

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM REGIÕES URBANA E NATURAL DO 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

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

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

ABSTRACT

A characterisation study about airborne matter collected in two different sites, located in the State of São Paulo (Metropolitan Region of São Paulo City and in the Serra do Mar State Park - Nucleus Cunha), was done utilising Scanning Electron Microscopy. This study showed clearly the existence of two groups of particles differentiated by size, shape and composition. In the remote area of Cunha where no anthropogenic influence exists, besides cubic particles of sea salt and biogenic particles the airborne matter is composed of coarse angular particles ($>5 \mu\text{m}$), deriving from soil. In the Metropolitan Region, the airborne matter is principally constituted by fine spheric particles ($<0.5 \mu\text{m}$) associated in clusters and originating from incomplete combustion of fossil fuel. Smaller quantities of sulphate and metallic particles could also been associated to these particles. This association clearly reflects the anthropogenic contribution of the urban atmosphere.

RESUMO

O estudo, por microscopia eletrônica de varredura, do material particulado atmosférico coletado em dois diferentes sítios localizados no estado de São Paulo (região metropolitana da cidade de São Paulo e Parque Estadual da Serra do Mar, no Município de Cunha), colocou em evidência a existência de dois conjuntos de partículas diferenciadas quanto ao tamanho, forma e composição. Em Cunha, área remota e sem impacto antrópico, o material particulado é formado por partículas angulosas de grandes dimensões ($>5 \mu\text{m}$), provenientes do solo além de partículas cúbicas de sal marinho e partículas biogênicas. Na região metropolitana, o material particulado é principalmente composto por partículas esféricas de pequenas dimensões ($<0.5 \mu\text{m}$), formando aglomerados e tendo como origem a combustão incompleta dos combustíveis dos veículos. Associam-se a estas partículas, quantidades mais modestas de partículas de sulfato e metálicas. Esta associação reflete claramente a contribuição antrópica presente na atmosfera da cidade.

INTRODUÇÃO

O aerossol atmosférico tornou-se, nestas últimas décadas, um tema importante nos estudos ambientais. Constituinte ativo da atmosfera pode alterar a visibilidade atmosférica bem como modificar o clima em escala local ou global (RAES *et al.*, 2000; FITZGERALD, 1991). São também ativos na degradação de superfícies de edifícios, em áreas urbanas e peri-urbanas (AUSSET *et al.*, 1994), além de apresentarem forte influência na saúde humana, sobretudo em função do tamanho e forma de suas partículas e constituintes químicos do material particulado, sendo que somente as inferiores a $2,5 \mu\text{m}$ de diâmetro podem penetrar profundamente no sistema respiratório humano, depositando-se nos alvéolos pulmonares e causando uma série de doenças. BÖHM *et al.* (1989) e LIN *et al.* (1999) estudando os efeitos da partículas mais finas ($<10 \mu\text{m}$), inalável, sobre crianças e idosos em São Paulo, mostraram que existe uma forte correlação entre o material particulado e o aumento de mortalidade de idosos e doenças respiratórias em crianças.

É objetivo do presente trabalho caracterizar, através da análise de microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de dispersão de energia EDS, a morfologia e composição do material particulado coletado em área urbana da cidade de São Paulo e em área natural, na Serra do Mar, no Município de Cunha, Estado de São Paulo.

METODOLOGIA

Locais de Coletas

O sítio urbano representa a região central da cidade de São Paulo (23°32'52"S, 46°38'07"W), a 800 m de altitude e a 45 km de distância do mar. O clima, tropical úmido, é caracterizado por verões chuvosos (temperatura média de 24°C e precipitações médias mensais da ordem de 1027 mm) e invernos secos (temperatura média de 10°C e precipitação média mensal da ordem de 414 mm). A região apresenta poluição atmosférica intensa, tendo como fonte principal a circulação de veículos (cerca de 2,8 milhões de veículos com mais de 10 anos de anos de idade circulam diariamente nesta região). O sítio natural, considerado como referência, encontra-se localizado a 250 km da cidade de São Paulo (23°14'05"S, 45°01'16"W), encravado na Serra do Mar, a 1050 m de altitude e aproximadamente 25 km do mar. O clima, do tipo tropical úmido de altitude, caracteriza-se por verões chuvosos, com precipitações médias mensais superiores a 400 mm e temperaturas médias de 21°C e invernos secos, com precipitações médias mensais inferiores a 100 mm e temperatura média de 13°C (CICCO *et al.*, 1986). A cobertura vegetal principal é a de Mata Atlântica.

Coletas e análises

O material particulado foi coletado por aspiração, utilizando-se um amostrador do tipo HighVol (Sierra High Volume 235 da Energética) equipado com um impactador de cascata, que permite coletar separadamente as seguintes frações granulométricas: [$>7,2$] μm , [$7,2-3$] μm , [$3-1,5$] μm , [$1,5-0,95$] μm , [$0,95-0,49$] μm e [$<0,49$] μm . A amostragem foi realizada em dois períodos sazonais (verão e inverno) e com intervalos de coletas de 12 horas (dia e noite). Os períodos de amostragem foram: em Cunha de 1 até 11 de julho de 1999 e de 4 até 14 de janeiro de 2000 e em São Paulo de 17 até 30 de julho de 1999 e de 26 de janeiro até 5 de fevereiro de 2000.

A caracterização morfológica e química do material particulado atmosférico foi obtida através de um microscópio JEOL JSM-5600- LV, conectado a um espectrômetro de energia dispersiva (NORAN).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em nenhum dos locais foram observadas diferenças significativas nas características do material particulado entre os períodos diurno e noturno.

Em Cunha, partículas crustais e biogênicas foram encontradas em grandes quantidades nos primeiros estágios do HiVol durante o inverno. As partículas crustais, provenientes do solo, são formadas, principalmente, por caulinita (alumino-silicato), à qual se associam, em menores quantidades, illita, muscovita e provavelmente biotita, além de quantidades írisórias de feldspatos. Em geral, todas essas partículas são grandes (5-10 μm), com formas angulosas e irregulares, o que sugere uma origem natural devida a ressuspensão da poeira do solo pelo vento. Algumas partículas de quartzo (SiO_2), cujo diâmetro situa-se entre 5 e 40 μm foram também observadas. Nos estágios mais finos, essas partículas ($>5 \mu\text{m}$) estão ainda presentes, mas apresentam-se com aspecto mais alterado. As partículas biogênicas, importantes no aerossol de Cunha, encontram-se presentes em praticamente todos os estágios, sendo entretanto, mais abundantes nos 3 primeiros estágios. Essas partículas são de fácil identificação, pois apresentam uma morfologia bastante típica, caracterizada por formas esféricas ou ovaladas, cobertas ou não de alvéolas ou espinhas, com forma de bola murcha. Foram também detectados esporos e restos vegetais, bem como fungos e bactérias. O tamanho dessas partículas situa-se, em geral, entre 2 e 20 μm . As partículas biogênicas, quando analisadas ao EDS, apresentam espectro caracterizado por um "background" importante, que reflete o alto teor de carbono, associado a picos identificados como S, Cl, K, P e as vezes Zn. O enriquecimento em enxofre, observado em pólen e em esporos parece ser comum e já foi assinalado em trabalhos anteriores por NOLL & KHALILI (1988) e por MANAME *et al.* (1992). Partículas de sal marinho (NaCl), misturas de sulfatos e outros sais, em cristais individualizados ou em aglomerados, ocorrem, principalmente, nos primeiros estágios do impactador. O NaCl cristalizado apresenta-se em geral sob a forma cúbica, característica da halita (BUTOR, 1976; CHABAS & LEFÈVRE,

2000). O seu tamanho varia de 2 a cerca de 10 μm e sua origem é, sem dúvida, marinha (JUNGE, 1963). Algumas partículas de sulfato foram encontradas nos estágios mais finos. Como foi mencionado por CHABAS & LEFÈVRE (2000) essa associação apresenta-se sob forma cúbica, hexagonal, arredondada, em baguetes ou eflorescências. As vezes K está também associado ao Cl o que sugere a presença de silvita (KCl). Na, Cl, S, Ca, K e Mg presentes nesse material associam-se a polihalite, gipso ou anidrita (CaSO_4). A associação com Na as vezes é encontrada e pode indicar a presença de glauberita também identificada em aerossol marinho por ZHOU & TAZAKI (1996). Durante o período de verão, observa-se a presença de numerosas partículas de origens diversas (gipso, halita, alumino-silicatos, etc.) associadas entre si. O tipo principal de partículas individualizadas também encontra-se associado em aglomerados de 25-40 μm de diâmetro. As partículas crustais são menores que aquelas observadas durante o inverno e bem menos angulosas. As partículas biogênicas estão ainda presentes em grande quantidade porém, principalmente no segundo estágio do impactador. Durante esses períodos observa-se pouca quantidade de partículas de gipso; as partículas de sal apresentam figuras de dissolução.

Em São Paulo, a presença de partículas crustais e/ou biogênicas não é tão significativa quanto em Cunha, mas, quando presentes, apresentam o mesmo tipo de composição e de morfologia. Partículas orgânicas de origem antrópica são preponderantes principalmente nos estágios mais finos, apesar de poderem ser observadas também nos outros estágios. Esse tipo de partícula apresenta-se sob forma irregular, com aspecto esponjoso. Elas são constituídas de partículas muito pequenas ($<0,5 \mu\text{m}$) associadas entre si ("cluster") e são ricas em C, S e as vezes em Fe, Cu e Zn. Elas são oriundas da combustão incompleta de óleo diesel e gasolina (MANAME *et al.*, 1986; ZOU & HOOPER, 1997; PINA *et al.*, 2000). As partículas mais comuns apresentam-se com diâmetro superior ao diâmetro de corte do impactador (5-10 μm). Nos primeiros estágios, elas podem atingir 25 μm de diâmetro e podem ser associadas no filtro com partículas de sal, partículas crustais e cinzas. Foram também encontradas partículas esféricas de ferro e titânio, em todos os estágios, entretanto, dominando nos estágios mais finos. São partículas esféricas individualizadas, cujo tamanho é inferior ou igual a 1 μm ou associadas em aglomerados. Essas partículas parecem ser produzidas por processos de combustão industrial ou de atividades relacionadas a metalurgia (ROJAS & VAN GRIEKEN, 1992; LICHTMAN & MROCZKOWSKI, 1985; MANAME *et al.*, 1986; PINA *et al.*, 2000). Encontra-se também partículas de ferro (óxidos de ferro) com diâmetro maior que 5 μm , provavelmente de origem natural (erosão do solo pelo vento). Segundo esses mesmos autores, as partículas de titânio poderiam ter origem antrópica (tintas, metalurgia) mas podem também estar associadas a fração argila do solo, na forma de mineral secundário como por exemplo o anatásio. Enfim, a presença de partículas de sal nos primeiros estágios pode ser explicada pelas entradas frequentes de brisa marítima na cidade de São Paulo. Essas partículas podem ser encontradas sob forma individualizada ou em clusters (10 μm). Elas têm as mesmas composições que as partículas encontradas em Cunha. Durante o verão observou-se, no material particulado coletado, partículas de NaCl com morfologia muito diferente: apresentam-se sob forma de bolinhas ou "flores" devido provavelmente ao efeito de dissolução ou desidratação da halita. O aerossol da cidade de São Paulo caracteriza-se também pela presença significativa de partículas de sulfato oriundas principalmente das transformações físico-químicas atmosféricas. Foram encontradas partículas de CaSO_4 (anidrita) cuja forma em bastão é característica. A abundância dessa partícula pode ser explicada pelo alto índice de construções civis na cidade. O sulfato de cálcio e amônio presentes têm como origem a reação dos sulfatos ácidos com a calcita (CaCO_3). É conhecida a formação do gipso pela ação de SO_2 com o calcário dos edifícios em condições úmidas (AUSSET *et al.*, 1994; XAVIER, 1987). Durante o verão, além do que já foi comentado, a composição do material particulado é muito parecida.

CONCLUSÕES

Os resultados aqui apresentados evidenciam a forte influência antrópica na características dos aerossóis atmosféricos inaláveis na cidade de São Paulo mostrando que a contribuição maior é oriunda da circulação de veículos e das indústrias. A principal diferença

entre os períodos de verão e inverno refere-se às partículas de NaCl que apresentam morfologia muito diferente, encontram-se sob forma de bolinhas ou “flores” provavelmente devido à dissolução ou desidratação da halita, mais intensa durante períodos de alta precipitação como é o verão. Em Cunha, a presença de aerossóis de origem antrópica não foi notada atestando que essa região pode ser considerada como referência para esse tipo de estudo. As partículas encontradas nessa região são de origem biogênica e crustais estando presentes principalmente nos estágios superiores uma vez que partículas naturais são, em geral, maiores do que o diâmetro de corte do coletor. Durante o período de verão, mais chuvoso, as partículas crustais são menores e menos angulosas do que durante o inverno.

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

- AUSSET, P.; LEFÈVRE, R.; PHILIPPON, J. & VENET, C. (1994) - Présence constante de cendres volantes industrielles dans les croûtes noires d'ALTÉRATION superficielle de monuments français en calcaire compact. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 318, série II: 493-499.
- BÖHM, G.M.; SALDIVA, P.H.N.; PASQUALUCCI, C.A.G.; MASSAD, E.; MARTINS, M.A.; ZIN, W.A.; CARDOSO, W.V.; CRIADO, P.M.P.; KOMATSUZAKI, M.; SAKAE, R.S.; NEGRI, E.M.; LEMOS, M.; CAPELOZZI, V.M.; CRESTANA, C. & SILVA, R. (1989) - Biological effects of air pollution in São Paulo and Cubatão. *Environ. Res.*, 49: 208-216.
- BUTOR, J.F. (1976) - Application des techniques de la microscopie électronique à l'étude de l'aérosol atmosphérique fin. *Thèse de 3ème Cycle*, Brest, Rapport CEA R4709.
- CHABAS, A. & LEFÈVRE, R.A. (2000) - Chemistry and microscopy at atmospheric particulates at Delos (Cyclades - Greece). *Atmos. Environ.*, 34: 225-238.
- CICCO, V.; ARCOVA, F.C.S.; SHIMOMISHI, P.Y. & FUJIEDA, M. (1986) - Interpretação das chuvas por floresta natural secundária de Mata Atlântica - São Paulo. São Paulo, *Rev. Silvicultura*, 20(22), pp. 25-30.
- FITZGERALD, J.W. (1991) - Marine aerosols: a review. *Atmos. Environ.*, 25A: 533-545.
- JUNGE, C.E. (1963) - Air chemistry and radioactivity. *Academic Press*, New York.
- LICHTMAN, D. & MROCKZKOWSKI, S. (1985) - Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy analysis of submicrometer coal fly ash particles. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 274-277.
- LIN, C.A.; MARTINS, M.A.; FARHAT, S.C.L.; POPE, III; ARDEN, C.; CONCEIÇÃO, G.M.S.; ANASTÁCIO, V.M.; HATANAKA, M.; ANDRADE, W.C.; HAMANE, W.R.; BÖHM, G.M. & SALDIVA, P.H.N. (1999) - Air pollution and respiratory illness of children in São Paulo, Brazil. *Paediatric and Perinatal Epidemiology*, 13: 475-488.
- MANAME, Y.; MILLER, J.L. & DZUBAY, T.G. (1986) - Characterization of individual fly-ash particles emitted from coal- and oil-fired power plants. *Atmos. Environ.*, 20(11), pp. 2125-2135.
- MANAME, Y.; DZUBAY, T.G. & WARD, R. (1992) - Sulfur enrichment of atmospheric minerals and spores. *Atmos. Environ.*, 26A: 1113-1120.
- NOLL, K. & KHALILI, E. (1988) - Dry deposition of sulfate associated with pollen. *Atmos. Environ.*, 22: 601-604.
- PIÑA, A.A.; VILLASEÑOR, G.T.; FERNÁNDEZ, M.M.; KUDRA, A.L. & RAMOS, R.L. (2000) - Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metals particles in San Luis Potosí, Mexico. *Atmos. Environ.*, 34: 4103-4112.
- RAES, F.; VAN DINGENEN, R.; VIGNATI, E.; WILSON, J.; PUTAUD, J.P.; SEINFELD, J.H. & ADAMS, P. (2000) - Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos. Environ.*, 34: 4215-4240.
- ROJAS, C.M. & VAN GRIEKEN, R.E. (1992) - Electron microprobe characterization of individual fly aerosol particle collected by air craft above the Southern bight of the North Sea. *Atmos. Environ.*, 26A(7), pp. 1231-1237.
- ZHOU, G. & TAZAKI, K. (1996) - Seasonal variation of gypsum in aerosol and its effect on the acidity of wet precipitation on the Japan sea side of Japan. *Atmos. Environ.*, 30: 3301-3308.
- ZOU, L.Y. & HOOPER, M.A. (1997) - Size resolved airborne particles and their morphology in central Jakarta. *Atmos. Environ.*, 31(8), pp. 1167-1172.
- XAVIER, A.G. (1987) - Deterioration of historical buildings through acid rain in the urban region of Lisbon. In: PERRY, R.; HARRISON, R.M.; BELL, J.N.B. & LESTER, J.N. (Eds.), *Acid Rain: Scientific and Technical Advances*, Selper Ltd., London, pp. 723-732.