ambiental (INAIRA) pelo apoio ao projeto na etapa de amostragem, em especial à Dr<sup>a</sup> Rauda Mariani. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico com o Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (CNPq/PIBIC) pela concessão de bolsa de iniciação científica. À CETESB e ao INMET pela disponibilidade dos dados meteorológicos, os quais foram de essencial importância a este trabalho.

## Referências

ANDRADE, M. F., MIRANDA, R. M., FORNARO, A., KERR, A.S., OYAMA, B.S., ANDRE, P.A., SALDIVA, P., Vehicle emissions and  $PM_{2,5}$  mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Qual Atmos Health*. 5(1), 79-88, 2012.

CETESB, (<http://www.cetesb.sp.gov.br>). Acesso em 15/11/2013 às 19:53.

FILHO, V. F. N., Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF), 1999.

GODOY, M. L. D. P., GODOY, J. M., ROLDÃO, L. A., SOLURI, D. S., DOANGEMMA, R. A., Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil, *Atmospheric Environment*, 43, 2366–2374 2009.

INMET, (<http://www.inmet.gov.br>). Acesso em 15/11/2013 às 19:54.

McCREANOR, J.; CULLINAN, P.; NIEUWENHUIJSEN, M.J.; STEWART-EVANS, J.; MALLIAROU, E.; JARUP, L.; HARRINGTON, R.; SVARTENGREN, M.; HAN, I.K.; OHMAN-STRICKLAND, P.; CHUNG, K.F.; ZHANG, J. Respiratory Effects of Exposure to Diesel Traffic in Persons with Asthma, *New England Journal Medicine*, 357, 2348-2358, 2007.

MIRANDA, R.M., ANDRADE, M. F., FORNARO, A., ASTOLFO, R., ANDRE, P. A., SALDIVA, P., Urban air pollution: a representative survey of  $PM_{2,5}$  mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Qual Atmos Health*. 5(1), 63–77, 2012.

WHO, 2005. Air Quality Guidelines: Global Update 2005, ([http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0005/78638/E90038.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf)). Acesso em 26/01/2013 às 19:37.