

# **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)**

**Aline Cristiane Monteiro (Univap, Bolsista PIBIC/CNPq)**

**E-mail: [aline.pangeia@bol.com.br](mailto:aline.pangeia@bol.com.br)**

**Dra. Maria Cristina Forti (CST /INPE, Orientadora)**

**E-mail: [cristina.forti@inpe.br](mailto:cristina.forti@inpe.br)**

**Julho de 2011**

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida, por estar sempre no meu caminho, iluminando e guiando as escolhas certas. A minha orientadora Dra. Maria Cristina Forti pela paciência e incentivo a minha formação científica. Agradeço também pelo apoio prestado e convivência diária de Tatiane Ferreira, Roberta Alcaide e Willian Ferreira.

## Resumo

A revolução Industrial trouxe consigo diversos danos ao meio ambiente, sendo um deles as emissões de poluentes, gerados pela utilização de carvão e petróleo entre outras coisas. Diariamente é introduzido na atmosfera diversas espécies químicas, decorrentes de processos naturais e antrópicos. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar quimicamente o aerossol local da cidade de São José dos Campos/SP, em suas frações fina ( $MP_{2,5}$ ) e grossa ( $MP_{2,5-10}$ ), afim de identificar algumas espécies químicas em sua fração solúvel no período chuvoso (março/2010) e seco (julho/2010). Para tal foi coletado material particulado com frequência diária utilizando um amostrador dicotômico que foi instalado no INPE ( Instituto de Pesquisas Espaciais) em São José dos Campos/SP, sobre o edifício CEA (Ciências Espaciais e Atmosféricas) a cerca de 10 metros do solo. Nessas amostras, foram dosados os ânions maiores ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ ), nos extratos aquosos de ambas as frações, utilizando a técnica de cromatografia líquida de troca iônica. Os resultados do íon cloreto no período seco foram de  $0,0682\text{mg.g}^{-1}$  na fração fina e  $7,95\text{ mg.g}^{-1}$  na grossa, com relação ao período chuvoso os valores das frações foram de  $2,66\text{mg.g}^{-1}$  para a fina e  $16,9\text{ mg.g}^{-1}$  para a grossa, indicando predominância na fração grossa para os dois períodos, com maiores concentrações no período chuvoso, para ambas as modas. O mesmo pode ser observado para o íon nitrato, cuja concentração foi de  $24,7\text{ mg.g}^{-1}$  e  $39,6\text{ mg.g}^{-1}$  para a fração fina e grossa, respectivamente no período seco, e de  $20,74\text{ mg.g}^{-1}$  e  $34,5\text{ mg.g}^{-1}$  para a fração fina e grossa, respectivamente no período chuvoso, porém com diferença menos significativas entre o período seco e chuvoso. Em relação ao sulfato, as concentrações foram  $141\text{ mg.g}^{-1}$  e  $29,3\text{ mg.g}^{-1}$  para a fração fina e grossa, respectivamente no período chuvoso e  $85,0\text{ mg.g}^{-1}$  ,e  $27,0\text{ mg.g}^{-1}$  para a fração fina e grossa, respectivamente no período seco, com concentração maior no período chuvoso. .Desse modo, pode-se concluir que o sulfato, no extrato aquoso é predominantemente de origem antrópica por se encontrar principalmente na fração fina. O cloreto, nessa região é encontrado na fração grossa indicando ser provavelmente de origem marinha. Com relação ao nitrato, observa-se uma participação equivalente nas duas frações mostrando que, além de um componente natural, existe uma contribuição antrópica não desprezível.

## Lista de Figuras

	<u>Página</u>
Figura 1 – Google Earth (2010); UTM 23k, 412063 L, 74332635 S, 617 M .....	14
Figura 2 – Foto do amostrador dicotômico e medidor de volume .....	14
Figura 3 – Foto do porta –filtro montado (a) e desmontado (b) .....	15
Figura 4 – Foto do Cromatógrafo líquido de troca iônica .....	17
Figura 5 – Esquema da coluna separadora ou analítica indicando os grupos quartenários de amônio (a) e a separação de ânions por troca iônica(b) .....	17
Figura 6 – Exemplo de cromatograma obtido para analisar as concentrações dos padrões empregados ao método. .....	20
Figura 7 – Reta gerada na curva de calibração (I.C.) para Cloreto .....	20

## Lista de Tabela

	<u>Página</u>
Tabela 1 – Concentração de Padrões de ânions (triplicata) para calibração do (I.C.) .....	16
Tabela 2 – Valores médios de Exatidão e Precisão .....	18
Tabela 3 - Estatísticas de $Cl^-$ , $NO_3^-$ e $SO_4^{2-}$ no extrato aquoso e do Material Particulado em $mg.g^{-1}$ amostrado em março e julho de 2010 em São José dos Campos/SP . .....	25

## Lista de Símbolos

$\mu\text{m}$	Micrômetro
$^{\circ}\text{C}$	Temperatura, graus Celsius
$\mu\text{S/cm}$	Condutividade, microsimens
$\text{Km}^2$	Quilometro quadrado
$^{\circ}\text{K}$	Temperatura, Kelvin
$\text{mL}$	Mililitro
$\text{Mm}$	Milímetros
$\text{mmol.L}^{-1}$	Concentração, milimolar
$\text{MPa}$	Pressão; mega Pascal
$\text{mg.g}^{-1}$	Miligrama por grama
$\mu\text{L}$	Micro litro
$\mu\text{mol.L}^{-1}$	Concentração, micromolar
$\mu\text{g.m}^{-3}$	Microgramas por metro cúbico
$\text{mg.L}^{-1}$	Miligramas por litro
$\text{G}$	Gramas

## Lista de gráficos

### Página

Gráfico 1 - Concentração diária de MP <sub>10</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e o total pluviométrico (mm) para o período chuvoso (março)	22
Gráfico 2 - Concentração diária de MP <sub>10</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e o total pluviométrico (mm) para o período seco (julho)	23

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CEA	Ciências Espaciais e Atmosféricas
SP	São Paulo
SJC	São José dos Campos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTA	Centro Técnico Aeroespacial
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I.C	Cromatografia a Líquida de troca Iônica
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias
OMS	Organização Mundial da saúde
$MP_{\leq 2,5}$	Material Particulado moda fina
$MP_{2,5-10}$	Material Particulado moda grossa
$MP_{10}$	Material Particulado Inalável
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente



## Sumário

	<u>Página</u>
<b>1. Introdução</b> .....	10
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> .....	11
2.1 Características e composição química do material particulado (MP <sub>10</sub> ).....	11
<b>3. Material e Método</b> .....	13
3.1 Local de estudo .....	13
3.2 Amostragem .....	13
3.3 Análises Gravimétricas .....	15
3.4 Preparação do Extrato Aquoso .....	15
3.5 Análises químicas .....	16
3.6 Validação do método .....	18
3.7 Calibração (I.C.) .....	20
<b>4. Resultados</b> .....	21
4.1 Concentração em massa do material particulado .....	21
4.2 Análise Estatística .....	24
<b>5. Conclusão</b> .....	26
<b>6. Referências Citadas</b> .....	26

## 1.Introdução

No primeiro relatório foi discutida a composição do particulado atmosférico e sua morfologia, neste relatório dando continuidade ao anterior complementamos o estudo discutindo a composição dos ânions no extrato aquoso de aerossóis. O material estudado é, o particulado inalável ( $MP_{10}$ ) em suspensão na atmosfera em sua moda fina ( $MP_{2,5}$  diâmetro de corte inferior  $2,5\mu m$ ) e grossa ( $MP_{2,5-10}$  diâmetro de corte entre  $2,5$  e  $10\mu m$ ).

O material particulado que pode contribuir para a contaminação da atmosfera nos centros urbanos é gerado, principalmente, por atividades de origem antrópica como, por exemplo, partículas e gases emitidos por indústrias e veículos automotivos. Devido ao potencial do  $MP_{10}$  em causar danos ao meio ambiente e a saúde em vista de sua composição química, propriedades físicas e concentração, faz-se necessário o monitoramento contínuo do mesmo para garantir o controle da qualidade do ar. No entanto, tal monitoramento tem sido realizado principalmente nas grandes metrópoles, e pouco se conhece das características da qualidade do ar nas pequenas e médias cidades. Além do monitoramento é preciso também desenvolver estudos detalhados sobre a composição desse material de tal forma a subsidiar estudos sobre seus impactos na saúde humana e nos seres vivos em geral bem como para subsidiar políticas de controle de suas emissões.

Segundo Peloso (2006) a região do vale do Paraíba vem crescendo num ritmo acelerado, sendo que entre os anos de 1980 e 1991, foi observado um aumento populacional significativo de 94,81%. Dentre as cidades desta região destaca-se São José dos Campos, que tem apresentado elevado crescimento na urbanização e na industrialização e, conseqüentemente, aumento no nível de poluição atmosférica.

Em função dos possíveis impactos do material particulado em suspensão na atmosfera bem como do crescimento e desenvolvimento da cidade de São José dos Campos, desenvolveu-se um estudo com o objetivo de caracterizar as propriedades físico-químicas do MP em um ponto dessa cidade considerando que ela é uma cidade de médio porte e onde faltam estudos com esse enfoque, comparando-se observações realizadas em um período seco e outro chuvoso.

## 2 - Revisão Bibliográfica

### 2.1 Características e composição química do material particulado (MP<sub>10</sub>)

As altas taxas de poluição, encontradas em determinados centros urbanos, nas últimas décadas tem-se agravado implicando em danos ao meio ambiente e a saúde do ser humano. Isso se deve ao crescimento da industrialização, bem como da população urbana, que traz consigo uma maior demanda por consumo energético, tendo como conseqüência a emissão de poluentes atmosféricos. No material particulado, proveniente de ações antrópicas, podem ser encontradas as espécies químicas inorgânicas (cloreto, nitrato, sulfato e metais traços), orgânicas (carbono e hidrocarbonetos) e outras espécies (Bourotte, 2002). Nas últimas décadas, nos Estados Unidos e na Europa, efeitos causados pela emissão de poluentes e precipitações de chuva ácida tem se tornado um agravante ambiental, devido principalmente ao aumento de  $SO_2$  gerado pela queima de combustíveis fósseis (Migliavacca, et. al. 2005 apud).

Durante os processos de queima são introduzidos na atmosfera diversos compostos sendo alguns deles formados por enxofre ( $SO_x$ ) e óxido de nitrogênio ( $NO_x$ ). Esses por sua vez são transformados por reações químicas em ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e nítrico ( $HNO_3$ ), respectivamente, e contribuem para a precipitação de chuvas ácidas. Um dos principais compostos gerado pela combustão ocasionada pela queima de combustíveis fósseis é o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e óxidos de enxofre ( $SO_2$  e  $SO_3$ ) (Hespanhol, et. al. 2005).

Com relação ao carbono contido em aerossóis, que atendem pelo nome de aerossóis carbonosos ou carbonáceos, Alves (2005) afirma que tais aerossóis podem ser apresentados pela mistura de composto inorgânico (C.I), carbono orgânico ( $CO$ ), carbono negro ( $CN$ ) (gerado pela combustão incompleta de combustíveis fósseis) e carbono elementar ( $CE$ ), sendo o  $CN$  e  $CO$  constituído principalmente por produtos de origem antrópicas, provenientes da combustão de derivados de petróleo e de frotas veiculares. Essas espécies químicas encontram-se principalmente no MP<sub>2,5</sub>.

Freitas e Solci (2009) realizaram em Londrina – PR um estudo sobre a composição química das espécies químicas de cloreto, nitrato e sulfato em áreas urbanas e rurais do município. Os autores tiveram como objetivo caracterizar a emissão de poluentes em distintas fontes de poluição da região, através de coletas de material particulado respirável (MP<sub>2,5</sub>) e inalável (MP<sub>10</sub>) nos períodos diurno e noturno entre os meses de março e abril de 2007. Os resultados das análises do extrato aquoso para ânions, apresentaram para MP<sub>10</sub> uma significativa porcentagem em massa para a área urbana (70%) e rural (67%), sendo predominante as partículas finas (MP<sub>2,5</sub>), estando de acordo com resultados obtidos por outros estudos realizados em áreas urbanas. Com relação às concentrações médias dos íons, os autores verificaram que existiam maiores concentrações em ambientes urbanos para  $Cl^-$  (0,29 $^{\circ}$ µg/m<sup>3</sup>),  $NO_3^-$  (0,28 $^{\circ}$ µg/m<sup>3</sup>)

e  $SO_4^{-2}$  ( $0,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), enquanto que para ambientes rurais observaram menor concentração com  $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{-2}$ , respectivamente, concluindo que ações antrópicas contribuem para a poluição atmosférica.

Tendo em vista que municípios de porte médio vêm crescendo a cada ano, é importante realizar estudos mais detalhados nessas regiões, com o objetivo de ampliar o conhecimento sobre as características físico-químicas da atmosfera e assim, contribuir para programas de prevenção de controle das emissões de poluentes.

Levando em conta essas observações, propõe-se neste trabalho realizar um estudo para caracterizar a composição química do extrato aquoso do particulado atmosférico, tanto em sua moda grossa como na fina, para avaliar a variação da concentração do material particulado inalável numa cidade de médio porte em diferentes períodos do ano.

### 3 Material e Método

Neste item é apresentada a descrição da área de estudo, método de coleta, preparação das amostras, descrição do método analítico, protocolo das análises químicas.

#### 3.1- Local de Estudo

O município de São José dos Campos está situado no Estado de São Paulo, nas coordenadas geográficas 23°10'S e 45°54' O, com altitude média de 600 m. A área do município é de 1.099,60 Km<sup>2</sup>, sendo a área urbana 361,95 Km<sup>2</sup>, e a área rural 734,39 Km<sup>2</sup>, com o distrito de São Francisco Xavier com 3,26 Km<sup>2</sup>. A população total é estimada em 615,871 habitantes (IBGE-2009), a industrialização da cidade teve um crescimento significativo a partir de 1950, com a instalação do Centro Técnico Aeroespacial – CTA.

A cidade de São José dos Campos está próxima ao trópico de capricórnio o que lhe confere forte irradiância solar (Salles, 2009). O clima do município é tropical sub-quento com período de seca no outono-inverno e chuvoso na primavera-verão. No inverno essa região recebe uma corrente de ar frio, vinda do Pólo Sul que acarreta a invasões de frentes frias e instabilidades tropicais. O município é constituído por picos, serras e montanhas e está próximo a Serra do Mar e da Mantiqueira. Na Serra do Mar e da Mantiqueira há formação de barreiras que deixa o clima da região, com pouca umidade e maior ocorrência de chuvas.

#### 3.2 Amostragem

As amostras foram coletas no INPE de São José dos Campos – SP (Figura 1) utilizando um coletor dicotômico (Figura 2); o coletor foi instalado sobre o edifício CEA novo a cerca de 10 metros do solo. Esse tipo de amostrador permitiu coletar amostras com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm (particulado inalável) divididas na moda grossa (MP<sub>2,5-10</sub> diâmetro de corte entre 2,5 e 10µm) e fina (MP<sub>2,5</sub> diâmetro de corte inferior 2,5µm). Como substrato de coleta utilizou-se membranas de policarbonato (Millipore) com diâmetro de 47 mm e 0,4 µm de porosidade para a moda fina e 8,0 µm de porosidade para a moda grossa montadas em um porta filtro (figura 3) que foi acoplado ao amostrador. As citadas amostras foram coletadas diariamente em períodos de 24h. Para este trabalho foram selecionados dois meses para representar os diferentes períodos da região, sendo o período chuvoso representado por Março/2010 e o seco por Julho/2010.



Figura 1: Google Earth (2010), UTM 23K 412063 L, 7433263 S, 617 M

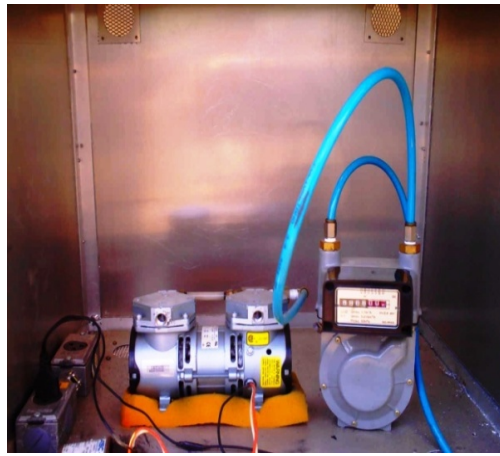


Figura 2 –Foto do amostrador Dicotômico e medidor de volume; autor(a): Aline C. Monteiro (25/01/2011) – INPE –SJC / SP



(a)



(b)

Figura 3. Foto do Porta filtro montado (a) e desmontado (b); Autor: Monteiro, A. C. (25/01/2011).

### 3.3 Análises Gravimétricas

Para determinação da massa de material particulado empregou-se o método gravimétrico que se constituiu na pesagem dos filtros, antes e depois das coleta em uma balança de precisão de cinco casas decimais da marca Shimadzu modelo AUW220D. Antes de cada pesagem os filtros foram equilibrados em dessecador por 24 horas. No momento da pesagem as cargas eletrostáticas foram removidas utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu modelo Stablo-EX. A diferença entre o peso final e o peso inicial foi dividida pelo volume amostrado determinando-se assim a concentração volumétrica do particulado tanto na moda fina como na grossa.

### 3.4. Preparação do Extrato Aquoso

O extrato aquoso foi preparado a partir do material particulado coletado em filtros de policarbonato. Os filtros foram retirados dos porta - filtros e transferidos para frascos de polietileno de alta densidade. Após a transferência adicionou-se gravimetricamente nos frascos receptores, cerca de 30 mL de água ultra-pura tipo II (condutividade inferior a 0,05  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), utilizando uma balança Marte de duas casas decimais modelo AS-F1.

Ao término da pesagem as amostras foram submetidas por 30 minutos no ultrassom, para acelerar o processo de solubilização e, após a solubilização procedeu-se a filtragem final.

O porta – filtro e a seringa foram enxaguados com água ultra-pura tipo II por cinco vezes com o volume da seringa (30 mL). Após o procedimento inseriu-se o filtro (membrana de acetato de celulose) no porta – filtro, e enxaguou-se o mesmo com uma vez o volume da seringa. Em seguida retirou-se uma alíquota do extrato aquoso da ordem de 5 mL, e enxaguou-se todo o sistema (seringa, filtro, porta – filtro). Por fim as amostras foram armazenadas sob refrigeração à 4 °C.

### 3.5 Análises químicas

As análises químicas dos ânions foram feitas no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) no INPE (Instituto de Pesquisas Espaciais) de São José dos Campos/SP. As análises dos ânions foram feitas pela técnica de cromatografia líquida de troca iônica (figura 4), o equipamento utilizado para as análises foi o modelo 850 Professional IC da marca Metrohm com detector de condutividade elétrica. Com a técnica de cromatografia a líquido realizam-se análises físico-químicas para separar misturas de substâncias. Sua separação é realizada através de duas fases: a primeira é a fase estacionária e a segunda é fase

móvel, que flui em uma determinada direção. A cromatografia é classificada de acordo com os estados físicos das duas fases mencionadas.

A Cromatografia Iônica (I.C) tem como base uma reação química estequiométrica entre íons de uma solução (fase móvel) e uma substância sólida (fase estacionária) contendo os grupos funcionais, que podem fixar os íons como resultado de forças eletrostáticas. No caso da I.C. para ânions, estes grupos funcionais são os quartenários de amônio. Nas Figuras 5 - a e b são mostradas as colunas com os grupos quartenários de amônio e como ocorre a separação de ânions por troca iônica. Como supressor químico foi utilizado o ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ , (100  $mmol.L^{-1}$ ) que foi preparado com 5 mL de  $H_2SO_4$ , e diluído em 1L de água ultra-pura (Tipo II), essa supressão elimina a condutividade do eluente deixando a técnica de separação mais sensível.

As amostras foram analisadas no modo isocrático, isto é, a composição do eluente é constante a fase móvel permanece inalterada durante toda a análise. O eluente utilizado é um composto de  $Na_2CO_3$  (3,2  $mmol.L^{-1}$ ) e de  $NAHCO_3$  (1  $mmol.L^{-1}$ ), preparado com 0,678g de  $Na_2CO_3$  e 0,168g de  $NAHCO_3$ , diluídos em 2L de água ultrapura (Tipo II). O fluxo do eluente durante as análises foi de 0,700  $ml.min^{-1}$ , com uma pressão de bomba de 5,18 MPa e o volume de injeção das amostras foi de 110,67  $\mu L$ . A coluna analítica utilizada foi a Metrosep A SUPP 5, a pré-coluna foi a Metrosep A SUPP 4/5 e o condutivímetro IC Detector 1.850.9010, todos da Metrohm. O tempo de eluição de cada análise, com essa configuração analítica foi de 11 a 15 minutos para cada amostra, a temperatura da amostra dentro sistema foi por volta de 26°C.

As soluções-padrão mono-elementares iniciais foram preparadas a partir de padrões analíticos com uma concentração de 1000  $mg.L^{-1}$ . A partir das concentrações dos padrões mostrados na Tabela 1, foi preparada uma solução composta contendo todos os ânions de interesse e, a partir desta, mais 6 diluições para a calibração multi-elementar, através da construção de uma, curva de calibração.

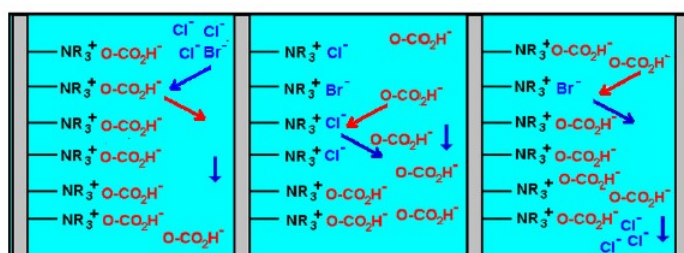


Tabela 1 - Concentração de Padrões de ânions ( triplicata) para Calibração do (I.C.)

Padrões	Concentração Média ( $\mu\text{mol/L}$ )			
	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Sulfato
1	0	0	0	0
2	1,09	1,45	0,584	0,756
3	2,72	3,40	1,77	1,62
4	5,31	5,92	3,52	3,49
5	10,4	10,8	6,28	6,04
6	20,8	21,3	12,5	11,9
7	52,7	56,9	32,4	31,4



Figura 4 – Foto Cromatógrafo líquido de troca iônica -; Autor(a) : Aline C. Monteiro (25/01/2011) INPE – SJC



(a)

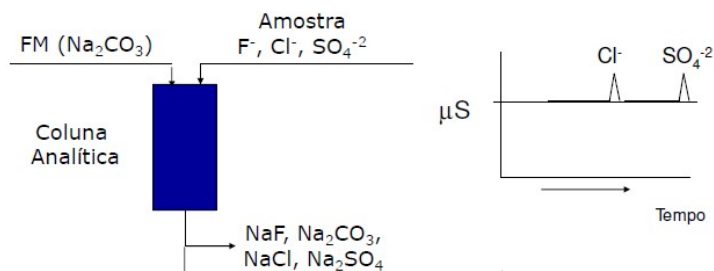


Figura 5 – Esquema da coluna separadora ou analítica indicando os grupos quaternários de amônio (a) e a separação de ânions por troca iônica (b).

### 3.6 – Validações do Método

A validação do método foi através da avaliação da exatidão e precisão. A exatidão de um método pode ser definida como o grau de concordância de um valor teórico com um valor experimental e, para aferir a exatidão utilizam-se valores de medidas repetidas de um mesmo padrão. A precisão de um método é definida pela reprodutibilidade e repetibilidade de várias medidas de uma mesma grandeza, ou seja, de uma mesma concentração. A precisão de resultados pode ser expressa, por métodos absolutos ou métodos relativos. A precisão através de métodos absolutos é a relação do desvio padrão com o valor médio, que corresponde para a diferença do valor exato de um número com seu valor aproximado, a expressão utilizada em métodos absolutos para encontrar seu erro é descrita pela seguinte equação:

$$EAx = x | x$$

Sendo:

$EA$  = erro absoluto de  $x$

$x$  = valor exato

$x$  = valor aproximado

A precisão obtida através do método relativo ou erro relativo é o quociente entre o erro absoluto que é o valor verdadeiro de uma grandeza e o valor aproximado. Para se encontrar o erro relativo dividi-se o erro absoluto pelo valor aproximado de  $x$  expresso através da relação a baixo:

$$ERx = \frac{EAx}{x^1}$$

Sendo:

$ERx$  = erro relativo

$EAx$  = erro absoluto aproximado de  $x$

$x^1$  = valor aproximado

Entretanto, neste trabalho utilizamos a exatidão das análises e não do método. Para isso utilizamos como referência um padrão certificado, que foi analisado logo após a calibração do método e, durante as determinações o padrão foi re-analisado de tal forma para obterem no mínimo cinco leituras para permitir o cálculo da estatística. Para determinar a precisão da análise analisamos, cinco padrões intermediários a cada 10 amostras, totalizando cinco leituras de cada

padrão no decorrer da análise. Ao término das análises realizou-se o cálculo da estatística para a validação do método empregado. Os valores médios de exatidão e precisão obtidos para essas análises e avaliação dos ânions  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Valores médios de Exatidão e Precisão das análises

<b>Valores Médios</b>		
Ânions	Média de exatidão	Média de precisão
$Cl^-$	87,5%	0,289%
$NO_3^-$	98,4%	0,113%
$SO_4^{2-}$	91,7%	0,233%

### 3.7 Calibração (I.C)

Calibração é o conjunto de várias operações para estabelecer a aferição de instrumentos e sistemas de medida. O presente trabalho realizou a calibração analítica do equipamento 850 Professional IC Metrom, para tal procedimento de calibração utilizou-se como referência padrões de composição química conhecida. Os padrões utilizados durante as análises são provenientes de soluções certificadas e de soluções preparadas a partir de protocolos certificados no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) no INPE (Instituto de Pesquisas Espaciais) de São José dos Campos/SP. Por meio das análises dos padrões procedeu-se a construção da curva de calibração. Os valores das concentrações dos padrões que foram empregados no método foram apresentados na tabela 1.

A partir de um analito de espécie química conhecida, foram gerados picos de amplitude de condutividade elétrica. Esses sinais foram relacionados com as concentrações dos padrões analisados e apresentados em forma de cromatogramas ( figura 6). A relação entre os sinais de condutividade elétrica e as concentrações dos padrões, gerou pontos que foram utilizados para a elaboração da curva de calibração empregada no método. A curva de calibração foi elaborada através da regressão linear sobre esses pontos. A reta gerada para a calibração de cloreto apresentada na figura 7, e sua, equação é representada pela expressão (3.71) a baixo :

(3.71)

$$y = ax + b$$

Sendo:

$y$  = sinal gerado por condutividade elétrica (analito)

$a$  = coeficiente angular

$x$  = concentração

$b$  = coeficiente linear

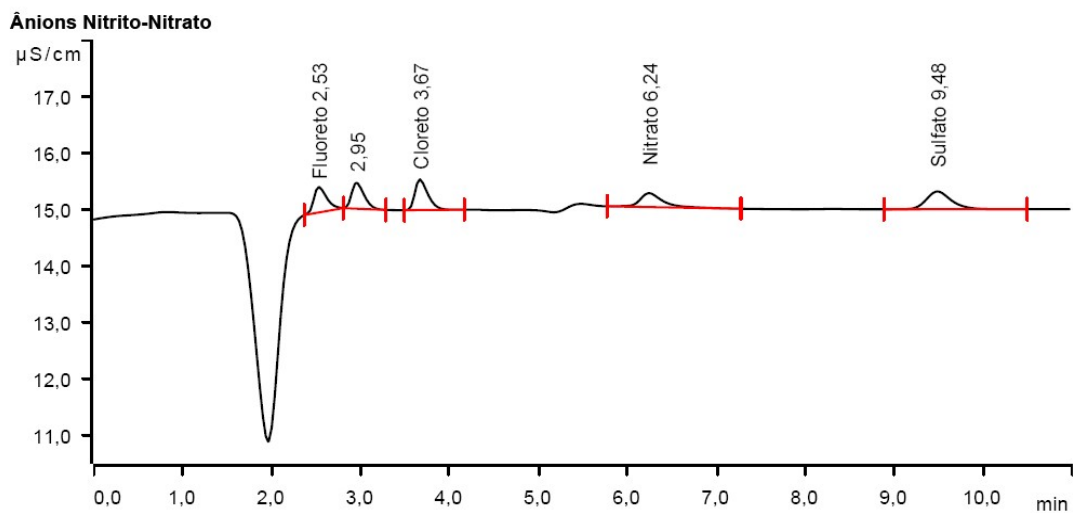


Figura 6 – Exemplo de cromatograma obtido para analisar as concentrações dos padrões empregados ao método.

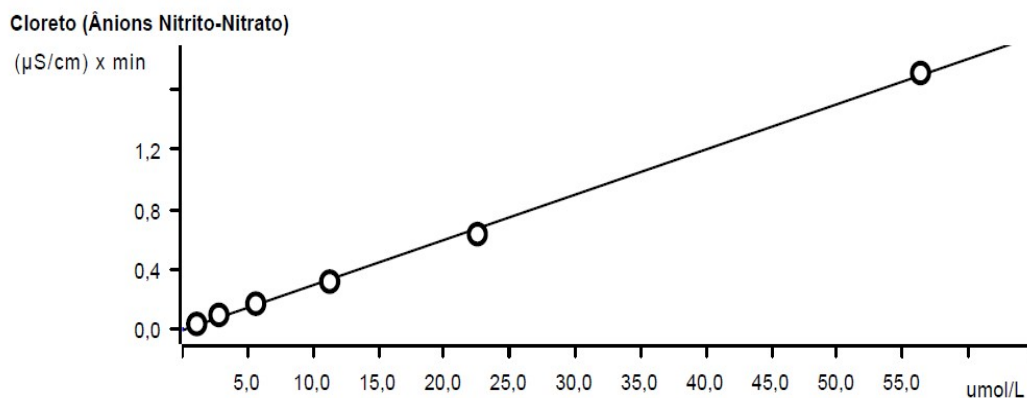


Figura 7 – Reta gerada na curva de calibração (I.C) para Cloreto.

#### 4- Resultados

Neste item são apresentados os valores das concentrações em massa do material particulado nos períodos chuvoso (março) e seco (julho) do ano em estudo, e a análise estatística dos dados.

#### 4.1 – Concentração em massa do Material Particulado

Durante o período de estudo obteve-se o resultado do valor total pluviométrico dos períodos de coleta e as variações meteorológicas ocorridas na região. Pode-se também analisar individualmente a precipitação de cada período, e a concentração em massa do material particulado. Ao término das coletas do MP<sub>10</sub> foram gerados pelo programa Microcal Oringin 50 os gráficos 1 e 2 correspondentes para cada período, estes gráficos foram uma ferramenta útil para a verificação e visualização dos dados obtidos pelas diferenças sazonais entre os dois períodos. Pelos valores das médias aritméticas obtidas na análise estatística, observou-se no período chuvoso (março) uma maior concentração de MP<sub>10</sub> em sua moda fina (MP<sub>2,5</sub> diâmetro de corte inferior 2,5µm) com relação ao período seco (julho), isso deve-se a ocorrência de variações sazonais neste período, a concentração do MP<sub>10</sub> em sua moda grossa (MP<sub>2,5 - 10</sub> diâmetro de corte entre 2,5 e 10 µm) foi predominante no período seco (julho), podendo assim concluir um menor índice de remoção de material particulado na atmosfera, devido a menor ocorrência de chuva no período e uma maior presença de particulado de origem primária.

De acordo com a Portaria Normativa nº 348 de 14/03/90 e da Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/90, onde o IBAMA estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar, pode-se considerar os resultados das concentrações do material particulado dentro da normalidade permitida por lei, pois suas concentrações não excederam 150 µg.m<sup>-3</sup> no intervalo de 24 horas , e sua média sempre foi inferior a 50 µg.m<sup>-3</sup> conforme é permitido por ano. No entanto a Organização Mundial da saúde (OMS) estabelece outros valores com relação a concentração de MP<sub>10</sub> no período de 24 horas passando de 50 µg.m<sup>-3</sup> como citado anteriormente para 20 µg.m<sup>-3</sup> . Os valores das concentrações de material particulado em sua moda fina (MP<sub>2,5</sub> diâmetro de corte inferior 2,5 µm) também não excederam o valor permitido pela OMS, que estabelece como padrão de concentração 25<sup>o</sup>µg.m<sup>-3</sup> (24 horas) e 10<sup>o</sup>µg.m<sup>-3</sup>(anual). (WHO, 2008).

### Concentração diária de MP10 período chuvoso ( março)

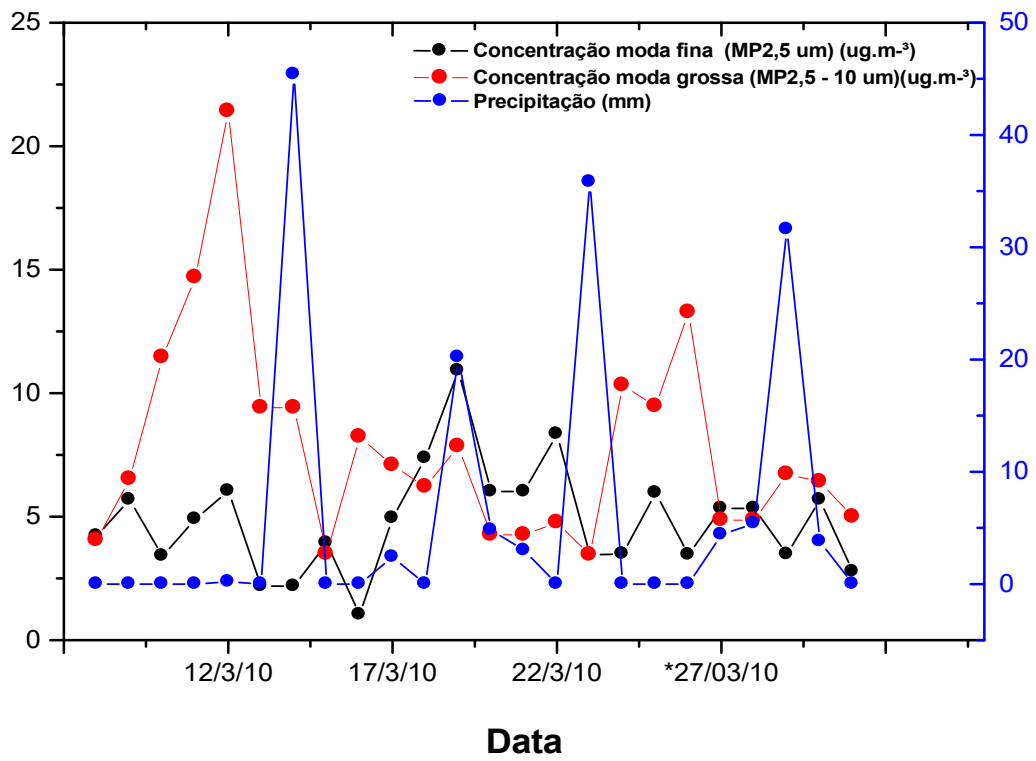


Gráfico 1 – Concentração diária de MP<sub>10</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e o total pluviométrico (mm) para o período chuvoso (março).

### Concentração diária de MP10 período seco (julho)

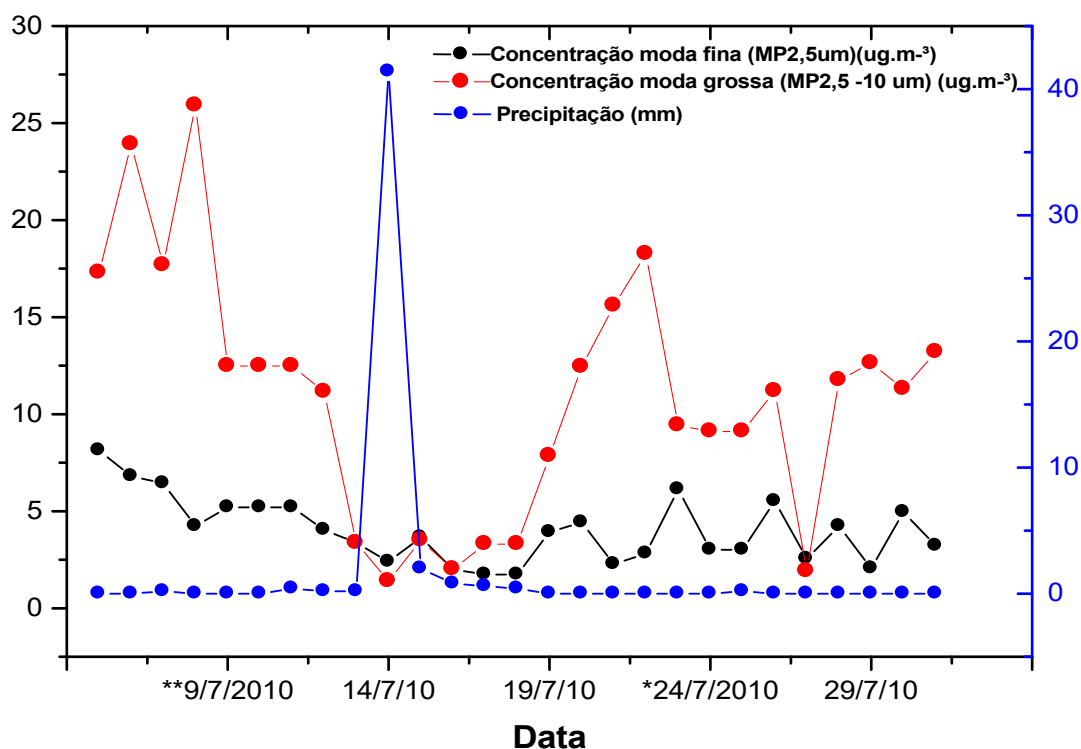


Gráfico 2 – Concentração diária de MP<sub>10</sub> ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) e o total pluviométrico (mm) para o período seco (julho).

#### 4.2 – Análise Estatística

Aplicamos a estatística descritiva para calcular as médias aritméticas e os valores máximos e mínimos das concentrações dos ânions e o teste de t-student com 95% de confiança para verificar a igualdade entre os valores médios comparando-se o material particulado fino com o grosso nos dois meses e o período chuvoso com o seco para as duas frações de MP. Os valores obtidos para as estatísticas e os resultados do teste, são apresentados com três algarismos significativos na tabelas 3.



Tabela 3 Estatísticas de  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  no extrato aquoso e do Material Particulado em  $mg.g^{-1}$  amostrado em março e julho de 2010 em São José dos Campos/SP .

	Período chuvoso (março)				Período seco (julho)			
	$Cl^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$MP_{10}$	$Cl^-$	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$MP_{10}$
	MP <sub>2,5</sub>							
MÉDIA	2,66	20,7	141	4,67	0,0682	24,7	85,04	2,26
DESVIO	6,56	15,4	130	2,57	0,281	15,6	49,6	1,96
MÍNIMO	0,00	8,304	33,5	0,926	0,00	7,41	1,52	-0,299
MÁXIMO	22,0	53,9	495	10,8	1,16	71,5	203,9	5,79
	MP <sub>2,5-10</sub>							
MÉDIA	16,9	34,5	29,3	6,63	7,95	39,6	27,01	9,93
DESVIO	17,1	17,6	17,0	2,21	6,16	11,4	11,7	5,06
MÍNIMO	2,72	15,6	14,06	3,53	0,00	17,3	15,6	1,29
MÁXIMO	61,6	81,8	63,04	10,4	23,2	60,47	64,6	17,59

Os resultados obtidos pela análise descritiva e pela distribuição estatística do teste de t-student, para as concentrações de particulado grosso para ambos os períodos indicaram que não houve diferenças estatisticamente significativa ,com relação ao material particulado em suspensão na moda grossa, observou-se uma diferença significativa , tendo o período chuvoso apresentado os menores valores de concentração , isso deve-se pela remoção de particulado atmosférico, que é removido pela maior índice de precipitação neste mês. Para o particulado da moda fina, também comparado para os respectivos meses pode-se observar os mesmos resultados, indicando assim uma independência da composição dos ânions em relação à precipitação. O resultado do material particulado na moda fina e grossa para o mês chuvoso , mostrou que os íons de cloreto e sulfato são estatisticamente distintos entre as duas modas, com relação ao íon nitrato e ao material particulado observou-se que esses não apresentaram diferenças estatisticamente significativas. A mesma comparação foi realizada para o mês seco , e seus resultados apresentaram uma diferença estatisticamente significativa para as duas modas para todos os seus parâmetros que foram analisados por meio de cálculos estatísticos.

O comportamento desses íons, durante os meses de estudo indicam que o componente natural deve ser dominante para o MP, o Cloreto e o Nitrato sendo alguns desses componentes provenientes de sais marinhos de origem primária, que chegam na região pelas correntes de

vento e também por outros fatores de origem natural, porém para o íon sulfato pode-se observar uma maior presença de componente antrópico, sendo este significativo já que predomina na fração fina e em valores de concentração tão baixos como os encontrados, tais componentes de origem antropica podem estar relacionados ao tráfego de veículos e as indústrias da região.

## 5- Conclusão

Pelos resultados encontrados pode-se concluir que o sulfato, no extrato aquoso é predominantemente de origem antrópica enquanto que o cloreto e o nitrato são provavelmente de origem natural. Porém, os resultados devem ser considerados com cuidado uma vez que o nitrato, no material particulado inalável, em geral é formado secundariamente a partir das emissões de NOx. Sendo este resultado deverá ser estudado e analisado com mais detalhadamente devido também a presença do amônio no extrato aquoso.

## 6- Referências Citadas

1. Apostila de treinamento de CI Metrohm.
2. Bourotte, C. L. M., Caracterização de Poluentes atmosféricos ( Metais traços e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) na interface atmosfera-solo em Áreas Urbana e Natural do Estado de São Paulo, Tese de Doutorado, USP, 2002, 247 páginas.
3. Capes Periódicos, Acessado em 06/01/2011 site : <http://www2.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp?urlorigem=true>
- Eith, C; Kolb, M; Rumi, A; Seubert, A; Viehweger, H. K. Práticas Cromatográficas de íons – Uma Introdução. Monografia Metrohm. Metrohm LTDA, Segunda Edição, CH-9101 Herisau, Suíça, 2006.
4. Google acadêmico, 2010, Acessado em: 27/12/2010 site: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n6/05.pdf>
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Pure & Appl. Chem. 65 (1993)
5. IPEA, Acessado em : 28/12/2010- site: <http://www.ipea.gov.br/pub/td/td0554.pdf>
- Jeffery, G. H., Bassett, J.; Mendham, J; R. C. Denney, Análise Química Quantitativa, Guanabara Koogan, 1992, 163 – 166.
6. Magalhães, L. C., Estudo do Material Particulado Atmosférico e Metais Associados a Partículas Totais em Suspensão na Cidade de Ouro Preto, MG, dissertação de mestrado, UFOP, 2005, 81 páginas.
7. Miller, G. T.; Ciência Ambiental, Cengage Learning, 2007, 399 – 401.
8. Prefeitura de São José dos Campos, Acessado em 21/12/2010 site: <http://www.sjc.sp.gov.br/acidade/index.asp>
9. Pozza, S. A., Características Temporais da Concentração de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Carlos, dissertação de Mestrado, UFSCAR, 2009, 157 páginas.
10. Salles, A. B., Caracterização do Ozônio Próximo a Superfície em São José dos Campos, dissertação de Mestrado, INPE, 2009, 118 páginas.
- Santos, F. L. G., Caracterização Química e definição de protocolos analíticos para efluente de esgoto tratado, para uso em sistemas de irrigação agrícola, USP, 2009, 79 páginas.

11. Souza, P. A.; Mello, W. Z., Sella, S. M. (2010), Caracterização do Material Particulado Fino e Grosso e Composição da Fração Inorgânica Solúvel em Água em São José dos Campos (SP), Química Nova, Vol. 33, Nº 6, 1247-1253
12. Rebelatto, A. L., Determinação de Índices quantitativos de Material Particulado Inalável nos períodos seco e úmido na cidade de Cuiabá, dissertação de Mestrado, UFMG, 2005, 125 páginas.
13. Rocha, J. C.; Rosa, A. R.; Cardoso, A. A.; Introdução à Química Ambiental, Bookman, 2004, 87 a 89.
14. Vasconcellos, P. C.; Bruns, R. B. R. E.; Ceoylo, O. S.; Andrade, M. F.; Flues, M.; (2007), Water Soluble Ions and Trace Metals in Air borne Particles over urban areas of the State of São Paulo, Brazil: Influences of Local Sources and Long Rang Transport, Water Air Soil Pollut, Vol. 10, 186: 63 -73
15. Wikipedia, 2010, Acessado em: 04/01/2011, site: [http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:peE6nqK8kScJ:pt.wikipedia.org/wiki/Material\\_particulado+apartir+de+qual+tamanho+os+particulados+atmosfericos+aerossois+%C3%A9+inalavel&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br&client=firefox-a](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:peE6nqK8kScJ:pt.wikipedia.org/wiki/Material_particulado+apartir+de+qual+tamanho+os+particulados+atmosfericos+aerossois+%C3%A9+inalavel&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br&client=firefox-a)
16. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Air quality and health. Disponível em: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>. Acesso em: 12/07/11.
17. Costa, S. M. F.; (2006), Caracterização do Processo de envelhecimento da população e o município de São José dos Campos, Conselho realizado: XV Encontro Nacional de Estudos Populacionais, ABEP.
18. Freitas, A. M.; Solci, M. C.; (2009), “Caracterização do MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em Atmosfera urbana e rural de Londrina, Química Nova, Vol. 32, número: 7, página: 1750-1754.
19. Forti, M.C.; Alcaide, R. L.M. (2011), Validação de métodos analíticos do Laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias – LAQUATEC, sid.inpe.br/ mtc-m19 /06.03.13.48-NTC.
20. Ferreira, T. M; Forti, M.C.; Alvalá, P. C.; (2011); Caracterização Morfológica e química do particulado em uma região urbana: São José dos Campos, INPE.
21. Miguel, A. H; (1992); Poluição atmosférica urbana no Brasil :uma visão geral, Química Nova, Vol. 15, número: 2, página: 118-125.
22. Migliavacca, D. M.; Texeira, E. C.; Machado, C. M.; Pires, M. R.; (2005);” Composição química da precipitação atmosférica no Sul do Brasil – estudo preliminar, Química Nova, Vol. 28, número: 3.