

EXTRATO AQUOSO DE AEROSÓIS ATMOSFÉRICOS: UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DUAS ÁREAS CONTRASTANTES (POLUÍDA E NATURAL) NO ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL

C. Bourotte¹, M. C. Forti², A. J. Melfi³ & Y. Lucas⁴

¹Instituto de Geociências/USP, Caixa Postal 11 348, São Paulo, SP-BRASIL, CEP 05422-970, chrisbourotte@usa.net

²MCT-INPE/LMO; NUPEGEL/USP. CP 515, São José dos campos, SP-BRASIL, CEP 12201-970; forti@met.inpe.br

³Depto de Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP - NUPEGEL/USP, CP 09, Piracicaba, SP-BRASIL, CEP 13418-900; ajmelfi@usp.br

⁴Laboratoire des Echanges Particulaires aux Interfaces (LEPI) - Université de Toulon et du Var - BP132, 83957 FRANCE; lucas@isity.univ-tln.fr

ABSTRACT

In this work it is characterised the chemical composition of the aqueous extract of airborne matter collected in an urban region (São Paulo – Brazil) and in one natural (Núcleo Cunha / Indaiá, State park of Serra do Mar – SP/Brazil). The inalable fraction of airborne matter was sampled (aerodynamic diameter < 2.5 µm) during one winter period (July 1999) and one summer period (January and February 2000) at both sites. Major cations and anions were determined in the aqueous extract by Ion Chromatography and the following chemical elements Al, Mn, Fe, Pb, Ti, V, Zn, Ni, Cu, Co, Cd, Ba, Rb e Sr by ICP-MS. The results showed that the total concentration of airborne particulates in the natural area was around half the value found in the urban area, both during winter and summer. Statistical analysis done on the aqueous extract chemistry showed that the main sources of chemicals in the urban region are the industries and the vehicular emissions while in the natural area the main sources are gas-particle conversion and soil dust.

RESUMO

Neste trabalho é caracterizada composição química do extrato aquoso de material particulado em suspensão coletado em uma região urbana (São Paulo-Brasil) e uma natural (Núcleo Cunha/Indaiá, Parque estadual da Serra do Mar/SP-Brasil). Foi amostrada uma fração do material particulado inalável (diâmetro aerodinâmico de corte de 2,5 µm). As coletas foram realizadas durante um período de inverno (julho de 1999) e um período de verão (Janeiro e Fevereiro de 2000) em ambos os sítios. No material coletado, após solubilização foram dosados os cátions e ânions maiores (cromatografia líquida) e os seguintes elementos químicos (ICP-MS): Al, Mn, Fe, Pb, Ti, V, Zn, Ni, Cu, Co, Cd, Ba, Rb e Sr. Os resultados mostraram que a concentração do material particulado na área natural é cerca de metade do valor encontrado na área urbana tanto no inverno como no verão. A partir da análise de fatores verifica-se que, na região urbana, o material particulado é oriundo principalmente, das emissões veiculares e industriais, enquanto na área natural a principal fonte desse material particulado é a conversão gas-partícula e o solo.

INTRODUÇÃO

O material particulado atmosférico é um vetor importante de materiais (componentes do solo, pólenes, cinzas, etc.) e de substâncias químicas poluentes (metais pesados, óxidos de nitrogênio, de enxofre, hidrocarbonetos, etc.) para ecossistemas terrestres e aquáticos. Na região Metropolitana de São Paulo, o material particulado inalável (<10 µm) tem sido estudado desde a década de 80 para identificação das suas características granulométricas e de composição elementar (ORSINI *et al.*, 1986; ORSINI *et al.*, 1984). A fração solúvel de aerossóis atmosféricos tem sido estudada por vários autores (TAVARES *et al.*, 1983; VIEIRA *et al.*, 1988; FORTI *et al.*, 1990) que compararam regiões naturais e industrializadas do Estado de São Paulo. Esses estudos se limitaram a avaliar o comportamento dos cátions maiores e do Cl⁻. Mostraram que, nas áreas naturais, a fonte principal do Na⁺, Mg²⁺ e Cl⁻ é marinha com concentrações decrescentes em direção ao interior do continente. Nas áreas urbanas, verificaram a existência de um forte enriquecimento do Ca²⁺ atribuindo-o à alta densidade de construções civis existentes na época.

O objetivo deste trabalho é caracterizar quimicamente o extrato aquoso do material particulado fino (<2,5 µm) coletado em áreas urbana (São Paulo) e natural (Núcleo Cunha/Indaiá, Parque estadual da Serra do Mar) no Estado de São Paulo.

METODOLOGIA

Locais de estudo

A sítio urbano está localizado na região central da cidade de São Paulo (23°32'52"S, 46°38'07"W) com altitude média de 800 m e a 45 km de distância do mar. O clima é caracterizado por um verão chuvoso (temperatura média em torno de 24°C e precipitações médias mensais da ordem de 1027 mm) e um inverno seco (temperatura média em torno de 10°C e precipitação média mensal da ordem de 414 mm). A região apresenta poluição atmosférica intensa oriunda principalmente da frota veicular (cerca de 2,8 milhões de veículos com mais de 10 anos de idade circulam diariamente). O sítio natural, considerado como referência está localizado a 250 km da cidade de São Paulo (23°14'05"S, 45°01'16"W), no Núcleo Cunha/Indaiá-Parque Estadual da Serra do Mar, a 1050 m de altitude e aproximadamente 25 km do mar. O clima, nitidamente influenciado pelo relevo e a proximidade do mar, é do tipo tropical úmido de altitude. Caracterizado por um verão chuvoso com precipitações médias mensais superiores a 400 mm e temperaturas médias de 21°C e inverno seco com precipitações médias mensais inferiores a 100 mm e temperatura média de 13°C (CICCO *et al.*, 1986). A cobertura vegetal principal é uma floresta primária de Mata Atlântica.

Coleta e análises químicas

O material particulado foi amostrado por filtração, utilizado-se um coletor para pequenos volumes e filtros de polycarbonato Nuclepore (47 mm de diâmetro e poro de 0,4 µm), durante 24 horas. Esse arranjo permite amostrar partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm. Os períodos de amostragem foram: em Cunha de 1 até 10 de julho de 1999 e de 4 até 14 de Janeiro de 2000 e em São Paulo de 17 até 31 de julho de 1999 e de 2 até 4 de fevereiro de 2000.

A concentração média diária de material particulado atmosférico foi determinada por gravimetria. O extrato aquoso foi obtido adicionando-se água deionizada (resistividade 18 MΩ) em cada filtro e submetendo-o em seguida por 30 minutos ao ultra-som (FORTI & MOREIRA-NORDEMAN, 1989). Nesses extratos aquosos foram analisados por cromatografia líquida de íons (Dionex DX-500) os íons maiores (NH₄⁺, Ca²⁺, Na²⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻) e, por Indução de Plasma Acoplado com Espectrometria de Massa (ICP-MS) foram determinados os seguintes elementos: Al, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb e Cd.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das médias geométricas das concentrações de material particulado obtidos para Cunha são 39,62 e 11,74 µg.m⁻³ para o inverno e verão, respectivamente. Para São Paulo, esses valores são 62,76 e 24,53 µg.m⁻³. Como esperado, as baixas concentrações encontradas na área natural (Cunha) contrastam com os valores altos de concentração da área urbana (São Paulo). Isso evidencia a influência antrópica na cidade. Observa-se também um efeito sazonal onde as concentrações encontradas durante o verão são inferiores às encontradas durante o inverno. Isso ocorre devido, principalmente, a remoção mais efetiva do material em suspensão pela água de chuva (FORTI & MOREIRA-NORDEMAN, 1989).

Na Tabela 1 são apresentadas as estatísticas para os extratos aquosos obtidos das amostras coletadas em São Paulo e Cunha, respectivamente, durante o verão, o inverno e considerando os dois períodos em conjunto. Em São Paulo foram coletadas um total de 17 amostras sendo 14 no inverno e 3 no verão; em Cunha o total foi de 18 amostras sendo 9 no verão e 9 no inverno.

Como esperado, as concentrações em São Paulo são enriquecidas em relação às encontradas em Cunha exceto, para as espécies cuja origem é predominantemente marinha como por exemplo Na, Mg, Cl⁻ e SO₄²⁻. Além disso, nos dois locais, durante o período de inverno, as concentrações são maiores devido à baixa precipitação que ocorre durante esse período. Também durante o inverno observa-se que em Cunha os teores de alguns metais (Zn, Ni, Rb, Sr) são equivalentes aos encontrados em São Paulo. Uma possível explicação para esse fato é a combinação de dois fatores. O primeiro é que o número de amostras coletadas em São Paulo foi pequeno, não representando convenientemente esse período e, o segundo é por que o

coletor, foi instalado perto da hospedaria e pode ter coletado material particulado produzido pela lareira e fogões a lenha existentes no local.

Tabela 1 - Composição química do extrato aquoso do material particulado coletado em São Paulo e em Cunha (verão: V, inverno: I e conjunto total das amostras: TOT). MA: média aritmética e STD: desvio padrão.

Espécie	SÃO PAULO						CUNHA					
	TOT		I		V		TOT		I		V	
	MA.	STD	MA	STD	M.A	STD	MA.	STD	MA	STD	M.A	STD
	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$						$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$					
Na ⁺	1,38	2,42	1,68	2,59	0,01	0,02	5,05	8,13	8,71	10,3	1,39	2,20
NH ₄ ⁺	1,71	1,18	1,93	1,18	0,67	0,48	0,82	0,94	1,19	1,16	0,45	0,48
K ⁺	0,47	0,31	0,47	0,33	0,47	0,20	4,96	6,83	9,80	6,80	0,12	0,08
Mg ²⁺	0,15	0,08	0,15	0,09	0,14	0,06	0,05	0,06	0,08	0,08	0,02	0,02
Ca ²⁺	0,93	0,50	0,97	0,53	0,72	0,33	0,38	0,63	0,75	0,73	0,01	0,03
Cl ⁻	0,93	0,72	0,98	0,76	0,66	0,46	6,91	9,07	13,6	8,55	0,19	0,11
NO ₃ ⁻	2,35	2,16	2,79	2,14	0,32	0,32	0,82	3,08	1,61	4,33	0,03	0,06
SO ₄ ²⁻	4,71	1,92	4,98	1,92	3,44	1,64	3,52	2,49	5,59	1,64	1,45	0,90
	$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$						$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$					
Al	45,9	41,7	54,3	41,1	6,70	11,6	19,8	71,4	39,6	99,7	nd	nd
Ti	1,87	1,47	2,07	1,42	0,99	1,54	0,88	2,05	0,96	2,88	0,78	0,78
V	5,45	2,64	6,00	2,60	2,80	0,70	0,79	1,38	1,20	1,80	0,40	0,60
Mn	16,7	10,7	18,9	10,4	6,10	2,30	5,36	5,84	7,70	7,20	3,00	2,70
Fe	91,2	46,6	97,0	49,3	63,9	15,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn	111,5	91,4	118	95,6	81,9	76,7	119	220	221	282	17,5	6,80
Ni	15,6	16,1	18,1	16,8	4,20	1,00	28,3	42,6	55,3	47,1	1,30	0,20
Cu	25,8	41,9	29,3	45,7	9,40	2,90	3,59	2,75	4,00	4,60	3,40	1,75
Pb	15,5	8,54	16,6	8,80	10,3	5,50	7,62	7,06	13,2	5,80	2,00	1,20
Co	0,96	0,95	1,10	0,95	0,10	0,05	0,11	0,22	0,20	0,30	nd	nd
Cd	1,79	1,37	2,10	1,30	0,60	0,40	0,26	0,29	0,50	0,30	0,10	0,05
Ba	43,1	19,6	46,9	19,3	25,3	9,10	3,46	8,07	6,90	10,6	nd	nd
Rb	1,63	0,83	1,79	0,79	0,95	0,51	1,74	1,66	2,95	1,59	0,52	0,16
Sr	3,86	1,67	3,98	1,49	3,28	2,71	1,94	1,77	3,37	1,41	0,51	0,22

Para avaliar as fontes dominantes das diferentes espécies químicas presentes no extrato aquoso de cada local, efetuou-se uma análise de fatores para o conjunto total de elementos amostrais, com rotação varimax. Para tal, selecionou-se as espécies químicas que apresentaram coeficientes de correlação mais altos entre si. O resultado dessa análise é apresentado na Tabela 2.

Para a cidade de São Paulo, foram necessários três fatores para explicar a variância na composição das amostras. Este fato é devido à complexidade de fontes existente nesse local. O fator 1 possui carga alta em metais pesados oriundos principalmente da exaustão de veículos e de indústrias de transformação, o fator 2 foi atribuído aos processos de transformação na atmosfera principalmente das conversões gás-partículas e finalmente, o fator 3 foi associado a fontes oriundas das construções civis.

Tabela 2 - Resultado da análise de fatores com rotação varimax e extração de três fatores para São Paulo e com extração de dois fatores para Cunha. Valores em negrito são os com alta carga.

SÃO PAULO					CUNHA			
Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Comunalidade	Variável	Fator 1	Fator 2	
K ⁺	0,11613	0,12212	0,90807	0,85300	Mg ²⁺	0,57813	0,52886	0,61392
Ca ²⁺	0,41142	0,26258	0,78016	0,84686	K ⁺	0,83810	0,37251	0,84118
NH ₄ ⁺	0,24739	0,89205	0,05831	0,86035	Ca ²⁺	0,92962	-0,04485	0,86621
NO ₃ ⁻	0,18779	0,79880	0,40621	0,83835	Cl ⁻	0,83863	0,37493	0,84387
SO ₄ ²⁻	0,17279	0,87633	0,15052	0,82046	SO ₄ ²⁻	0,77721	0,47729	0,83185
Al	0,59954	0,63287	0,35798	0,88813	Al	0,11431	0,89011	0,80537
Mn	0,82372	0,18842	0,42431	0,89406	Mn	0,17979	0,72819	0,56259
Ni	0,95340	0,11590	0,16311	0,94900	Zn	0,44015	0,04776	0,19602
Pb	0,67005	0,56978	-0,01026	0,77372	Pb	0,90292	0,32266	0,91937
Co	0,94877	0,18706	0,14491	0,95616	Rb	0,68250	0,38979	0,61775
Cd	0,81136	0,43169	0,20256	0,88569				
Ba	0,70773	0,40138	0,46743	0,88048				
Variância	69%	14%	11%		Variância	66%	13%	

A região de Cunha é uma região natural, nessas regiões predominam as partículas com diâmetros aerodinâmicos grandes (>20 μm). Entretanto, uma fração desses aerossóis inserem-se na moda mais fina, correspondente às partículas inaláveis cuja composição química é aqui

analisada. Desta forma, os resultados da análise de fatores não indicam fatores nitidamente associados a fontes marinhas ou biogênicas (mesmo a queima de biomassa). O primeiro fator evidencia mais uma mistura dessas fontes, enquanto o segundo pode ser associado ao solo (ressuspensão de alumino-silicatos).

CONCLUSÕES

A composição do extrato aquoso de aerossóis atmosféricos, fornece as espécies químicas que podem ser facilmente solubilizadas pela água de chuva. Na região de Cunha existe um predomínio das espécies marinhas, com concentrações maiores do que as observadas em São Paulo. Isso devido à sua maior proximidade da costa. A quantidade significativa de alguns metais observada em Cunha, durante o inverno, foi atribuída à queima de biomassa, embora essa fonte não tenha sido detectada através da análise de fatores. Nessa região o fator dominante foi associado à poeira do solo. Em São Paulo, existe uma predomínio das espécies antrópicas durante todo o período de observação. As fontes principais dessas espécies são as emissões veiculares e as industriais.

AGRADECIMENTOS

Este projeto está sendo financiado com recursos da Fundação de Amparo à Pesquisa no estado de São Paulo FAPESP processo No. 1998/ 10356-5.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CICCO, V.; ARCOVA, F.C.S.; SHIMOMISHI, P.Y. & FUJIEDA, M. (1986) - Interpretação das chuvas por floresta natural secundária de Mata Atlântica - São Paulo. *Rev. Silvicultura*, São Paulo, **20**(22), pp. 25-30.
- FORTI, M.C.; MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; ANDRADE, M.F. & ORSINI, C.Q. (1990) - Elements in the precipitation of S. Paulo City (Brazil). *Atmos. Environ.*, **24B**(2), pp. 355-360.
- FORTI, M.C. & MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1989) - Estudo da interação chuva/particulado atmosférico em São José dos Campos, SP. *Ciência e Cultura*, **4**(16), pp. 583-590.
- ORSINI, C.; ARTAXO, P. & TABACNIKS, M.H. (1984) - Trace elements in the urban aerosol of São Paulo. *Ciência e Cultura*, **36**: 823-828.
- ORSINI, C.Q.; TABACNIKS, M.H.; ARTAXO, P.; ANDRADE, M.F. & KERR, A.S. (1986) - Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil. *Atmos. Environ.*, **20**(11), pp. 2259-2269.
- TAVARES, M.F.M.; VIEIRA, B.M. & MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1983) - Análise química de íons em águas de chuva de regiões naturais - correlação com aerossóis atmosféricos. *Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE*, INPE-2856-PRE/395.
- VIEIRA, B.M.; FORTI, M.C.; TAVARES, M.F.M. & MOREIRA-NORDEMANN, L.M. (1988) - Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na região Leste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geofísica*, **6**(1), pp. 17-23.