

**X-066 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA DO MP_{2,5-10} E MP_{2,5}
NA ÁREA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS, REGIÃO
METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE**

Darlan Daniel Alves⁽¹⁾

Tecnólogo em Gestão Ambiental, Mestre em Qualidade Ambiental e Doutorando em Qualidade Ambiental pela Universidade Feevale.

Sabrina Schuck

Graduanda em Engenharia Química e Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq na Universidade Feevale.

Daniela Migliavacca

Química e Mestre em Engenharia Elétrica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e Doutora em Ecologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Professora da Universidade Feevale e Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Carlos Augusto do Nascimento

Engenheiro Industrial Químico, Mestre em Qualidade Ambiental e Doutor em Qualidade Ambiental pela Universidade Feevale. Professor e coordenador do curso de Tecnologia em Gestão Ambiental da Universidade Feevale.

Endereço⁽¹⁾: ERS-239, 2755, Novo Hamburgo - RS - CEP 93525-075 - Brasil - Telefone: (51) 3586-8800 - e-mail: darlandaniel@gmail.com

RESUMO

A degradação da qualidade do ar em ambientes urbanos devido à emissão de poluentes de origem antrópica é um problema ambiental grave e muito comum, principalmente quando associado à presença intensa de fontes móveis de emissão e/ou industriais. Esta pesquisa teve como objetivo a avaliação da qualidade do ar em duas áreas urbanas do trecho inferior da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos (São Leopoldo e Canoas) por um período de 6 meses, por meio da determinação das concentrações do MP_{2,5-10} e MP_{2,5} e da avaliação morfológica e química das partículas amostradas, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria Dispersiva de Raios X (EDS). Canoas apresentou concentração média de 19 µg m⁻³ e 29 µg m⁻³ para os parâmetros MP_{2,5-10} e MP_{2,5}, respectivamente, enquanto que em São Leopoldo, as concentrações para estes parâmetros foram de 18 µg m⁻³ e 36 µg m⁻³. Quando comparados com padrões internacionais, os resultados encontrados apontam que a qualidade do ar nas áreas de estudo está sofrendo degradação. As análises das partículas por meio de MEV/EDS revelaram a presença de materiais de origem antrópica e/ou natural, como a presença de cristais salinos (NaCl) e materiais de origem biológica ou de ressuspensão do solo, bem como partículas de fuligem da queima de combustíveis fósseis.

PALAVRAS-CHAVE: Poluição Atmosférica, Material Particulado, Morfologia, MEV/EDS.

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica por aerossóis tem sido diagnosticada como um problema ambiental grave, principalmente em áreas urbanas. As emissões industriais e veiculares figuram como as principais fontes de deterioração da qualidade do ar, que vêm ocorrendo em praticamente todas as grandes cidades e regiões metropolitanas ao redor do mundo, acarretando em diversos malefícios para o meio ambiente e para a saúde da população.

A Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos (BHRS) tem sido objeto de inúmeras pesquisas (SPILKI e TUNDISI, 2010; COSTA e SCHULZ, 2010), principalmente relacionadas à qualidade das águas de seu rio, dada a importância que este apresenta, pois é a principal fonte de abastecimento público de água para os municípios que compõem a Região Metropolitana de Porto Alegre. Esta região já foi bastante degradada devido à presença de um leque diversificado de indústrias, ocupação territorial sem estudo prévio criterioso das condições ambientais e, atualmente é também influenciada negativamente pelas emissões atmosféricas provenientes de fontes fixas e móveis. Assim, a necessidade de informações referentes à qualidade do ar na

área da BHRS é de fundamental importância, em função da relevância que este tema apresenta em relação à qualidade ambiental, bem como de suas interações com as questões de saúde.

No que tange ao monitoramento da qualidade do ar, os aerossóis atmosféricos são importantes poluentes a serem avaliados, pois apresentam elevado potencial de degradação ambiental. Entre os aerossóis atmosféricos, destaca-se o material particulado (MP). O MP é composto por uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, derivado tanto de fontes naturais, como antrópicas, de forma primária (partículas emitidas diretamente para a atmosfera a partir de suas fontes) ou secundária (formadas na atmosfera por reações entre partículas e gases), exibindo uma gama de propriedades físicas e químicas (HARRISON et al., 2012). Este poluente vem recebendo atenção especial, principalmente no que se refere a sua fração fina (partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm, representadas pela sigla MP_{2,5}) devido aos seus efeitos nocivos à saúde e ao meio ambiente. Além disso, o MP_{2,5-10} (partículas com diâmetro aerodinâmico entre que 2,5 µm e 10 µm), correspondente a fração grossa do MP, associada às partículas mais grosseiras, como as originadas a partir da ressuspensão do solo e as de origem biológica, também apresenta expressivo potencial de alteração desfavorável da qualidade do ar (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Esta pesquisa teve como objetivo a avaliação da qualidade do ar em duas áreas urbanas do trecho inferior da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos (São Leopoldo e Canoas) por um período de 6 meses, por meio da determinação das concentrações do MP_{2,5-10} e MP_{2,5} e da avaliação morfológica e química das partículas amostradas, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria Dispersiva de Raios X (EDS).

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

A BHRS está situada a nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, entre os paralelos 29° e 30° sul e possui uma área de 3.820 km², o que corresponde a 1,5% da área total do Estado. As coletas do MP_{2,5-10} e MP_{2,5} foram realizadas em áreas urbanas, nos municípios de São Leopoldo e Canoas, ambos localizados no trecho inferior da bacia e integrantes do conjunto de municípios que compõe a Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) (FEPAM, 2014).

No sentido de se verificar se a qualidade do ar está sendo influenciada pelas emissões veiculares nas áreas de estudo, os pontos de coleta foram selecionados o mais próximo possível da Rodovia BR 116, uma rodovia de intenso tráfego de veículos e que divide os dois municípios estudados. A localização, identificação e descrição dos pontos de amostragem são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Localização e descrição dos pontos de coleta do MP

Ponto de amostragem (município)	Coordenadas geográficas	Justificativa
São Leopoldo	-29° 46' 19,01" -51° 9' 7,17"	Área urbana. População estimada em 225,5 mil habitantes e densidade demográfica de 2083,8 habitantes por km ² . Ponto localizado a aproximadamente 200 m da BR 116.
Canoas	-29° 55' 19,79" -51° 10' 43,05"	Área urbana. População estimada em 338,5 mil habitantes e densidade demográfica de 2470,1 habitantes por km ² . Ponto localizado a aproximadamente 60 m da BR 116.

Coleta e determinação da concentração do MP_{2,5-10} e MP_{2,5}

As coletas foram realizadas com base nos procedimentos previstos no Protocolo para Coleta de Material Particulado Atmosférico do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2012). Foram realizadas coletas mensais, em períodos de 24 horas, a partir de outubro de 2013 até março de 2014, totalizando seis meses de amostragem. Utilizou-se um amostrador sequencial de pequeno volume, semelhante ao Amostrador de Gent (MAENHAU et al., 1993). Equipamento idêntico foi testado por Hopke et al. (1997), onde verificou-se que,

apesar de o equipamento não ter sido testado conforme os requisitos exigidos a fim de certificá-lo como amostrador de referência, o mesmo possibilita eficiência que geralmente atende as especificações requeridas para um amostrador de MP comercial. Este equipamento é composto por um *holder* conectado a uma bomba de vácuo com capacidade de fluxo de 16 a 18 L m⁻¹. O *holder* onde são fixados os filtros para coleta foi posicionado a 1,5 m de altura da superfície do solo. Foram utilizados filtros de polycarbonato (LIU et al., 2005), de 10 µm de poro para a coleta do MP_{2,5-10} (Millipore, *Isopore Membrane Filter*) e de 2 µm de poro para o MP_{2,5} (Millipore, *Isopore Membrane Filter*) ambos com 47 mm de diâmetro. Os filtros de polycarbonato possuem superfície lisa, com aspecto vítreo, o que os torna vantajosos para a avaliação dos poluentes atmosféricos por microscopia eletrônica. A determinação da concentração do MP_{2,5-10} e MP_{2,5} foi realizada por meio da massa do MP coletado em cada uma das frações pelo volume total de ar amostrado durante as 24 horas de coleta (µg m⁻³).

Para obtenção das massas, os filtros foram pesados antes e após cada coleta. Todos os filtros utilizados foram mantidos em dessecador, em ambiente climatizado (25 ± 5 °C e umidade relativa de 30 – 40%) durante um período mínimo de 72 horas antes de sua pesagem (HIEU e LEE, 2010). A determinação da concentração do MP_{2,5-10} e MP_{2,5} foi obtida por meio da diferença entre as massas finais e iniciais do filtros pelo volume total de ar amostrado. As pesagens foram feitas até peso constante.

Caracterização morfológica e química das partículas de MP por MEV/EDS

A caracterização das partículas de MP foi realizada por MEV (JSM-6510LV, JEOL) combinada com EDS (Ultra Dray, Thermo Scientific). Estes equipamentos permitem a obtenção de imagens e a identificação dos principais elementos presentes nas amostras, tendo sido empregados por diversos pesquisadores para este propósito (MICIC et al., 2003; LIU et al., 2005; ADAMO et al., 2008; WITT et al., 2010; ROSASCO et al., 2011).

A maioria dos estudos do MP por meio de MEV/EDS tem como objetivo principal a determinação de suas fontes de emissão, tendo por base suas características morfológicas e composição elementar quantitativa. Nesta pesquisa, buscou-se identificar os principais elementos metálicos presentes nas partículas. Para isso, foram selecionados os filtros com os maiores valores de massa (entre 100 µg e 1000 µg), a fim de se obter uma maior variedade de partículas. Previamente à realização das análises, as amostras foram revestidas com ouro em metalizadora (DentonVaccum, Desk V). As partículas avaliadas foram comparadas com o Atlas de Aerossóis Troposféricos de Belgrado, elaborado por Micic et al. (2003).

RESULTADOS

Concentração do MP_{2,5-10} e MP_{2,5}

A Figura 1 apresenta a concentração do MP_{2,5-10} nos municípios de São Leopoldo e Canoas durante o período de coleta. As concentrações médias de MP_{2,5-10} foram de 18,0 µg m⁻³ e de 19 µg m⁻³, para São Leopoldo e Canoas, respectivamente.

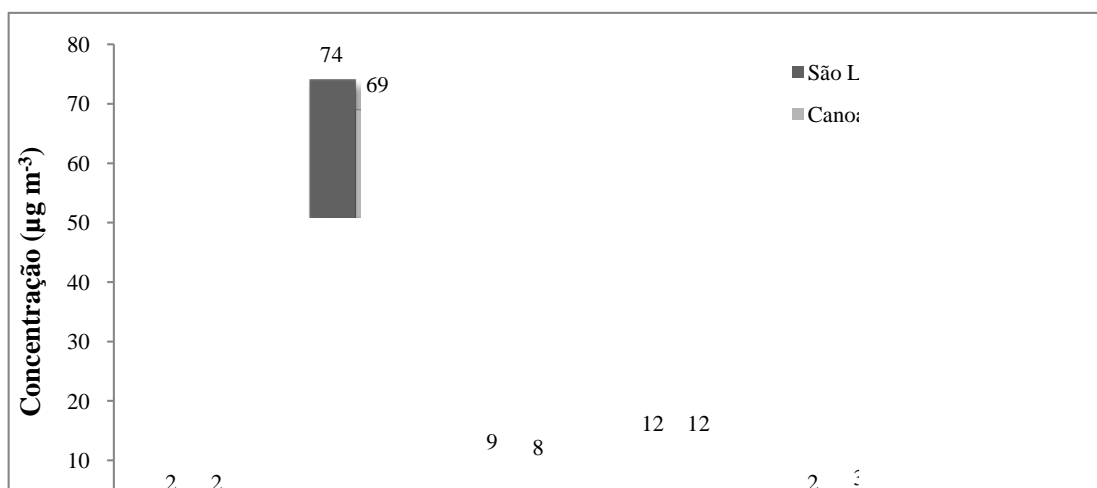


Figura 1: Concentração do MP_{2,5-10} em São Leopoldo e Canoas

No Brasil, a obrigatoriedade do monitoramento do MP está regulamentada na Resolução CONAMA no. 03/90, a qual prevê a avaliação da concentração do parâmetro Partículas Inaláveis, que corresponde a fração com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm, não abrangendo o fracionamento destas partículas em fração grossa (MP_{2,5-10}) e fina (MP_{2,5}).

A Figura 2 apresenta as concentrações do MP_{2,5} durante o período de coleta nos municípios de São Leopoldo e Canoas. A linha de corte indica o padrão para MP_{2,5} adotado nos Estados Unidos da América (EUA), conforme as determinações de seu órgão ambiental regulamentador, a *Environment Protection Agency* (EPA).

Os resultados das concentrações de MP_{2,5} em São Leopoldo excederam o Padrão Nacional de Qualidade do Ar norteamericano primário e secundário (24 horas), o qual corresponde a 35 µg m⁻³, nos meses de outubro de 2013 (MP_{2,5} = 50 µg m⁻³) e janeiro e março de 2014 (MP_{2,5} = 40 µg m⁻³ e MP_{2,5} = 56 µg m⁻³, respectivamente). Em Canoas, em duas ocasiões, este padrão foi excedido, nos meses de novembro de 2013 e de janeiro de 2014, onde as concentrações alcançaram 78 µg m⁻³ e 41 µg m⁻³, respectivamente.

São Leopoldo apresentou concentração média de MP_{2,5} de 36 µg m⁻³, superior à média de Canoas (29 µg m⁻³). Estes resultados estão próximos dos resultados encontrados por Hieu e Lee (2010) em áreas altamente industrializadas (MP_{2,5} = 27,6 µg m⁻³) e por Bayram (2007) em áreas suburbanas (MP = 24,1 µg m⁻³). Este fenômeno pode estar relacionado com as características de dispersão dos poluentes ou mesmo com a intensidade do fluxo de veículos em cada uma das áreas estudadas, uma vez que a presença de MP na fração fina está normalmente relacionada à presença de fontes móveis de emissão (HIEU e LEE, 2010), representadas de forma expressiva pela frota de veículos automotores que trafegam nas proximidades dos pontos de coleta. Salienta-se que em Canoas o fluxo é bastante intenso durante determinados horários do dia e em São Leopoldo, o fluxo tende a apresentar maior intensidade e homogeneidade durante as 24 horas do dia. Isto ocorre porque o ponto de amostragem de São Leopoldo está localizado junto (2 m) à Avenida João Correia, uma importante via de acesso ao centro da cidade e à Rodovia BR 116, o que pode ter contribuído para a maior concentração deste poluente neste município.

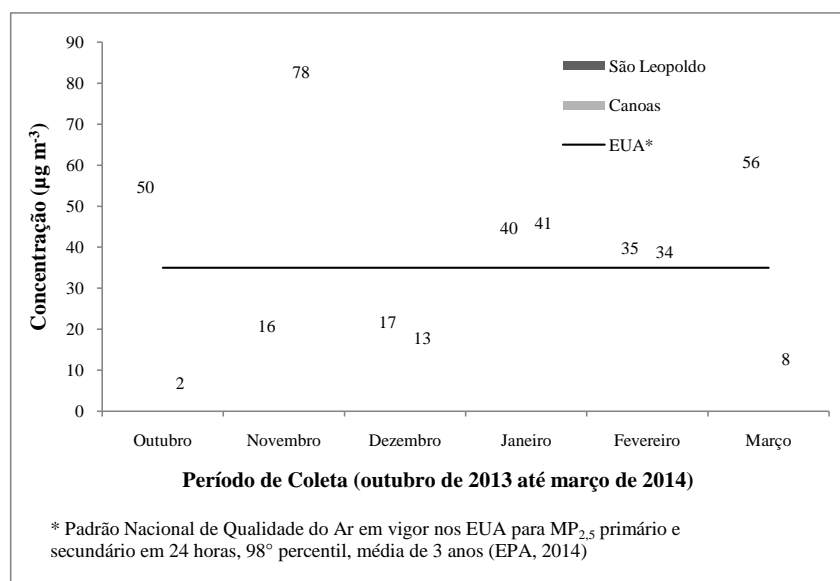


Figura 2: Concentração do MP_{2,5} em São Leopoldo e Canoas

Caracterização morfológica e química das partículas de MP por MEV/EDS

A avaliação das partículas coletadas foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV (JEOL, JSM-6510LV), combinado com Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X – EDS (Thermo Scientific, Ultra Dray), para identificação morfológica e mapeamento dos principais elementos presentes nas amostras. Por meio dessa avaliação, identificou-se a presença de cristais salinos com formato cúbico (Figura 3), materiais característicos de ressuspensão do solo (Figura 4), partículas com provável origem biológica (Figura 5) e de partículas de fuligem, originadas a partir de fontes antrópicas de emissão (Figuras 4 e 5).

Os resultados da microanálise em EDS na Figura 3 indicaram a presença dos elementos Na e Cl no cristal indicado com a letra “b”. Sabe-se que existe uma quantidade substancial de partículas de NaCl na atmosfera, uma vez que as fontes de emissão são amplamente difundidas na superfície da Terra. Nos aerossóis atmosféricos, os íons Na⁺ e Cl⁻ tendem a se combinar para formar NaCl (OOKI et al., 2002). O NaCl presente no MP está normalmente associado a fontes naturais (*sprays* marinhos), podendo ocorrer também a partir de emissões antrópicas, por meio de atividades industriais, como a manufatura do papel, incineração de resíduos e queima de carvão (OOKI et al., 2002; MIGLIAVACCA et al., 2005).

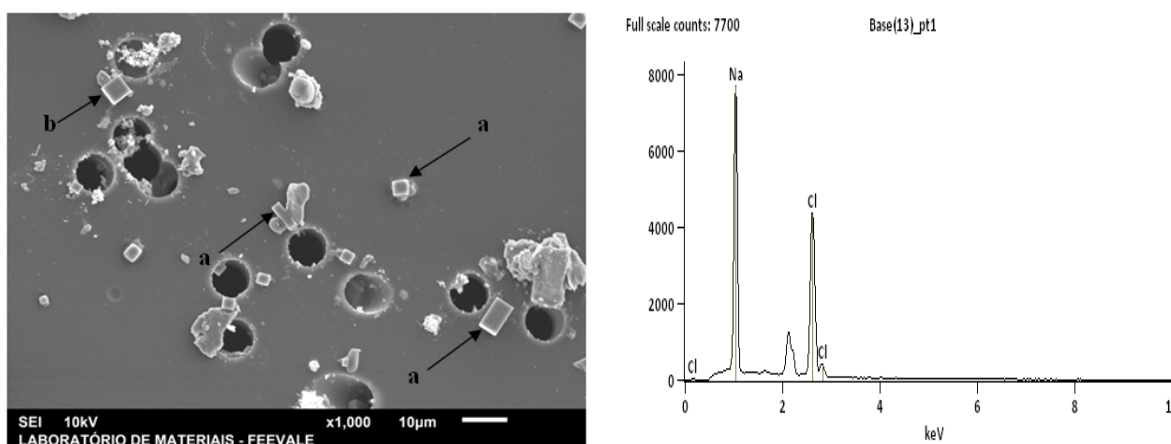


Figura 3: Partículas com formato cúbico (à esquerda) representadas pelas letras "a" e "b" e difratograma (à direita) obtido em EDS e correspondente à partícula representada com letra "b", identificadas no MP_{2,5-10} coletado em Canoas, em 27 de outubro de 2013

A identificação das partículas apresentadas nas Figuras 4 e 5 foi realizada por comparação com as partículas publicada no Atlas de Aerossóis Troposféricos de Belgrado (MICIC et al., 2003). A Figura 4 apresenta praticamente dois tipos de partículas, identificadas com as letras “a”, composta pelos elementos Al, Na e Si, provavelmente originada a partir de ressuspensão do solo e “b”, partícula característica de fuligem.

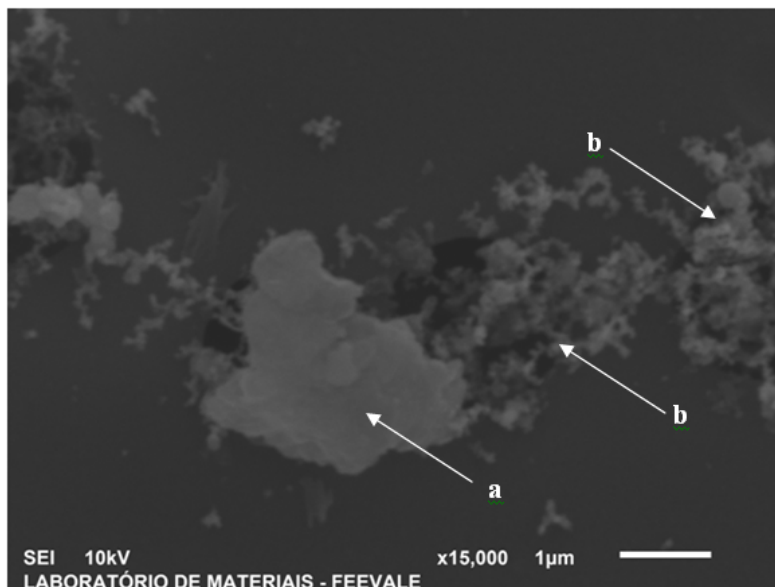


Figura 4: Partícula com formato irregular, provavelmente originada a partir de ressuspensão do solo (representada pela letra "a") e partículas de fuligem (representadas pela letra "b"), identificadas no MP_{2,5} coletado em Canoas, em 17 de janeiro de 2014

Conforme Micic et al. (2003), as estruturas formadas por pequenas esferas individuais (como as identificadas pela letra “b” em ambas as Figuras 4 e 5), são partículas de fuligem originada a partir da queima de combustíveis fósseis sob altas pressões e temperaturas (fenômeno que ocorre durante o funcionamento de motores automotivos). Essas partículas se agrupam em cadeia, formando mega-clusters, que podem ser divididos em módulos menores, consistindo de dezenas e até mesmo centenas de esferas. Partículas similares podem ser observadas na Figura 5, também identificadas com a letra “b”. Além dessas partículas, a Figura 5 mostra uma partícula com formato arredondado, de provável origem biológica, identificada com a letra “a”.

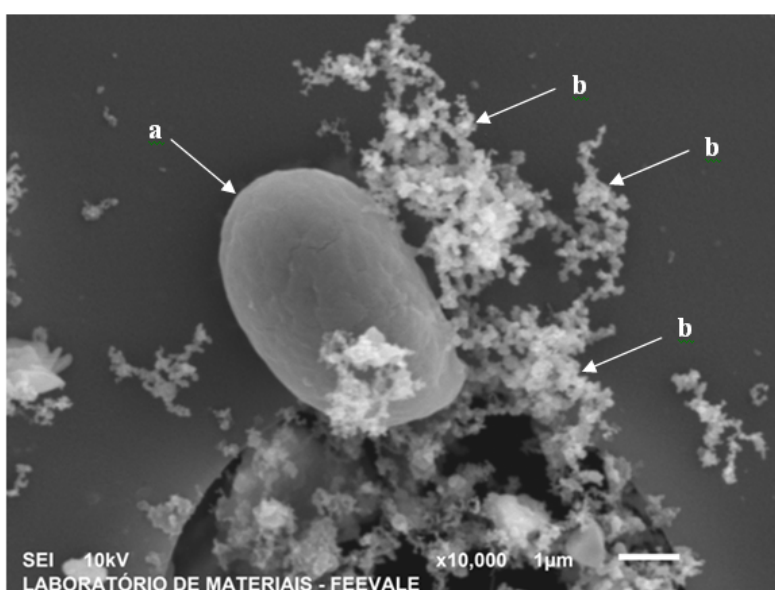


Figura 5: Partícula com formato arredondado, provavelmente originada a partir de fragmentos de origem biológica (representada pela letra "a") e partículas de fuligem (representadas pela letra "b"), identificadas no MP_{2,5} coletado em São Leopoldo, em 21 de janeiro de 2014

A identificação de partículas de fuligem é de grande relevância ambiental, pois estão associadas à presença de metais pesados (quando originadas a partir da queima de combustíveis por veículos automotores), podendo também compreender compostos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados (HPANs), que são carcinogênicos e/ou mutagênicos, constituindo-se em um risco para a saúde (ROSASCO et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2011)

CONCLUSÕES

Os estudos destinados a caracterização química e morfológica do MP são importantes ferramentas de suporte no entendimento do comportamento deste tipo de poluente na atmosfera, bem como na identificação de suas prováveis fontes de emissão, pré-requisitos essenciais à elaboração de diagnósticos ambientais amplos, além de fornecer informações para o desenvolvimento de medidas de precaução que considerem a capacidade de suporte do meio ambiente e a qualidade ambiental.

Nesta pesquisa, verificou-se que São Leopoldo e Canoas apresentam perfis semelhantes quando a concentração de $MP_{2,5-10}$. São Leopoldo apresentou concentração média de $MP_{2,5-10} = 18 \mu g m^{-3}$, enquanto que em Canoas a concentração foi de $MP_{2,5-10} = 19 \mu g m^{-3}$. Com relação a concentração de $MP_{2,5}$, os resultados médios foram de $36 \mu g m^{-3}$ em São Leopoldo e de $29 \mu g m^{-3}$ em Canoas, o que sugere que São Leopoldo possa estar sendo afetado de forma mais expressiva por esta fração de MP. Além disso, São Leopoldo excedeu o padrão norteamericano de 24 horas para $MP_{2,5}$ ($35,0 \mu g m^{-3}$) em três ocorrências, ao passo que Canoas excedeu esse padrão em apenas dois eventos.

Por meio das avaliações realizadas em MEV/EDS, foram identificadas partículas com provável origem de fontes antrópicas, principalmente partículas finas de fuligem, que estão associadas às emissões provenientes da queima de combustíveis em motores de combustão interna, além de materiais provenientes da ressuspensão da poeira do solo, os quais apresentaram majoritariamente em sua composição os elementos Al e Si e materiais com provável origem biológica.

Embora estudos de curto prazo e em poucos pontos de amostragem em áreas distintas não permitam uma caracterização robusta e exaustiva do MP nesses ambientes, os resultados encontrados nesta pesquisa indicam que em ambos os pontos, a presença do MP pode estar sendo amplamente influenciada por atividades antrópicas, principalmente relacionadas à intensidade de tráfego de veículos. Portanto, ressalta-se a importância do monitoramento do MP, principalmente em suas frações grossa e fina, como forma de desenvolver e avaliar propostas de proteção à saúde pública e ao meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Universidade Feevale, ao CNPq (Projeto Universal 014/2011 – Processo 476636/2011-6) e a FAPERGS pelo suporte financeiro e auxílio de bolsas (IC) para o desenvolvimento da pesquisa e ao Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale pelas análises de MEV/EDS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMO, P. et al. Geochemical properties of airborne particulate matter (PM10) collected by automatic device and biomonitors in a mediterranean urban environment. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 3, p. 346-357, 2008.
2. COSTA, P. F. e SCHULZ, U. H. The fish community as an indicator of biotic integrity of the streams in the Sinos River basin, Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, v. 70, no. 4 (suppl.), p. 1195-1205, 2010.
3. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Hoessler (FEPAM). Qualidade das águas da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos. 2009. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinos/Sinos.asp> Acesso em: 20 jun. 2014.
4. HARRISON, R. M et al. Processes affecting concentrations of fine particulate matter ($PM_{2,5}$) in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, v. 46, p. 115-124, 2012.

5. HIEU, N. T. e LEE, B. K. Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea. *Atmospheric Research*, v. 98, n. 2-4, p. 526-537, 2010.
6. HOPKE, P. K. et al. Characterization of the gent stacked filter unit PM10 sampler. *Aerosol Science and Technology*, v. 27 (6), p. 726-735, 1997.
7. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Protocolo para coleta de material particulado atmosférico. São Paulo: Serviço de Informação e Documentação. 26 p, 2012.
8. LIU, X. et al. Single particle characterization of spring and summer aerosols in Beijing: formation of composite sulfate of calcium and potassium. *Atmospheric Environment*, v. 39, n. 36, p. 6909-6918, 2005.
9. MAENHAUT, W. et al. The "Gent" Stacked Filter Unit Sampler for the Collection of Atmospheric Aerosols in Two Size Fractions: Description and Instructions for Installation and Use. Coordinated Research Programme: CRP E4.10.08. Vienna, International Atomic Energy Agency, p. 249-263, 1993.
10. MICIC, M. et al. Atlas of tropospheric aerosols from Belgrade troposphere. *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 12, no. 9, p. 1-10, 2003.
11. MIGLIAVACCA, D. et al. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 1829-1844, 2005.
12. OOKI, A. et al. Sources of sodium in atmospheric fine particles. *Atmospheric Environment*, v. 36 p. 4367-4374, 2002.
13. ROSASCO, F. V. et al. Caracterização morfológica de partículas na atmosfera de São José dos Campos-SP, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). *Geochimica Brasiliensis*, v. 25, n. 1, p. 25-33, 2011.
14. SEINFELD, J. H. e PANDIS, S. N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.
15. SPILKI, FR. e TUNDISI, JG. Priority targets for environmental research in the Sinos River basin. *Brazilian Journal of Biology*, v. 70, no. 4 (suppl.), p. 1245-1247, 2010.
16. TEIXEIRA, E. C. et al. Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. *Atmospheric Research*, v. 101, p. 631-639, 2011.
17. YATKIN, S. e BAYRAM, A. Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City. *Atmospheric Research*, v. 85, p. 126-139, 2007.
18. WITT, M. L. I. et al. Aerosol trace metals, particle morphology and total gaseous mercury in the atmosphere of Oxford, UK. *Atmospheric Environment*, v. 44, n. 12, p. 1524-1538, 2010.