Beatriz Silva Amaral

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE MATERIAL PARTICULADO
(PM10) COLETADO EM PONTOS ESTRATÉGICOS DA
REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre pelo
programa de Pós-Graduação em Química da
PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a. Adriana Gioda

Co-orientadora: Prof^a. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Rio de Janeiro
Setembro de 2010

Beatriz Silva Amaral

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE MATERIAL PARTICULADO
(PM10) COLETADO EM PONTOS ESTRATÉGICOS DA
REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Adriana Gioda

Orientadora

Departamento de Química - PUC – Rio

Prof^a. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Co-Orientadora

Departamento de Química – PUC – Rio

Prof^a. Neusa Pereira Arruda

IFRJ – Rio de Janeiro

Prof^a. Maria da Conceição Vanderley Ramos

UFRJ – Rio de Janeiro

Prof. Otávio Versiane Cabral

IFRJ – Rio de Janeiro

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de Setembro de 2010

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Beatriz Silva Amaral

Graduou-se em Licenciatura em Química pela Universidade do Grande Rio (UNIGRANRIO) 2001, ingressou na rede Estadual de Educação em 2005 e no quadro técnico do Instituto Federal do Rio de Janeiro em 2008.

Ficha Catalográfica

Amaral, Beatriz S.

Caracterização Química de Material Particulado (PM10) Coletado em Pontos Estratégicos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro / Beatriz Silva Amaral; orientadora: Adriana Gioda – 2010.

140 f. : il.(col.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Material particulado. 3. metais. 4. Fração aquosa. 5. transporte de longa distância. I. Gioda, Adriana. II. Amaral, Beatriz Silva. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho a Deus, fonte de todo o conhecimento, princípio e fim, Quem tudo pode dar e tudo pode tirar. Aos meus mestres incondicionais, meus pais José e Constância, pelo carinho, amor e sacrifício por tudo que fizeram para eu chegar até aqui. Amo vocês demais.

Agradecimentos

À minha família, meu esposo Adriano, pela paciência e seu carinho, nem de mais e nem de menos, mas na medida certa e minhas filhas Ariane e Ana, por suportar os momentos de ausência e total estresse;

Aos meus irmãos Raulino, Norma e Fabiana, por acreditarem em mim, por me dar muita força em todos os meus projetos. Amo vocês.

A minha Orientadora professora Adriana Gioda, por confiar em mim na realização deste trabalho pela sua ajuda na medida certa.

A professora Tatiana, pelo acolhimento e por ter facilitado o uso do laboratório.

A todo o Departamento de Química, principalmente à Fátima, por estar sempre atenta a datas e prazos e por manter todos informados.

Aos amigos conquistados no decorrer deste período, que faço questão de mencionar aqui porque foram de extrema importância:

Catarina, Carol, Soraya, Ricardo, Flávia, Eider, Jefferson, Fernanda e outros;

À Cibele, pela disponibilidade, carinho e amizade na grande ajuda na parte estatística.

À Isabela Luiz, aluna de iniciação científica que ajudou nas análises;

A todos os técnicos que trabalham no Labspectro, Verônica, Álvaro, Rafael, André, Maurício e Danielle, que me ajudaram nas análises.

Aos amigos que me ajudaram em oração da Comunidade São Vicente de Paulo;

Aos professores Hiran e Tadeu por confiar e assinar a carta de recomendação;

Ao diretor da IFRJ da unidade Maracanã por facilitar no que fosse possível;

A instituição PUC-Rio por financiar minha pesquisa.

Ao INEA por coletar e fornecer as amostras e os dados necessários.

A instituição que trabalho EE Lélia Gonzáles, por compreender as faltas e atrasos durante este período;

Aos professores da EE Lélia Gonzáles, pela torcida;

E agradeço a todos que indiretamente estiveram envolvidos com esta pesquisa e facilitaram de alguma forma para obtenção desses resultados. A vocês, meu muito obrigado.

Professora Roberta Zioli, pela disponibilização do laboratório e a bióloga Daniele pelas análises de TOC.

Resumo

Amaral, Beatriz S; Gioda, Adriana. **Caracterização Química de Material Particulado (PM10) Coletado em Pontos Estratégicos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, 2010. 140p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo deste estudo foi determinar a concentração de metais, compostos orgânicos e inorgânicos por suspensão aquosa e análise dos metais por abertura ácida presentes nas amostras de PM10 coletadas em áreas urbanas, industrial e rural da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. A concentração de PM10 foi determinada por análise gravimétrica. Espécies inorgânicas e orgânicas presentes nos extratos aquosos foram determinadas por cromatografia de íons e carbono orgânico total (TOC). Os extratos ácidos, e também os aquosos, foram analisados por ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) e por ICP OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) para determinar a concentração de metais. As correlações entre as concentrações de PM10 e de metais foram avaliadas, considerando os dados meteorológicos para cada ponto de coleta e origem das massas de ar. Os resultados mostraram que as concentrações médias de PM10 foram de $36 \mu\text{g m}^{-3}$ na área rural, $50 \mu\text{g m}^{-3}$ na área urbana e $74 \mu\text{g m}^{-3}$ na área industrial. A concentração de PM10 medida na área industrial ultrapassou, em geral, o limite estabelecido pela resolução CONAMA, de $50 \mu\text{g m}^{-3}$. O teor de metais apresentou maior concentração na área industrial, sendo predominantes ferro, zinco, alumínio, titânio, manganês, cromo, níquel, cádmio e chumbo. Na área de maior tráfego, foi detectada a maior concentração de cobre e vanádio. As espécies iônicas foram maiores na área urbana, devido à proximidade do oceano. Na área rural, menores concentrações de espécies antropogênicas, como sulfato, nitrato e alguns metais (Pb, Cr, V e Ni) foram medidas. Assim, as

concentrações das espécies estudadas são influenciadas pelas características locais. Porém, também foi observado a influencia do transporte de poluentes de longa distância, como queimadas e poeiras dos desertos do continente africano. Os percentuais dos extratos ácido/aquoso demonstraram que os metais extraídos de forma mais eficiente foram V e Ni ($> 45\%$), enquanto que os menos extraídos foram Al e Fe ($< 3\%$), conforme o esperado. A fração aquosa é importante para avaliar a biodisponibilidade de metais associados a danos à saúde.

Palavras Chaves

PM10; metais; fração aquosa; fração ácida; transporte de longa distância; carbono orgânico solúvel e íons solúveis.

Abstract

Amaral, Beatriz S; Gioda, Adriana (Advisor) **Chemical Characterization of Particulate Matter (PM10) Collected in Strategic Points in the Metropolitan Region of Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2010. 140p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The scope of this study was to measure the concentration of metals and organic and inorganic anions in aqueous and acid extracts of PM10 samples collected in urban, industrial and rural zones of Rio de Janeiro. PM10 concentration was determined by gravimetric analysis and the organic and inorganic species in the aqueous extracts were determined by ion chromatography and total organic carbon (TOC). The aqueous and acid extracts were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and by ICP OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry), in order to determine metal content. Correlations between PM10 and metal concentrations were evaluated, considering meteorological data for each site. Results showed that the average PM10 concentrations were $36 \mu\text{g m}^{-3}$; $50 \mu\text{g m}^{-3}$ and $74 \mu\text{g m}^{-3}$ at the rural, downtown and industrial sites, respectively. The measured PM10 concentration in the industrial site exceeded the limit allowed by the Brazilian law, which is $50 \mu\text{g m}^{-3}$. While industrial area had the highest concentrations of metals, such as Fe, Zn, Al, Ti, Mn, Cr, Ni, Cd and Pb, the highest concentrations of Cu and V were found in areas with higher traffic densities. Ionic species had higher concentrations in the urban site due to the proximity to the ocean. The lowest concentrations of species from anthropogenic sources, such as sulfate, nitrate and some metals (Pb, Cr, V and Ni) were measured in the rural area. Hence, studied species concentrations are influenced by site locations, but the influence by the transportation of long distance pollutants, such as biomass burning and dust from African deserts was also observed. The acid/aqueous percentiles showed that the most efficiently extracted metals in the aqueous phase were V and Ni ($> 45\%$) while the less efficiently extracted were Al and Fe ($< 3\%$), as expected. The aqueous fraction is

important to evaluate the bioavailability of metals that are associated to damage to the human health.

Keywords

PM10; metals, aqueous fraction; acid fraction, long-distance transport; soluble organic carbon and soluble ions.

Sumário

1. Atmosfera	24
1.1. Poluição Atmosférica	25
1.2. Padrões da qualidade do ar	28
1.3. Material Particulado	31
1.3.1. Origem e Classificação do Material Particulado	31
1.4. Condições meteorológicas e transporte de longa distância	34
1.5. Danos a Saúde e ao Meio Ambiente	35
2 Objetivo	39
2.1. Objetivo Geral	39
2.2. Objetivos Específicos	39
3 Características das Áreas de Amostragem	40
3.1. Município de Seropédica	43
3.2. Município de Duque de Caxias	44
3.3. Centro	45
3.4. Amostragem	46
3.5. Tratamento dos Filtros	48
3.5.1. Extração das Espécies Solúveis em Água	48
3.5.2. Extração do Carbono Orgânico Solúvel em Água – COSA	49
3.5.3. Extração Ácida	49

4 Técnicas Analíticas e Condições Utilizadas	51
4.1. Cromatografia de íons	51
4.1.1. Aspectos Gerais	51
4.1.2. Calibração e limites de detecção	52
4.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	55
4.2.1. Aspectos gerais	55
4.2.2 Calibração e limites de detecção e quantificação	57
4.3. Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	58
4.3.1. Aspectos gerais	58
4.3.2. Calibração e limite de detecção e quantificação	60
4.4. Carbono orgânico solúvel em água (COSA)	61
4.4.1. Calibração limite de detecção e quantificação	62
5. Dados meteorológicos e trajetórias	63
5.1. Dados meteorológicos	63
5.2. Classificação da origem de massas de ar e imagens de satélites	65
6. Análise Estatística	69
7. Resultados e discussões	70
7.1. Material Particulado (PM10)	70
7.2. Composição química da fração aquosa de PM10	75
7.2.1. Carbono orgânico total	75

7.2.2. Espécies iônicas	76
7.3. Metais	82
7.4. Composição química da fração ácida de PM10	83
7.5. Influências da variabilidade temporal	89
7.6. Influências das trajetórias das massas de ar	94
7.7. Período Sazonal Úmido e Período Sazonal Seco	95
7.7.1. Período Sazonal Úmido e Período Sazonal Seco região Seropédica	96
7.7.2. Período Sazonal Úmido e Período Sazonal Seco região Centro	97
7.7.3. Período Sazonal Úmido e Período Sazonal Seco da Região de Duque de Caxias	98
7.8. Análise estatística	99
8. Conclusão	109
9. Referências Bibliográficas	111
10. Anexo I	117
10.1. Curva do CI	117
10.2. Curva do ICP-MS	119
10.3. Curva ICP OES	120
10.4. Curva de IC e TC	122
11. Anexo II: Tabelas dos resultados obtidos	123

11.1. Resultados aquosos e ácidos por região	123
12. Anexo III	133
12.1. Histogramas e gráficos de normalidades obtidos para todas as espécies pelo estudo estatístico	133

Lista de figuras

Figura 1: Representação das camadas que envolvem a Terra com a variação média de temperatura e altitude.	25
Figura 2: Contribuição de fontes poluidoras da RMRJ	26
Figura 3: Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol secundário.	32
Figura 4: Esquema da distribuição granulométrica das partículas da atmosfera mostrando os três modos, as principais fontes e os principais processos envolvidos na remoção em cada modo.	33
Figura 5: Grau de penetração das partículas no trato respiratório.	36
Figura 6: Material particulado depositado nas plantas.	37
Figura 7: Posição geográfica do Município do Rio de Janeiro.	40
Figura 8: Mapa das áreas prioritárias e áreas que requerem acompanhamento.	41
Figura 9: Região Metropolitana do Rio de Janeiro com a localização dos pontos de amostragem deste estudo.	42
Figura 10: Ponto de coleta de Seropédica.	43
Figura 11: Vista Panorâmica da área próximo ao ponto de coleta em Duque de Caxias.	45
Figura 12: Foto da Presidente Vargas próximo ao ponto de coleta da região Centro.	46

Figura 13: Amostrador de Grande Volume com cabeça de Separação por Impactação Inercial.	47
Figura 14: Fotos dos Filtros no laboratório.	48
Figura 15: Extração aquosa.	49
Figura 16: Extração ácida.	50
Figura 17: Cromatógrafo de Íons usado neste trabalho.	52
Figura 18: Cromatograma da água utilizada no trabalho	53
Figura 19: Cromatograma de uma amostra da região de Seropédica.	53
Figura 20: Esquema do ICP-MS do sistema de introdução de amostra ao detector.	55
Figura 21: ICP OES modelo Optima DV 4300 (PerkinElmer).	59
Figura 22: Temperaturas máximas, médias e mínimas utilizadas para avaliação do ar da RMRJ.	63
Figura 23: Precipitação acumulada mensal para RMRJ para o ano 2008.	64
Figura 24: Precipitação acumulada mensal para RMRJ para o ano 2009.	64
Figura 25: Trajetória de massas de ar de origem marinha.	66
Figura 26: Trajetória de massas de ar de origem continental.	67
Figura 27: Trajetória de massas de ar de origem mistas.	68
Figura 28: Concentrações de PM10 na estação Centro comparados aos padrões de qualidade do ar (CONAMA e OMS).	71
Figura 29: Concentrações de PM10 obtidas na estação Seropédica comparadas aos padrões de qualidade do ar (CONAMA e OMS).	72
Figura 30: Concentrações de PM10 na estação Duque de Caxias	

comparados aos padrões de qualidade do ar. (CONAMA e OMS).	73
Figura 31: Concentrações de PM10 em todos os pontos de amostragem. estações.	74
Figura 32: Concentrações médias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de COSA nas regiões estudadas.	76
Figura 33: Correlação das concentrações de sulfato de origem não marinha (nss-SO_4^{2-}) com a concentração de nitrato (NO_3^-) para cada região.	80
Figura 34: Porcentagem dos metais extraídos na fase aquosa e ácida.	83
Figura 35: Metais majoritários da fração ácida por região.	84
Figura 36: Metais traços da fração ácida por região.	85
Figura 37: Concentrações médias da primavera/verão e outono/inverno.	89
Figura 38: Imagem da trajetória de massas de ar de origem mista do dia 12/05/2009.	90
Figura 39: Imagem da trajetória de massas de ar de origem mista do dia 03/09/09.	91
Figura 40: Imagens de satélites (TOM's) do dia 03 de setembro de 2009.	92
Figura 41: Porcentagem média das espécies em relação as origens das trajetórias de massas de ar.	94
Figura 42: Porcentagem das espécies no Período Sazonal Úmido e do Período Sazonal Seco	95
Figura 43: Porcentagem das espécies no Período Sazonal Úmido e do Período Sazonal Seco da região de Seropédica.	97
Figura 44: Porcentagem das espécies no Período Sazonal	

Úmido e do Período Sazonal Seco da região Centro.	98
Figura 45: Porcentagem das espécies no Período Sazonal	
Úmido e do Período Sazonal Seco da região Duque de Caxias.	99
Figura 46: Gráfico dos fatores.	101
Figura 47: Gráfico do fator 3 versus fator 1 dos componentes	
principais que melhor explicam este modelo.	106
Figura 48: Discriminação das regiões onde (D) Duque de Caxias,	
(C) Centro e (S) Seropédica.	107
Figura 49: Discriminação das correntes de massas de ar	
onde (M) Marítima, (C) Continental e (I) Mista.	108

Lista de tabelas

Tabela 1: Poluentes monitorados, suas origens e efeitos á saúde.	27
Tabela 2: Padrões Nacionais e Internacionais da qualidade do ar.	30
Tabela 3: Condições utilizadas para análise dos extratos aquosos por Cromatógrafo de íons (Metrohm).	52
Tabela 4: Valores de linearidade (R^2) e limites de quantificação obtida de ânions por cromatografia iônica.	54
Tabela 5: Média e desvio padrão dos brancos dos filtros analisados por cromatografia de íons.	54
Tabela 6: Condições do ICP-MS usadas neste trabalho.	56
Tabela 7: Parâmetros analíticos obtidos para análise de metais Pela técnica de ICP-MS: R^2 (coeficientes de linearidade), LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação).	58
Tabela 8: Condições do ICP OES usadas neste trabalho.	59
Tabela 9: Parâmetros analíticos obtidos para técnica de ICP OES: R^2 (coeficientes de linearidade), LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação).	60
Tabela 10: Condições do TOC-V CPH/CPN usadas neste trabalho.	61
Tabela 11: Parâmetros analíticos obtidos para técnica de (TOC): R^2 (coeficientes de linearidade), LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação).	62
Tabela 12: Concentrações médias e o desvio padrão de dispersão de resultados (DP), valores máximos e mínimos ($\mu\text{g m}^{-3}$) para PM10 obtidos em cada região.	71

Tabela 13: Valores médios, desvio padrão de dispersão dos resultados (DP), mínimos e máximos da composição química dos extratos aquosos para região de Seropédica.	77
Tabela 14: Valores médios, desvio padrão de dispersão dos resultados (DP), mínimos e máximos da composição química dos extratos aquosos para região Centro.	78
Tabela 15: Valores médios, desvio padrão de dispersão dos resultados (DP), mínimos e máximos da composição química dos extratos aquosos para região de Duque de Caxias.	79
Tabela 16: Comparação das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos íons majoritários encontrados neste trabalho e outras localidades do Brasil.	82
Tabela 17: Valores médios e desvio padrão de dispersão dos resultados da composição química dos extratos ácidos para região Duque de Caxias, Centro e Seropédica.	84
Tabela 18: Concentrações médias e desvio padrão de dispersão dos resultados (DP) de metais comparados com os limites estabelecidos nas legislações vigentes.	85
Tabela 19: Correlações entre os metais da estação Seropédica.	87
Tabela 20: Correlações entre os metais da estação Centro.	87
Tabela 21: Correlações entre os metais da estação Duque Caxias.	87
Tabela 22: Comparação das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos metais majoritários encontrados neste trabalho e outras localidades do Brasil.	88

Tabela 23: Correlação da concentração de Na^+ e Cl^- de acordo com a variabilidade temporal.	90
Tabela 24: Valores médios e desvio padrão de dispersão dos resultados em $\mu\text{g m}^{-3}$ para as regiões, nos dias 12 de maio de 2009 e 03 de setembro de 2009.	93
Tabela 25: Análise descritiva após exclusão da espécie formiato.	100
Tabela 26: Fatores autovalores e variância.	102
Tabela 27: Resultados analíticos dos parâmetros referentes ao fator 1.	102
Tabela 28: Variáveis principais e de maior carga para cada fator.	104
Tabela 29: Resultados analíticos dos parâmetros referentes ao fator 2.	105
Tabela 30: Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos da região de Duque de Caxias.	124
Tabela 31: Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos da região de Duque de Caxias.	125
Tabela 32: Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos da região Centro.	126
Tabela 33: Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos da região Centro.	127

Tabela 34: Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos da região Seropédica.	128
Tabela 35: Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos aquosos da região Seropédica.	129
Tabela 36: Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos da região de Duque de Caxias.	130
Tabela 37: Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos da região Centro.	131
Tabela 38: Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) diárias para as espécies químicas presentes nos extratos ácidos da região Seropédica.	132

Lista de abreviaturas

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACP Análise dos componentes principais

CE Comunidade Européia.

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo

CI Cromatografia de íons

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

COSA Carbono orgânico solúvel em água

DP Desvio Padrão

IC Carbono inorgânico

ICP MS Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente

ICPOES Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

INEA Instituto Estadual do Ambiente

INMET Instituto Nacional de Metrologia

LD Limite de Detecção

LQ Limite de Quantificação

MAA Média aritmética anual

MP Material particulado

OMS Organização Mundial de Saúde

PM10 Material Particulado de diâmetro inferior a 10µm

PSS Período Sazonal Seco

PSU Período Sazonal Úmido

RMRJ Região Metropolitana do Rio de Janeiro

TOC Carbono orgânico total

US EPA Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

WHO World Health Organization