sid.inpe.br/mtc-m19/2011/05.26.18.34-RPQ

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA DO PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM UMA REGIÃO URBANA: SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

Tatiane Morais Ferreira
Maria Cristina Forti
Plínio Carlos Alvalá

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39PAU6H>

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR :

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Gabinete do Diretor (GB)
Serviço de Informação e Documentação (SID)
Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/6921
Fax: (012) 3208-6919
E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):
Presidente:
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)
Membros:
Drª Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)
Drª Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação
Drª Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)
Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)
Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)
BIBLIOTECA DIGITAL:
Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:
Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:
Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

sid.inpe.br/mtc-m19/2011/05.26.18.34-RPQ

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA DO PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM UMA REGIÃO URBANA: SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

Tatiane Morais Ferreira
Maria Cristina Forti
Plínio Carlos Alvalá

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39PAU6H>

INPE
São José dos Campos
2011

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a contribuição da Sra. Maria Lúcia Brison e Dra. Christine Bourotte, pelas orientações e sugestões para a realização das análises microscópicas. Agradecemos também ao Dr. Turíbio Gomes Soares Neto por possibilitar que as medidas gravimétricas fossem realizadas; ao Sr. Domingos Sardela pelo apoio técnico na construção do equipamento de coleta; e a Aline Monteiro e Roberta Alcaide pelo auxílio nas coletas e análises das amostras.

RESUMO

Neste trabalho foi estabelecido o protocolo para coleta e análises de material particulado inalável (MP10). Para isso, foi utilizado o amostrador dicotômico para coleta da fração grossa ($MP_{2,5-10}$) e fina ($MP_{\leq 2,5}$). As coletas foram efetuadas diariamente durante um ano (05/03/2010 a 17/02/2011) resultando num total de 564 amostras. O período de estudo abrangeu uma estação seca e uma chuvosa possibilitando observar a sazonalidade no local de estudo. As amostras foram caracterizadas morfologicamente utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDS), e quimicamente analisando-se o extrato aquoso do particulado utilizando-se cromatografia a líquido de íons (IC). Os resultados obtidos indicaram boa qualidade do ar, com concentração média anual de 10,98 $\mu g.m^{-3}$ e máxima de 36,8 $\mu g.m^{-3}$. O valor médio da concentração para o período seco foi maior em relação ao período chuvoso. Em ambos os períodos a concentração da fração grossa ($MP_{2,5-10}$) foi maior em relação à fração fina ($MP_{\leq 2,5}$). A avaliação morfológica indicou presença de partículas de origem natural (biogênicas e terrígenas) e antropogênicas (fuligem). A análise da composição química para ânions no extrato aquoso mostrou predomínio de partículas secundárias de sulfato e nitrato sendo associadas a fontes antrópicas (emissão industrial e veicular). O estudo permitiu observar o comportamento e distribuição do MP10 ao longo de um ano bem como as características químicas e morfológicas predominantes na cidade de São José dos Campos. Contudo, faz-se necessário ampliar os estudos realizando uma análise estatística robusta que permita inferir quais são as fontes principais de emissão de algumas espécies químicas e dos diferentes tipos de partículas. Desta forma, é necessário estender o sistema de coleta para outros locais da cidade para observar possíveis regiões mais susceptíveis à poluição atmosférica, além de ampliar o número de espécies químicas estudadas.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 3.1 - Principais rodovias que cortam a cidade de São José dos Campos. 16
Figura 3.2 - Esquema do princípio de funcionamento do coletor dicotômico. .. 17
Figura 3.3 - Sistema de coleta. 19
Figura 3.4 - Local de coleta do MP10. 19
Figura 3.5 - Representação esquemática dos sinais do MEV provenientes da interação entre o feixe de elétrons e amostra. 21
Figura 4.1 - Concentração diária do MP10 ($\mu g.m^{-3}$) e o total pluviométrico (mm) para o período chuvoso (a) e para o período seco (b). 29
Figura 4.2 - Partículas biogênicas 34
Figura 4.3 - Partículas de fuligem. 35
Figura 4.4 - Partículas de cristais. 36
Figura 4.5 - Partículas terrígenas. 37
Figura 4.6 - Representação da distribuição dos ânions no $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ no período chuvoso (março) e período seco (julho). 40

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 3.1 - Descrição dos parâmetros analíticos utilizados para a caracterização da fração solúvel do material particulado inalável ($MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$). 24
Tabela 3.2 - Concentrações médias (triplicata) das espécies químicas utilizadas na construção da curva de calibração. 25
Tabela 4.1 - Média geométrica (GEOM), mínimo e máximo das concentrações mensais de $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ ($\mu g.m^{-3}$), número de observações (N), e precipitação total (mm) do período de coleta. 30
Tabela 4.2 - Média geométrica (GEOM), mínimo e máximo das concentrações do material particulado ($\mu g.m^{-3}$) coletado entre março de 2010 e fevereiro de 2011 e número de observações (N). 31
Tabela 4.3 - Média geométrica (GEOM), mínimo e máximo das concentrações do material particulado ($\mu g.m^{-3}$) nos dias da semana e final de semana e número de observações (N). 33
Tabela 4.4 - Média geométrica das concentrações de material particulado ($\mu g.m^{-3}$) para os dias da semana e final de semana. 33
Tabela 4.5 – Valores médios, mínimos e máximos da concentração dos ânions solúveis (mg/g) no $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$. 39

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CCST	Centro de Ciências do Sistema Terrestre
CEA	Ciências Espaciais e Atmosféricas
CEPAGRI	Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDS	Energia Dispersiva de Raio-x
FUNCATE	Fundação de Ciência, Aplicações e Tecnologias Espaciais
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Cromatografia a Líquido de Íons
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MG	Minas Gerais
$MP_{\leq 2,5}$	Material Particulado fino
$MP_{\leq 0,1}$	Material Particulado ultrafino
MP10	Material Particulado Inalável
$MP_{2,5-10}$	Material Particulado grosso
PR	Paraná
PVC	Cloreto de Polivinila
REVAP	Refinaria Henrique Lage
SEADE	Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados

LISTA DE SÍMBOLOS

µm	Micrômetro
°C	Temperatura, graus Celsius
µS/cm	Condutividade, microsimens
cm^2	Centímetro quadrado
Kev	Quilo elétron volt
mA	Miliampére
mm	Milímetros
$mmol.L^{-1}$	Concentração, milimolar
MPa	Pressão; mega Pascal
nm	Nanômetros
µL	Microlitro
$\mu mol.L^{-1}$	Concentração, micromolar

SUMÁRIO

Pág.

1 INTRODUÇÃO 1
2 REVISÃO DE LITERATURA 4
2.1 Material particulado ou aerossóis atmosféricos 4
2.2 Características morfológicas do material particulado inalável (MP10) 6
2.3 Características químicas do material particulado inalável (MP10) 9
2.4 Condições meteorológicas e características físico-químicas do MP10 11
3 MATERIAL E MÉTODOS 15
3.1 Local de estudo 15
3.2 Coleta das amostras 16
3.3 Análise morfológica do MP10 20
3.4 Caracterização química do MP10 23
3.5 Análise estatística 25
4 RESULTADOS 27
4.1 Concentração em massa do Material Particulado Inalável (MP10) 27
4.2 Caracterização morfológica do $MP_{2,5-10}$ 34
4.3 Relação entre o tipo de partículas e condições meteorológicas 38
4.4 Composição química da fração solúvel de MP10 38
5 CONCLUSÃO 41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 43

1 INTRODUÇÃO

Para compreender os processos de emissão, transformação e contaminação da atmosfera é importante monitorá-la para identificar e quantificar as diferentes espécies químicas aí presentes, especialmente em áreas influenciadas por atividades antropogênicas, em razão as emissões de gases e particulados para a atmosfera oriunda da atividade industrial e, principalmente, pelo aumento da frota de veículos automotores.

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.

O material particulado inalável (MP10) tem sido alvo de vários estudos devido aos possíveis efeitos nocivos à saúde humana. Além de elevar a morbidade por doenças respiratórias e, assim, o número de internações hospitalares, a exposição prolongada aos 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) e também causar efeitos deletérios sobre instalações urbanas como, por exemplo, edifícios históricos (BAPTISTA-NETO et al., 2006). 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, consequentemente, 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 MP10, monitorando apenas a

concentração em massa do material particulado. O objetivo do trabalho foi caracterizar o material particulado inalável (MP10) em uma cidade de médio porte, São José dos Campos, para identificar as fontes de emissão predominante na cidade e correlacionar com as condições meteorológicas do local. Para tal foi quantificada a concentração diária do MP10 separando-o em sua fração grossa ($MP_{2,5-10}$ µm) e fina ($MP_{\leq 2,5}$ µm); verificada a influência das condições meteorológicas na concentração do MP10; analisada a morfologia do MP10; e caracterizada a fração solúvel do MP10 quanto à composição química para análise dos ânions (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Material particulado ou aerossóis atmosféricos

O material particulado é emitido a partir de fontes naturais (poeiras, *spray* marinho e vulcões) e fontes antrópicas (queima de combustíveis). É classificado quanto à sua origem em partículas primárias, quando lançadas diretamente na atmosfera pelas fontes naturais e antrópicas, e secundárias quando se transformam na atmosfera através de reações físico-químicas entre as partículas primárias e ou gases formando outros compostos (SEINFELD, 2004). Em decorrência da fonte e do processo de formação, essas partículas variam tanto na composição química quanto na distribuição de tamanho (GODOY et al., 2009). As mais estudadas são aquelas com diâmetro aerodinâmico ≤ 10 µm ou material particulado inalável (MP10), cujas partículas classificam-se em partículas grossas ($MP_{2,5-10}$ µm), partículas finas ($MP_{\leq 2,5}$ µm) e partículas ultrafinas ($MP_{\leq 0,1}$ µm). O interesse em estudar o MP10 deve-se aos impactos no clima, ecossistemas e patrimônios históricos, e principalmente pelos efeitos nocivos sobre a saúde pública (ALVES, 2005; SEINFELD, 2004).

As partículas grossas ($MP_{2,5-10}$) provêm principalmente de fontes naturais e origina-se a partir de processos mecânicos como, por exemplo, as poeiras re-suspendidas e os sais do *spray* marinho cujos elementos químicos refletem a composição do solo (Al, Fe, Si, Ca, Mn, Sr, Sc, Ti, La, Sm, V) e do mar (Na, Mg, Cl), respectivamente (GODOY et al., 2009; MAHENAUT et al., 2002; MIRANDA; ANDRADE, 2005; MIRANDA; TOMAZ, 2008). Nesta fração encontram-se também partículas de minerais como halita e silvita de origem marinha e quartzo, calcita, feldspatos, dolomita, gesso, filossilicatos, barita, apatita, esfarelita, pyrita, calcopirita e calcocita-covelita que podem ser de origem do solo bem como de indústrias metalúrgicas e de produção de fertilizantes (BERNABÉ et al., 2005). São de forma irregular e representam a fração grossa do particulado inalável ($MP_{2,5-10}$ µm) (ARTÍÑANO et al., 2004; SLEZAKOVA, et al., 2007; SLEZAKOVA et al., 2008).

Já as partículas finas ($MP_{\leq 2,5}$) e ultrafinas ($MP_{\leq 0,1}$) são emitidas principalmente por fontes antropogênicas através de processos de combustão industrial e veicular, e geralmente possuem formato arredondado (BREED et al., 2002; PERRINO et al., 2008; SLEZAKOVA et al., 2008). Estas partículas são formadas por acumulação de material condensado e muitos dos elementos químicos produzidos durante este processo aparecem na forma de óxidos (FREITAS; SOLCI, 2009; MIRANDA; ANDRADE, 2005; MIRANDA; TOMAZ, 2008). Entre os elementos químicos encontrados na fração fina estão o Cu, Mg, Br e Pb de origem industrial, o V produto do diesel e queima de óleo, o S queima de combustível fóssil e industrial, o Zn, CO e BC de combustão, o K e P em partículas biogênicas, o BC, S, K, Zn, Br, Rb e I da queima de biomassa (MAHENAUT et al., 2002; MIRANDA; ANDRADE, 2005; MIRANDA; TOMAZ, 2008).

Em ambientes urbanos, além das partículas emitidas pelas fontes naturais, há aquelas lançadas pelas fontes antropogênicas o que intensifica a degradação da qualidade do ar nessas regiões (BERNABÉ et al., 2005; SLEZAKOVA et al., 2007; TOLEDO et al., 2008). Modelos estatísticos indicam como as principais fontes de emissão do MP10 em áreas urbanas os veículos automotores e indústrias como sendo as principais fontes para emissão da fração fina ($MP_{\leq 2,5}$), embora elementos crustais e a falta de estrutura básica como a queima de resíduo sólido e biomassa também possam contribuir (GODOY et al., 2009; SRIVASTAVA; JAIN, 2007; TOLEDO et al., 2008; VASCONCELLOS et al., 2007).

Estudos realizados em cidades brasileiras têm identificado concentrações elevadas de MP10, ultrapassando os limites determinado pela legislação nacional de qualidade do ar, que estabelece uma concentração média diária de 150 $\mu g.m^{-3}$ e anual de 50 $\mu g.m^{-3}$ (CONAMA, 1990) (QUEIROZ et al., 2007; TOLEDO et al., 2008). Cabe ressaltar que uma parcela significativa do particulado urbano é composta por partículas fina $MP_{\leq 2,5}$ e ultrafinas $MP_{\leq 0,1}$. Um estudo realizado em Sete Lagoas (MG) mostrou que 80% da massa de

MP10 correspondeu à fração fina (QUEIROZ et al., 2007) e, mais recentemente, estudo realizado em Londrina (PR), em área urbana e rural, mostrou que cerca de 70% em massa do MP10, em ambos os locais, foi constituído por partículas finas, e as maiores diferenças relacionadas aos níveis de concentração, entre as duas áreas avaliadas, ocorreram na fração do particulado respirável ($MP_{\leq 2,5}$) sendo a maior concentração encontrada na área urbana (FREITAS; SOLCI, 2009). Embora, essas frações ($MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{\leq 0,1}$) sejam de grande importância como fatores de qualidade do ar, no Brasil não há um padrão de qualidade do ar para estas partículas individualmente, mas somente para o MP10.

2.2 Características morfológicas do material particulado inalável (MP10)

Identificar os constituintes químicos bem como as características morfológicas do MP10 é necessário para uma melhor compreensão de suas propriedades e origem. Para isso, o microscópio eletrônico de varredura (MEV), tem sido muito utilizado na identificação do material particulado, pois além de fornecer dados completos de partículas individuais como a morfologia e a composição química, essa técnica também permite determinar o tamanho, a massa e a composição química dos aerossóis, dados que podem ser comparáveis com métodos gravimétricos (LORENZO et al., 2006).

O MEV, associado ao sistema de energia dispersiva de raio-X (EDS), possibilita identificar a fonte de origem das partículas bem como seu transporte pelo ar, uma vez que as características do particulado atmosférico são fortemente influenciadas pela sua origem (MORENO et al., 2004; SRIVASTAVA et al., 2009). Segundo Breed et al. (2002) é possível correlacionar os aspectos morfológicos com a composição química das partículas e, então, diferenciar os materiais de fundo geológico e combustão/industrial. Em seu estudo, realizado no Canadá, partículas arredondadas com diâmetro aerodinâmico ≤ 2,5 µm com teores elevados de

carbono, sódio e enxofre foram associadas ao processo de combustão, enquanto as partículas irregulares com diâmetro entre 3 e 4 µm com alto conteúdo de silício, alumínio e magnésio foram associadas ao material de fundo geológico.

Em grandes metrópoles, como consequência da alta concentração de indústrias e veículos automotores, os aerossóis são normalmente de origem antropogênica de forma arredondado, com alta densidade e geralmente constituído por carbono e vários metais (SRIVASTAVA et al., 2009). Normalmente são liberados na atmosfera durante processos de alta temperatura e pertence à fração fina ($MP_{\leq 2,5}$). Nestas áreas é comum encontrar esferas perfeitas de ferro com rachaduras e ocos, menores do que 2 µm, resultantes da condensação de ferro liberado em condições de alta temperatura por indústrias de fundição de metais (LORENZO et al., 2006; MORENO et al., 2004). Outra fonte que contribui significativamente para emissão das partículas finas ($MP_{\leq 2,5}$) é o tráfego de veículos. Segundo o estudo de Slezakova et al. (2008), em Portugal, os veículos automotores foram responsáveis principalmente pela emissão de partículas presentes na fração fina ($MP_{\leq 2,5}$), sendo 67% de tais partículas constituídas por óxidos de ferro e suas ligas metálicas, além de metais como Cu, Zn, Pb, Ni e Cr.

Em Shangai, China, as indústrias metalúrgicas, a emissão veicular e a combustão de carvão, são os principais responsáveis pela emissão do particulado fino ($MP_{\leq 2,5}$). Entre os tipos de partículas dominantes, estão as partículas de fuligem e de cinzas. As partículas de fuligem, possivelmente originadas da emissão de veículos à gasolina e diesel, são de dois tipos morfológicos: a) pequenos agregados de esferulitas na forma de cadeias e b) grandes agregados de aglomerados. Já as partículas de cinzas, originadas da combustão de carvão e pelas indústrias metalúrgicas, são partículas suavemente esféricas, e constituídas por Si, Al, Mn, Fe, K, Ca, e S (YUE et al., 2006).

Bourotte et al. (2006), em estudo realizado na cidade de São Paulo, também verificaram que as partículas antropogênicas, de fonte veicular e industrial, são dominantes na fração fina. Foram observados aglomerados de partículas muito pequenas, de aspecto esponjoso, ricas em C, S e, às vezes, em Fe, Cu e Zn, o que foi associado à combustão incompleta de óleo diesel e gasolina.

A partir da queima de combustíveis fósseis, também são emitidas para a atmosfera as partículas carbonáceas. São partículas ultra-finas da ordem de nanômetros, ricas em carbono, que tendem a se agregar formando partículas maiores (MURR; BANG, 2003). Por serem ricas em carbono elementar ou *black carbon* são eficazes na absorção da radiação solar e, portanto, tem implicações no aquecimento da superfície terrestre (MOGO et al., 2005). Segundo o estudo de Chen et al. (2004) a morfologia dominante do particulado carbonáceo obtido das cinzas de carvão, consiste em partículas esféricas de carbono, entre 10-50 nm de diâmetro, ligadas em conjunto de cadeias complexas e grupos cujo tamanho é < 1 µm. Sachdeva e Attri (2008) estudaram a morfologia da superfície de partículas derivadas de vários tipos de combustíveis e verificaram que as partículas provenientes de diesel apresentam uma configuração porosa, enquanto as de gasolina são esféricas, desprovidas de qualquer porosidade na superfície. Já as partículas de queima de biomassa apresentaram uma estrutura como de fibras achatada e alongada, enredadas umas as outras, formando uma ampla estrutura de textura suave.

De modo geral, a análise morfológica do MP10 de regiões urbana e industrial, revela que as partículas finas ($MP_{\leq 2,5}$) são de textura mais homogênea e frequentemente formam também aglomerados de partículas amorfas, enquanto as partículas grossas ($MP_{2,5-10}$) são encontradas como partículas individuais, claras e algumas vezes com nucleação de pequenas partículas sobre as maiores (MORENO et al., 2004).

Em áreas naturais as partículas encontradas têm aspecto de lâmina, resultado de erosões rochosas, e sua composição reflete, sobretudo, os elementos

presentes no solo (SRIVASTAVA et al., 2009). São conhecidas como poeiras minerais, muito abundantes na fração grossa ($MP_{2,5-10}$), e em muitos casos aparecem mantendo sua forma cristalina (MORENO et al., 2004). Entre estas partículas estão os minerais de forma desigual como quartzo (Si, O), calcita (C, O, Ca) e dolomita, (C, O, Ca, Mg); feldspatos (Si, Al, Na, K) de forma mais definida; e filosilicatos (Si, Al, K, Fe) de forma laminar (BERNABÉ et al., 2005). Partículas de sal marinho como halita (Cl, Na) e silvita (Cl, K) são encontradas como agregados de cristais cúbicos e normalmente encontram-se na faixa do $MP_{2,5-10}$, porém é comum encontrar partículas de cloreto de amônio (NH_4Cl) irregular na fração fina ($MP_{\leq 2,5}$) (BERNABÉ et al., 2005; MORENO et al., 2004).

As partículas secundárias, formadas por oxidação na atmosfera, são encontradas especialmente na fração fina ($MP_{\leq 2,5}$) como, por exemplo, sulfato de amônio e nitrato de amônio formados a partir da oxidação do SO_2 e NOx, respectivamente. Morfologicamente a maioria dos sulfatos são cristais euedrais, cúbicos no caso do sulfato de amônio, ou agulhas em partículas de sulfato de cálcio (gipso), sendo esta pertencente à fração grossa ($MP_{2,5-10}$) (MORENO et al., 2004).

2.3 Características químicas do material particulado inalável (MP10)

Muitos dos estudos relacionados ao material particulado inalável (MP10) estão direcionados no âmbito da composição química das partículas, os quais empregam técnicas analíticas com diferentes limites de detecção a fim de determinar as espécies químicas que as compõe, como: absorção atômica, ativação neutrônica, cromatografia de íons, difração de raio-x, espectrometria de emissão atômica, espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS), PIXE, reflectância e outras (BOUROTTE et al., 2006; MAEHNAULT et al., 2002; MARIANE; MELLO, 2007).

A composição química do MP10 urbano consiste de espécies químicas orgânicas (carbono e hidrocarbonetos) e inorgânicas (sulfatos, nitratos, cloreto, minerais e metais traço) (BERNABÉ et al., 2005; BOUROTTE et al., 2005;

SILLANPÄÄ et al., 2006). No entanto, a queima de combustíveis fósseis (gasolina e diesel) pelos veículos automotores contribui para a emissão predominante de espécies carbonáceas (carbono orgânico e carbono elementar) presentes principalmente no $MP_{\leq 2,5}$, hidrocarbonetos e NOx; seguidos por compostos secundários, elementos provenientes das indústrias e do solo. As indústrias bem como o tráfego de veículos são também responsáveis pela emissão de metais em concentrações elevadas nos grandes centros urbanos (ARTÍÑANO et al., 2004; DALAROSSA et al., 2008; MIRANDA; ANDRADE, 2005; MIRANDA; TOMAZ, 2008 SILLANPÄÄ et al., 2006; SLEZAKOVA et al., 2007).

A partir do conhecimento das diferentes espécies químicas que compõe o MP10, uma maior atenção tem sido dada aos íons inorgânicos e orgânicos maiores solúveis em água, e aos metais traço, uma vez que as partículas solúveis representam um mecanismo para a distribuição de espécies, potencialmente, acidificantes (DESBOEUFS et al., 2005; KARTHIKEYAN et al., 2006). Kay et al. (2007) observaram, em período de maior poluição, íons solúveis em 39-55% do MP10 enquanto em período menos poluído correspondeu a 25-45% do MP10.

Entre os elementos químicos encontrados na fração solúvel do MP10 estão os cátions (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NH^{4+}), ânions (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO^3_4, F^-) e metais traço (Al, Mn, Fe, Pb, Zn, Ti, V, Ni, Cu, Co, Cd, Ba, Cr) (BOUROTTE et al., 2006; MARIANE; MELLO, 2007; RAVINDRA et al., 2008; VASCONCELLOS et al., 2007). Num estudo realizado no RJ, 34% e 28% da concentração em massa do $MP_{2,5–10}$ e $MP_{\leq 2,5}$, respectivamente, foram representados pelos íons Cl^-, NO_3^-, Na^+, Mg^{2+} e Ca^{2+} associados principalmente à fração grossa, SO_4^{2-} e $NH4^+$ à fração fina, e K^+ distribuído em ambas frações (MARIANE; MELLO, 2007).

2.4 Condições meteorológicas e características físico-químicas do MP10

As variáveis meteorológicas influenciam tanto na concentração de partículas quanto na formação de partículas secundárias. Condição em que há estagnação da atmosfera, como velocidade lenta do vento, pressão atmosférica e altura da camada limite baixa, estrutura da camada da atmosfera estável e difusão horizontal e vertical lenta, torna desfavorável a dispersão de poluentes favorecendo o acúmulo de poluentes, e formação de compostos secundários (KAY et al., 2007). Perrino et al. (2008) observaram em período de estabilidade atmosférica elementos da crosta terrestre e sais marinho em apenas 18% do MP10, enquanto o restante (82%) consistiu na soma de compostos antropogênicos primários e espécies secundárias (orgânicas e inorgânicas), estes representando metade da massa (30% e 40%). Partículas secundárias são encontradas em elevadas concentrações, principalmente, na moda de partículas finas, com a partição de 77% do MP10 encontrada por Chang e Lee (2007).

Entre as espécies químicas mais encontradas nos aerossóis secundários de áreas urbanas estão as espécies inorgânicas de sulfato, nitrato e amônio, formados a partir dos gases precursores SO_2, NOx e NH_3, respectivamente, representando cerca de 40% da massa de partículas finas ($MP_{\leq 2,5}$) (SILLANPÄÄ et al., 2006). A origem do sulfato se dá a partir de reações de oxidação do SO_2 pelo H_2O_2 e O_3 na fase gasosa, e o nitrato é formado pela reação do ácido nítrico e amônia. A NH_3 é um poluente precursor de partículas secundárias de nitrato de amônio e sulfato de amônio através de reações na atmosfera com HNO_3 e H_2SO_4, respectivamente. No entanto, a taxa de reação da NH_3 com o H_2SO_4 é mais rápida, sendo somente o excesso do gás de amônia (depois da reação com H_2SO_4) é que reage com o HNO_3 formando o nitrato de amônio (SHARMA et al., 2007).

A influência da temperatura, umidade e radiação na formação de partículas secundárias tem sido observada em vários estudos. No verão, as altas

temperaturas favorecem a formação de aerossóis secundários (GODOY et al., 2009). Segundo Kay et al. (2007), a variação na concentração de aerossóis secundários é proporcional à força da radiação global, em geral, no meio do dia, quando a radiação global é mais intensa, há maior concentração de aerossóis secundários produzidos principalmente a partir de reações fotoquímicas. Chang e Lee (2007) observaram maior concentração de aerossol secundário duas horas após a ocorrência de um máximo de Ozônio, o qual ocorreu ao meio dia, na cidade de Taipei (China), justificando que o tempo de demora deve-se ao tempo de oxidação necessário para formar aerossol condensável. Esse estudo mostra também que o aumento de ozônio devido à maior atividade de reação fotoquímica leva a um aumento na concentração de MP10 atmosférico. Sharma et al. (2007), mostraram que altas temperaturas, durante o dia, favorecem a oxidação de NO_2 e SO_2 aumentando assim a produção dos gases poluentes HNO_3 e H_2SO_4 os quais são precursores do NO^-_3 e SO^{2-}_4, respectivamente. No entanto, a concentração de SO^{2-}_4 e NO^-_3 neste período foi baixa, em decorrência da baixa umidade relativa, o que fez a concentração de sulfato e nitrato ser maior no período da noite.

Vários estudos mostraram que as características morfológicas e os constituintes químicos das partículas podem ser distintos quando estão sob diferentes condições meteorológicas. Artíñano e colaboradores (2004) verificaram, em Madri, que no período de inverno há aumento no conteúdo de carbono nas frações fina e grossa, porém mais significativo na fração fina enquanto que, no verão, a massa do MP10 contém altos níveis de componentes de origem crustal. Mais recentemente, Zanhong et al. (2008) observaram que durante o inverno, quando há maior consumo de energia para aquecimento as partículas são mais grossas e esféricas em relação ao período de verão quando há menor queima de combustível para aquecimento. Partículas com formato quadrado irregular, de superfície grosseira e com furos, com diâmetro médio de 8 µm e ricas em elementos como Si, Al, Ca, Mg, K e Fe, foram encontradas em maior quantidade nos períodos de não-

aquecimento. Já partículas esféricas, com diâmetro médio inferior a 3 µm, foram mais frequentes no período de aquecimento e apresentaram três padrões de superfície distintos tendo, em cada um dos padrões, um componente elementar correspondente: partículas lisa (Si-dominante), semi-grossa (Si-Al-dominante) e grosseira (Fe-dominante). Partículas com aspecto de flóculo composto por partículas esféricas minúsculas, normalmente menor que 1 µm, frouxamente estruturado e formando grãos com tamanho aproximado de 10 µm, composto de C e O, foram encontradas no período de não-aquecimento.

Diante da necessidade de conhecer os possíveis efeitos do material particulado inalável sobre a saúde humana e de animais e sobre ecossistemas bem como sua interferência no balanço radiativo e, em última análise, seus efeitos sobre as mudanças ambientais, vários estudos relacionados à sua morfologia e química vêm sendo realizados principalmente no hemisfério norte. Porém, no Brasil, os estudos geralmente são realizados nas grandes metrópoles e com foco na análise elementar das partículas (QUEIROZ et al., 2007; SOLURI et al., 2007) ou na região Amazônica com foco em queimadas (FREITAS et al., 2004). Modelos de transporte do particulado e de balanço de radiação também são importantes no que se refere à produção de cenários sobre mudanças climáticas e ambientais, porém, estes últimos, vêm utilizando dados produzidos principalmente no hemisfério norte (RAMÍREZ; ORSINI, 2006). Assim, justifica-se de forma pertinente o desenvolvimento de pesquisas sobre esse tema em outras regiões principalmente em centros urbanos de porte médio. Desta forma, estudos que relacionem a morfologia e a composição química das partículas, com parâmetros meteorológicos e climatológicos bem como com fontes de emissão tornam-se necessários para identificar quais são as principais fontes de origem e quais os tipos de partículas às quais a população está sendo exposta e que condições meteorológicas são mais ou menos favoráveis à sua produção, transporte e dispersão.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local de estudo

As amostragens foram realizadas na cidade de São José dos Campos, localizada no Vale do Paraíba, nas coordenadas 23° 10′ 47″ S e 45° 53′ 14″ O, a 91 km da capital de São Paulo e a 100 km do litoral.

O município abrange uma área territorial total de 1.099,60 km^2, sendo 361,95 km^2 área urbana e 734,39 km^2 área rural, estando aproximadamente 52,36% da área sob proteção ambiental (PREFEITURA DA CIDADE DE SJC a, documento *on line*). Segundo último censo (IBGE, 2010, documento *on line*), a população estimada é de 627,544 habitantes com frota de veículos automotores registrados até o ano de 2009 de 280,824 dos quais: 208,401 são automóveis, 5,896 caminhões, 1,433 ônibus, 41,374 motocicletas e 23,720 outros (IBGE Cidades, documento *on line*). Este município possui importante pólo industrial com 1,492 indústrias, diversificado e em ampliação, com forte segmento nas áreas automotiva, química-farmacêutica, petroquímica e aeroespacial (PREFEITURA DA CIDADE DE SJC b, documento *on line*). Além disso, a região é cortada por importantes rodovias com alto fluxo veicular, entre estas estão: Rodovia Presidente Dutra (BR-116), principal acesso entre as metrópoles de São Paulo e Rio de Janeiro; Rodovia Carvalho Pinto (SP-70), paralela à via Dutra, que faz a ligação da Região Metropolitana de São Paulo ao Vale do Paraíba; Rodovia dos Tamoios (SP-99), via de acesso ao litoral norte paulista; e SP-50, que liga a região ao Sul de Minas Gerais (Figura 3.1).

Localizada entre a Serra da Mantiqueira e a Serra do Mar, numa altitude média de 600 m acima do nível do mar, possui uma topografia com relevo constituído por serras e montanhas e morros cristalinos com grandes desníveis, por planícies de inundação, colinas aplainadas e terraços modernos onde se encontra a parte urbana da cidade (NASCIMENTO, 2005). O clima é tropical de altitude, com chuvas no verão e seca no inverno. Aproximadamente 70% da precipitação anual ocorre no período entre outubro e março e os ventos

predominantes são de nordeste a sudeste. A temperatura média anual é de 21,3°C, podendo atingir temperatura máxima média no verão em torno dos 30°C e temperatura mínima média por volta dos 10°C no inverno (CEPAGRI, documento *on line*).

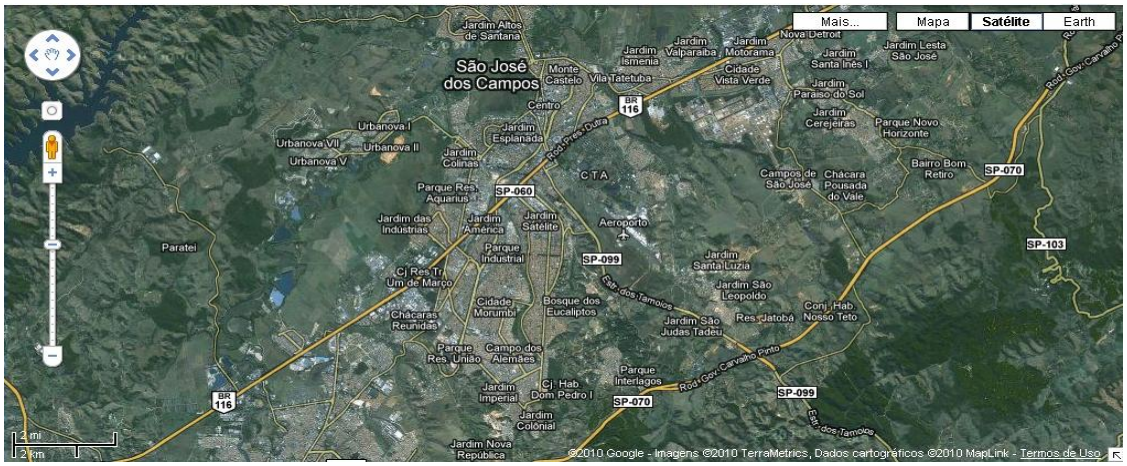


Figura 3.1 - Principais rodovias que cortam a cidade de São José dos Campos.
Fonte: Google Earth (2010).

3.2 Coleta das amostras

A campanha de amostragem foi realizada diariamente durante um ano entre 05/03/2010 e 17/02/2011, abrangendo a estação seca e úmida da região. Dados meteorológicos de superfície (precipitação, velocidade e direção do vento) do período de estudo foram obtidos pelo sistema *stradema web*, oferecido pela Fundação de Ciência, Aplicações e Tecnologias Espaciais (FUNCATE), com registros a cada dez minutos na estação meteorológica localizada no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) (FUNCATE, documento *on line*).

As coletas foram realizadas com o amostrador para pequeno volume (minivol) do tipo dicotômico. Este sistema é composto por um *inlet* de cloreto de polivinila (PVC) onde se introduz um porta filtro de polietileno com dois estágios

para filtros de 47 mm de diâmetro (*Stacked Unit Filter*), por uma bomba de vácuo (Gast - MAA-V103-HB) que aspira o ar atmosférico a um fluxo aproximado entre 15 e 16 L/min e por um medidor de gás (Lao G1) que fornece o volume total de ar amostrado. O princípio de operação do equipamento consiste na aspiração do ar pelo *inlet*, cujo formato seleciona as partículas através de propriedades aerodinâmicas, permitindo apenas a entrada de partículas menores que 10 µm de diâmetro aerodinâmico com a separação das partículas por meio de impactação e filtração nas frações grossa ($MP_{2,5-10}$ µm) e fina ($MP_{\leq 2,5}$ µm) (Figura 3.2) (HOPKE et al., 1997).

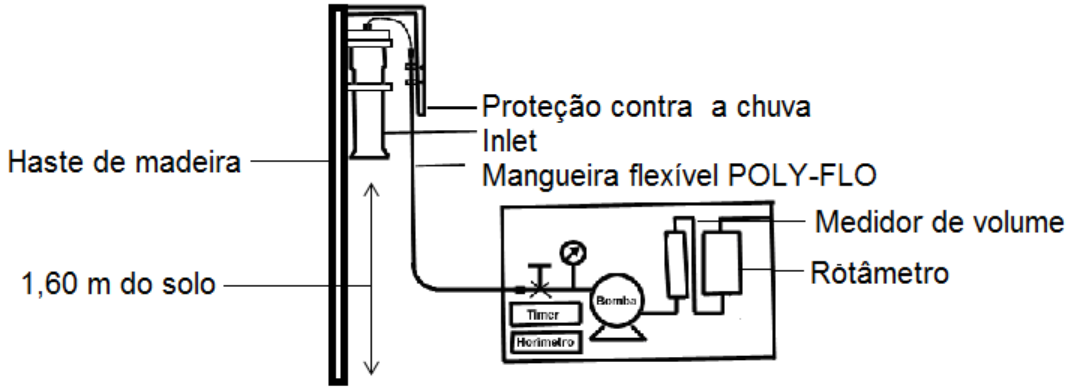


Figura 3.2 - Esquema do princípio de funcionamento do coletor dicotômico.
Fonte: Adaptado de Hopke et al. (1997).

Foram utilizados filtros de policarbonato (Millipore) com poros de 8,0 e 0,4 µm de diâmetro para as coletas da fração grossa ($MP_{2,5-10}$ µm) e fina ($MP_{\leq 2,5}$ µm), respectivamente. Os filtros foram armazenados em placas de petri identificadas e acondicionados no dessecador com sílica gel por no mínimo 24 horas numa sala com temperatura (23 ± 2°C) e umidade (50%) controlada com a finalidade de evitar a hidratação da superfície dos filtros. Cada filtro foi pesado três vezes

para a obtenção da massa média, antes e após a coleta, em uma microbalança analítica de precisão 0,01 mg (Shimadzu-AUW220D). A massa do MP10 foi determinada gravimetricamente, subtraindo o valor da massa média inicial da massa média final dos filtros após a amostragem. O mesmo procedimento foi realizado para os filtros branco (sem amostra), os quais foram utilizados para determinar uma possível contaminação durante o processo de manuseio, transporte e realização dos experimentos (EPA/625/R-96/010a, Compendium Method IO-3.1). A concentração em massa de MP10, expressa em $\mu g.m^{-3}$, foi determinada pela Equação 3.1.

$$MP \frac{(P_i - P_f)x10^6}{vol.} \qquad (3.1)$$

Onde:

MP= massa do material particulado;
P_i= peso inicial dos filtros;
P_f= peso final dos filtros pós amostragem;
10^6= conversão de grama (g) para micrograma (µg);
vol.= volume total de ar amostrado (m^3).

Os filtros foram trocados a cada 24 horas, por volta das 9:00 horas, exceto nos finais de semana os quais permaneceram expostos por 48 horas a fim de obter uma concentração de material suficiente para a análise química. Nos feriados, em vista da diminuição considerável da massa de material particulado observado em coletas iniciais, decidiu-se manter os filtros por 48 horas, ou mais, nos casos em que o feriado foi na 6ª ou 2ª feira. As amostras foram armazenadas em placas de petri identificadas, a temperatura ambiente e protegidas da luminosidade, até serem analisadas.

O equipamento de coleta foi instalado em um ponto fixo de amostragem na cobertura do prédio Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA) a uma altura de 20 metros, aproximadamente, no INPE (23° 12’ 56” S e 45º 51’ 33” O), mantido num sistema sob proteção contra a chuva (Figura 3.3). Esta área foi escolhida

por ser distante de vegetação, por possuir boa circulação de massas de ar, pela proximidade com a Rodovia Presidente Dutra e com a Refinaria de Petróleo (Revap), além de estar localizada a margem da Av. dos Astronautas, cujo fluxo de veículos automotores é alto, permitindo identificar o possível grau de influência do tráfego de veículos na emissão de MP10 (Figura 3.4). Também foi considerada a facilidade para coleta e análises das amostras.

Figura 3.3 - Sistema de coleta.
Fonte: Ferreira (2010).

Figura 3.4 - Local de coleta do MP10.
Fonte: Google Earth (2010).

3.3 Análise morfológica do MP10

A caracterização morfológica do MP10 foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada ao sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raio-x (EDS) para a análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos. O equipamento utilizado (JEOL, JSM-5310) pertence ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) no INPE.

O MEV-EDS é um método efetivo para a micro-análise de materiais sólidos por causa da alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm, e facilidade no preparo das amostras sendo muito aplicada na caracterização do tamanho, morfologia e química de particulados atmosféricos. O equipamento consta de uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e lentes eletromagnéticas condensadoras), da unidade de varredura, da câmara de amostra, dos detectores e do sistema de visualização da imagem. O princípio de funcionamento consiste basicamente na interação do feixe de elétrons de alta energia com a amostra, resultando na emissão de uma série de radiações (Figura 3.5), sendo os sinais de maior interesse os elétrons secundários e os raios-X, responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução e a caracterização química, respectivamente (Maliska, documento *on line*)

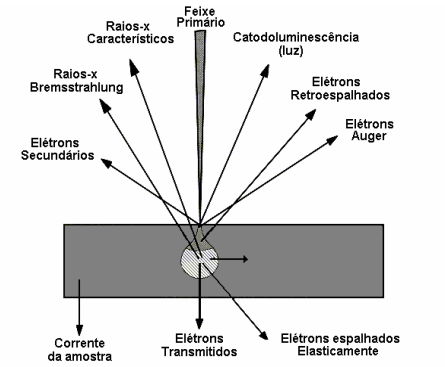


Figura 3.5 - Representação esquemática dos sinais do MEV provenientes da interação entre o feixe de elétrons e amostra.
Fonte: Maliska

Dado que o número de amostras foi alto e existindo limitação de recursos e hora para uso do equipamento, foi necessário selecionar uma parte das amostras para realizar as análises. Para tal, utilizou-se como critério a concentração em massa do particulado em função da precipitação. Foram selecionadas nove amostras para o período chuvoso (janeiro e março) e oito amostras para o período seco (julho e agosto) com base na maior e menor concentração e concentrações medianas para cada mês analisado. Para verificar possível interferência do material do filtro sobre as análises de EDS, foi utilizado um filtro branco (sem amostra) como referência.

Como as amostras não são condutoras e pelo funcionamento do MEV ser a vácuo, é necessário revesti-las com material condutor, geralmente ouro ou carbono, para evitar o fenômeno de carregamento da amostra por acúmulo de cargas negativas e consequentemente distorção da imagem. Neste caso, aproximadamente 1 cm^2 do filtro foi cortado com bisturi inoxidável e fixada numa base de alumínio (*stub*) com fita de carbono dupla-face cuja função além de adesiva é de aterramento, visto que dissipa o calor da amostra durante a incidência do feixe de elétrons. A amostra fixada no *stub* foi submetida à metalização com ouro por *sputring* durante dois minutos, com corrente de 40 mA e pressão de vácuo menor que 50 millitorr, numa metalizadora Denton Vacuum Desk II, correspondendo a deposição de uma fina camada de ouro de

10 nm de espessura. Todo o processo foi realizado tomando os cuidados necessários para não contaminar as amostras.

Os parâmetros utilizados para a obtenção das imagens foi um feixe de energia de 15 Kev (1 µm de profundidade) e distância de trabalho de 10 mm do detector. Para observar a distribuição das partículas sobre o filtro, foi feito uma varredura prévia usando o aumento de 500 vezes e, então, selecionado aleatoriamente quatro áreas, no aumento de 1.000 vezes, com análise de três partículas por área nos aumentos entre 3.500 a 20.000 vezes. Em média obtiveram-se imagens de doze partículas por amostra totalizando 204 partículas analisadas. A seleção de partículas de forma aleatória é sugerida pela Agência de Proteção Ambiental Americana para evitar vícios na análise (EPA#600/r-02/070).

Para determinar a composição elementar das partículas foram realizadas três análises de EDS em partículas com aspecto morfológico semelhante para cada filtro analisado. Os parâmetros utilizados, para tais analises, foi uma corrente de 15 Kev e distância de trabalho de 25 mm e padronizado 400 *counts*, já que maiores quantidades de *counts* ocorreu aquecimento da amostra e deslocamento da partícula. Por limitação do equipamento não foi possível analisar as partículas finas ($MP_{\leq 2,5}$) por EDS, visto que o feixe de elétrons atingiria partículas vizinhas impedindo identificar os elementos químicos em partículas individuais.

Os filtros de policarbonato são melhores para análise microscópica por possuírem superfície lisa o que permite observar maiores detalhes de partículas individuais. Embora sua composição tenha carbono, é possível identificar partículas ricas em carbono em razão ao forte sinal emitido por elas (EPA#600/r-02/070; MOGO et al., 2005). Esta informação, junto a morfologia visualizada e a literatura consultada foram usadas para identificar e classificar as partículas ricas em carbono.

3.4 Caracterização química do MP10

A caracterização química do MP10 foi realizada no extrato aquoso do material particulado através da dosagem dos ânions maiores (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-), por cromatografia a líquido de íons (IC). O estudo analítico foi realizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do CCST/INPE utilizando um equipamento Metrohm-850 Professional IC.

A IC é um método físico-químico muito utilizado em soluções aquosas para análise qualitativa e quantitativa. A identificação das espécies químicas ocorre a partir da interação, por troca iônica, entre uma fase móvel (eluente) e uma fase estacionária (sólido). A troca iônica resulta da competição entre íons da amostra e íons do eluente com grupos funcionais da fase estacionária, que podem ser de ácido sulfônico e amônio quartenário para cátions e ânions, respectivamente. Esta interação é resultado de forças eletrostáticas e leva a uma condição de equilíbrio (Eith et al., 2006).

Diante da grande quantidade de amostras obtidas durante o período de campanha (564 amostras - $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$) foram selecionadas, a princípio, apenas as amostras do mês de março e de julho para análise dos ânions do $MP_{2,5-10}$ e $MP_{\leq 2,5}$ totalizando 58 análises. Estas amostras foram selecionadas a fim de representar o período chuvoso (março) e período seco (julho). Como controle negativo foi analisado três pares de filtros brancos (sem amostra). As demais amostras serão analisadas futuramente para ânions e cátions.

Para a obtenção da fração solúvel os filtros amostrados foram solubilizados em 30 mL de água Tipo II (condutividade 0,05 µS/cm), e submetidos ao ultrasom por 30 minutos para aceleração do processo (Forti e Moreira-Nordemann, 1989). A solução obtida foi filtrada em filtros de acetato de celulose de 25 mm de diâmetro e 0,22 µm de poro (MS®). O processo de filtração é necessário para a retenção de partículas, permitindo apenas que os íons das amostras sejam injetados no IC bem como para esterilização das amostras. As amostras permaneceram refrigeradas a 4°C até serem analisadas. Os filtros brancos

foram submetidos ao mesmo procedimento e o valor médio do resultado obtido foi subtraído dos resultados das amostras.

Os parâmetros analíticos utilizados para a análise dos ânions encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Descrição dos parâmetros analíticos utilizados para a caracterização da fração solúvel do material particulado inalável ($MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$).

Parâmetros analíticos	**Especificações**
Eluente	Na_2CO_3 (3,2 mmol.L^{-1}) e $NaHCO_3$ (1 mmol.L^{-1})
Fluxo	0,700 ml.min^{-1}
Volume de injeção	110,67 µL
Coluna	Metrosep A SUPP 5
Pré-coluna	Metrosep A SUPP 4/5
Detector	Condutivímetro IC 18.509.010
Tempo de análise	11 minutos
Pressão de bomba	5,18 MPa
Temperatura	25,5 °C

Para determinar as concentrações dos analitos de interesse, construiu-se uma curva de calibração com sete pontos. A curva foi feita por meio de um conjunto de soluções multielementares obtida através da diluição de uma solução primária composta. A solução composta foi obtida a partir de soluções-padrão monoelementares de concentração 1000 mg.L^{-1} (Spec Sol®). As soluções foram preparadas utilizando-se método gravimétrico no lugar de volumétrico por apresentar melhor precisão. Na Tabela 3.2 apresentam-se as concentrações médias das espécies químicas de interesse, obtidas em triplicatas, para a construção da curva de calibração.

Tabela 3.2 - Concentrações médias (triplicata) das espécies químicas utilizadas na construção da curva de calibração.

	Concentração ($\mu mol.L^{-1}$)			
Padrões	**Fluoreto**	**Cloreto**	**Nitrato**	**Sulfato**
1*	0	0	0	0
2	1,09	1,45	0,584	0,756
3	2,72	3,41	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	12,6	12
7	52,7	56,9	32,4	31,4

* água tipo II

Para garantir a precisão da curva de calibração, quatro padrões de menores concentrações (2 a 5) foram injetados a cada dez amostras analisadas, totalizando quatro análise de cada padrão. Estes padrões foram selecionados em razão dos baixos valores de concentração dos analitos observados em testes preliminares. A validação do método empregado foi obtida a partir da amostra certificada (BCR 408) analisada a cada vinte análises amostrais. A exatidão do método para os ânions Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-} apresentou valor médio de 87,5%, 98,4% e 91,7%, respectivamente; e a precisão foi de 0,289%, 0,113% e 0,233%, respectivamente.

3.5 Análise estatística

Os resultados dos valores de concentração de massa do MP10, obtidos durante a campanha de coleta, foram analisados por meio da estatística descritiva calculando-se as médias aritméticas e geométricas e apresentando-se os valores máximos e mínimos. A fim de representar valores de concentrações ($\mu g.m^{-3}$) em 24 h, as amostras coletadas por período igual ou superior a 48 h, tiveram seus valores divididos pelo período de exposição. Em relação à precipitação, os dados consultados são acumulativos e representam o total de chuva, em mm, ocorrido no período de exposição de cada filtro.

4 RESULTADOS

Neste capítulo apresentam-se os resultados relativos às concentrações em massa dos aerossóis explicando-se suas variações. Em seguida, apresentam-se as características morfológicas do particulado estudado classificando-os segundo as formas observadas e, finalmente um estudo de caso sobre o conteúdo de ânions maiores no extrato aquoso do particulado para um mês chuvoso em comparação a um seco. Todos os resultados numéricos são apresentados com três algarismos significativos.

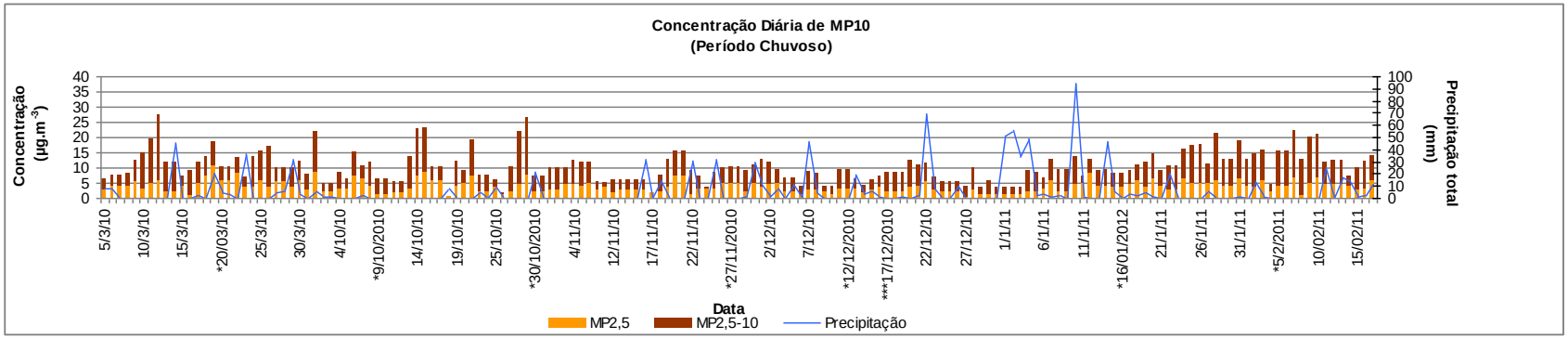
4.1 Concentração em massa do Material Particulado Inalável (MP10)

Na Figura 4.1 são apresentados os valores da concentração em massa do MP10, discriminados entre a fração fina ($MP_{\leq 2,5}$) e a grossa ($MP_{2,5-10}$), e o total pluviométrico ocorrido em período de coleta. A variabilidade observada nas concentrações do MP10, para o intervalo de 24 horas, durante o período de análise está relacionada às condições meteorológicas do local para cada período analisado particularmente à precipitação. A redução da concentração durante o período chuvoso (outubro a março), em relação ao período seco (abril a setembro), evidencia o efeito da remoção do particulado atmosférico pela ação da chuva, mais frequente nesse período.

Esses resultados estão dentro da normalidade para uma atmosfera considerada adequada pelos padrões estabelecidos pela resolução CONAMA/ nº 03/90 de 28/06/1990, isto é, no conjunto total de amostras, para o intervalo de 24 horas a concentração de MP10 não ultrapassou o limite de 150 $\mu g.m^{-3}$ (esse valor não deve ser excedido mais do que uma vez ao ano) e a concentração média aritmética sempre foi inferior a 50 $\mu g.m^{-3}$ que é o valor máximo permitido no intervalo de um ano. Os resultados também estão dentro dos padrões da Organização Mundial da Saúde (OMS) que estabelece para o período de 24 horas a concentração de 50 $\mu g.m^{-3}$ e para o ano 20 $\mu g.m^{-3}$. Não obstante, as concentrações observadas no período de estudo para $MP_{\leq 2,5}$,

também não excederam os valores regulamentados pela OMS de 25 $\mu g.m^{-3}$ (24 horas) e 10 $\mu g.m^{-3}$ (anual) (WHO, 2008, documento *on line*).

(a)



(b)

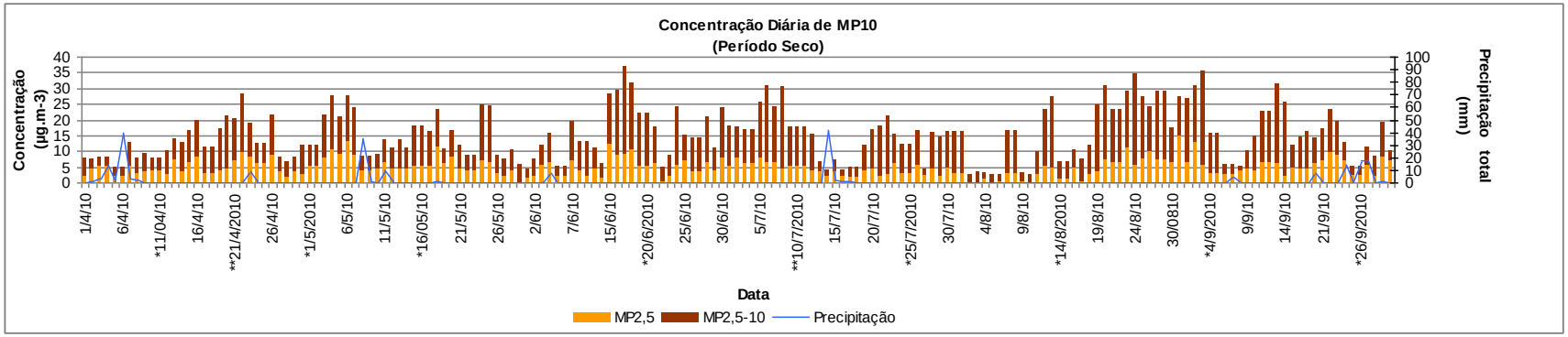


Figura 4.1 – Concentração diária do MP10 (µg.m^{-3}) e o total pluviométrico (mm) para o período chuvoso (a) e para o período seco (b).

Na Tabela 4.1 apresentam-se as estatísticas para a fração fina ($MP_{\leq 2,5}$) e grossa ($MP_{2,5-10}$) e a altura pluviométrica total de chuva para cada mês analisado.

Tabela 4.1 - Média geométrica (GEOM), mínimo e máximo das concentrações mensais de $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ ($\mu g.m^{-3}$), número de observações (N), e precipitação total (mm) do período de coleta.

Mês		N	GEOM	Mínimo	Máximo	Precipitação
mar/10	$MP_{\leq 2,5}$	27	4,26	1,03	10,9	173,2
	$MP_{2,5-10}$	27	6,47	3,45	21,4	
abr/10	$MP_{\leq 2,5}$	30	4,25	1,83	9,68	74
	$MP_{2,5-10}$	30	6,58	2,82	18,4	
mai/10	$MP_{\leq 2,5}$	29	5,47	2,09	13,3	47,6
	$MP_{2,5-10}$	29	8,24	4,28	17,9	
jun/10	$MP_{\leq 2,5}$	27	4,21	0,470	12,3	8,4
	$MP_{2,5-10}$	27	9,17	2,59	27,7	
jul/10	$MP_{\leq 2,5}$	31	3,95	1,73	8,13	46,4
	$MP_{2,5-10}$	31	8,83	1,40	25,9	
ago/10	$MP_{\leq 2,5}$	30	3,46	0,229	15,1	0
	$MP_{2,5-10}$	30	9,19	2,07	28,9	
set/10	$MP_{\leq 2,5}$	28	4,80	2,10	12,6	61,8
	$MP_{2,5-10}$	28	8,57	1,57	29,7	
out/10	$MP_{\leq 2,5}$	30	3,23	0,517	8,69	54,2
	$MP_{2,5-10}$	30	5,05	0,129	18,8	
nov/10	$MP_{\leq 2,5}$	27	3,33	1,51	7,10	140,3
	$MP_{2,5-10}$	27	4,39	0,08	8,86	
dez/10	$MP_{\leq 2,5}$	31	2,45	0,537	5,49	200,6
	$MP_{2,5-10}$	31	4,33	1,94	8,83	
jan/11	$MP_{\leq 2,5}$	31	3,72	1,40	8,35	388,7
	$MP_{2,5-10}$	31	6,14	2,12	15,5	
fev/11	$MP_{\leq 2,5}$	17	3,96	0,984	6,79	88,8
	$MP_{2,5-10}$	17	8,66	2,38	15,8	

Os valores médios obtidos para a fração grossa ($MP_{2,5-10}$) foram sempre maiores que os da fração fina ($MP_{\leq 2,5}$) em todos os meses observados (Tabela 4.1). Observa-se também que a média da concentração para o período

estudado do $MP_{2,5-10}$ foi cerca de 1,8 vezes maior que $MP_{\leq 2,5}$ (Tabela 4.2), provavelmente porque o particulado primário (mais grosso) predomina sobre o secundário (oriundos de transformações químicas).

Tabela 4.2 - Média geométrica (GEOM), mínimo e máximo das concentrações do material particulado ($\mu g.m^{-3}$) coletado entre março de 2010 e fevereiro de 2011 e número de observações (N).

N	MP	GEOM	Mínimo	Máximo
338	$MP_{\leq 2,5}$	3,83	0,229	15,1
338	$MP_{2,5-10}$	6,83	0,085	29,7
*338	MP10	11,0	0,647	36,8

*= soma das frações $MP_{2,5-10}$ e $MP_{\leq 2,5}$.

O valor máximo de concentração no $MP_{2,5-10}$ ocorreu no dia 03 de setembro que, por sua vez, foi também o máximo do MP10 e cerca de 3,5 vezes maior do que o valor médio mensal de setembro (8,57 $\mu g.m^{-3}$) para $MP_{2,5-10}$. Este padrão de variação entre as diferentes frações para o período considerado pode estar relacionado ao tráfego de veículos que, supostamente, foi mais intenso neste dia uma vez que 03 de setembro (sexta-feira) foi véspera do feriado prolongado de 07 de setembro (terça-feira). O aumento do fluxo de veículos durante esse período pode ter contribuído para a re-suspensão do particulado atmosférico.

Da Tabela 4.1 verifica-se que a maior concentração do $MP_{\leq 2,5}$ foi observada no dia 31 de agosto sendo cerca de 4,4 vezes maior do que o valor médio mensal desse mês (3,46 $\mu g.m^{-3}$) e ligeiramente superior ao observado para $MP_{2,5-10}$ do mesmo dia (12,2 $\mu g.m^{-3}$) (Figura 4.1). Esse padrão de variação pode ser atribuído à ausência de precipitação no mês de agosto, o que contribuiu para a acumulação de particulado atmosférico.

Com relação ao MP10 a maior concentração observada foi no período seco, em 17 de junho, com 36,8 $\mu g.m^{-3}$, representado pela somatória das frações $MP_{2,5-10}$ (27,7 $\mu g.m^{-3}$) e $MP_{\leq 2,5}$ (9,16 $\mu g.m^{-3}$). A razão para isso pode ser a

baixa velocidade do vento, visto que a velocidade média foi 0,67 $m.s^{-1}$ com máxima de 1,47 $m.s^{-1}$ em relação a média do mês (1,76 $m.s^{-1}$).

Com relação aos valores mínimos, para o $MP_{2,5-10}$ foi 0,085 $\mu g.m^{-3}$, registrado em 24 de novembro. Neste dia a velocidade média do vento foi 1,09 $m.s^{-1}$ e máxima de 2,37 $m.s^{-1}$ o que pôde ter contribuído para a diluição do particulado. O mesmo pode ser atribuído a menor concentração da fração fina ($MP_{\leq 2,5}$) de 0,229 $\mu g.m^{-3}$ em 09 de agosto cuja velocidade foi 1,33 $m.s^{-1}$ e máxima de 2,99 $m.s^{-1}$, justificando a baixa concentração. A menor concentração de MP10, no período avaliado, foi 0,647 $\mu g.m^{-3}$ em 18 de outubro. A razão para isto pode ter sido a chuva (7,8 mm) e ao vento cuja velocidade média foi 1,55 $m.s^{-1}$com máxima de 3,19 $m.s^{-1}$.

Em alguns casos, a quantidade em massa do particulado fino ($MP_{\leq 2,5}$) foi indetectável pela imprecisão do método gravimétrico. Isto foi observado em dias úteis e sem eventos de precipitação, no período seco (31 de maio e 02, 03, 05 e 10 de agosto) (Figura 4.1). Neste caso, a baixa concentração de $MP_{\leq 2,5}$ pode estar relacionada à velocidade do vento suficiente para dispersar o $MP_{\leq 2,5}$ sem, no entanto, produzir ressuspensão, visto que em geral a velocidade foi superior a 1 $m.s^{-1}$ e com fortes rajadas em torno de 3 $m.s^{-1}$, por essa razão a concentração da fração grossa ($MP_{2,5-10}$) para estes dias também foram baixas em relação ao valor médio para o mês de maio e agosto (Tabela 4.1).

Na Tabela 4.3 apresentam-se as estatísticas discriminadas para cada dia da semana e para os períodos seco e chuvoso. De modo geral, não houve grandes variações nos valores de concentração para as frações $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$, para cada dia da semana, em ambos os períodos avaliados. O mesmo foi observado em relação à concentração média dos dias da semana e no final de semana (Tabela 4.4). A pequena diferença observada entre o valor médio dos dias da semana e final de semana pode ser justificada pelo fato das coletas terem sido acumuladas nos finais de semana, já que se esperava uma

diminuição na concentração de MP10 em vista da diminuição do fluxo de veículos, como pôde ser observado no feriado de 27 julho (3ª feira) onde houve diminuição na concentração de particulado (Figura 4.1).

Tabela 4.3 - Média geométrica (GEOM), mínimo e máximo das concentrações do material particulado ($\mu g.m^{-3}$) nos dias da semana e final de semana e número de observações (N).

Período seco						Período chuvoso				
Dia	N		GEOM	Mínimo	Máximo	N		GEOM	Mínimo	Máximo
2ª	25	$MP_{\leq 2,5}$	4,64	0,229	11,0	23	$MP_{\leq 2,5}$	2,83	0,517	8,34
	25	$MP_{2,5-10}$	8,61	2,57	25,2	23	$MP_{2,5-10}$	4,44	0,129	15,8
		MP10	12,9	2,57	31,4		MP10	7,69	0,647	22,5
3ª	26	$MP_{\leq 2,5}$	3,93	0,470	15,1	24	$MP_{\leq 2,5}$	3,05	0,984	5,73
	26	$MP_{2,5-10}$	7,63	1,91	28,9	24	$MP_{2,5-10}$	5,16	0,756	12,2
		MP10	11,6	2,63	34,7		MP10	8,67	1,97	17,1
4ª	26	$MP_{\leq 2,5}$	4,16	1,20	9,54	23	$MP_{\leq 2,5}$	3,40	1,34	8,35
	26	$MP_{2,5-10}$	8,10	1,40	20,4	23	$MP_{2,5-10}$	5,65	0,08	14,8
		MP10	12,8	3,27	29,4		MP10	9,43	1,71	19,8
5ª	26	$MP_{\leq 2,5}$	4,97	2,05	13,3	23	$MP_{\leq 2,5}$	4,25	1,36	7,37
	26	$MP_{2,5-10}$	9,45	2,82	27,7	23	$MP_{2,5-10}$	6,09	1,07	17,1
		MP10	14,6	2,82	36,8		MP10	10,7	4,21	22,7
6ª	26	$MP_{\leq 2,5}$	4,80	0,525	10,4	24	$MP_{\leq 2,5}$	4,08	1,30	10,91
	26	$MP_{2,5-10}$	9,00	2,01	29,7	24	$MP_{2,5-10}$	6,87	2,38	21,4
		MP10	14,2	2,78	35,5		MP10	11,2	3,83	27,5
*S	23	$MP_{\leq 2,5}$	3,89	1,22	7,39	23	$MP_{\leq 2,5}$	3,15	1,20	7,10
	23	$MP_{2,5-10}$	7,90	2,67	21,6	23	$MP_{2,5-10}$	5,25	2,44	11,0
		MP10	12,2	5,03	28,9		MP10	8,65	3,83	15,4
*D	23	$MP_{\leq 2,5}$	3,89	1,22	7,39	23	$MP_{\leq 2,5}$	3,15	1,20	7,10
	23	$MP_{2,5-10}$	7,90	2,67	21,6	23	$MP_{2,5-10}$	5,25	2,44	11,0
		MP10	12,2	5,03	28,9		MP10	8,65	3,83	15,4

MP10= soma das frações $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$.

Tabela 4.4 - Média geométrica das concentrações de material particulado ($\mu g.m^{-3}$) para os dias da semana e final de semana.

Dia	Período Seco			Período Chuvoso		
	$MP_{\leq 2,5}$	$MP_{2,5-10}$	MP10	$MP_{\leq 2,5}$	$MP_{2,5-10}$	MP10
2ª - 6ª feira	4,49	8,54	13,2	3,48	5,59	9,46
*S/D	3,89	7,90	12,2	3,15	5,25	8,65

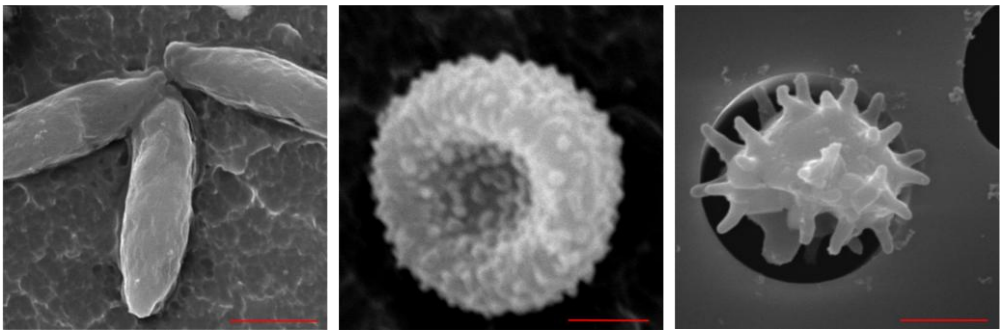
MP10= soma das frações $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$.

4.2 Caracterização morfológica do $MP_{2,5-10}$

Com base nas características morfológicas observadas, nos elementos químicos predominantes e na literatura científica consultada, as partículas foram classificadas em quatro grupos: partículas regulares de formas redondas e cilíndricas com predomínio do carbono (C) e oxigênio (O); aglomerados de pequenas esferas com predomínio de carbono (C) e oxigênio (O); partículas rugosas e xistosas com predomínio de ferro (Fe), silício (Si) e alumínio (Al); e partículas cristalinas com predomínio de cloreto (Cl) e potássio (K). Abaixo segue a descrição de cada grupo e algumas imagens de partículas para cada grupo.

a) Partículas regulares de formas redondas e cilíndricas

Estas partículas apresentaram bordas regulares e formas redondas e cilíndricas, estando em alguns casos com aspecto murcho. O espectro obtido pela análise de EDS revelou predomínio de C e O. Estas características são peculiares de partículas orgânicas ou biogênicas, sendo de fácil identificação (Figura 4.2). Estas partículas foram observadas principalmente nas amostras selecionadas do período chuvoso.



aumento: 7,500 X
escala: 4 µm

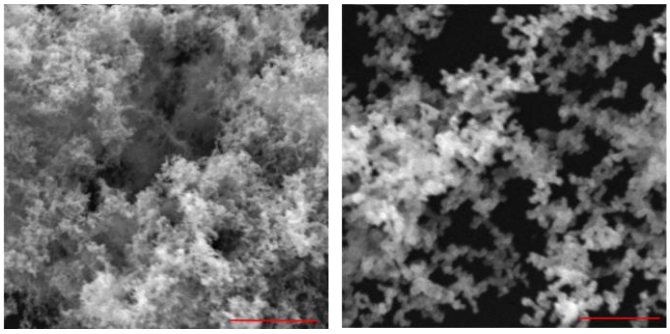
aumento: 20,000 X
escala: 1,4 µm

aumento: 10,000 X
escala: 3 µm

Figura 4.2 - Partículas biogênicas

b) Aglomerados de pequenas esferas

Estas partículas apresentaram um aspecto esponjoso formadas por pequenas esferas bem definidas, na ordem de nanômetros, unidas em cadeias. São partículas homogêneas e, frequentemente, formam uma massa de partículas amorfas aglomeradas abrangendo partículas maiores. Os elementos encontrados foram, predominantemente, C e O. De acordo com a literatura, estas partículas originam-se a partir da queima de combustível veicular (Figura 4.3) (Sachdeva e Attri, 2008).



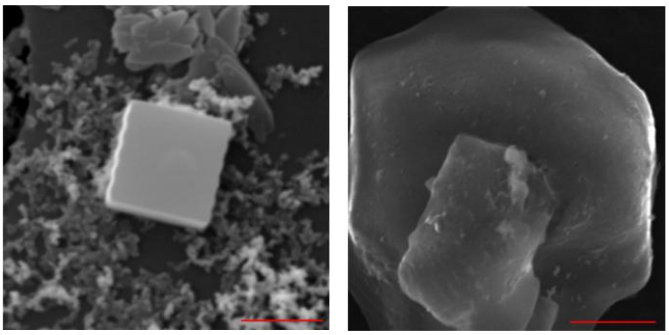
aumento: 10,000 X
escala: 3 µm

aumento: 20,000 X
escala: 1,4 µm

Figura 4.3- Partículas de fuligem.

c)Partículas cristalinas

As partículas de aspecto cristalino foram menos encontradas nas amostras selecionadas. A morfologia dessas partículas foi semelhante a cristais cúbicos com faces bem definidas e os elementos químicos majoritários foram Cl e K. Estas partículas podem ser de fonte natural e associadas a partículas de sal marinho como a silvita (MORENO et al., 2004; BERNABÉ et al., 2005) (Figura 4.4).



aumento: 20,000 X
escala: 1,4 µm

aumento: 7,500 X
escala: 4 µm

Figura 4.4- Partículas de cristais.

d)Partículas rugosas e xistosas

Este grupo de partículas apresentou forma irregular, porém com aspectos diferentes. Algumas foram mais rugosas e outras com aspecto mais uniforme em forma de lâminas e lisas. Foram observadas como partículas individuais e também como pequenas partículas nucleadas sobre partículas maiores formando aglomerados (Figura 4.5). O espectro de EDS mostrou uma composição química bastante variada com C, O, Si, Mg, Ca, Fe, Ti, Al, K, Ba e Na. De modo geral, os elementos predominantes tanto para partículas rugosas quanto para xistosas foram O, Al, Si e Fe. Estes elementos refletem os minerais encontrados no solo, podendo ser associadas a origem de fonte natural.

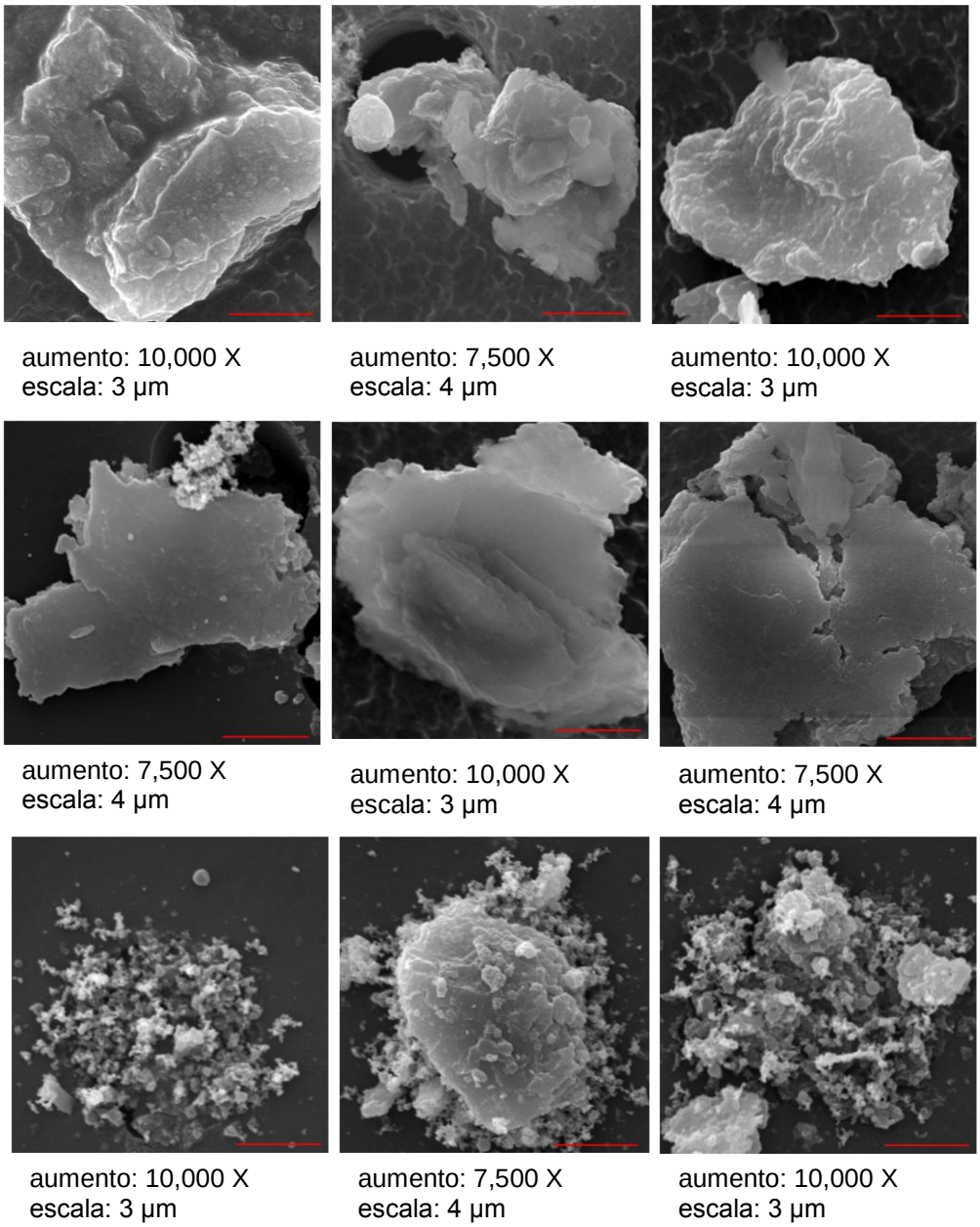


Figura 4.5- Partículas terrígenas.

4.3 Relação entre o tipo de partículas e condições meteorológicas

Observou-se que o tipo de partículas predominantes é diferente em relação aos períodos seco e chuvoso. De modo geral, observaram-se partículas orgânicas e inorgânicas em todas as amostras analisadas, no entanto, verificou-se predomínio de partículas orgânicas no período chuvoso e partículas inorgânicas no período seco. A razão para isto pode ter sido a direção e intensidade do vento para cada período, visto que no período seco o predomínio de ventos foi de nordeste, sudeste e sudoeste com velocidade em torno de 1 $m.s^{-1}$, enquanto que para o período chuvoso, os ventos foram de nordeste, sudoeste e noroeste, este último menos frequente, porém mais intenso.

A partir da análise da relação entre o tipo de partícula e a direção e velocidade do vento para cada amostra, observou-se que partículas orgânicas ou biogênicas foram encontradas principalmente no dias em que houve predomínio de ventos noroeste e nordeste, com intensidade ligeiramente maior para ventos de noroeste. Nesta direção localiza-se a área natural da Serra da Mantiqueira, o que pode justificar o predomínio de partículas orgânicas. No caso das partículas inorgânicas os ventos predominantes foram de sudoeste e sudeste, região onde encontra-se a parte urbana da cidade.

4.4 Composição química da fração solúvel de MP10

Como mencionado anteriormente, por limitação de tempo, o extrato aquoso analisado foi somente para os meses de março e julho de 2010. Para estas amostras, as estatísticas para as concentrações dos ânions solúveis são apresentadas na Tabela 4.5. Na Figura 4.6 apresentam-se os gráficos com a distribuição das porcentagens das concentrações do Cl^-, NO_3^- e SO_4^{2-} para cada um dos meses e fração do MP10. Verifica-se desta figura que a espécie majoritária encontrada no MP10 foi o sulfato, predominantemente na fração fina ($MP_{\leq 2,5}$) tanto no mês chuvoso quanto no seco. Por outro lado, os menores valores percentuais foram para o íon cloreto, sendo este predominante na

fração grossa ($MP_{2,5-10}$) em ambos os períodos. Para o nitrato, os maiores valores percentuais foram encontrados na fração grossa ($MP_{2,5-10}$), aproximadamente, duas vezes maior do que os encontrados no $MP_{\leq 2,5}$, nos dois períodos de análise.

As concentrações de cloreto e sulfato apresentaram diferenças entre os dois meses indicando que pode existir variação sazonal para esses íons. Para o mês chuvoso, a média da concentração de cloreto, na fração grossa ($MP_{2,5-10}$), foi aproximadamente duas vezes maior do que a concentração observada para o mês seco. O mesmo pode ser observado para o sulfato na fração fina ($MP_{\leq 2,5}$), cujas concentrações são mais altas no mês chuvoso. Em relação ao nitrato, não foi observado diferença muito grande, entre os dois meses avaliados, embora o valor médio seja ligeiramente maior no período seco.

Tabela 4.5 – Valores médios, mínimos e máximos da concentração dos ânions solúveis (mg/g) no $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$.

		Ânions					
		mar/10			jul/10		
		Cl^-	**NO_3^-**	**SO^{2-}_4**	**Cl^-**	**NO_3^-**	**SO^{2-}_4**
$MP_{\leq 2,5}$	MÉDIA	2,66	20,7	141,7	0,068	24,699	85,04
	MÍNIMO	0,00	8,30	33,5	0,00	7,41	1,52
	MÁXIMO	22,03	53,99	495	1,16	71,47	203,9
$MP_{2,5-10}$	MÉDIA	16,97	34,5	29,3	7,95	39,63	27,01
	MÍNIMO	2,72	15,6	14,06	0,00	17,3	15,6
	MÁXIMO	61,58	81,8	63,04	23,15	60,47	64,6

Figura 4.6 – Representação da distribuição dos ânions no $MP_{\leq 2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ no período chuvoso (março) e período seco (julho).

5 CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu estabelecer um protocolo a ser seguido para coleta e análise de aerossóis e para a determinação dos ânions no extrato aquoso. A caracterização morfológica foi limitada devido à configuração do equipamento (MEV), mas, em geral, com o equipamento disponível foi possível realizar um avanço significativo no entendimento da aplicação da técnica e interpretação dos resultados. Quanto às análises estatísticas que permitem avaliar as contribuições das diferentes fontes na região estudada, ela poderá ser realizada quando todas as análises químicas do extrato aquoso estiverem concluídas. Ressalta-se que essa atividade não foi possível devido aos atrasos na aquisição dos equipamentos e insumos necessários.

Apesar de algumas limitações, a partir dos resultados aqui apresentados é possível afirmar que, em geral, no que se refere ao material particulado inalável (MP10), a qualidade do ar na cidade de São José dos Campos pode ser considerada boa. No entanto, será necessário ampliar o sistema de coleta para outros locais, a fim de identificar possíveis áreas mais sujeitas à fonte de poluição.

Como esperado, as concentrações de MP10 foram mais elevadas durante o período seco, em função das condições meteorológicas, características desse período. Observou-se, de modo geral, que a fração grossa ($MP_{2,5-10}$) foi superior à fração fina ($MP_{\leq 2,5}$) durante período de estudo, havendo poucos casos em que o valor foi inferior a fração fina, razão pela qual estudou-se a composição aniônica do extrato aquoso apenas em um mês chuvoso e outro seco.

A partir do estudo morfológico do MP10 identificaram-se partículas inorgânicas e orgânicas sendo que, em geral, as partículas observadas foram, predominantemente, de origem natural visto que as partículas inorgânicas, observadas em predomínio, neste trabalho apresentaram uma forma irregular contendo elementos constituintes do solo, características de partículas

oriundas de erosões rochosas; e as partículas orgânicas ricas em C e O, apresentaram aspecto bem característico de partículas biogênicas. As partículas de fuligem, ricas em C e O e de formato esférico, unidas em cadeias, são de origem antropogência, e possivelmente, oriundas da queima de combustíveis.

Em relação à fração solúvel do MP10, os resultados preliminares indicaram predomínio das espécies secundárias de sulfato e nitrato. Estes resultados são indícios que a cidade tem influência da emissão industrial e veicular, visto que o sulfato e nitrato são formados a partir da oxidação do SO_2 e NOx, respectivamente. No entanto, será necessária a análise das demais amostras para determinação das fontes de emissão de poluentes na cidade.

O estudo permitiu observar o comportamento e distribuição do MP10 ao longo de um ano bem como as características químicas e morfológicas predominantes na cidade de São José dos Campos. Contudo, faz-se necessário ampliar os estudos para permitir uma análise estatística robusta que permita inferir quais são as fontes principais de emissão de algumas espécies químicas e dos diferentes tipos de partículas. Desta forma é necessário estender o sistema de coleta para outros locais da cidade para observar possíveis locais mais susceptíveis à poluição atmosférica além de ampliar o número de espécies químicas estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Quim. Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.

ARTÍÑANO, B. et al. Influence of traffic on the PM10 and PM2.5 urban aerosol fractions in Madrid (Spain). **Science of the Total Environment**, p. 111– 123, 2004.

BERNABÉ, J.M. et al. Mineralogy and origin of atmospheric particles in the industrial area of Huelva (SW Spain). **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6777–6789, 2005.

BOUROTTE, C. et al. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3799–3811, 2005.

BOUROTTE, C. et al. Morphology and solutes content of atmospheric particles in an urban and a natural area of São Paulo state, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution,** v. 170, p. 301–316, 2006.

BREED, C.A., et al. Possible sources of PM10 in Prince George (Canada) as revealed by morphology and in situ chemical composition of particulate. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 1721–1731, 2002.

CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS À AGRICULTURA (CEPAGRI). **Clima dos Municípios Paulistas**. Disponível em: http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima_muni_560.html. Acesso em: 17/02/10.

CHANG, S.C.; LEE, C.T. Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in Taipei City from 1994 to 2003. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 4002–4017, 2007.

CHEN, Y., et al. Investigation of primary fine particulate matter from coal combustion by computer-controlled scanning electron microscopy. **Fuel Processing Technology**., v. 85, p. 743– 761, 2004.

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: 14/08/2009.

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.

DALAROSSA, J. et al. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil. **Atmospheric Research**, v. 89, p. 76–92, 2008.

DESBOEUFS, K.V. et al. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. **Chemosphere**, v. 58, p. 195–203, 2005.

EITH , C. et al. **Práticas em cromatografia de íons**. Uma introdução. Monografia Metrohm. 2ª edição. Suíça, 2006-2007, p.142.

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

FREITAS S. R., et al. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. **Environmental Fluid Mechanics**, Kluwer Academic Publishers, 2004. Disponível em: www.kluweronline.com/issn/1567-7419, na seção Articles in Advance.

FREITAS, A.M.; SOLCI, M.C. Caracterização do MP10 e MP 2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Quim. Nova**, v. XY, n. 00, 1-5, 200_2009.

FUNDAÇÃO DE CIÊNCIA, APLICAÇÕES E TECNOLOGIAS ESPACIAIS (FUNCATE). **Stradema web**. Disponível em: http://strademaweb.funcate.org.br/STRADEMAWEB/).

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: 16/08/09.

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

GODOY, M.L.D.P et al. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v 43, p.2366–2374, 2009.

HOPKE, P. K. et al. Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler. **Aerosol Science and Technology**, 27: 6, p. 726-735, 1997.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), **Censo 2010**. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/tabelas_pdf/total_populacao_sao_paulo.pdf. Acesso em: 24/02/2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), **Cidades**. Disponível em www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1. Acesso em: 24/02/2011.

KARTHIKEYAN, S; BALASUBRAMANIAN R. Determination of water-soluble inorganic and organic species in atmospheric fine particulate matter. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 49-55, 2006.

KAY, Z. et al., Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM10) in Beijing. **Atmospheric Research, v** 84, p. 67–77, 2007.

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.

LORENZO, R., et al. Particle emissions of a railway line determined by detailed single particle analysis. **Atmospheric Environment**., v. 40, p. 7831–7841, 2006.

MAEHNAUT, W., et al. Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 189, p. 243–248, 2002.

Maliska, A.M. **Microscopia eletrônica de varredura e micro-análise**.Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina- Departamento de engenharia Mecânica - Laboratório de Materiais - Laboratório de caracterização micro-estrutural e análise de imagens. p. 97. Relatório técnico. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 18/08/2009.

MARIANE R.L.; MELLO W.Z. PM2.5–10,PM2.5 and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. **Atmospheric Environment** 41, p. 2887–2892, 2007.

MIRANDA R.; TOMAZ E. Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil. **Atmospheric Research**, 87, p. 147–157, 2008.

MIRANDA R.M.; ANDRADE M.F. Physicochemical characteristics of atmospheric aerosol during winter in the São Paulo Metropolitan area in Brazil. Atmospheric Environment 39, p. 6188–6193, 2005.

MOGO, S., et al. Morphological, chemical and optical absorbing characterization of aerosols in the urban atmosphere of Valladolid. **Atmos. Chem. Phys**., v. 5, p. 2739–2748, 2005.

MORENO, T., et al. Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK**.** **Science of the Total Environment**, p. 337–346, 2004.

MURR, L.E.; BANG, J.J. Electron microscope comparisons of fine and ultra-fine carbonaceous and non-carbonaceous, irborne particulates. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4795–4806, 2003.

NASCIMENTO, L.F.C., et al. Efeitos da poluição atmosférica na saúde infantil em São José dos Campos, SP. **Rev Saúde Pública**, v.40, p. 77-82, 2006.
NASCIMENTO, P. S. R. Aspectos geomorfológicos do município de São José dos Campos (SP): Ênfase na área urbana. Revista eletrônica do curso de geografia do campus avançado de Jataí-GO, 2005. Disponível em: www.jatai.ufj.br/geo/geoambiente.htm. Acesso em: 25/08/09.

PERRINO, C., et al. Inorganic constituents of urban air pollution in the Lazio region Central Italy). **Environ Monit Assess**, v 136, p. 69–86, 2008.

PREFEITURA DA CIDADE DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS a. **Perfil Municipal: Caracterização do Território**. Disponível em: www.sjc.sp.gov.br/acidade/caract_territorio.asp. Acesso em 16/08/09.

PREFEITURA DA CIDADE DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS b. Investidor: **Parque Industrial**. Disponível em: www.sjc.sp.gov.br/investidor/pqindustrial.asp. Acesso em: 16/08/09

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.

QUEIROZ, P.G.M., et al. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Quim. Nova**, v. 30, p. 1233-1239, 2007.

RAMÍREZ, M.C.V.; ORSINI, J. A. M. Desempenho dos modelos climáticos do IPCC em simular a precipitação presente e futura sobre o território brasileiro. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA - (CBMET), n. 14, 2006, Florianópolis. Anais... Florianópolis: SBMET, 2006, p. 1-61 CD-ROM.** Disponível em: http://www6.cptec.inpe.br/mudancas_climaticas/pdfs/paper_1MariaM.pdf. Acesso em: 25/05/11.

RAVINDRA, K., et al. Chemical characterization and multivariate analysis of atmospheric PM2.5 particles. **J Atmos Chem**, v. 59, p. 199–218, 2008.
SACHDEVA, K.; ATTRI, A.K. Morfhological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 1025-1034, 2008.

SEINFELD, JH. Air Pollution: A Half Century of Progress. **American Institute of Chemical Engineers Journal,** v. 50, n. 6, p. 1096-1108, June 2004.
SHARMA, M. et al. Role of atmospheric ammonia in the formation of inorganic secondary particulate matter: A study at Kanpur, India. **J Atmos Chem**. 58:1–17, 2007.

SILLANPÄÄ, M. et al. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. S212–S223, 2006.

SLEZAKOVA, K. et al. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes – Part 1: concentrations and elemental characterization. **J Atmos Chem**, v 58, p. 55–68, 2007.

SLEZAKOVA, K. et al. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes—Part 2: SEM–EDS characterization. **J Atmos Chem**, v. 60, p. 221–236, 2008.

SOLURI, D.S. et al., Multi-site PM2.5 and PM2.5-10 aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **J. Braz. Chem**. **Soc**., v. 18, p. 838-845, 2007.

SRIVASTAVA, A. et al. SEM-EDX analysis of various sizes aerosols in Delhi Índia. **Environ Monit Assess.**, v. 150, p. 405–416, 2009.

SRIVASTAVA, A.; JAIN, V.K. Seasonal trends in coarse and fine particle sources in Delhi by the chemical mass balance receptor model. **Journal of Hazardous Materials**, v 144, p 283–291, 2007.

TOLEDO, V.E. et al. Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM10 in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. **Environ Monit Assess,** p. 139:49–59, 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). **Guidelines for the application of SEM/EDX analytical techniques to particulate matter samples.** National Exposure Research Laboratory. Office of Research and Development, 2002. (EPA # 600/R-02/070).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). **Selection, preparation and extraction of filter material** - compendium method IO- 3.1. Cincinnati, OH, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, 1999, (EPA/625/R-96/010a).

VASCONCELLOS,P.C. et al., Water-Soluble Ions and Trace Metals in Airborne Particles Over Urban Areas of the State of São Paulo, Brazil: Influences of Local Sources and Long Range Transport. **Water Air Soil Pollut**, v 186, p. 63–73, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Air quality and health. Disponível em: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/. Acesso em: 25/05/11.

YUE, W., et al. Characterization of PM2.5 in the ambient air of Shanghai city by analyzing individual particles. **Science of the Total Environment**, v. 368, p. 916–925, 2006.

ZANHONG, W. et al. Morphology of single inhalable particle in the air polluted city of Shijiazhuang, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 429–435, 2008.

ZHANG, R. et al. Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing. **PNAS**, v. 105 , p. 10291–10296, 2008.