



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)

Mariana de Almeida Souza (UNITAU, Bolsista PIBIC/CNPq)

mariana.asouza@yahoo.com.br

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

cristina.forti@inpe.br

Julho 2012

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, o que seria de mim sem a minha fé. Agradeço a minha orientadora Dra. Maria Cristina Forti, pela oportunidade de trabalhar junto a ela e pela experiência e conhecimento que me proporcionou.

Agradeço também as minhas amigas Roberta Alcaide, Vanessa Tomé e Tatiane Ferreira, este trabalho certamente tem um pouco de cada uma de vocês. Agradeço também aos meus pais pelo apoio e compreensão nessa nova fase da minha vida.

Resumo

A identificação e quantificação de diferentes espécies químicas presentes na atmosfera são importantes para o monitoramento e compreensão dos processos de emissão, transformação e contaminação da atmosfera por poluentes, especialmente em áreas influenciadas por atividades antropogênicas (industrial, veicular, etc) responsáveis pela emissão de gases e particulados para a atmosfera. Dentre os poluentes atmosféricos, o material particulado inalável em suspensão ($<10\ \mu\text{m}$: diâmetro aerodinâmico) possui uma importância significativa devido à sua composição química complexa, suas propriedades físicas e os impactos causados na saúde humana. Neste trabalho, a composição química do material particulado inalável (MPI) foi determinada em sua moda fina ($\text{MP}_{\leq 2,5}$) e grossa ($\text{MP}_{2,5-10}$) dosando-se os ânions (cloreto, nitrato e sulfato) e os cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio) maiores no extrato aquoso. O MPI foi coletado diariamente em períodos de 24 horas, abrangendo os períodos seco e chuvoso da região entre 05/03/2010 a 17/02/2011, no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, localizado em São José dos Campos/SP, utilizando-se um coletor para pequeno volume do tipo dicotômico instalado no edifício CEA a cerca de 20 m acima do solo, empregando-se como substrato de coleta filtros de policarbonato. A massa das frações do MPI foi determinada através de análise gravimétrica e as espécies químicas de interesse foram determinadas no extrato aquoso através da técnica de cromatografia líquida de íons. Os resultados obtidos apontam uma relação inversa entre a precipitação anual (P) e a concentração média anual de $\text{MP}_{2,5-10}$ em suspensão na atmosfera, tanto para o período seco ($P=238,2\ \text{mm}$; $\text{MP}_{2,5-10}=8,36\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), quanto para o período chuvoso ($P=1045,8\ \text{mm}$; $\text{MP}_{2,5-10}=5,49\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), enquanto que a concentração média anual de $\text{MP}_{\leq 2,5}$ em suspensão na atmosfera não apresenta diferença significativa entre o período seco ($P=238,2\ \text{mm}$; $\text{MP}_{\leq 2,5}=4,316\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) quando comparado ao período chuvoso ($P=1045,8\ \text{mm}$; $\text{MP}_{\leq 2,5}=3,382\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Em relação à concentração dos íons maiores a ordem decrescente da concentração média anual para o $\text{MP}_{2,5-10}$ é $\text{NO}_3>\text{Ca}>\text{SO}_4>\text{Cl}>\text{Na}>\text{K}>\text{Mg}>\text{NH}_4$, e para o $\text{MP}_{\leq 2,5}$ é $\text{SO}_4>\text{NH}_4>\text{NO}_3>\text{Na}>\text{Ca}>\text{K}>\text{Cl}>\text{Mg}$, mostrando que para essa moda há uma predominância do ânion sulfato, indicando sua origem da transformação gás-partícula, similarmente é o que ocorre com os íons amônio e nitrato que também se encontram em grande quantidade na moda fina.

Lista de Figuras

	<u>Página</u>
Figura 2: (a) Foto do medidor de volume e bomba de vácuo isenta de óleo (b) Foto do amostrador dicotômico; Autora: Mariana de A. Souza (04/11/2011)	11
Figura 3: (a) Porta filtro desmontado; (b) Porta filtro montado; Autora: Mariana de A. Souza (16/07/2012)	11
Figura 5 (a até e): Variação da concentração de cátions em função da precipitação (mm): (a) Sódio; (b) Amônio; (c) Potássio; (d) Cálcio; (e) Magnésio.	17
Figura 6 (a até c): Variação da concentração de ânions em função da precipitação (mm): (a) Cloreto; (b) Nitrato; (c) Sulfato	18
Figura 7: Fração mensal de cada espécie sobre o total do Particulado encontrado no $MP_{2,5-10}$	20
Figura 8: Fração mensal de cada espécie sobre o total do Particulado encontrado no $MP_{\leq 2,5}$	21

Lista de tabelas

Página

Tabela 1: Estatísticas para as concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do material particulado. Onde MedG: média geométrica; DP: desvio padrão; Min: mínimo; Max: máximo.....	14
Tabela 2: Estatísticas para as concentrações iônicas do particulado $\text{MP}_{\leq 2,5}$ e $\text{MP}_{2,5-10}$, em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, correspondente ao período total, seco e chuvoso onde: MIN: mínimo; MAX: máximo; DP: desvio padrão; MA: média aritmética das concentrações.	15

Sumário

	<u>Página</u>
1. Introdução.....	7
2. Material e Método	10
2.1 Local de Estudo	10
2.2 Amostragem	10
2.3 Análises Gravimétricas.....	12
2.4 Preparação do Extrato Aquoso	12
2.5 Análises químicas	12
3. Resultados	14
3.1 Estatísticas	14
3.2 Concentrações da média mensal das espécies de cátions e ânions.....	16
3.3 Fração mensal de cada espécie sobre o total do particulado	19
4. Conclusão	23
5. Referencia Bibliográfica	24

1. Introdução

A identificação e quantificação de diferentes espécies químicas presentes na atmosfera são importantes para o monitoramento e compreensão dos processos de emissão, transformação e contaminação da atmosfera por poluentes, especialmente em áreas influenciadas por atividades antropogênicas (industrial, veicular, etc), responsáveis pela emissão de gases e particulados para a atmosfera. Atualmente, a má qualidade do ar é observada especialmente nos países em desenvolvimento em vista da deficiência de um controle mais rigoroso das emissões de poluentes e também por falta de investimentos em novas tecnologias, mais limpas, para obtenção de energia. No Brasil, de acordo com o relatório sobre a qualidade do ar realizado no estado de São Paulo, pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2008), houve uma melhora da qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo, porém, em várias cidades do interior paulista foram registrados eventos esporádicos de saturação por partículas e gases.

Dentre os poluentes atmosféricos, o material particulado em suspensão possui importância significativa, devido à complexa composição química e suas propriedades físicas. Material Particulado é o termo utilizado para uma mistura de partículas sólidas e gotas de líquidos encontrados na atmosfera. Algumas dessas partículas podem ser grandes, escuras e, portanto, visíveis, tais como a fumaça ou a fuligem. Outras são tão pequenas que somente podem ser vistas através de um microscópio. De acordo com a origem as partículas em suspensão são classificadas como primárias e secundárias. As partículas primárias se originam de tanto de fontes naturais como aquelas evaporadas do mar sob a forma de spray, polens, vulcões, erupções geotérmicas e ressuspensão de poeira quanto de fontes antrópicas como as emitidas pela combustão de combustíveis fósseis ou por veículos automotores; as secundárias são formadas a partir da transformação de gases de combustão, que reagem com o vapor da água na atmosfera, caldeiras industriais e fumaça de cigarro.

O material particulado inalável (MP_{10}) tem sido alvo de vários estudos devido aos possíveis efeitos nocivos à saúde humana. O MP_{10} é constituído por partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $10\ \mu\text{m}$ e são compostas por um largo espectro de diâmetros. Em geral, partículas com diâmetros aerodinâmico entre 10 e $2,5\ \mu\text{m}$ ficam retidas nas vias aéreas superiores e aquelas com diâmetro inferior a $2,5\ \mu\text{m}$ podem ser depositadas na árvore traqueobrônquica, causando possíveis

infecções, além de elevar a morbidade por doenças respiratórias e, assim, o número de internações hospitalares. A exposição prolongada a contaminantes atmosféricos tem sido associada à mortalidade por doenças circulatórias (FILKELSTEIN et al., 2005; GEHRING et al., 2006; NASCIMENTO et al., 2006). A poluição atmosférica também pode interferir no metabolismo e crescimento de espécies vegetais, representando um elevado risco para a estabilidade dos ecossistemas (KLUMPP, 1998). Não obstante, a poluição atmosférica gerada nos centros urbanos pode ser transportada a longas distâncias provocando danos em regiões mais distantes e não geradoras de poluentes (COZ et al., 2009). É através do transporte de longa distância que partículas de poeiras provenientes do deserto do Saara foram encontradas na Amazônia, influenciando no regime local de chuvas (PRENNI et al., 2009) o que comprova a possibilidade de poluentes viajarem através de longas distâncias.

Embora nos últimos anos a agência ambiental do estado de São Paulo (CETESB) tenha ampliado a rede de fiscalização e monitoramento do MP₁₀, o parâmetro examinado é principalmente a concentração do MP₁₀ nos grandes centros urbanos. Portanto, estender as avaliações para outras cidades, como as de médio porte, é de grande importância uma vez que pouco se conhece das características físico-químicas e dos efeitos da poluição nessas cidades.

O Vale do Paraíba, localizado no eixo Rio - São Paulo, com a Rodovia Presidente Dutra sendo a principal ligação entre as duas metrópoles, destaca-se por ser uma região de grande importância econômica que foi altamente industrializada e urbanizada nos últimos 20 anos. Segundo dados da Seade (2009), a Região Administrativa de São José dos Campos, que abrange 39 municípios do Vale do Paraíba, da Serra da Mantiqueira e do Litoral Norte, teve no período entre 2000 e 2008, uma taxa de crescimento anual da população de 1,57%, superior à média do estado de São Paulo de 1,34%. Como resultado deste aumento populacional, as cidades da região vêm sofrendo intensa urbanização, o que colabora para o processo de conurbação e conseqüentemente, aumento das emissões de poluentes.

Uma vez que os impactos do MP₁₀ sobre a saúde e ecossistemas dependem fortemente da sua composição química e da distribuição de tamanho, torna-se crucial elucidar as características físico-químicas do particulado atmosférico, permitindo assim o controle e regulamentação da emissão de poluentes. Com base nessas considerações, foi escolhida a cidade de São José dos Campos, pelo seu porte

e presença de grandes indústrias, para a realização de um estudo prospectivo da qualidade do ar, visto que a cidade conta apenas com uma rede de monitoramento automática para MP_{10} , monitorando apenas a concentração em massa do material particulado. Sendo assim este trabalho propõe caracterizar quimicamente o aerossol local, estimando algumas espécies em sua fração solúvel, avaliando as diferenças entre o período chuvoso e seco.

2. Material e Método

2.1 Local de Estudo

O estudo foi efetuado no município de São José dos Campos, situado no Estado de São Paulo, nas coordenadas geográficas 23°10'S e 45°54' O, com altitude média de 600 m. O município tem área de 1.099,60 Km², sendo 361,95 Km² de área urbana, 734,39 Km² de área rural e tendo o distrito de São Francisco Xavier com 3,26 Km². A população total é estimada em 615,871 habitantes (IBGE-2009) e a industrialização da cidade teve um crescimento significativo a partir de 1950, principalmente com a instalação do Centro Técnico Aeroespacial – CTA .

Por se situar próxima ao trópico de capricórnio, a cidade de São José dos Campos está sujeita a 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.

2.2 Amostragem

As amostras foram coletadas diariamente no INPE de São José dos Campos – SP (Figura 1) utilizando um coletor dicotômico (Figura 2) entre Março de 2010 a Fevereiro de 2011 em períodos de 24 horas. O coletor foi instalado por volta de 20 metros acima do solo, sobre o edifício CEA Novo. Esse tipo de amostrador permitiu coletar amostras com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm (particulado inalável) divididas em MP_{2,5-10} e MP_{>2,5} para a dosagem dos os ânions (cloreto, nitrato e sulfato) e os cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio) maiores no extrato aquoso. Utilizaram-se membranas de policarbonato (Millipore) como substrato de coleta, 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. (Ferreira et al, 2011).



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



(a)



(b)

Figura 2: (a) Foto do medidor de volume e bomba de vácuo isenta de óleo (b) Foto do amostrador dicotômico; Autora: Mariana de A. Souza (04/11/2011)



(a)



(b)

Figura 3: (a) Porta filtro desmontado; (b) Porta filtro montado; Autora: Mariana de A. Souza (16/07/2012)

2.3 Análises Gravimétricas

Utilizou-se uma balança de precisão com cinco casas decimais da marca Shimadzu modelo AUW220D para pesar os filtros antes e após as coletas. Anteriormente às pesagens, os filtros foram equilibrados em um dessecador por 24 horas. As cargas eletrostáticas foram removidas utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu modelo Stablo-EX. E quanto à concentração volumétrica do particulado tanto na moda fina como na grossa foi calculada fazendo-se a diferença entre o peso final e o inicial do filtro dividida pelo volume amostrado. (Ferreira et al, 2011).

2.4 Preparação do Extrato Aquoso

A partir do material particulado coletado nos filtros de policarbonato, preparou-se o extrato aquoso. Retirou-se os filtros do porta-filtro e transferiu-os para frascos de polietileno de alta densidade. Em seguida, adicionou-se gravimetricamente cerca de 30 mL de água ultra-pura tipo II (condutividade inferior a 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$) nos frascos receptores, com o auxílio de uma balança Marte com duas casas decimais, modelo AS-F1.

As amostras foram submetidas, por 30 minutos, ao aparelho de ultrassom da marca Unique, acelerando, assim, seu processo de solubilização. A filtragem final foi o processo seguinte a ser realizado. Com água ultra-pura do tipo II, enxaguou-se os porta-filtro e a seringa por cinco vezes. O filtro (membrana de acetato de celulose) foi novamente inserido no porta-filtro, enxaguando-o com uma vez o volume da seringa (30mL). Posteriormente, a seringa, o filtro e o porta-filtro foram enxaguados com uma alíquota retirada do extrato aquoso (5mL). As amostras foram, por fim, armazenadas à 4°C. (Ferreira et al, 2011).

2.5 Análises químicas

Os ânions foram analisados no laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologia (LAQUATEC) no INPE utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de íons com um equipamento 850 Professional IC Metrohm (Figura 4) com detector de condutividade elétrica. A mistura das espécies é separada pela técnica de cromatografia, através de análises físico-químicas. A separação ocorre em duas fases, sendo a primeira fase estacionária e a segunda móvel, fluindo em uma determinada direção. (Forti e Alcaide, 2011a, 2011b).



Figura 4: Foto Cromatógrafo líquido de troca iônica; Autor (a): Roberta Lee M. Alcaide (2011)
INPE – SJC

3. Resultados

Neste item serão apresentadas as concentrações da média mensal de cada espécie em relação à precipitação, e a fração mensal destas sobre o total do particulado.

3.1 Estatísticas

Na tabela 1 são apresentadas as estatísticas para as concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do material particulado e na tabela 2 são apresentadas as estatísticas para as concentrações iônicas do particulado fino e grosso tanto para o período total de observação como para os períodos chuvoso e seco.

Tabela 1: Estatísticas para as concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do material particulado. Onde MedG: média geométrica; DP: desvio padrão; Min: mínimo; Max: máximo.

	Prec (mm)	$\text{MP}_{\leq 2,5}$ $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$	$\text{MP}_{2,5-10}$ $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$
Período Seco	238,2		
MedG		4,31	8,36
DP		2,67	6,27
Min		0,22	1,39
Max		15,1	29,7
Período Chuvoso	1045,8		
MedG		3,38	5,49
DP		1,86	3,71
Min		0,51	0,08
Max		10,9	21,4
Período Total	1284,0		
MedG		3,83	6,83
DP		2,39	5,51
Min		0,22	0,08
Max		15,1	29,6

Os resultados obtidos apontam uma relação inversa entre a precipitação anual (P) e a concentração média anual de $\text{MP}_{2,5-10}$ em suspensão na atmosfera, tanto para o período seco (P=238,2 mm; $\text{MP}_{2,5-10}=8,36 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) quanto para o período chuvoso (P=1045,8 mm; $\text{MP}_{2,5-10}=5,49 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$), enquanto que a concentração média anual de $\text{MP}_{\leq 2,5}$ em suspensão na atmosfera não apresenta diferença significativa entre o período seco (P=238,2 mm; $\text{MP}_{\leq 2,5}=4,316 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) quando comparado ao período chuvoso (P=1045,8 mm; $\text{MP}_{\leq 2,5}=3,382 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$).

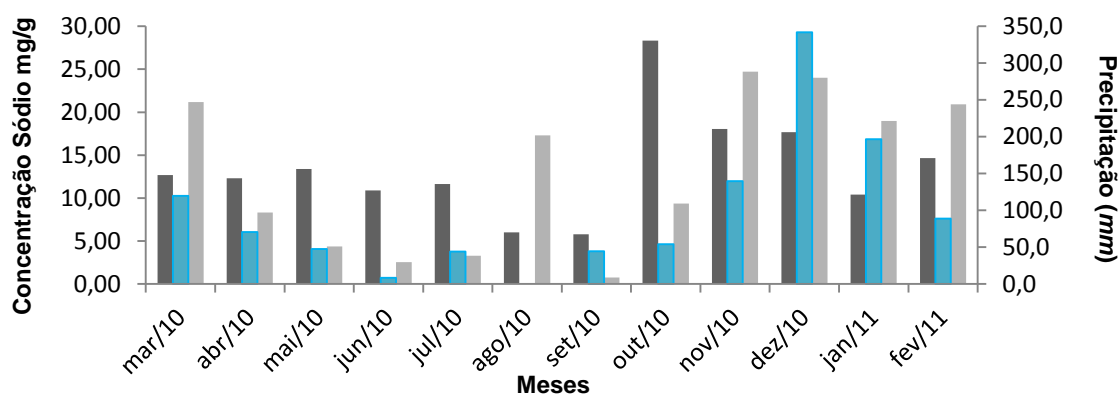
Tabela 2: Estatísticas para as concentrações iônicas do particulado $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$, em $mg.g^{-1}$, correspondente ao período total, seco e chuvoso onde: MIN: mínimo; MAX: máximo; DP: desvio padrão; MA: média aritmética das concentrações.

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$mg.g^{-1}$								
Período Total $MP_{2,5}$								
MIN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MAX	121	172	781	212	281	26,1	458	26,5
DP	15,2	30,5	87,0	20,8	29,1	4,73	34,9	2,69
MA	3,74	21,4	98,2	12,1	27,1	5,63	11,5	1,42
Período Total $MP_{2,5-10}$								
MIN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MAX	348	304	138	191	213	126	224	29,0
DP	37,8	31,5	19,3	22,6	15,2	9,63	24,8	3,94
MA	15,4	34,7	18,5	13,4	2,97	5,52	22,2	3,99
Período Seco $MP_{2,5}$								
MIN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MAX	55,2	159	781	118	281	26,1	458	10,4
DP	5,12	22,9	79,7	12,9	29,7	5,02	44,6	2,46
MA	0,83	11,5	82,4	5,39	22,0	6,63	14,6	1,62
Período Seco $MP_{2,5-10}$								
MIN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MAX	191	164	138	112	213	38,4	214	18,8
DP	26,9	24,3	19,3	15,6	19,9	4,52	21,4	2,99
MA	13,9	30,2	17,8	10,0	3,68	3,87	22,1	3,86
Período Chuvoso $MP_{2,5}$								
MIN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MAX	121	172	523	212	117	20,7	104	26,5
DP	21,1	34,1	91,7	25,0	27,4	4,10	18,0	2,92
MA	7,07	32,7	116	19,7	32,8	4,50	8,04	1,19
Período Chuvoso $MP_{2,5-10}$								
MIN	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MAX	378	304	87,5	191	57,7	126	224	29,0
DP	47,4	37,6	19,4	28,2	6,59	13,0	28,2	4,82
MA	17,2	39,9	19,2	17,3	2,16	7,42	22,4	4,14

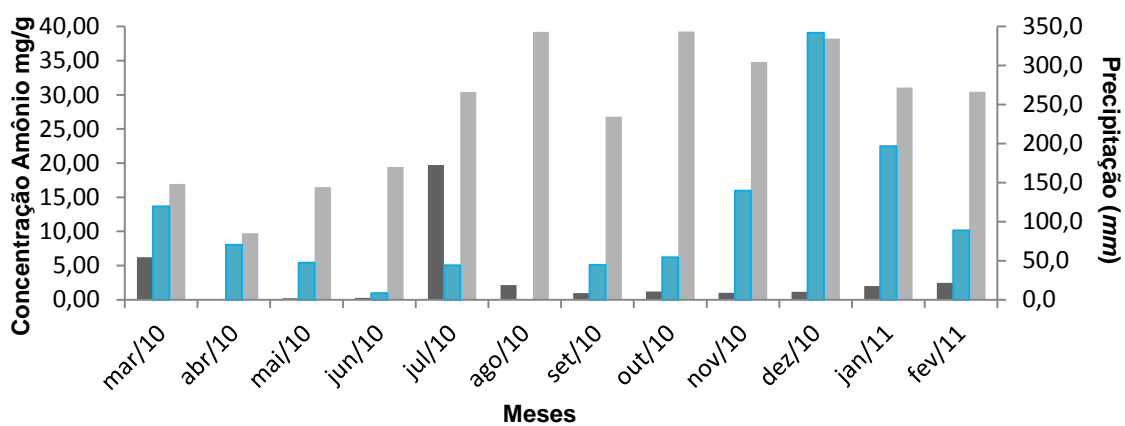
Em relação à concentração dos íons maiores, apresentados na tabela acima, a ordem decrescente da concentração média anual para o $MP_{2,5-10}$ é $NO_3 > Ca > SO_4 > Cl > Na > K > Mg > NH_4$, mostrando que há uma predominância do íon nitrato, podendo ser observado na figura 6b. Para o $MP_{\leq 2,5}$ a ordem é $SO_4 > NH_4 > NO_3 > Na > Ca > K > Cl > Mg$, mostrando que para essa moda há uma predominância do ânion sulfato, indicando sua origem da transformação gás-partícula, similarmente é o que ocorre com os íons amônio e nitrato que também se encontram em grande quantidade na moda fina.

3.2 Concentrações da média mensal das espécies de cátions e ânions

Nas Figuras 5 e 6 apresentam-se os valores de concentração da média mensal dos cátions e dos ânions, respectivamente, no extrato aquoso do MPI nas frações $MP_{2,5-10}$ e $MP_{\leq 2,5}$, em $mg.g^{-1}$ em relação a precipitação, em mm , durante o período de observação.

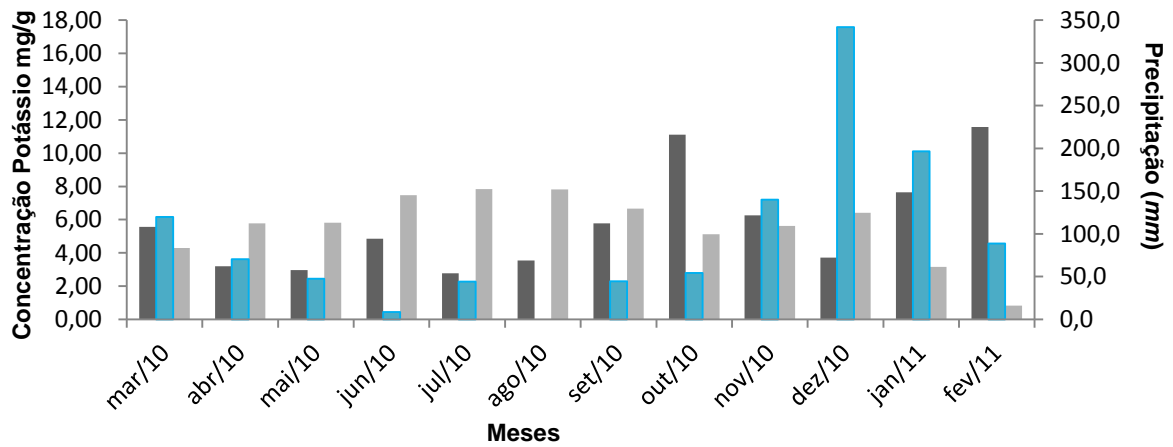


(a)

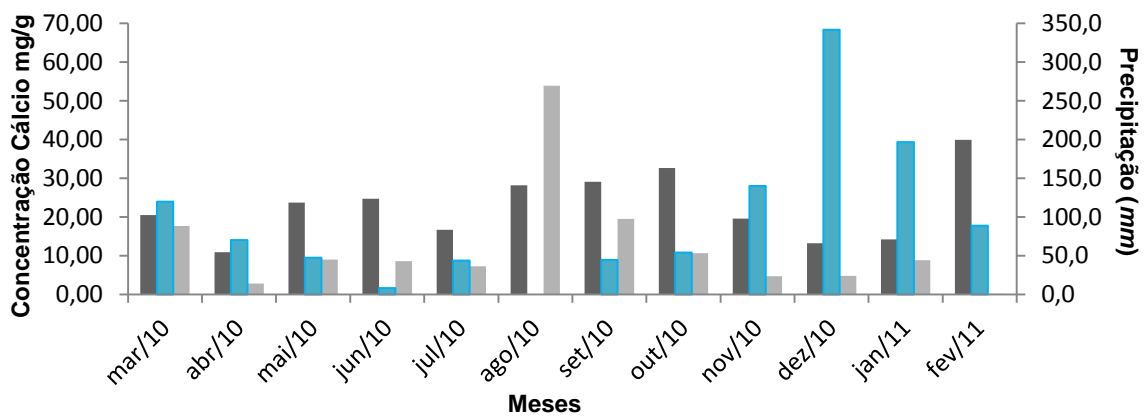


(b)

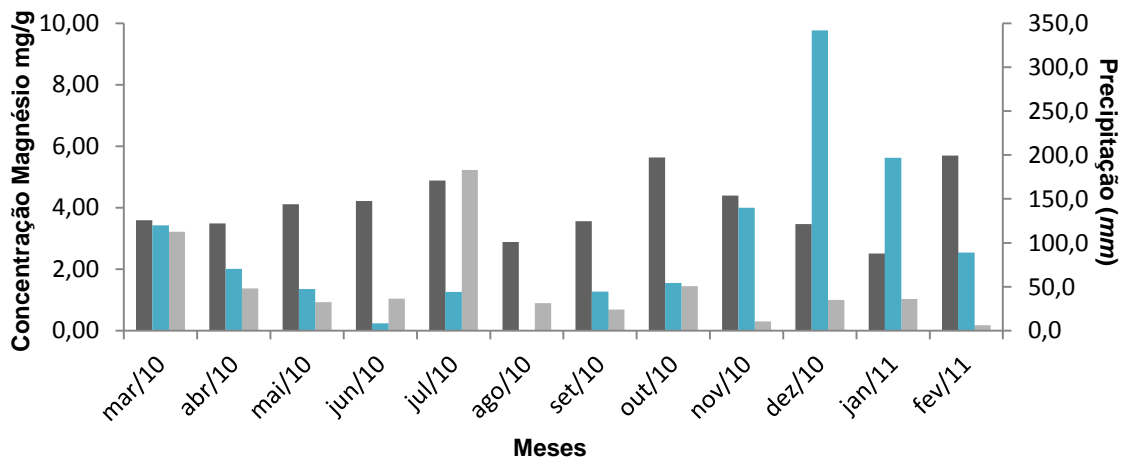
■ Média $MP_{2,5-10}$ mg/g ■ Média $MP_{\leq 2,5}$ mg/g ■ Σ Precipitação



(c)



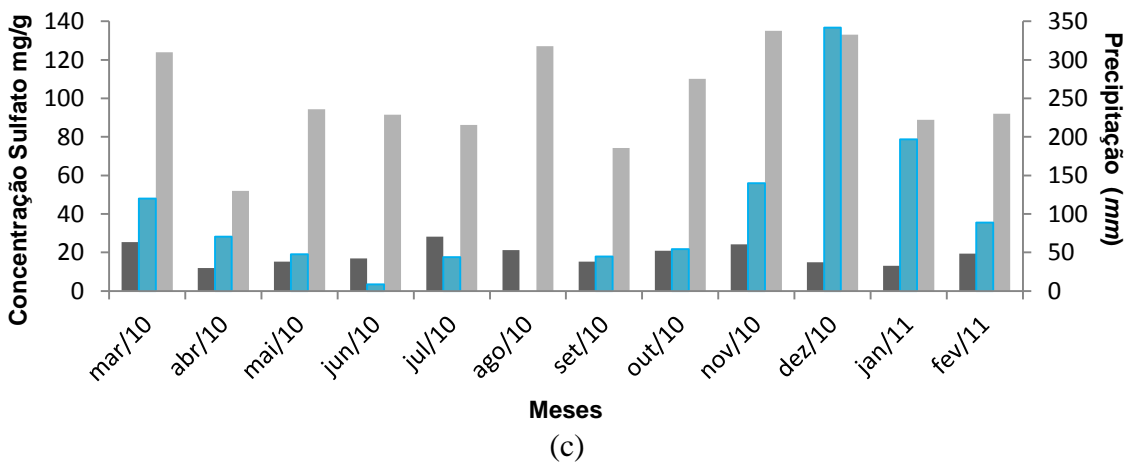
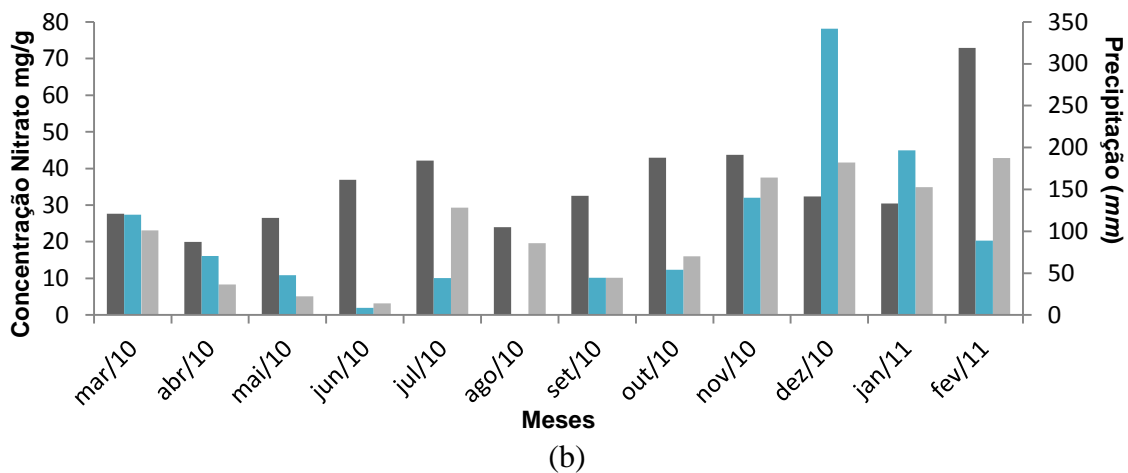
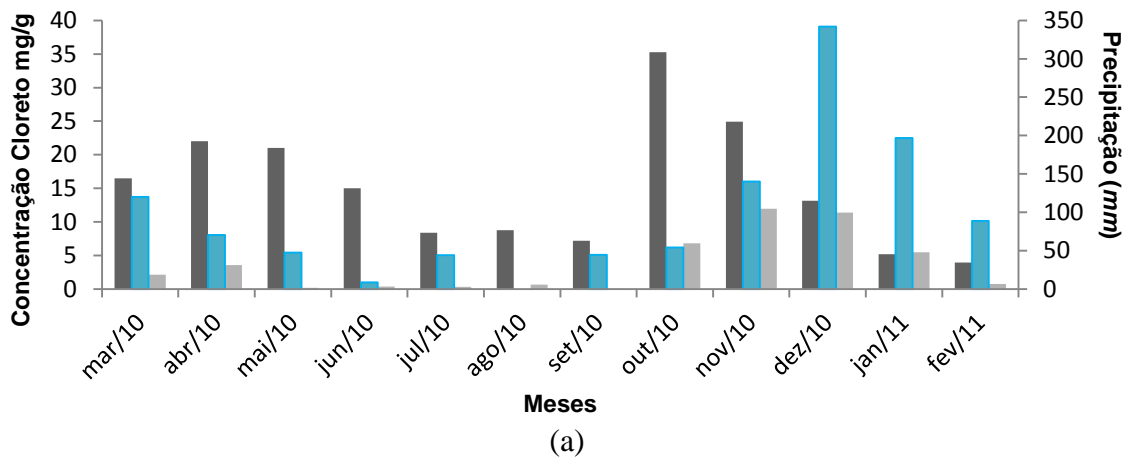
(d)



(e)

■ Média MP2,5-10 mg/g ■ Média MP ≤ 2,5 mg/g ■ Σ Precipitação

Figura 5 (a até e): Variação da concentração de cátions em função da precipitação (mm): (a) Sódio; (b) Amônio; (c) Potássio; (d) Cálcio; (e) Magnésio.



■ Média MP_{2,5-10} mg/g ■ Média MP_{≤ 2,5} mg/g ■ Σ Precipitação

Figura 6 (a até c): Variação da concentração de ânions em função da precipitação (mm): (a) Cloreto; (b) Nitrato; (c) Sulfato

Através da Figura 5 pode-se observar que há uma relação inversa entre os cátions e a precipitação quando se tratam das espécies sódio, potássio, cálcio e magnésio que são provenientes de fontes primárias, isto é, aquelas lançadas diretamente para a atmosfera pela fonte que as produz. Em épocas de chuva as concentrações em

$mg.g^{-1}$ das espécies diminuem na atmosfera, exceto o amônio, que prevalece em grande quantidade em sua moda fina. Isso se deve ao fato desse cátion ser de origem secundária, da conversão gás-partícula proveniente da oxidação da amônia (NH_3) em amônio (NH_4).

A evolução temporal das concentrações de cloreto e nitrato no MPI, mostrada nas Figuras 6a e 6b, evidencia que em épocas de chuva há um decréscimo do particulado total e das espécies citadas, de tal modo que a fração grossa do particulado decresce enquanto a fina permanece em grande quantidade na atmosfera. Isso se deve ao fato do cloreto ser de origem marinha, oriundo da conversão gás-partícula e que acumula quando não ocorre precipitação. Quanto ao nitrato por ser de origem da queima de biomassa e de combustível fóssil derivado da conversão de gases de nitrogênio e.g. NO_x e que também acumula na atmosfera. Segundo Freitas e Solci (2008) a queima de combustíveis fósseis no ambiente urbano é apontada como principal causa das emissões de partículas contendo nitrato, enquanto a emissão de NO dos solos e a queima de biomassa são os possíveis responsáveis pela presença do nitrato no meio rural.

Na Figura 6c a concentração de sulfato apresenta variação pouco significativa em função da precipitação, isso porque a fonte dessa espécie manteve-se constante ao longo do ano, contudo, a fração fina não é removida da atmosfera e permanece estável, concordando com os resultados de Freitas e Solci (2008) que mostram que a maior contribuição em massa do sulfato ocorreu como partículas finas, característico da conversão gás-partícula. Já a fração grossa deste íon acumula-se durante o período seco.

3.3 Fração mensal de cada espécie sobre o total do particulado

Nas Figuras 7 e 8 apresentam-se os diagramas em pizza com a fração de cada espécie química em um grama do particulado na média mensal de cada espécie sobre o total, tanto para o $MP_{2,5-10}$ como para o $MP_{\leq 2,5}$, respectivamente.

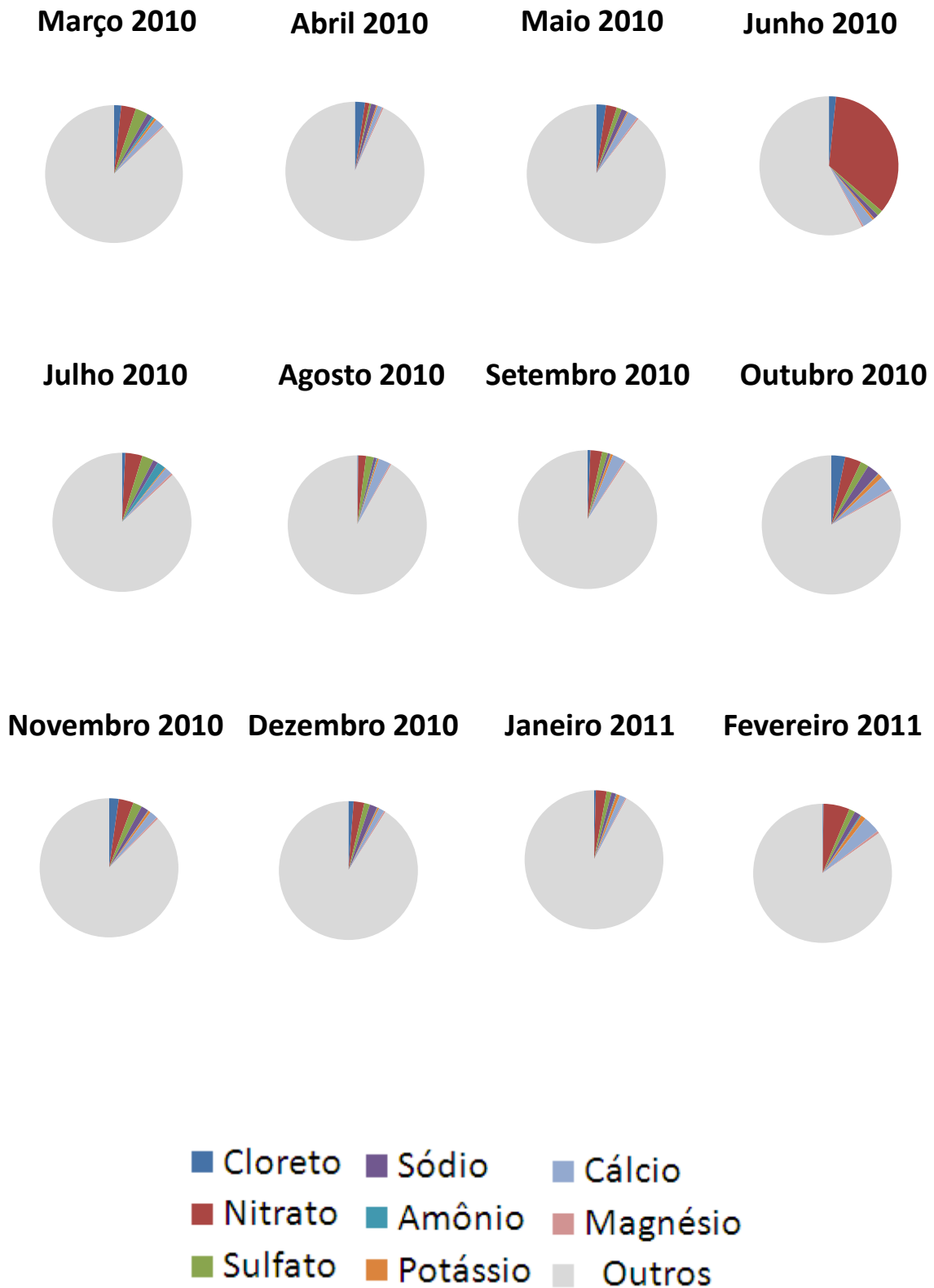


Figura 7: Fração mensal de cada espécie sobre o total do Particulado encontrado no MP_{2,5-10}

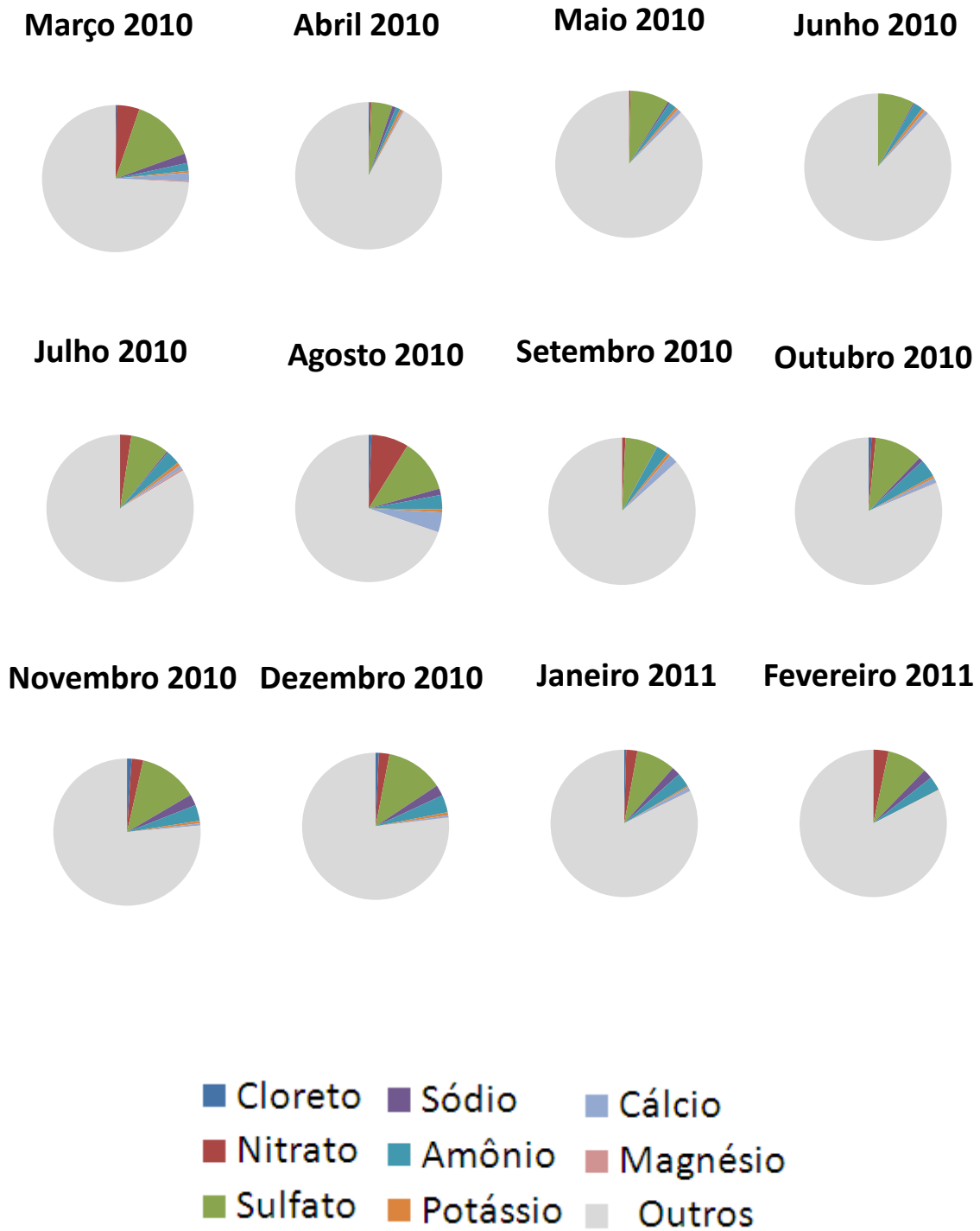


Figura 8: Fração mensal de cada espécie sobre o total do Particulado encontrado no $MP_{\leq 2,5}$

Quando examinamos a contribuição de cada íon em um grama de MPI observou - se que, para a moda grossa do particulado o que ocorre é a predominância do ânion nitrato (Figura 7), e para a moda fina (Figura 8) o íon principal é sulfato com um percentual aproximadamente constante ao longo do ano, confirmando o observado através da Figura 6c. Esses diagramas em pizza apresentam a fração de cada espécie química em um grama do particulado na média mensal. Isto é, do total de espécies químicas na fração grossa esses íons representam, na média, 13,6 % do particulado amostrado e para a moda fina essa porcentagem é de 18,2%.

4. Conclusão

Este estudo mostrou que em relação à sazonalidade há uma relação inversa entre a precipitação média anual e a concentração média anual de $MP_{2,5-10}$ em suspensão na atmosfera, tanto para o período seco ($P=238,2 \text{ mm}$; $MP_{2,5-10}=8,36 \mu\text{g.m}^{-3}$), quanto para o período chuvoso ($P=1045,8 \text{ mm}$; $MP_{2,5-10}=5,49 \mu\text{g.m}^{-3}$), enquanto que a concentração média anual de $MP_{\leq 2,5}$ em suspensão na atmosfera não apresenta diferença significativa entre o período seco ($P=238,2 \text{ mm}$; $MP_{\leq 2,5}=4,316 \mu\text{g.m}^{-3}$) quando comparado ao período chuvoso ($P=1045,8 \text{ mm}$; $MP_{\leq 2,5}=3,382 \mu\text{g.m}^{-3}$). A partir dos resultados apresentados é possível afirmar que, em geral, no que se refere ao material particulado inalável, a qualidade do ar em São José dos Campos pode ser considerada boa, pois a legislação nacional de qualidade do ar estabelece uma concentração média anual de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ (CONAMA, 1990).

Quanto à concentração dos íons no particulado, pode-se afirmar que em ordem decrescente há uma predominância do íon nitrato, seguido do cálcio e do sulfato para o $MP_{2,5-10}$, e em relação ao $MP_{2,5}$ observa-se a predominância do íon sulfato, amônio e nitrato, respectivamente, confirmando que na moda fina há predominância dos íons de origem da conversão gás-partícula.

Através dos diagramas em pizza foi possível observar que os íons estudados para a fração grossa e fina representam, na média 13,6 % e 18,2%, respectivamente do particulado amostrado isto é, representam uma pequena fração do total de material em suspensão na atmosfera, daí a necessidade de ampliar a quantidade de espécies químicas investigadas nesse material.

O presente trabalho possibilitou estudar o componente solúvel do MP_{10} e caracterizar quimicamente o material particulado, em sua moda fina $MP_{2,5}$ e grossa $MP_{2,5-10}$, contribuindo para estudos relacionados ao monitoramento da qualidade do ar e de possíveis áreas vulneráveis a poluição no município de São José dos Campos/SP. Este trabalho possibilitou também, examinar o conteúdo de íons maiores (cloreto, nitrato, sulfato de sódio, amônio, potássio, cálcio e magnésio) no extrato aquoso do particulado em suas frações fina e grossa.

5. Referencia Bibliográfica

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.

COZ, E., et al. Individual particle characteristics of North African dust under different long-range transport scenarios. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1850–1863, 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>

FINKELSTEIN, M. M. et al. Environmental inequality and circulatory disease mortality gradients. **J Epidemiol Community Health**, v. 59, p. 481-487, 2005.

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., et al. **Manual de procedimentos de cromatografia iônica do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC**. São José dos Campos: INPE, 2011(b). v. 1, 52 p. (sid.inpe.br/mtc- m19/2011/06.03.13.41-MAN). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ77E>.

FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C. **Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina.** Universidade Estadual de Londrina.

Disponível em: <http://quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n7/12-AR08369.pdf>

FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS (SEADE). **Perfil Regional: Região Administrativa de São José dos Campos, 2009.**

Disponível em: www.planejamento.sp.gov.br/des/textos8/SJCampos.pdf

Acesso em: 19/09/11.

GEHRING, U., et al. Long-Term Exposure to Ambient Air Pollution and Cardiopulmonary Mortality in Women. **Epidemiology**, v. 17, p. 545–551, 2006.

KLUMPP, A., et al. Effects of complex air pollution on tree species of the atlantic rain forest near cubatão, Brazil. **Chemosphere**, v. 36, No. 4-5, p. 989-994, 1998.

NASCIMENTO, L. F. C., et al. Efeitos da poluição atmosférica na saúde infantil em São José dos Campos, SP. **Revista Saúde Pública**, v.40, p. 77-82, 2006.

PRENNI, A. J., et al. Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin. **Nature Geoscience**, v. 2, p. 402 - 405, 2009.