

CARBONO ELEMENTAR NO MATERIAL
PARTICULADO INALÁVEL FINO (MP_{2,5}):
COMPARAÇÃO DA DETERMINAÇÃO POR
MÉTODO TERMO-ÓTICO E DE REFLETÂNCIA



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE, INFRAESTRUTURA E LOGÍSTICA
CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO



Governo do Estado de São Paulo
Tarcísio de Freitas - Governador do Estado de São Paulo

Secretaria de Meio Ambiente, Infraestrutura e Logística
Natália Resende - Secretária de Estado

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Thomaz Miazaki de Toledo - Diretor-Presidente

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Diretoria de Gestão Corporativa
Liv Nakashima Costa - Diretora

Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental
Adriano Rafael Arrepiá de Queiroz - Diretor

Diretoria de Engenharia e Qualidade Ambiental
Carolina Fiorillo Mariani - Diretora

Diretoria de Avaliação de Impacto Ambiental
Mayla Matsuzaki Fukushima - Diretora

CARBONO ELEMENTAR NO MATERIAL
PARTICULADO INALÁVEL FINO ($MP_{2,5}$):
COMPARAÇÃO DA DETERMINAÇÃO POR
MÉTODO TERMO-ÓTICO E DE REFLETÂNCIA

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE, INFRAESTRUTURA E LOGÍSTICA

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

São Paulo ▪ 2023

Dados Internacionais de Catalogação

(CETESB – Biblioteca, SP, Brasil)

C418c CETESB (São Paulo)
 Carbono elementar no material particulado inalável fino (MP 2,5) [recurso eletrônico]: comparação da determinação por método termo-óptico e de refletância / CETESB, Secretaria de Meio Ambiente, Infraestrutura e Logística ; Elaboração Jesuíno Romano ; Equipe de trabalho Daniele P.R. de Carvalho ... [et al.] ; Colaboração Claudio Darwin Alonso ... [et al.]. - - São Paulo : CETESB, 2023.
 1 arquivo de texto (20 p.) : il. color., PDF ; 80 KB

 Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>.
 ISBN 978-65-5577-057-5

 1. Ar – qualidade – controle 2. Ar – poluição 3. Carbono elementar 4. Material particulado 5. São Paulo (RMSP) I. Secretaria de Meio Ambiente, Infraestrutura e Logística (SEMIL). II. Título.

CDD (21.ed. Esp.) 363.739 263 816 1 CDU (2.ed. Port.) 502.175:614.71/.72 (815.6)
 628.53 816 1 614.71:547-3 (815.6)

Catalogação na fonte: Margot Terada - CRB 8.4422

Direitos reservados de distribuição e comercialização.
Permitida a reprodução desde que citada a fonte.

© CETESB 2023.
Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345
Pinheiros – SP – Brasil – CEP 05459900

Ficha Técnica

Diretoria de Engenharia e Qualidade Ambiental

Departamento de Qualidade Ambiental

Divisão de Qualidade do Ar

Setor de Amostragem e Análise do Ar

Elaboração

Jesuino Romano

Equipe de Trabalho

Daniele P. R. de Carvalho

Giacomo C. G. Cuoco

Graziela Mônaco Locchi

Maria Cristina N. de Oliveira

Nelson Alamo Filho

Sheila de Castro

Viviane A. de Oliveira Ferreira

Colaboração

Claudio D. Alonso

Cristiane F. F. Lopes

Yoshio Yanagi

Resumo

A fração fina do material particulado suspenso na atmosfera ($MP_{2,5}$), com diâmetro aerodinâmico de corte de 2,5 μm , possui dentre seus principais componentes o carbono, nas formas elementar e orgânica, que merece especial atenção em virtude de seu impacto na saúde. Possui a característica de adsorver compostos gasosos, levando-os ao sistema respiratório associados às partículas. A organização Mundial da Saúde recomenda a medição principalmente do “Black Carbon”, aqui denominado Carbono Negro (CN), assemelhado às fumaças, e muito relacionado com o carbono elementar, ou grafite. As principais fontes emissoras são os processos de combustão, destacando na Região Metropolitana em São Paulo a queima de óleo diesel por veículos pesados.

O objetivo deste trabalho foi o de utilizar os recursos disponíveis na CETESB para aumentar sua capacidade de realização da medição em tela. Foram comparados dois métodos de medição, visando realizar em um mesmo tipo de filtro a análise de carbono, além de outras medições rotineiras. Utilizaram-se os resultados de carbono elementar obtidos por método termo-óptico, onde se quantifica as concentrações de carbono elementar (CE) e Carbono Orgânico (C.O.) em amostras coletadas em filtro de fibra de quartzo, especialmente obtidas para este experimento. Estes dados foram comparados com o índice de obscurecimento medidos em filtros de teflon obtidos em amostras paralelas. Obteve-se alta correlação entre os métodos, em cada estação indicando a possibilidade de se estimar a concentração de carbono elementar pelo método óptico, utilizando-se de filtros de teflon e sem a necessidade de coleta em filtro de quartzo. Demonstra-se ser possível o uso de um único amostrador e por um método extremamente prático com análise de baixo custo.

Este estudo, corresponde um total de 468 amostras, engloba as coletas de carbono elementar em 2020 e 2021, na Região Metropolitana de São Paulo, especificamente, nas estações Santo André-Capuava; São Caetano do Sul; Osasco; Santo Amaro e Cerqueira Cesar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Correlações entre carbono elementar e índice de obscurecimento por estação, no período de 2020 e 2021.....	13
Figura 2 - Correlações entre carbono elementar e índice de obscurecimento obtido em todas as estações no período de 2020 e 2021.....	14
Figura 3 – Gráfico de resíduo da concentração de carbono elementar.....	15
Figura 4 – Distribuição de frequência dos resíduos – histograma.....	15

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos nas correlações entre carbono elementar e índice de obscurecimento.....	14
Tabela 2 – Comparação das médias de longo prazo de carbono elementar. ..	16

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVO	10
3. AMOSTRAGEM E ANÁLISE	10
3.1 Locais e Período de Amostragem	10
3.2 Amostragem	11
3.3 Metodologia de Análise.....	11
3.3.1 Analisador termo-óptico	11
3.3.2 Refletância	12
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
5. CONCLUSÃO	16
REFERÊNCIAS.....	17

1. INTRODUÇÃO

Historicamente, a análise do material particulado utilizando refletômetro foi bastante utilizada na Europa para avaliação da qualidade do ar nas décadas de 1960 a 1990. O carbono elementar medido por esse método e denominado carbono negro (CN), foi um dos indicadores de qualidade usados, por exemplo, em estudos europeus de séries temporais ligando mortalidade com poluição. **(Janssen, Nicole AH et al - WHO 2012)**

Estudos de efeitos de curto prazo na saúde mostram que as associações com carbono negro são mais robustas do que com o material particulado inalável fino - MP_{2,5} e material particulado inalável - MP₁₀, sugerindo que o CN é um melhor indicador da presença de substâncias danosas no material particulado proveniente de fontes de combustão do que simplesmente a concentração de material particulado. Essa associação sugere que o estudo da presença de substâncias danosas nas partículas é mais importante que as concentrações mássicas totais das mesmas, ou seja, medições de material particulado, de qualquer tamanho, devem ser aperfeiçoadas com o conhecimento de sua composição.

As evidências dos efeitos sobre a saúde, foram utilizadas para recomendar as primeiras diretrizes aos limites de exposição então consistentes com a proteção da saúde pública **(Janssen, Nicole AH et al - WHO 2012)**.

Em recente publicação **(WHO 2021)**, a OMS ressalta a necessidade de se quantificar cada vez mais os componentes do MP_{2,5}, dando destaque às quantificações de partículas de solo, das partículas ultrafinas (< 0,1µm) e dos componentes carbonáceos. Em relação ao chamado carbono negro (BC/EC), a OMS complementa em 2021 sua publicação de 2012 e reafirma o impacto à saúde com danos ao sistema cardiovascular e aumento de mortalidade prematura. Reconhece que não possui dados suficientes para derivar um valor-guia sugerindo limites máximos admissíveis na atmosfera. Recomenda, de qualquer forma, a adoção de “Boas Práticas” para a redução das emissões deste poluente.

As preocupações da CETESB com a composição do material particulado já estão registradas em estudo realizado em 1978, na RMSP, publicado em 1983 **(ABES)**. Em um outro estudo da CETESB ocorrido em 1986/1987 na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo - RMSP, verificou-se que o material carbonáceo – soma do carbono elementar e carbono orgânico, era o principal componente do material particulado inalável fino – MP_{2,5} **(CETESB 1988)**. No estudo publicado **(CETESB 2021)**, observou-se que os teores de carbono elementar no município de São Paulo eram maiores que em grandes cidades de outros países.

Ao carbono negro (CN) proveniente da queima incompleta de combustíveis carbonáceos juntam-se partículas orgânicas provenientes de reações atmosféricas, os particulados orgânicos secundários. As principais fontes de CN são motores a combustão, especialmente a diesel, queima de carvão, madeira óleo combustível e usinas termoelétricas. Desta forma, esta fração é um indicador das emissões provenientes de fontes de combustão.

Em estudo realizado pela CETESB (**Alonso 1989**), obteve curva de calibração relacionando refletância e concentração de carbono total coletado em filtros de papel. Nesse estudo as melhores curvas obtidas seguiram uma equação exponencial com o melhor coeficiente de determinação R^2 e melhor média residual – diferença entre os valores observados e estimados.

2. OBJETIVO

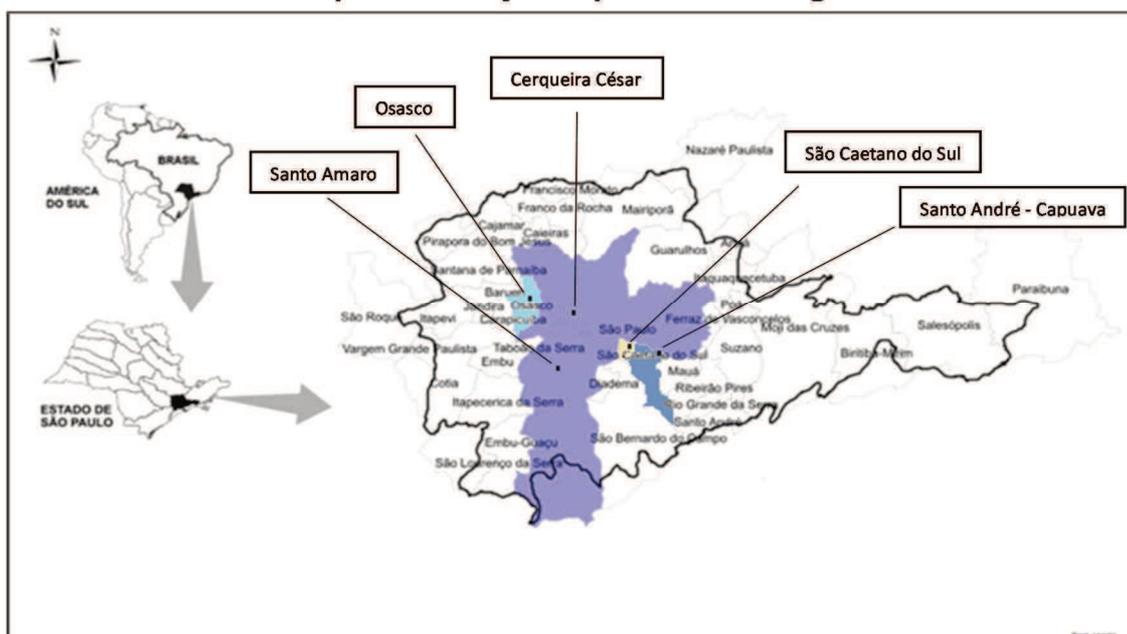
Este estudo visa avaliar a correlação entre as concentrações do carbono elementar, obtidas em analisador termo-óptico e o índice de obscurecimento relacionado às concentrações de carbono negro, empregando método óptico de refletância.

3. AMOSTRAGEM E ANÁLISE

3.1 Locais e Período de Amostragem

Os pontos de coleta localizam-se na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), mais especificamente nas estações Cerqueira César, Santo Amaro, São Caetano do Sul, Santo André - Capuava e Osasco pertencentes à rede de avaliação da qualidade do ar da CETESB. A localização dos pontos de amostragem na RMSP é apresentada no **Mapa 1**. As amostragens ocorreram em 2020 e 2021, simultaneamente em cada local, a cada 6 dias, durante 24 horas, correspondendo a um total de 468 amostras.

Mapa 1 – Localização dos pontos de amostragem



3.2 Amostragem

A CETESB rotineiramente avalia o material particulado MP_{2.5} coletando-o em filtros de politetrafluoretileno – PTFE, comercialmente denominado Teflon, de 47 mm de diâmetro. Além da concentração mássica, este tipo de coleta permite a análise elementar por fluorescência de raios-X e também a análise de ânions como sulfatos, nitratos e cloretos por cromatografia iônica. Porém, por ser o PTFE um composto orgânico, este tipo de amostra não se presta à análise térmica de carbono nas suas diferentes formas e, portanto, há a necessidade de se coletar também em filtro de quartzo para análise do material carbonáceo. Entretanto, é possível determinar a refletância do material particulado depositado na superfície do filtro de PTFE e compará-lo com o carbono elementar analisado no filtro de quartzo.

A altura de captação das amostras foi cerca de 3,5 metros acima do nível do solo. Para a coleta de material particulado na atmosfera foram utilizados dois equipamentos da Thermo Fischer Scientific, Partisol 2000i, designado como equipamento de referência pela Agência Ambiental dos EUA para medições de partículas de MP_{2.5} (método de referência da U.S.EPA RFPS-1298-126). As amostras foram coletadas simultaneamente em filtros de PTFE e quartzo de 47 mm de diâmetro, com vazão de amostragem de 16,7 L/min. O equipamento foi calibrado utilizando-se um medidor de vazão do *tipo tubo Venturi*.

3.3 Metodologia de Análise

Considerações sobre alguns métodos de análise

Dentre os métodos disponíveis para a avaliação do carbono elementar na atmosfera urbana destacam-se os métodos termo-ópticos, e os ópticos, com destaque aos aetalômetros que medem as concentrações de carbono negro em tempo real. Seu princípio de funcionamento consiste em medir a atenuação de um feixe de radiação transmitida por um filtro que coleta continuamente amostras de aerossóis e permite a análise através da absorção em até sete comprimentos de ondas de luz. No caso da determinação deste tipo de carbono mediante métodos que se baseiam em suas propriedades ópticas, este carbono é denominado (*black carbon*) - carbono negro (**WHO 2021**).

A própria reconhece que o carbono negro obtido por essa metodologia possui uma métrica bastante similar ao do carbono elementar, havendo uma forte correlação entre os dois. Trata-se, portanto, de uma definição operacional. Assim, o termo carbono negro (CN), refere-se à fração do aerossol carbonáceo determinada mediante métodos que se baseiam em suas propriedades ópticas.

3.3.1 Analisador termo-óptico

O analisador termo-óptico, utilizado neste experimento determinou o teor de carbono elementar (CE) e também de carbono orgânico (CO) nos aerossóis atmosféricos, coletados em filtros de quartzo conforme descrição em relatório, (**CETESB, 2021**). Resumidamente, este equipamento opera mediante a liberação dos compostos de carbono presentes na amostra sob diferentes condições de temperatura e de oxidação (presença ou não de oxigênio). Os compostos liberados são convertidos a CO₂, passando-se os compostos

volatilizados através de um oxidante (MnO_2 a 912°C). O CO_2 é, em seguida, reduzido a metano, passando o gás através de um metanizador (impregnado com catalisador níquel a aproximadamente 550°C , em um fluxo de hidrogênio). Para quantificação do CH_4 é usado um detector de ionização de chama "FID".

3.3.2 Refletância

Para a avaliação da refletância, foi utilizado o analisador Smokestain Reflectometer modelo EEL 43M que utiliza lâmpada amarela sem comprimento de onda definida. A cada 10 amostras analisadas, a escala do refletômetro era ajustada para zero ou seja 100% de refletância, utilizando mesmo tipo de filtro não exposto, utilizado como branco. Este método utiliza a luz branca de uma lâmpada de tungstênio e uma cela fotossensível de selênio para determinar a porcentagem da luz refletida pelo filtro amostrado. Esta grandeza se relaciona com a transmitância da camada de CN depositada no filtro e, portanto, com o teor de CN coletado. Além disso, este método assume que a absorção da luz em toda a faixa de comprimentos de onda se deve ao CN, o que não se pode afirmar com relação às outras partículas de origem mineral que podem absorver a luz (JERÔNIMO, 2020).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Figura 1** abaixo apresenta as correlações entre carbono elementar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) e Índice de Obscurecimento ($100 - \text{Refletância}$) para as cinco estações deste estudo. Entre os modelos exponencial, linear e polinomial, o exponencial foi o que apresentou o melhor R^2 e portanto, adotado. Verifica-se uma forte correlação uma vez que o índice de conformidade R^2 , em todas as estações, é igual ou maior que 0,88, conforme se observa na **Tabela 1**.

Figura 1 – Correlações entre carbono elementar e índice de obscurecimento por estação, no período de 2020 e 2021.

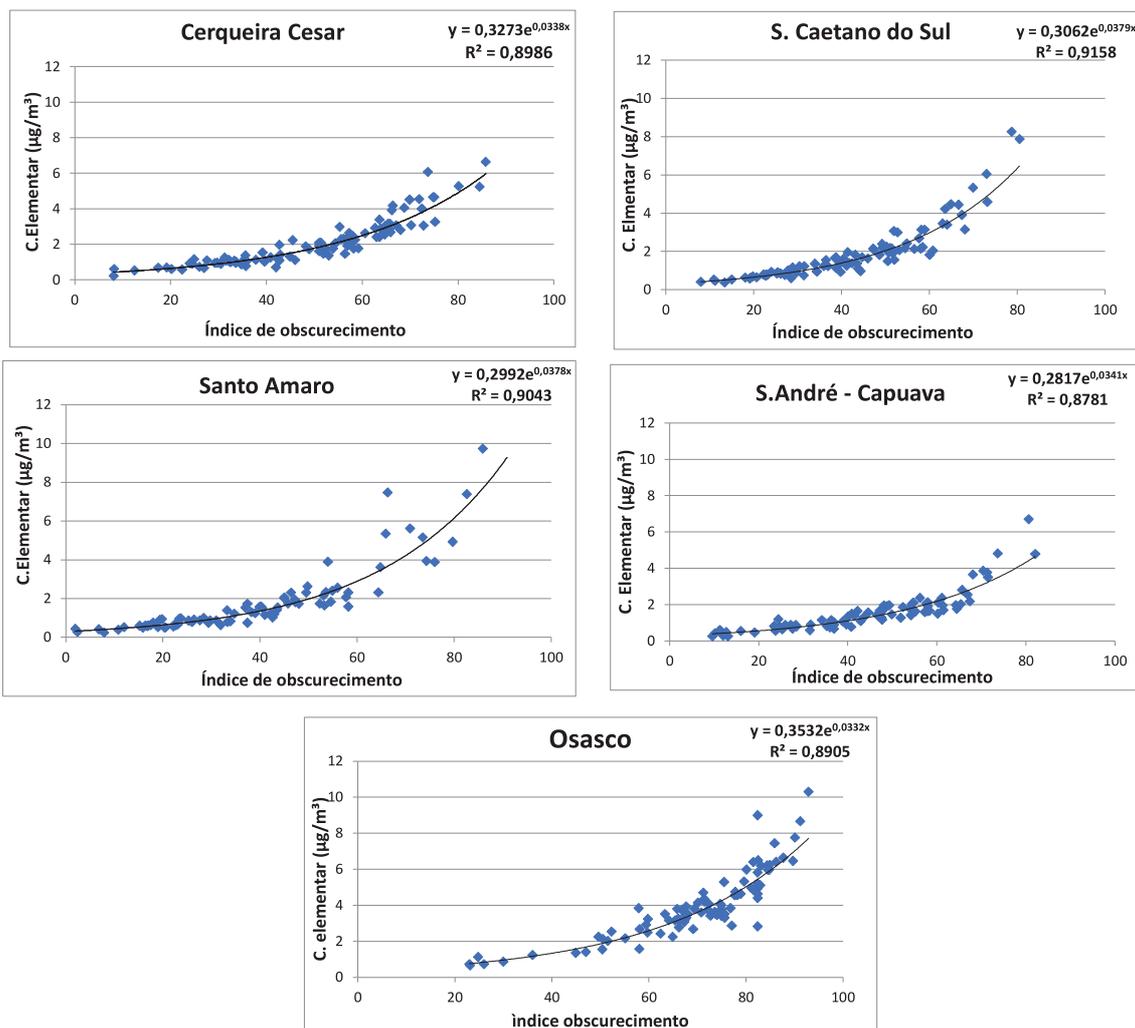


Figura 2 - Correlações entre carbono elementar e índice de obscurecimento obtido em todas as estações no período de 2020 e 2021.

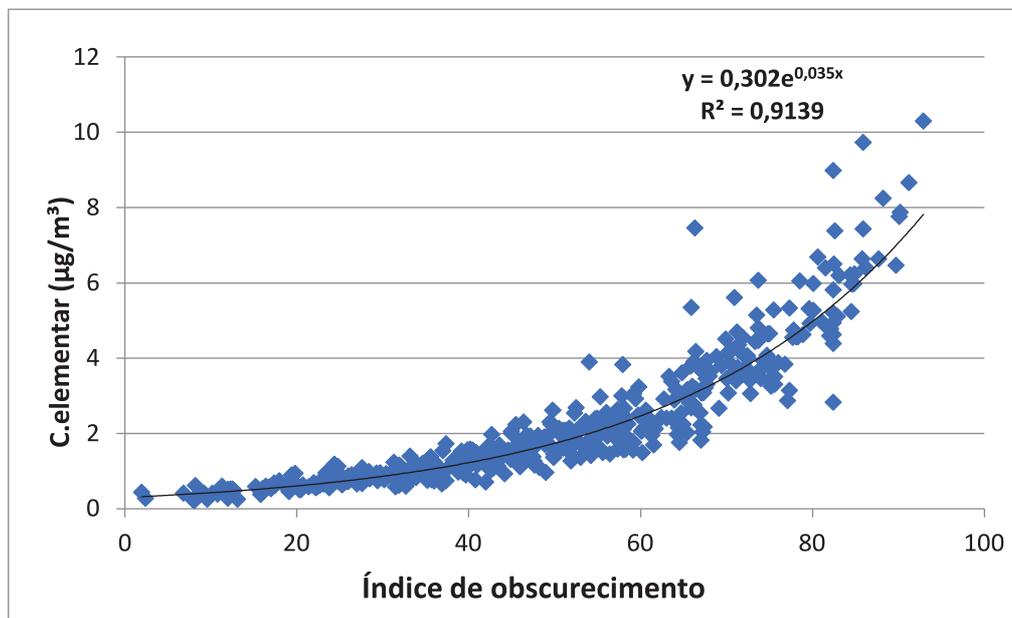


Tabela 1 - Parâmetros obtidos nas correlações entre carbono elementar e índice de obscurecimento.

ESTAÇÃO	ANO	Nº DE		COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO
		AMOSTRAS	EQUAÇÃO	
São Caetano do Sul	2020/2021	91	$y = 0,3062e^{0,0379x}$	$R^2 = 0,9158$
Santo André - Capuava	2020/2021	90	$Y = 0,2817e^{0,0341x}$	$R^2 = 0,8781$
Osasco	2020/2021	100	$Y = 0,3532e^{0,0332x}$	$R^2 = 0,8905$
Sto Amaro	2020/2021	84	$Y = 0,2992e^{0,0378x}$	$R^2 = 0,9043$
Cerqueira Cesar	2020/2021	103	$y = 0,3273e^{0,0338x}$	$R^2 = 0,8986$
Todas estações	2020/2021	468	$Y = 0,302e^{0,0349x}$	$R^2 = 0,9139$

Nota: y - Carbono elementar; x - Índice de obscurecimento

Complementarmente, foi feita a análise dos resíduos obtidos entre os valores de carbono elementar medido pela análise térmica e calculado pelo método óptico, utilizando a curva geral obtida para todas as estações (**Figura 3**). Os resíduos gerados em sua maioria, ficaram entre -1,0 e 1,0.

A **Figura 4** apresenta a distribuição da frequência dos resíduos obtidos. Nesta figura verifica-se o quão simétrico é o histograma (distribuição Gaussiana), e indica também o quanto os outros dados fora do centro se afastam desse modelo.

Figura 3 – Gráfico de resíduo da concentração de carbono elementar

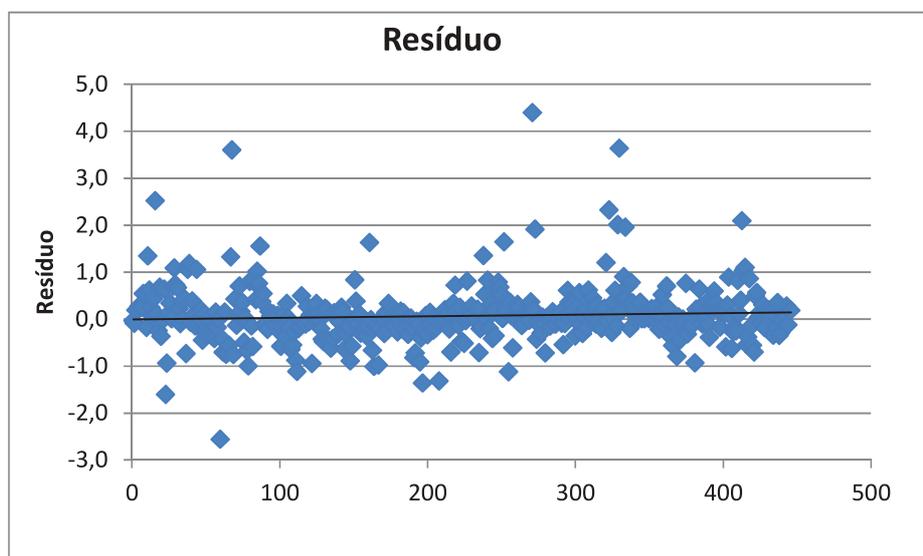
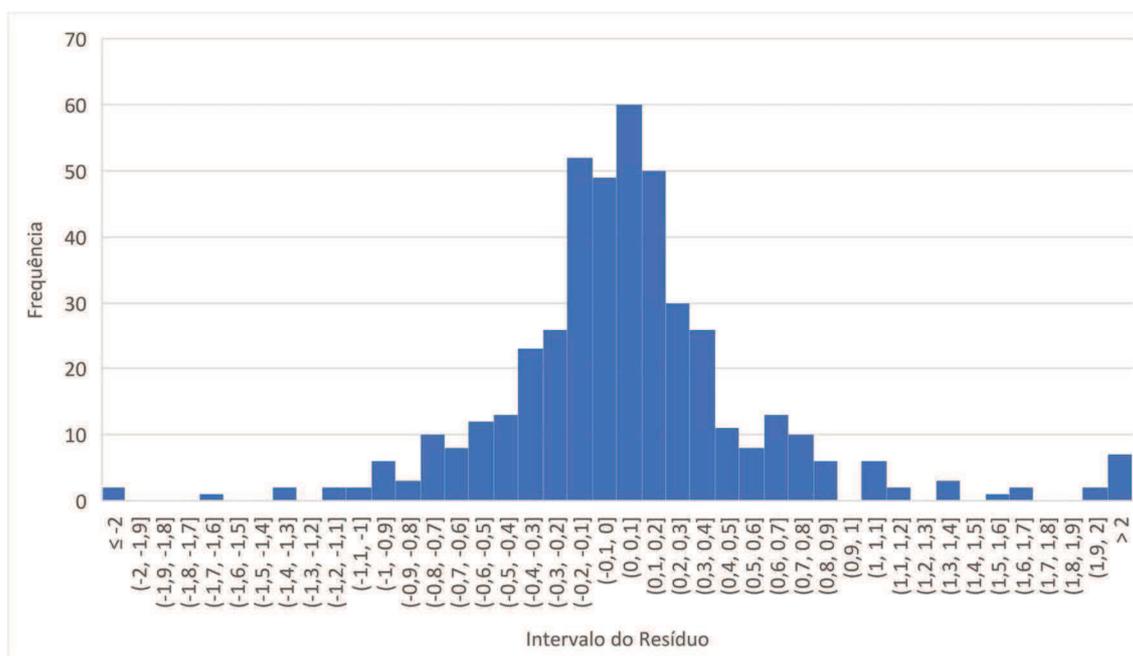


Figura 4 – Distribuição de frequência dos resíduos – histograma



Uma vez obtida a curva geral, foram calculadas as concentrações individuais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) de carbono elementar de cada local a partir das leituras do refletômetro, obtendo-se as médias de cada local no período de coleta correspondente. Estas médias foram então comparadas com os valores médios de carbono elementar obtido pela análise termo-óptica, conforme se observa na **Tabela 2**. Observa-se que as médias anuais de CE obtidas pelos dois métodos não diferem significativamente.

Tabela 2 – Comparação das médias de longo prazo de carbono elementar.

Método de Análise	Carbono Elementar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	C.César	Santo Amaro	S. Caetano do Sul	Osasco
Termo-óptico	2,068	1,785	1,943	4,003
Refletância	2,000	1,494	1,950	3,853
Δ (%)	3,29	10,69	-0,36	3,75

5. CONCLUSÃO

O estudo mostra forte correlação entre o CE (término-óptico) e o CN (óptico), o que possibilita o acompanhamento da evolução dos teores de carbono elementar no material particulado $\text{MP}_{2,5}$ na Região Metropolitana de São Paulo, com coleta em filtro de Teflon. Quanto ao parâmetro carbono orgânico não é possível a sua avaliação por este método, sendo necessária a análise termo-óptica. Cidades e locais de amostragem com características próximas a São Paulo poderão ter um acompanhamento da evolução do carbono elementar utilizando os mesmos recursos aqui descritos, ou seja, coleta do material particulado- $\text{MP}_{2,5}$ em filtro de teflon e análise óptica.

O método utilizado pode ser classificado como medição de carbono negro uma vez que no aetalômetro, método preferencial indicado pela OMS, há uma correlação entre uma medida ótica e o teor de carbono elementar, o que é também é satisfeito nesta avaliação.

Finalmente, o estudo mostra vantagens coerentes com o afirmado pela Organização Mundial da Saúde (**WHO 2021**), que “...medições de carbono negro efetuadas em filtros e relacionadas com parâmetros ópticos, tais como absorvância, são muito mais simples e baratas que as de medições de carbono elementar e, portanto, muito mais aplicáveis globalmente”

REFERÊNCIAS

Janssen, Nicole AH, Gerlofs-Nijland, Miriam E, Lanki, Timo, Salonen, Raimo O, Cassee, Flemming. et al. **Health effects of black carbon**. World Health Organization, WHO. Regional Office for Europe. (2012). Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/352615>. Acesso em: mar. 2023.

World Health Organization. (2021). **WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. World Health Organization. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>. Licença: CC BY-NC-SA 3.0 IGO Acesso em: mar. 2023.

Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES – Balneário Camboriú – S.C. **Caracterização de componentes de Aerosol da Grande São Paulo** – nov.1983

São Paulo, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, .CETESB. **Teores de Material Carbonáceo na Atmosfera da Grande São Paulo ECA – GSP Nº 2 - JUNHO 1988**

São Paulo, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, .CETESB. **Evolução das concentrações de Carbono Orgânico e Carbono Elementar no MP_{2,5} na Atmosfera de São Paulo - Cerqueira Cesar São Paulo, 2021 Disponível em <http://.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade> do ar/31 -publicações e relatórios**

ALONSO, Claudio Darwin. **Levels of Particulate Carbonaceous Material in São Paulo – Brasil**, Direction of Dr. Parkeer C. Reist. 1989 78F. Thesis (Master of Science in Public Health) Department of Environmental Sciences in Engineering, Faculty of the University of the North Caroline, Chapel Hill, 1989;

Jerônimo, M; Stewart, Q.; Weakley, A.T.; Giacomo, J.; Zhang, X.; Hyslop, N.; Dillner, A.M.; Shupler, M.; Brauer, M., **Analysis of black carbon on filters by image-based reflectance**; Atmos Environ (1994). 2020 February 15; 223.



Secretaria de
Meio Ambiente, Infraestrutura e Logística



SÃO PAULO
GOVERNO DO ESTADO

Acompanhe as redes sociais da CETESB:

-  Site: cetesb.sp.gov.br
-  Facebook: facebook.com/cetesbsp
-  LinkedIn: linkedin.com/company/cetesb
-  Instagram: instagram.com/cetesbsp
-  SoundCloud: soundcloud.com/cetesbsp