sid.inpe.br/mtc-m19/2013/11.20.13.26-NTC

PROTOCOLO PARA SOLUBILIZAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO COLETADO EM FILTRO DE POLICARBONATO

Noélli Lemes Garcia,
Roberta Lee Maciviero Alcaide,
Maria Cristina Forti e
Plínio Carlos Alvalá

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F94665>

INPE
São José dos Campos
2013

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GB)
Serviço de Informação e Documentação (SID)
Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/6921
Fax: (012) 3208-6919
E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):
Presidente:
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Membros:
Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)
Drª Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)
Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)
Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)
Drª Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação
Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)
BIBLIOTECA DIGITAL:
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:
Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)

sid.inpe.br/mtc-m19/2013/11.20.13.26-NTC

PROTOCOLO PARA SOLUBILIZAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO COLETADO EM FILTRO DE POLICARBONATO

Noélli Lemes Garcia,
Roberta Lee Maciviero Alcaide,
Maria Cristina Forti e
Plínio Carlos Alvalá

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F94665>

INPE
São José dos Campos
2013

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

RESUMO

Este protocolo foi elaborado a fim de orientar no procedimento para solubilização de Material Particulado (MP) coletado em filtro de policarbonato. As coletas foram realizadas semanalmente de Dezembro de 2012 a Janeiro de 2013, resultando num total de oito amostras. Para a obtenção da fração solúvel os filtros amostrados foram solubilizados em 30 mL de água ultrapura e submetidos ao ultrassom através de uma sequência de 30 minutos até completar 3 horas. Nos extratos aquosos obtidos foram analisados os íons maiores utilizando-se a técnica de cromatografia a líquido de íons (IC). Isso foi necessário para determinar o tempo ideal de extração já que esse procedimento é empregado para determinação das concentrações das espécies químicas de interesse, solúveis em água, no MP em suspensão na atmosfera. Todo procedimento de solubilização foi realizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC), do Centro de Ciências do Sistema Terrestre (CCST), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

PROTOCOL FOR SOLUBILIZATION OF PARTICULATE MATTER COLLECTED IN POLYCARBONATE MEMBRANE

ABSTRACT

This protocol was developed in order to guide the procedure for solubilization of particulate matter (PM) collected on polycarbonate filter. The samples were collected weekly from December 2012 until January 2013, totalizing eight samples. To obtain the soluble fraction sampled filters were solubilized in 30 ml of ultrapure water and submitted to ultrasound jn a sequence of 30 minutes intervals until totalizing 3 hours. In the obtained aqueous extract, the major ions were subsequently determined using liquid ion chromatography (IC) technique. This test was done to determine the better time extraction interval once this procedure is currently employed for water-soluble chemicals determination in the atmospheric suspended PM. All solubilization procedure was performed at the Laboratory of Aerosol, Aqueous Solutions and Technologies (LAQUATEC), of Earth System Science Center (CCST), of the National Institute for Space Research (INPE).

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 1 – Estatísticas para as concentrações dos diferentes íons, em µmol.mg^{-1}, para os diferentes intervalos de tempo (minutos) de extração..... **6**

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 - Seringa descartável de 10 ml, porta filtros de 25 mm de diâmetro e frasco de polietileno de alta densidade..... **3**

Figura 2 - Valores médios das concentrações dos diferentes íons ($\mu mol.mg^{-1}$) para a sequencia de extrações **5**

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CCST	Centro de Ciência do Sistema Terrestre
CEA	Ciências Espaciais e Atmosféricas
MP	Material Particulado
IC	Ion Chromatography
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias

SUMÁRIO

	Pág.
1 INTRODUÇÃO	**1**
2 MATERIAL E MÉTODOS	**2**
2.1 Local de estudo e coleta das amostras	**2**
2.2 Solubilização das amostras	**2**
2.3 Análise química do Material Particulado	**4**
3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E RECOMENDAÇÃO	**5**
5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	**8**

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existem alguns métodos disponíveis para solubilização de filtros amostrados com material particulado atmosférico, entretanto, é necessário definir qual o método adequa-se melhor aos objetivos de cada trabalho.

O material particulado (MP) é composto por espécies químicas orgânicas (carbono e hidrocarbonetos) e inorgânicas (sulfatos, nitratos, cloreto, minerais e metais traços). Na fração solúvel do MP são encontrados cátions (Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NH^{4+}), ânions (Cl^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}, PO^3_4, F-) e metais traço (Al, Mn, Fe, Pb, Zn, Ti, V, Ni, Cu, Co, Cd, Ba, Cr) (FERREIRA et al., 2011; BOUROTTE et al., 2006).

A fração solúvel do material particulado pode ser o componente mais perigoso e determinante da toxicidade das partículas, pois este, ao entrar em contato com os tecidos pulmonares pode liberar espécies químicas solúveis causando lesão pulmonar (BOUROTTE et al., 2001; BOUROTTE et al., 2006; ADAMSON et al., 1999) ou sendo transferido para a corrente sanguínea.

Por esta razão é importante estudar a fração solúvel do material particulado e a forma mais adequada é extrair a fração solúvel do material particulado determinando-se sua composição.

Este protocolo foi desenvolvido para estabelecer o melhor procedimento a ser utilizado para solubilização de material particulado coletado em filtro de policarbonato retificando o protocolo descrito por FORTI & ALCAIDE, 2012.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Local de estudo e coleta das amostras

As amostragens foram realizadas na cidade de São José dos Campos, localizada no Vale do Paraíba no estado de São Paulo, no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O equipamento de coleta foi instalado em um ponto fixo de amostragem na cobertura do prédio Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA) a uma altura de cerca de 20 metros. Para este estudo foi realizada uma campanha de amostragem coletando-se amostras semanalmente durante dois meses entre 11/12/2012 e 31/01/2013, totalizando oito amostras. Para as coletas do material particulado na fração inalável (diâmetro aerodinâmico da partícula ≤ 10 µm ou MP10), utilizou-se um amostrador de pequeno volume do tipo dicotômico, em substrato (filtro) de policarbonato com 47mm de diâmetro (Milipore) e poros de 0,4 µm. Para determinação da massa do MP coletado, cada filtro foi pesado três vezes em uma microbalança analítica de precisão 0,001mg da marca Mettler Toledo modelo XP6, obtendo-se o massa média, antes e após a coleta, a massa foi então determinada gravimetricamente calculando-se a diferença entre o massa média inicial (sem carga) e a final (com carga).

A descrição do sistema de amostragem, coleta, obtenção da massa de material particulado e armazenamento das amostras encontra-se detalhado em FERREIRA et al., 2012 e FERREIRA et al., 2011.

2.2 Solubilização das amostras

Para obtenção da fração solúvel, os substratos com carga foram transferidos para recipientes em polietileno no qual foi adicionado, gravimetricamente, aproximadamente 30 ml de água ultrapura utilizando-se uma balança analítica com precisão de 0,01g da marca Marte modelo AS 2000.

Para acelerar o processo de extração, os frascos contendo as amostras, foram sonicados em banho ultrasom da marca Unique Modelo USC-4800, por 30 minutos. Após 30 minutos, o extrato foi retirado e o filtro foi mantido no frasco e adicionado mais 30 ml de água ultra pura (Tipo II), repetindo assim o procedimento de sonicação por mais 30 minutos. Todo este processo foi realizado a cada 30 minutos durante 3 horas, totalizando assim 6 extratos de cada filtro. Este procedimento de extração sequencial foi empregado para avaliar a eficiência da extração em função do tempo. Após a sonicação cada extrato foi filtrado empregando-se filtros de acetato de celulose com 25 mm de diâmetro e poro de 0,45 µm. O processo de filtração foi realizado com o auxílio de seringas descartáveis de 10 ml, porta filtros de 25 mm de diâmetro e frascos de polietileno de alta densidade limpos (Figura 1).

Figura 1 - Seringa descartável de 10 ml, porta filtros de 25 mm de diâmetro e frasco de polietileno de alta densidade.

Fonte: Noélli Lemes Garcia (2013).

2.3 Análise química do Material Particulado

A caracterização química do MP foi realizada no extrato aquoso do material particulado através da dosagem de cátions (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NH^{4+}) e ânions (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) por cromatografia a líquido de íons (IC).

Com relação às condições analíticas, para analise de cátions foi utilizado a coluna Metrosep C4 100/4.0, com volume de injeção de 300,42 µL, taxa de fluxo de 0,9 mL/min, pressão de bomba de 4,67 MPa, temperatura de 25°C, tempo de análise de 16 minutos e o eluente usado foi 1,7 mmol/L de ácido nítrico (HNO_3) e 0,7 mmol/L de ácido dipicolínico ($C_7H_5NO_4$). Já para analise de ânions a coluna utilizada foi Metrosep A Supp 5 100/4.0, com volume de injeção de 110,60 µL, pressão de bomba de 4,5 MPa, temperatura de 25°C, tempo de análise de 11 minutos e o eluente foi 3,2 mM de Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) e 1,0 mM de Carbonato Ácido de Sódio ($NaHCO_3$).

O estudo analítico foi realizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do CCST/INPE utilizando um equipamento Metrohm 850 Professional IC com módulo de Extensão 872 e Amostrador 858 Professional Sample Processor.

3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E RECOMENDAÇÃO

Os resultados das análises para as diferentes sequencias de extração, considerando-se os valores médios das oito extrações, em µmol.mg^{-1} dos diferentes íons analisados são apresentados na figura 2. Na tabela 1 apresentam-se as estatísticas para essas sequencias de extrações para os diferentes íons.

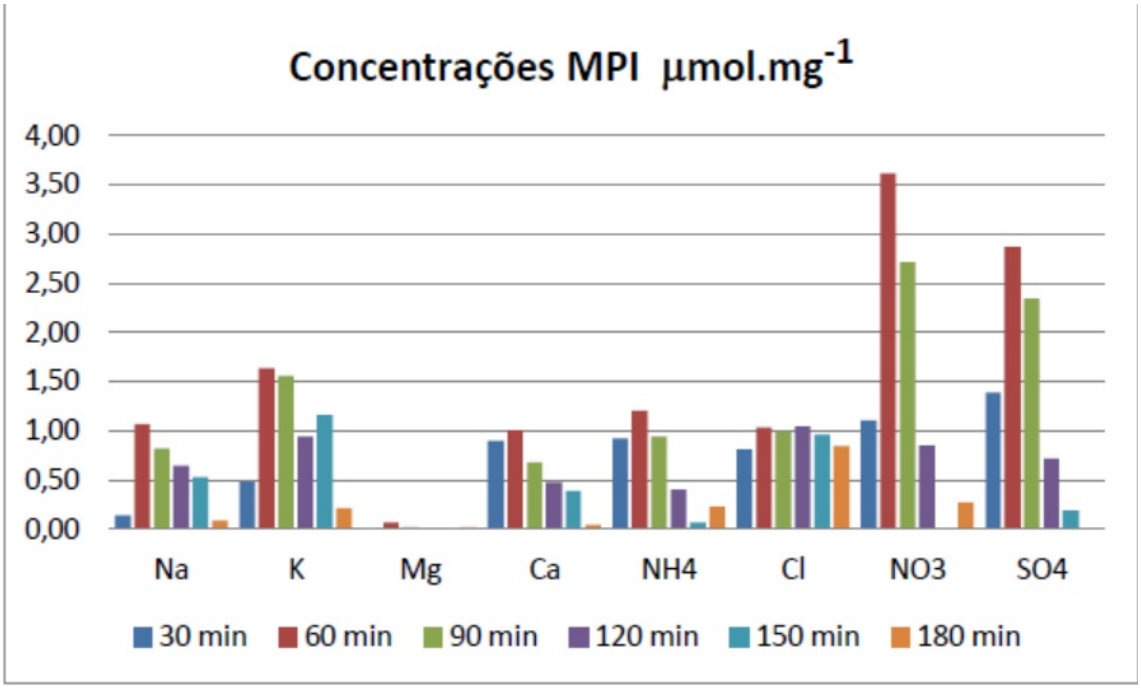

Figura 2 – Valores médios das concentrações dos diferentes íons (µmol.mg^{-1}) para a sequencia de extrações.

Tabela 1 – Estatísticas para as concentrações dos diferentes íons, em $\mu mol.mg^{-1}$, para os diferentes intervalos de tempo (minutos) de extração.

TEMPO min	30	60	90	120	150	180
Na^+			$\mu mol.mg^{-1}$			
MÉDIA	$0,142^{ab}$	$1,07^{ac}$	$0,821^{d}$	0,643	0,525	$0,089^{cd}$
DESVIO PADRÃO	0,103	1,18	0,237	0,457	0,419	0,139
INTERVALO	0,299	3,04	0,735	1,42	1,29	0,371
K^+			$\mu mol.mg^{-1}$			
MÉDIA	$0,476^{abc}$	$1,63^{ade}$	$1,55^{bf}$	$0,939^{dg}$	$1,16^{ch}$	$0,213^{efgh}$
DESVIO PADRÃO	0,396	1,19	0,514	0,468	0,690	0,335
INTERVALO	1,25	3,20	1,48	1,19	1,94	0,866
Mg^{2+}			$\mu mol.mg^{-1}$			
MÉDIA	$0,000^{a}$	$0,063^{ab}$	0,014	$0,000^{b}$	$0,000^{b}$	0,014
DESVIO PADRÃO	0,000	0,123	0,035	0,000	0,000	0,040
INTERVALO	0,000	0,356	0,100	0,000	0,000	0,113
Ca^{2+}			$\mu mol.mg^{-1}$			
MÉDIA	$0,891^{abc}$	$1,00^{def}$	$0,677^{g}$	$0,471^{adh}$	$0,385^{be}$	$0,038^{cfgh}$
DESVIO PADRÃO	0,439	0,557	0,256	0,304	0,267	0,072
INTERVALO	1,35	1,45	0,844	0,951	0,879	0,173
NH_4^+			$\mu mol.mg^{-1}$			
MÉDIA	$0,920^{abc}$	$1,20^{def}$	$0,941^{gh}$	$0,401^{adg}$	$0,060^{beg}$	$0,225^{cfh}$
DESVIO PADRÃO	0,471	0,586	0,386	0,288	0,125	0,206
INTERVALO	1,50	1,56	1,13	0,808	0,362	0,571
Cl^-			$\mu mol.mg^{-1}$			
MÉDIA	0,809	1,03	0,989	1,04	0,956	0,839
DESVIO PADRÃO	0,397	0,738	0,355	0,598	0,574	0,421
INTERVALO	1,18	2,19	1,09	1,59	1,75	1,12
NO_3^-			$\mu mol.mg^{-1}$			
MÉDIA	$1,11^{ab}$	$3,61^{acd}$	$2,71^{bef}$	$0,850^{ce}$	-	$0,272^{df}$
DESVIO PADRÃO	0,840	2,13	1,38	0,763	-	0,181
INTERVALO	2,66	6,45	4,26	2,34	-	0,463
SO_4^{2-}			$\mu mol.mg^{-1}$			
MÉDIA	$1,38^{abc}$	$2,87^{adef}$	$2,34^{ghi}$	$0,714^{dg}$	$0,185^{beh}$	$0,000^{cfi}$
DESVIO PADRÃO	0,895	2,26	1,20	0,668	0,142	0,000
INTERVALO	2,23	6,19	3,64	2,08	0,440	0,000

Valores marcados com a mesma letra apresentam diferenças estatisticamente significativas com 95% de confiança

Pode-se observar que o pico da extração ocorre após uma hora para a maioria das espécies, porém, observou-se que até 150 minutos os valores de concentração ainda eram significativos, e com 180 minutos ainda ocorre extração de alguns íons.

Especificamente, a extração de 150 minutos, para o nitrato, foi desprezada por suspeita de contaminação. Os baixos valores de extração para o magnésio podem ser atribuídos às baixas concentrações das formas solúveis dessa espécie. Observam-se valores de concentração estáveis para o cloreto ao longo do tempo indicando que esse íon pode estar em concentrações elevadas que, com esse protocolo não é possível extrair completamente assim, esse comportamento precisa ser verificado de forma mais detalhada através da utilização de uma amostra de composição conhecida (certificada).

Após o período de 180 minutos observa-se ainda traço de concentração para alguns íons variando de 4% para o Ca^{2+} até 22% para o Mg^{2+} sendo que para o SO_4^{2-} a eficiência é total e para o Cl^- que é a exceção ainda observa-se de 70% do valor em relação ao período de 60 minutos. Desta forma fica evidente a baixa significância, em termos de percentuais relativos ao extrato de 60 minutos para a maior parte das espécies estudadas.

Para caracterizar quimicamente o Material Particulado, empregamos este procedimento de solubilização com o intuito de determinar as concentrações das espécies químicas de interesse, solúveis em água, no MP em suspensão na atmosfera. Portanto, este trabalho permitiu estabelecer um protocolo a ser seguido para solubilização de Material Particulado (MP) coletado em filtro de policarbonato.

Considerando que para algumas espécies ainda é observada sua presença, em nível de traço, em solução após 180 minutos de extração, optou-se por adotar o período de 180 minutos de sonicação para realizar as extrações, permitindo assim uma maior eficiência na extração.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, I. Y. R.; PRIEDITIS, H.; VINCENT, R. Pulmonary Toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. **Toxicology and Applied Pharmacology.** v. 157, p. 43-50, 1999.

BOUROTTE, C.; FORTI, M. C.; MELFI, A. J.; LUCAS, Y. Morphology and solutes content of atmospheric particles in an urban and a natural area of São Paulo state, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution.** v. 170, p. 301-3016, 2006.

BOUROTTE, C. L. M.; SANCHEZ-CCOYLLO, O. R.; FORTI, M. C.; MELFI, A.J. Chemical composition of atmospheric particulate matter soluble fraction and meteorological variables in São Paulo state, Brazil. **Revista Brasileira de Meteorologia.** v. 26, n. 03, p. 419-432, 2011.

FEREIRA, T. M.; FORTI, M. C.; ALVALA, P. C. **Caracterização morfológica e química do particulado atmosférico em uma região urbana: São José dos Campos.** São José dos Campos: INPE, 2011. v. 1, 65 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/05.26.18.34-RPQ). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39PAU6H>. Acesso em: 25 abril 2013.

FEREIRA, T. M.; FORTI, M. C.; ALVALA, P. C. **Protocolo para coleta de Material Particulado atmosférico.** São José dos Campos: INPE, 2012. v. 1, 26 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.30.16.15-NTC). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B9PGQL>. Acesso em: 29 abril 2013.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. **Protocolo de determinação de ânions inorgânicos em soluções aquosas por cromatografia iônica.** São José dos Campos: INPE, 2012. v. 1, 51 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.20.16.17-NTC). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B86KQ5>. Acesso em: 29 abril 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). **Selection, Preparation and Extraction of Filter Material**. Compendium of Methods for Determination of Inorganic Compounds In Ambient Air-Compendium. In: Method IO-3.1. Cincinnat, OH, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, 1999, (EPA/625/R-96/010a).