



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

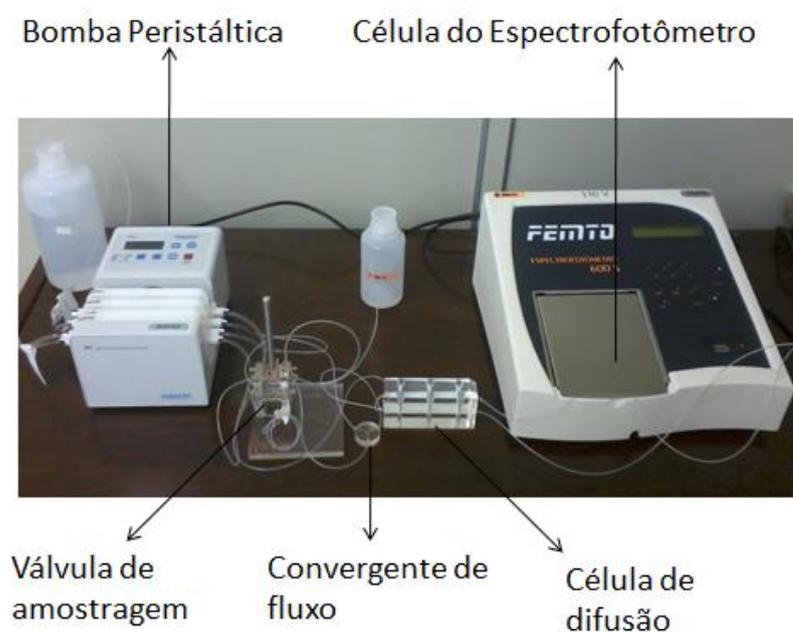


Figura 1 Sistema FIA montado no LAQUATEC

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

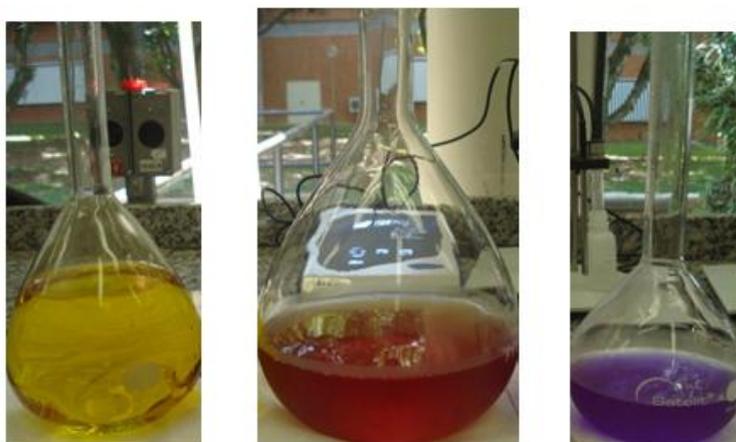


Figura 2 Cor amarela à esquerda, vermelho-cereja ao centro e púrpura à direita

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 |

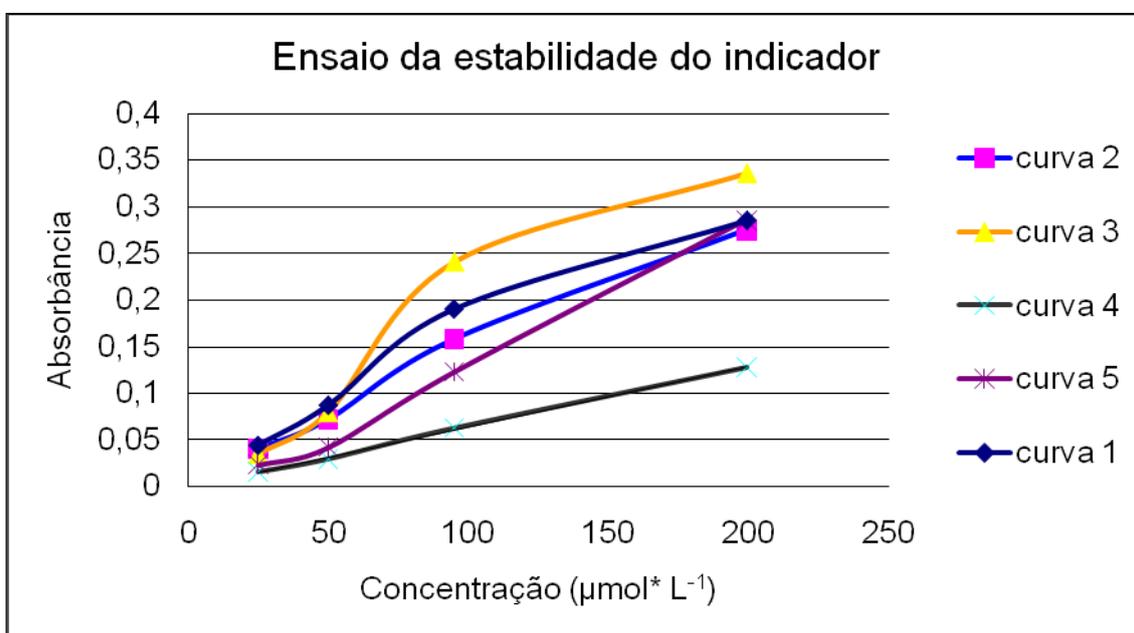


Figura 3 Ensaio da estabilidade do indicador

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 |

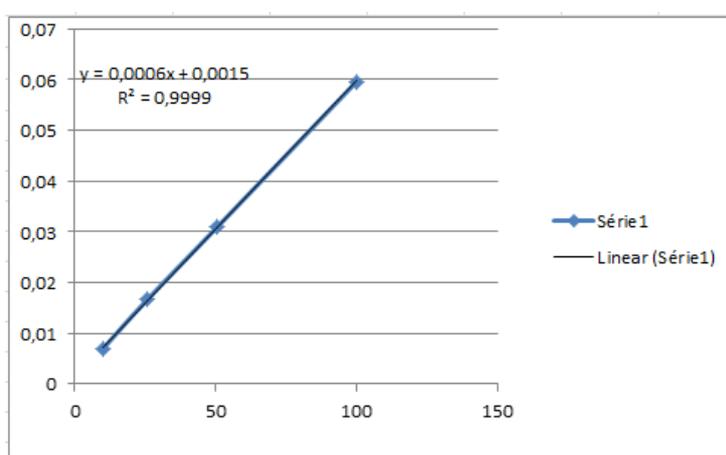


Figura 4 Curva de calibração 1

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 |

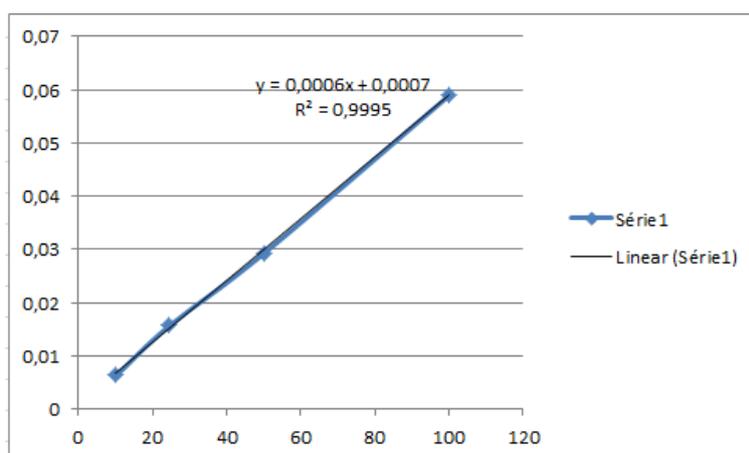


Figura 5 Curva de calibração 2

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:

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

O limite de quantificação é determinado pela fórmula:

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

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 absorvância e a concentração com 95% de confiança. O quadrado do coeficiente de correlação aponta que o modelo linear explica 99,993% da variabilidade da absorvância 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).