



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



ESTUDO DE ÍONS MAIORES NO EXTRATO AQUOSO DE PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

(PIBIC/CNPq/INPE)

Welison Michael Guimarães Andrade (Universidade Paulista - UNIP, Bolsista
PIBIC/CNPq)

E-mail: welison_mga@yahoo.com.br

Dra. Maria Cristina Forti (CST/ INEP, Orientador)

E-mail: cristina.forti@inpe.br

Julho de 2014

RESUMO

Para compreender os processos de emissão, transformação e contaminação da atmosfera urbana por poluentes é muito importante observar diferentes parâmetros de qualidade para identificar e quantificar espécies químicas, principalmente em áreas com forte influência antropogênicas, pois a atividade industrial e a frota de veículos automotores são os principais responsáveis pela emissão de gases e particulados na atmosfera. Em meio a outros poluentes atmosféricos, o material particulado inalável em suspensão (com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm) tem grande importância devido à sua composição química complexa, suas propriedades físicas e os impactos nocivos na saúde humana. Neste estudo de caso, a composição química do material particulado inalável (MP_{10}) foi determinada dosando-se os ânions (cloreto, nitrato e sulfato) e os cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio) maiores no extrato aquoso. Os protocolos analíticos para a dosagem dos diferentes íons já foram implementados e descritos no relatório anterior com a apresentação dos estudos estatísticos relativos à determinação da precisão e exatidão dos protocolos juntamente com a comparação entre os resultados da estação chuvosa com a seca. A atividade realizada até o presente é a elaboração de um protocolo para o uso da técnica de análise por injeção em fluxo (FIA) para a determinação de amônio em águas doces e em efluentes para ser utilizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias e que foi de forma eficiente aplicado ao estudo da composição química das espécies solúveis de nitrogênio reativo presentes no material particulado inalável.

Lista de Figuras

Figura 1 Sistema FIA montado no LAQUATEC.....	8
Figura 2 Cor amarela à esquerda, vermelho-cereja ao centro e púrpura à direita.....	9
Figura 3 Ensaio da estabilidade do indicador.....	11
Figura 4 Curva de calibração 1.....	13
Figura 5 Curva de calibração 2.....	14

Lista de tabelas

Tabela 1 :Teste de estabilidade do indicador	11
Tabela 2: Valores das leituras das absorvâncias (UA) para a curva de calibração 1, concentração(μM) e amostra certificada(μM).....	13
Tabela 3: Valores das leituras das absorvâncias (UA) para a curva de calibração 2, concentração(μM) e amostra certificada(μM).....	13
Tabela 4: Resumo estatístico da curva 1.....	16
Tabela 5: Resumo estatístico da curva 2.....	17

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	6
2. MATERIAIS E MÉTODO.....	8
2.1 Equipamento	8
2.2 Princípio de funcionamento.....	8
2.3 Preparação das soluções.....	9
3. RESULTADOS.....	10
3.1 Estabilidade do indicador.....	10
3.2 Curva de calibração.....	12
4. CONCLUSÃO.....	18
5. REFERÊNCIAS.....	19

1. INTRODUÇÃO

Para compreender os processos de emissão, transformação e contaminação da atmosfera urbana por poluentes é importante observar diferentes parâmetros de qualidade para identificar e quantificar espécies químicas, principalmente em áreas com forte influência antropogênicas, pois a atividade industrial e a frota de veículos automotores são os principais responsáveis pela emissão de gases e particulados na atmosfera. Em meio a outros poluentes atmosféricos, o material particulado inalável em suspensão (com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm) tem grande relevância devido à sua composição química complexa e suas propriedades físicas. Definimos a expressão Material Particulado para um composto de partículas sólidas e gotas de líquidos que se mantém suspenso na atmosfera devido suas dimensões pequenas. A composição química do material particulado inalável (MP_{10}) tem sido o foco de muitos estudos sobre seus impactos nocivos na saúde humana, pois são responsáveis por insuficiências respiratórias devido à sua deposição nos tecidos do sistema respiratório e em particular nos pulmões, resultando num aumento em atendimentos hospitalares e até mesmo em mortes prematuras. Causam também impactos ao meio ambiente, como danos à vegetação, contaminação do solo e redução da visibilidade.

Embora a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) tenha aumentado o número de pontos de observação do MP_{10} nos últimos anos, a rede de para fiscalização e monitoramento do MP_{10} , ainda é insuficiente, pois esse parâmetro é um dos principais indicadores da qualidade do ar nos centros urbanos. Dessa forma, torna-se de suma importância expandir essas avaliações para outras cidades, como as de médio porte, visto que pouco se conhece das características físico-químicas e dos efeitos da poluição nessas cidades. A partir desse argumento, o município de São José dos Campos foi alvo deste estudo, pelo seu porte e pela concentração de grandes indústrias, uma vez que a cidade conta apenas com um ponto de monitoramento automático para MP_{10} , analisando apenas a concentração em massa do material particulado. Dessa forma

este estudo visa caracterizar quimicamente o aerossol local, aferindo algumas espécies em sua fração solúvel, estimando as diferenças entre o período chuvoso e seco.

Este trabalho, por sua vez, permitiu estabelecer um protocolo para uso da técnica de análise por injeção em fluxo (FIA) para a determinação de amônio em águas doces e em efluentes bem como em extrato aquoso podendo ser utilizada para determinações desse íon no MP10. A análise por injeção em fluxo (FIA) envolve a injeção rápida da amostra em um fluxo contínuo de uma solução de transporte. Os fluxos dos reagentes e da solução de transporte são combinados nos pontos de confluência antes do sistema de detecção. A solução da amostra sofre dispersão em mistura com a solução de transporte e com reagente formando um produto que é transportado para o sistema de detecção e em seguida descartado.

2. MATERIAIS E MÉTODO

2.1 Equipamento

O equipamento utilizado para a detecção é o espectrofotômetro 600 S da marca FEMTO, acoplado a um sistema de injeção com bomba peristáltica de oito canais

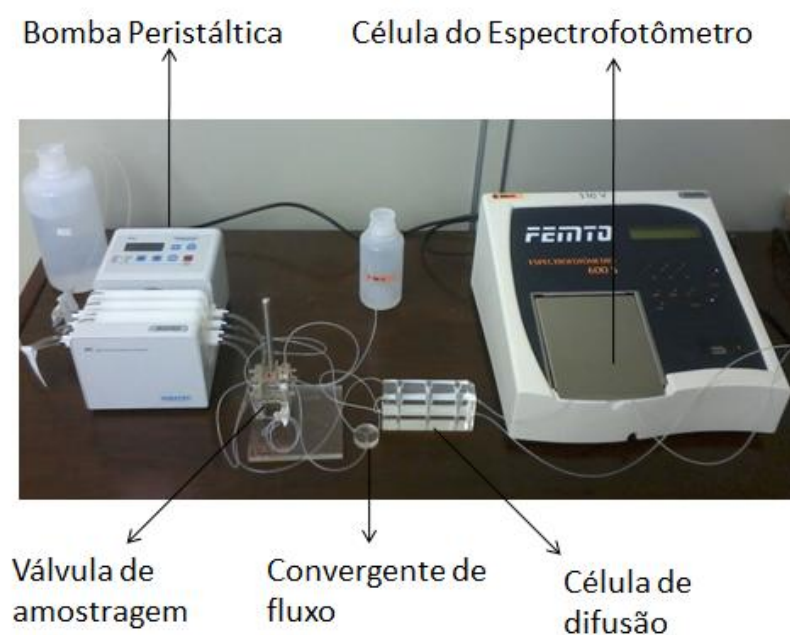


Figura 1 Sistema FIA montado no LAQUATEC

2.2 Princípio de funcionamento

A análise por injeção em fluxo (FIA – Fig. 1) envolve a injeção rápida da amostra em um fluxo contínuo de uma solução de transporte. Os fluxos dos reagentes e da solução de transporte são combinados nos pontos de confluência antes do sistema de detecção. A solução da amostra sofre dispersão e se mistura com a solução de transporte e com o

reagente formando um produto que é transportado para o compartimento de detecção e em seguida descartado.

2.3 Preparação das soluções

Foi preparada uma solução padrão estoque de 250 μM de Sulfato de Amônio (NH_4)₂SO₄ pesando 0,0066 gramas de sulfato de amônio, dissolvendo em um pouco de água deionizada tipo II e completado com água deionizada tipo II em balão de 200 mL. A partir desta solução estoque foram feitos quatro padrões sendo eles de 10, 25, 50 e 100 μM .

O hidróxido de sódio NaOH foi preparado pesando 4 gramas de NaOH, dissolvendo em um pouco de água deionizada do tipo II e completando em um balão de 1 litro com água deionizada do tipo II.

O indicador utilizado nesse método é o púrpura de bromocresol onde 1 grama é dissolvido em 5 mL de hidróxido de sódio 0,1 molar e completado com água deionizada até 250 mL. 5 mL desta solução estoque é diluída em 1 L de água deionizada, a solução de hidróxido de sódio 0,05 molar é adicionada à solução do indicador gota a gota até mudar para a cor vermelho-cereja, tomando cuidado para não atingir o ponto de virada do indicador que é a cor púrpura, conforme a figura 2 à direita

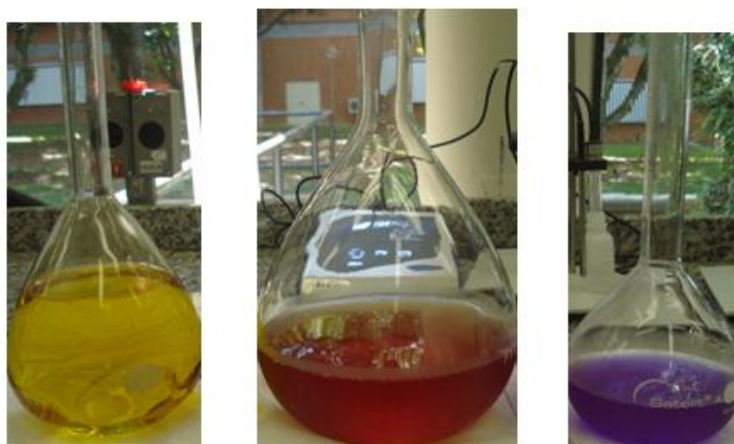


Figura 2 Cor amarela à esquerda, vermelho-cereja ao centro e púrpura à direita

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estabilidade do indicador

Foram anotadas as médias das absorvâncias (U.A) de cada padrão e com o auxílio do Excel foi traçado a curva de calibração, onde o coeficiente de determinação, também conhecido de R^2 deverá apresentar no gráfico um valor igual a 1 ou um outro valor muito próximo. Os valores esperados para curva de calibração foram diversos, pois condições como a temperatura e o tempo em que o indicador foi preparado influenciaram na curva. Durante o desenvolvimento do método verificou-se que há instabilidade nas leituras de absorvância dos padrões, quanto a curva é obtida em dias distintos ou mesmo em diferentes períodos para um único dia, assim a curva de calibração depende fortemente da estabilidade do indicador. A curva de calibração ideal depende do indicador, que muitas vezes apresenta instabilidade, por isso antes de traçar a curva de calibração o indicador deve ter sido preparado horas antes, pois após algumas horas já apresenta boa estabilidade. O indicador é estável por três dias e a solução estoque dos padrões é estável por 30 dias, os resultados dos testes referentes à estabilidade do indicador são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Teste de estabilidade do indicador

CURVA	Conc. ($\mu\text{M} \cdot \text{L}^{-1}$)	Média de Abs (UA)
1 1º dia de uso do indicador	24,89	0,044
	49,99	0,087
	94,88	0,190
	199,51	0,285
2 1º dia de uso do indicador	25,04	0,040
	50,08	0,072
	99,15	0,158
	199,51	0,275
3 4º dia de uso do indicador	25,04	0,035
	50,08	0,080
	99,15	0,241
	199,51	0,336
4 2º dia de uso do indicador	25,04	0,016
	50,08	0,030
	99,15	0,063
	199,51	0,128
5 1º dia de uso do indicador após deixá-lo em repouso	25,04	0,023
	50,08	0,042
	99,15	0,123
	199,51	0,286

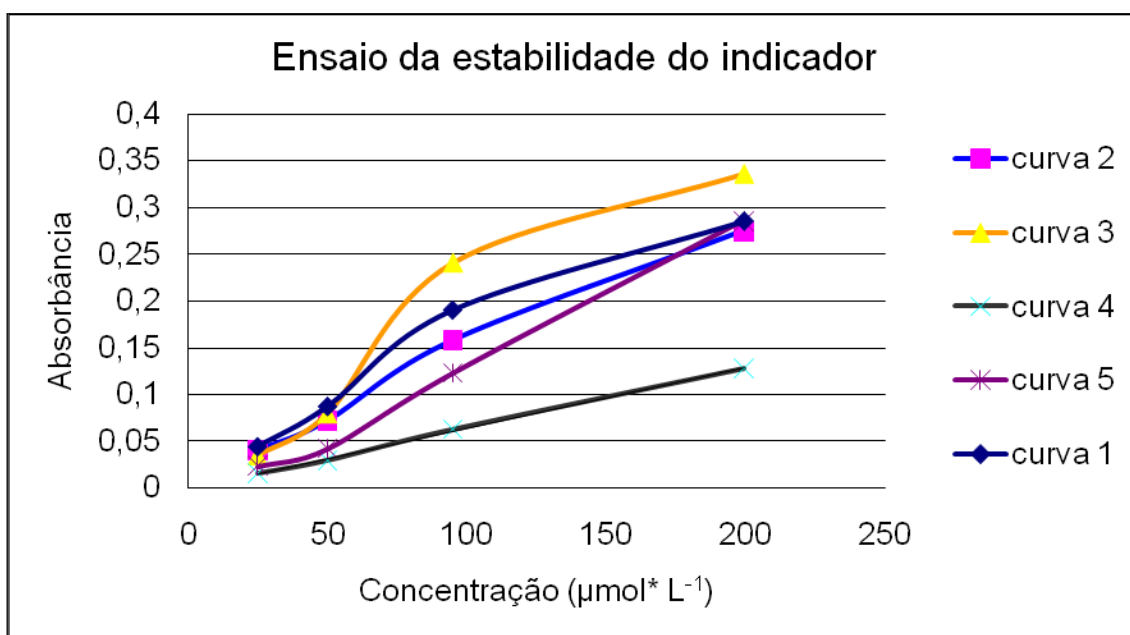


Figura 3 Ensaio da estabilidade do indicador

A curva 1 da figura 3 foi obtida utilizando-se o indicador logo após o preparo na parte da manhã o valor de R^2 para essa curva foi de 0,952.

As curvas 2,3,4,5 foram obtidas a partir de novos padrões e um novo indicador.

Para a curva 2 o indicador foi utilizado assim que foi preparado (parte da manhã) apresentando o valor de $R^2 = 0,992$, já a curva 5 que apresenta $R^2=0,994$ o indicador ficou em descanso (por 4 horas), sendo apenas utilizado na parte da tarde. A curva que apresentou melhor resultado foi a curva 4 com o valor de $R^2=0,999$ onde foi utilizado o mesmo das curvas 2 e 5, mas ficou armazenado durante 24 horas. A curva 3 foi obtida com o mesmo indicador porém ele ficou armazenado durante quatro dias e o coeficiente de correlação linear para essa curva foi $R^2=0,923$.

Este teste foi realizado para analisar a estabilidade do indicador, levando a conclusão que para apresentar uma boa curva de calibração o indicador deverá ser preparado 24 horas antes de sua utilização.

3.2 Curva de calibração

Na Tabela 2 e 3 estão mostrados os valores das diferentes concentrações dos padrões, em μM , e as correspondentes leituras da absorbância (unidade de absorbância) utilizados para a construção e teste das curvas de calibração.

Foram construídas 2 curvas de calibração (Figuras 4 e 5) e, para cada curva, foram realizadas três leituras de absorbância. Depois de construída a curva, foi determinada a concentração do amônio em amostras cujas concentrações eram conhecidas e certificadas (IC Standart1:100).

Tabela 2 Valores das leituras das absorvâncias (UA) para a curva de calibração 1, concentração(μM) e amostra certificada (μM)

Curva 1	Abs1	Abs2	Abs3	Média	Desvio	Conc. Teórica (μM)	Conc. Curva (μM)
P1	0,007	0,007	0,007	0,007	0,00000	9,9	
P2	0,016	0,017	0,017	0,017	0,00058	25,67	
P3	0,03	0,032	0,031	0,031	0,00100	50,54	
P4	0,059	0,061	0,059	0,060	0,00115	100	
IC Standart							
1:100	0,034	0,032	0,032	0,033	0,00115	50	54,1058

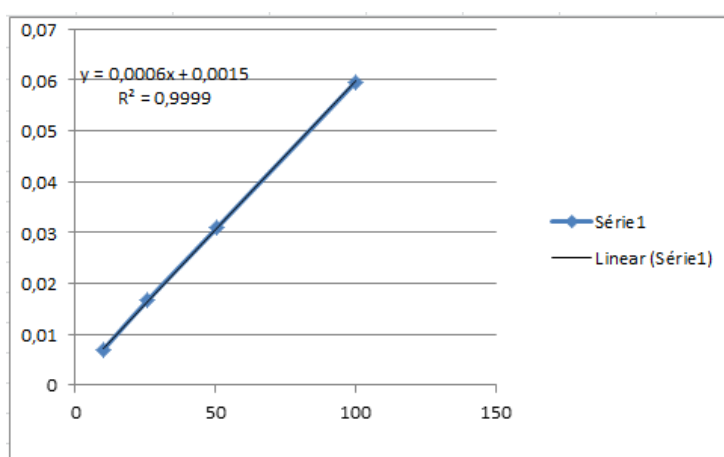


Figura 4 Curva de calibração 1

Tabela 3 Valores das leituras das absorvâncias (UA) para a curva de calibração 2, concentração(μM) e amostra certificada (μM)

Curva 2	Abs1	Abs2	Abs3	Média	Desvio	Conc. Teórica (μM)	Conc. Curva (μM)
P1	0,007	0,006	0,006	0,006	0,00058	10,24	
P2	0,015	0,016	0,016	0,016	0,00058	24,63	
P3	0,029	0,029	0,03	0,029	0,00058	50,23	
P4	0,058	0,06	0,059	0,059	0,00100	100,18	
IC Standart							
1:100	0,032	0,031	0,031	0,031	0,00058	50	52,1922

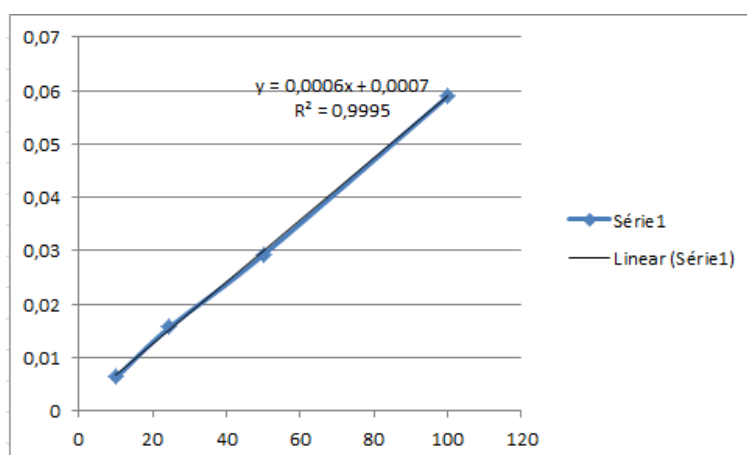


Figura 5 Curva de calibração 2

Com os valores das Tabelas 3 e 4 determinou-se as regressões lineares entre a absorvância e as concentrações para estabelecer as curvas de calibração. A partir destes dados, foram calculados os parâmetros de validade do procedimento analítico:

- Linearidade: fornecida pela curva de calibração e que estabelece a relação entre as concentrações e o sinal, deve obedecer a uma relação linear, pelo menos em um determinado intervalo de concentração;
- Exatidão: é a comparação entre o valor medido em relação a um valor real fornecido através de material de referência certificado;
- Precisão: está relacionada com a concordância entre as medidas entre si, quanto maior a dispersão dos valores fornecidos menor é a precisão;
- Sensibilidade: é a menor diferença entre duas medidas próximas que pode ser detectada pela técnica empregada. Quanto mais sensível o método maior a inclinação da curva de calibração. Os indicadores de sensibilidade são os limites de detecção e de quantificação, que são a menor concentração identificada e quantificada.

O limite de detecção é dado pela seguinte expressão:

$$LD = \frac{3 \cdot S_{curva}}{m}$$

O limite de quantificação é determinado pela fórmula:

$$LQ = \frac{10 \cdot S_{curva}}{m}$$

Onde:

LD- Limite de Detecção;

LQ- Limite de quantificação;

S curva- desvio padrão da curva de calibração;

m- coeficiente angular da curva de calibração.

Tabela 4 Resumo estatístico da curva 1

ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO					
R múltiplo		0,999965825			
R-Quadrado (%)		99,9931652			
R-quadrado ajustado		0,999897477			
Erro padrão		0,000232171			
ANÁLISE DE VARIÂNCIA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,001577202	0,001577202	29259,80148	3,41748E-05
Resíduo	2	1,07807E-07	5,39034E-08		
Total	3	0,00157731			
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	
Interseção	0,00145852	0,000196366	7,427549403	0,017647877	
Variável X 1	0,000582268	3,40398E-06	171,0549662	3,41748E-05	
LD	1,16				
LQ	3,866667				

O valor de P gerado pela análise de variância é menor do que 0,05 isso indica que há uma relação estatisticamente significativa entre a absorbância e a concentração com 95% de confiança. O quadrado do coeficiente de correlação aponta que o modelo linear explica 99,993% da variabilidade da absorbância e o coeficiente de correlação igual a 0,9999 indica a forte relação entre as duas variáveis. O valor do desvio-padrão estimado para essa curva de calibração foi de 0,00023 o qual foi utilizado para determinar os limites de detecção e quantificação para essa curva.

Tabela 5 Resumo estatístico da curva 2

ESTATÍSTICA DE REGRESSÃO					
R múltiplo		0,999734783			
R-Quadrado (%)		99,9469636			
R-quadrado ajustado		0,999204453			
Erro padrão		0,000648037			
ANÁLISE DE VARIÂNCIA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,001582796	0,001582796	3768,992	0,000265
Resíduo	2	8,39904E-07	4,19952E-07		
Total	3	0,001583636			
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	
Interseção	0,000669979	0,000545132	1,229020973	0,344043	
Variável X 1	0,000581032	9,46427E-06	61,39211828	0,000265	
LD	3,24				
LQ	10,8				

O valor de P obtido pela análise de variância também é menor do que 0,05 atestando que existe uma relação estatisticamente significativa entre a absorbância e a concentração com 95% de confiança. O quadrado do coeficiente de correlação indica que o modelo linear explica 99,946% da variabilidade da absorbância e o coeficiente de correlação igual a 0,9999 aponta a forte relação entre as duas variáveis. O valor do desvio-padrão para essa curva de calibração foi de 0,000648 o qual foi utilizado para determinar os limites de detecção e quantificação para essa curva.

4. CONCLUSÃO

A técnica de espectroscopia empregando o sistema de injeção de fluxo (FIA) na detecção de amônio em águas mostrou muita eficiência e resultados satisfatórios. Nos testes verificou-se que o limite de absorbância detectado é de 0,010 UA, pois uma leitura menor implica na última casa decimal que fica oscilando, não sendo confiável a análise de um valor que varia a todo o momento, chegando à conclusão de que a menor concentração que podemos trabalhar no FIA, para determinação do NH_4 , é de 10 μM . Desta forma, este método é adequado para realizar determinações de amônio em águas naturais e em extratos aquosos de material particulado já que nesses meios as concentrações são relativamente baixas necessitando de método sensível e com baixos limites de determinação.

5. REFERÊNCIAS

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Qualidade do ar. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2008**, Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. Acesso em: 18/09/2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução/conama/N.º 003 de 28 de junho de 1990. Publicada no D.O.U, de 22/08/90, Seção I, Págs. 15.937 a 15.939. Disponível em: <http://www.ibram.df.gov.br> Acesso em: 14/08/2009.

FERREIRA, T. M., et al. **Caracterização morfológica e química do particulado atmosférico em uma região urbana: São José dos Campos**. São José dos Campos: INPE, 2011. V. 1, 66p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/05.26.18.34). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39PAU6H>

FORTI, M. C., et al. **Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC**. São José dos Campos: INPE, 2011(a). v. 1, p. 52 (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.48-NTC). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ7P2>.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. **Protocolo para uso da técnica de espectroscopia empregando sistemas de injeção de fluxo (FIA) para detecção de nitrato em águas**. São José dos Campos: INPE, 2012. v. 1, 36 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.20.16.38-NTC).