

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL
PARTICULADO SUSPENSO NA ATMOSFERA**

Autora: Wanda Batista de Amorim

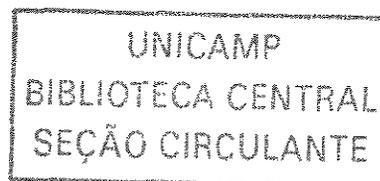
Orientador: Prof. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva

Co - Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade Engenharia Química da UNICAMP como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – SP

Julho de 2004



| | |
|------------|-------------------------------------|
| UNIDADE | EX |
| 1ª CHAMADA | |
| | Am 68m |
| | EX |
| TOMBO BC/ | 62390 |
| PROC. | 16.86-05 |
| C | <input type="checkbox"/> |
| D | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO | 14,00 |
| BATA | 04.1-05 |
| Nº CPD | |

Bib 7d 33859

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

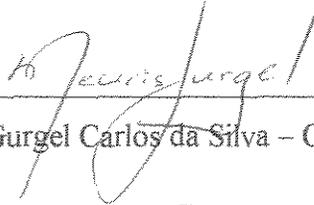
Am68m Amorim, Wanda Batista de
Monitoramento da concentração e caracterização do material particulado suspenso na atmosfera / Wanda Batista de Amorim .--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientadores: Meuris Gurgel Carlos da Silva, Edson Tomaz.

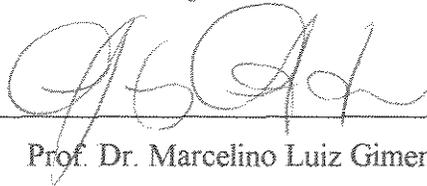
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Monitoramento ambiental. 2. Ar poluição. 3. Paulínia (SP). 4. Partículas. 5. Ar qualidade. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. II. Tomaz, Edson. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

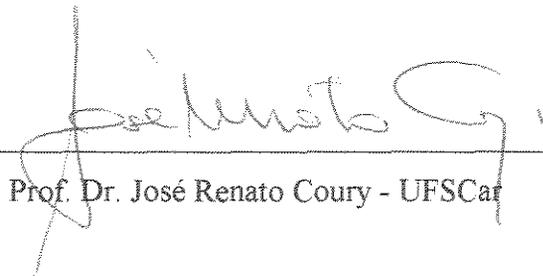
Tese de Doutorado defendida por Wanda Batista de Amorim e aprovada em 08 de Julho de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva – Orientadora FEQ/UNICAMP



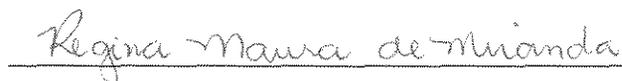
Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes - UEM



Prof. Dr. José Renato Coury - UFSCar

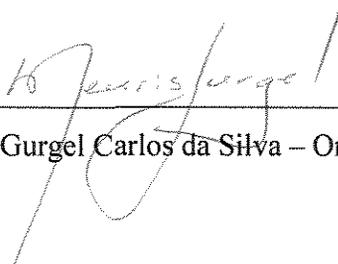


Profa. Dra. Ana Claudia Camargo de Lima Tresmondi - CREUPI



Dra. Regina Maura de Miranda – Pesquisadora UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida por Wanda Batista de Amorim e aprovada pela banca examinadora em 08 de julho de 2004.



Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva – Orientadora FEQ/UNICAMP

A DEUS!

**A minha amada mãe, Catarina.
À memória do meu pai,
Hermenegildo. A minha querida
irmã, Eliane, por ter acreditado
em mim. E ao Felipe, com amor.**

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Meuris pela orientação, amizade e acima de tudo compreensão e apoio durante todo o período de desenvolvimento desta tese.

Ao Prof. Dr. Edson, por ter sido co-Orientador deste trabalho, e principalmente pela dedicação que foi dispensada à realização deste trabalho. Estando sempre disposto a ajudar no que fosse necessário.

Ao aluno de Iniciação Científica, André Rodriguez Murari, pela ajuda nas idas a Paulínia para troca dos filtros, pela dedicação em aprender a teoria envolvida nesta pesquisa e também pela amizade.

Ao Felipe pela participação efetiva na etapa de finalização da tese, pelas discussões sobre as análises estatísticas, por ter lido e feito sugestões para melhoria da estrutura dessa tese e pelo apoio.

À minha família, por todo apoio que me foi dedicado. Em especial a minha Mãe, que sempre rezou para que tudo desse certo. À minha irmã que sempre me apoiou e ao Gildinho, que é um amor de pessoa.

Aos amigos do laboratório: Angela Hayashi, Jean, Marcílio, Miriam, Paulo Porto, Samira e Sandra Helena pela convivência e companheirismo. Em especial gostaria de agradecer aos amigos: Marcel e Mirla por estarem sempre disponíveis a discutir os resultados comigo e me ajudarem sempre.

Aos amigos do LPDTA: Aninha, Édler, Jorge, Luci, Luiz Renato, Kelly e Regina, o meu sincero agradecimento por terem me acolhido como integrante do grupo. Em especial gostaria de agradecer a Luci, pelo treinamento para uso dos equipamentos. Ao Édler e a Kelly pela paciência em me ajudar sempre que aparecia algum problema. A Aninha pelas sugestões e opiniões sobre o trabalho e principalmente pela amizade.

Aos amigos de Maceió que vem me acompanhando durante toda essa caminhada: Édler, Elaine, Emerson, Karla, Wagner e em especial aos amigos Sérgio e Luciana.

Aos amigos que fiz em Campinas: Anna Ritta, Erica, Lecsi, Osvaldo, Marta, Virginia, Vinicius, Nirinha e em especial minha querida amiga Juliana pela qual serei sempre grata e ao meu amigo Wesley.

Ao Ministério Público de São Paulo.

Ao Secretário do Meio Ambiente de Paulínia, por ter permitido a instalação dos amostradores no bairro João Aranha. E aos funcionários do ginásio poliesportivo do bairro João Aranha, em especial ao Francisco Batista Neves e ao Laércio Pascoal de Lima e Brito pelo suporte durante todo o período de monitoramento.

À CETESB pela disponibilização dos dados meteorológicos tão importantes para complementação dos dados obtidos neste trabalho.

À técnica da mecânica, Rita, pela ajuda nas análises de *WDXRF*.

Ao Prof. Dr. Virgílio Nascimento do CENA/USP pelas análises de *EDXRF* e ao técnico Silvano da USP/São Carlos pelas análises de carbono total.

Ao LNLS pelos projetos nas linhas de microscopia de varredura, projetos LV 41/01 e LV1777 e fluorescência de raios X, projeto XRF 1310/01.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química, em especial ao Sr. Levi, ao Alexandre e ao Valmir pelos serviços prestados. E a Kelly por viabilizar as análises de microscopia no Laboratório de Uso Comum (LUC) da FEQ.

Ao DEQ/UFSCar, em especial ao Prof. Zezão, e aos alunos Ricardo e Alcione por terem me permitido usar a microbalança para pesagem dos filtros de teflon.

Ao Prof. Milton Mori, por ter me dado a oportunidade de cursar o curso de Especialização em Engenharia Ambiental e também por ter disponibilizado o carro da faculdade para que fosse possível realizar a troca dos filtros em Paulínia. Ao motorista da FEQ, Roberto Carlos, pelas vezes que me levou a Paulínia.

Ao CEPAGRI pela disponibilização dos dados de precipitação, e a Rhodia pelos dados de radiação solar e também precipitação.

Ao FAEP pelos projetos nº 1406/02 e 448/03, cujo apoio financeiro foi de grande importância.

À FAPESP, projeto de pesquisa nº 00/09091, pelo indispensável suporte para desenvolvimento deste trabalho.

À Galvani S.A.

E a todos os que contribuíram, direta ou indiretamente, os meus sinceros agradecimentos.

“Tudo acaba bem no final, se as coisas ainda não estão bem é porque você ainda não chegou ao final”.

RESUMO

O município de Paulínia, localizado a 110 km de São Paulo e com uma população em torno de 51.000 habitantes, possui um parque industrial expressivo e complexo que emite diariamente grandes quantidades de poluentes na atmosfera, alterando a qualidade do ar da região. Dentre estes poluentes destaca-se o material particulado inalável (partículas menores do que 10 μm , MP_{10}), que se constitui em partículas que penetram no sistema respiratório e podem atingir os alvéolos pulmonares levando a sérios danos à saúde. Neste trabalho, foi realizado o monitoramento e caracterização do MP_{10} presente na atmosfera do bairro João Aranha em Paulínia, através da coleta, quantificação e caracterização deste material. As coletas foram de 24 h com escala de amostragens do terceiro dia, e foram realizadas no período de julho de 2002 a junho de 2003. Foram utilizados dois amostradores: um de grandes volumes, *High Vol*, e um de pequenos volumes, Dicotômetro, que realiza o fracionamento do MP_{10} em duas frações: fina ($\text{MP} \leq 2,5 \mu\text{m}$) e grossa ($2,5 \mu\text{m} < \text{MP} \leq 10 \mu\text{m}$). Após coleta do MP_{10} , a concentração do mesmo foi determinada através de análises gravimétricas. Os filtros de microfibras de quartzo usados no *High Vol* foram analisados através da técnica de volumetria gasosa para determinar as frações de carbono orgânico (COrg.) e carbono elementar (CE) presentes no MP_{10} e análises de dessorção térmica para determinação de compostos orgânicos voláteis (COV's) no material coletado. Os filtros de teflon usados no Dicotômetro foram analisados por fluorescência de raios X por energia dispersiva (*EDXRF*) visando à caracterização elementar do MP_{10} coletado. Os resultados obtidos comprovam que a concentração de material particulado no inverno, estação mais seca, é maior que no verão e que há um comportamento sazonal da concentração de MP_{10} ao longo do ano. Foram verificadas três ultrapassagens do padrão diário estabelecido pelo CONAMA ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e também ultrapassagem do padrão anual ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). O Padrão diário ($65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) estabelecido pelo EPA para $\text{MP}_{2,5}$ foi ultrapassado três vezes durante o período e também foi observada a ultrapassagem do padrão anual que é de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As análises das frações de carbono mostraram que as concentrações de CE foram superiores as de COrg. para o período, e através da caracterização elementar foi verificado que os elementos derivados de ressuspensão do solo são predominantes. Quanto aos resultados de dessorção de VOC's presentes no MP_{10} , os compostos benzeno e tolueno foram detectados em maiores quantidades. **Palavras-chave:** Material Particulado, MP_{10} , monitoramento atmosférico em Paulínia, qualidade do ar e poluição do ar.

ABSTRACT

The city of Paulínia, located 110 km far from São Paulo, has a population of 51000 inhabitants and also a large and complex industrial area that discharges daily large volumes of pollutants in the atmosphere, changing the quality of the air in the region. Among these pollutants, the inhalable particulate matter (particles smaller than 10 μm in diameter, PM_{10}) is of great interest since these particles penetrate the human respiratory system and can reach the lung alveolus causing serious damage to health. This work focused on the monitoring and characterization of PM_{10} present in the atmosphere of the João Aranha neighborhood in Paulínia through sampling, quantification and characterization of the inhalable particulate matter. The sampling consisted of a 24-hour sample every three days; it was conducted between July of 2002 and June of 2003. Two sampling methods were used: a high volume sampler, also known as High Vol, and a small volume sampler, called Dichotometer, that collects the particulate matter as two fractions: fine ($\text{PM} \leq 2.5 \mu\text{m}$) and coarse ($2.5 \mu\text{m} < \text{PM} \leq 10 \mu\text{m}$). After the PM_{10} sampling, its concentration was determined through gravimetric analysis. The micro fiber quartz filters used with the High Vol were subject to gaseous volumetry technique to determine organic and elemental carbon fractions present in the sampled PM_{10} and also to thermal desorption analysis to determine the volatile organic compounds in the sampled matter. The Teflon filters used with the Dichotometer were analyzed Energy Dispersive X-Ray Fluorescence aiming the elemental characterization of the sampled PM_{10} . The obtained results show that the concentration of particulate matter is higher during the winter, the dry winter season, as compared to summer and that there is a seasonal factor in the PM_{10} concentration behavior through the year. Three samples violated the daily standard established by the Brazilian regulatory organization CONAMA ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and the annual standard ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) was also violated. The daily standard ($65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) established by EPA for $\text{PM}_{2.5}$ was violated 3 times during the period and the annual standard of $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ was also violated. The carbon fraction analysis showed that the concentrations of elementary carbon surpassed the organic carbon fractions for the sampled period, and through elemental characterization it was verified that elements generated by resuspended soil dominated the samples. Regarding the results of desorption of volatile organic components present in the PM_{10} , Benzene and Toluene showed high concentrations. **Keywords:** Particulate Matter, PM_{10} , atmospheric monitoring in Paulínia, air quality and pollution.

NOMENCLATURA

ACP - Análises de Componentes Principais

CEPAGRI - Centro de Pesquisa e Ensino em Agricultura

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV's – Compostos Orgânicos Voláteis

CP – Componente Principal

Dicotômetro - Amostrador de pequenos volumes

E - Leste

EDXRF - Fluorescência de Raios X por dispersão de energia

EPA - Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

High Vol - Amostrador de grandes volumes

MEV-EDX - Microscopia Eletrônica de Varredura associada a um sistema de microanálises por dispersão de energia.

MP – Material Particulado

MP₁₀ - Material Particulado inalável, diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm

MP_{2,5} - Fração fina do MP₁₀, diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm

MP_{2,5-10} - Fração grossa do MP₁₀, diâmetro aerodinâmico maior que 2,5 e menor que 10 µm

N - Norte

PTS – Partículas Totais em Suspensão

S - Sul

TMB - Trimetilbenzeno

W - Oeste

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| DEDICATÓRIA..... | i |
| AGRADECIMENTOS..... | ii |
| EPÍGRAFE..... | iv |
| RESUMO..... | v |
| ABSTRACT..... | vi |
| NOMENCLATURA..... | vii |
| 1.INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 MOTIVAÇÃO PARA ESCOLHA DA ÁREA DE ESTUDO..... | 2 |
| 1.2 OBJETIVO..... | 6 |
| 1.3 DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS..... | 6 |
| 2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 7 |
| 2.1 Poluição do ar..... | 7 |
| 2.2 Aerossóis..... | 11 |
| 2.3 Fontes de emissões de material particulado..... | 17 |
| 2.3.1 Fontes naturais..... | 18 |
| 2.3.2 Fontes de atividades humanas..... | 18 |
| 2.4 Efeitos das emissões no ecossistema | 19 |
| 2.4.1 Efeitos na saúde humana..... | 19 |
| 2.4.2 Efeitos nas estruturas das edificações..... | 23 |
| 2.4.3 Efeitos na visibilidade..... | 24 |
| 2.4.4 Efeitos do material particulado no aquecimento global da atmosfera e na formação de nuvens..... | 24 |
| 2.5 Qualidade do ar em relação aos poluentes particulados..... | 26 |
| 2.6 Monitoramento do Material Particulado..... | 29 |
| 2.6.1 Método Gravimétrico..... | 29 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.6.2 | Técnicas de análises utilizadas para especificação do material particulado..... | 32 |
| 2.6.2.1 | Análises de carbono..... | 32 |
| 2.6.2.2 | Fluorescência de raios X por energia dispersiva..... | 33 |
| 2.6.2.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 34 |
| 2.6.3 | Meios Filtrantes..... | 36 |
| 2.7 | Poluentes Orgânicos no Ar..... | 37 |
| 2.7.1 | Estudo dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV's)..... | 37 |
| 2.8 | Modelos de Análise Multivariada..... | 43 |
| 2.9 | Alguns estudos de casos relevantes sobre caracterização e monitoramento de MP ₁₀ reportados na literatura..... | 45 |
| 2.9.1 | Estudos realizados fora do Brasil..... | 46 |
| 2.9.2 | Estudos realizados no Brasil..... | 55 |
| 2.10 | Definições das Estações Climáticas, conforme CEPAGRI. (2003)..... | 62 |
| 2.11 | Cultivo da Cana-de-açúcar em São Paulo..... | 64 |
| 3. | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 65 |
| 3.1 | Ponto de amostragem..... | 65 |
| 3.2 | Amostradores utilizados neste trabalho..... | 67 |
| 3.2.1 | Amostradores de Grandes Volumes – <i>High Vol.</i> | 67 |
| 3.2.2 | Amostradores de Pequenos Volumes..... | 68 |
| 3.3 | Procedimento para determinação da concentração de MP ₁₀ na atmosfera..... | 70 |
| 3.4 | Análises de Carbono..... | 72 |
| 3.5 | Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 72 |

| | |
|--|-----|
| 3.6 Análises de Fluorescência de Raios X..... | 73 |
| 3.7 Análises de dessorção térmica de Compostos Orgânicos Voláteis (COV's)..... | 77 |
| 3.8 Interpretação dos dados..... | 80 |
| 3.8.1 Índice CETESB..... | 80 |
| 3.8.2 Análise por <i>Box plot</i> | 82 |
| 3.8.3 Rosa dos ventos..... | 83 |
| 3.9 Modelos de Análise Multivariada - Análise de Componentes Principais (ACP)..... | 84 |
| 3.9.1 Aplicada aos resultados de carbono..... | 84 |
| 3.9.2 Aplicada aos resultados de EDXRF..... | 85 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 86 |
| 4.1 Resultados de concentração de MP ₁₀ na atmosfera do bairro João Aranha em Paulínia no período de julho/02 a junho/03..... | 86 |
| 4.1.1 Equipamento - <i>High Vol</i> | 86 |
| 4.1.2 Equipamento - Dicotômetro..... | 97 |
| 4.1.2.1 Ultrapassagens do padrão recomendado para o MP _{2,5} | 103 |
| 4.1.3 Comparação dos resultados obtidos através dos amostradores: High Vol e Dicotômetro..... | 104 |
| 4.2 Resultados obtidos das frações de carbono presentes no MP ₁₀ | 109 |
| 4.2.1 Resultados das análises multivariadas aplicadas aos resultados de Carbono Elementar e Orgânico..... | 114 |
| 4.3 Resultados das análises de Fluorescência de Raios X usando Energia Dispersiva (ED-XRF)..... | 115 |
| 4.3.1 Análise da variação sazonal da composição elementar do MP ₁₀ | 121 |
| 4.4 Análises de Componentes Principais aplicados aos resultados de ED-XRF..... | 123 |

Sumário

| | |
|--|-----|
| 4.4.1 Fração fina (MP _{2,5})..... | 123 |
| 4.5.2 Fração grossa (MP _{2,5-10})..... | 124 |
| 4.5 Resultados de Dessorção de COV's..... | 128 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES..... | 135 |
| CONCLUSÕES..... | 135 |
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 137 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 138 |
| APÊNDICE..... | 152 |
| APÊNDICE A: Resultados das análises realizadas no MEV-EDX..... | 153 |
| APÊNDICE B: Data de coleta das amostras analisadas por ED-XRF..... | 164 |
| APÊNDICE C: Cronograma de amostragens utilizado..... | 165 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica vem causando sérios danos ao meio ambiente e, de modo preocupante, ao ser humano, o que vem tornando indispensável à realização de estudos de monitoramento que visem entender melhor o processo de geração e controle da mesma.

O efeito da poluição do ar é a maior razão dos esforços para compreender e controlar suas fontes. Os danos causados à saúde humana pela poluição do ar são bastante variados.

Originalmente pensava-se que a atmosfera era suficientemente extensa e que os problemas desta poluição gerados pela ação antropogênica ficariam restritos aos ambientes fechados ou áreas muito próximas das fontes de poluição. Muito se avançou na avaliação dos problemas de poluição do ar em diferentes escalas de influência, desde áreas próximas de zonas industriais, grandes centros urbanos, o transporte entre regiões, e finalmente a contaminação em escala global, como, por exemplo, os efeitos sobre a camada de ozônio na estratosfera, que podem inclusive provocar alterações climáticas no planeta CETESB (2000).

Segundo TRESMONDI (2003), o conhecimento dos níveis dos poluentes na atmosfera de uma região é fundamental para o entendimento de seus efeitos sobre o meio ambiente, inclusive quanto ao potencial para alterações no clima. O controle das emissões, a autorização para implantação de novas fontes poluidoras e o gerenciamento urbano baseiam-se, na maioria das vezes, em informações sobre qualidade do ar.

O material particulado em suspensão na atmosfera é de extrema importância entre os contaminantes do ar, devido à sua complexidade em termos de composição química e propriedades físicas. Assim, nos últimos anos, as pesquisas sobre aerossóis atmosféricos têm progredido de determinações relativamente simples de concentração de partículas totais

Capítulo 1 - Introdução

na atmosfera a classificação do tamanho de partículas e determinação da composição química (LOPES, 2003).

Aerossóis são partículas sólidas ou líquidas com diâmetros menores que 100 μm em suspensão num gás. A emissão deste tipo poluente é danosa, em certas frações de tamanho, às vias respiratórias dos seres vivos e apresentam o agravante de servirem como veículo para entrada no organismo de outros poluentes adsorvidos pelo próprio aerossol na sua superfície (SEINFELD, 1986).

A poluição ambiental causada por material particulado é um problema já existente, e não solucionado nos grandes centros urbanos, e que vem se estendendo para outros centros em expansão populacional e industrial. Este crescimento tem criado regiões metropolitanas fora das grandes capitais estaduais, como a região de Campinas, onde este estudo foi realizado.

1.1 MOTIVAÇÃO PARA ESCOLHA DA ÁREA DE ESTUDO

A região Metropolitana de Campinas é uma das principais regiões do país, a qual gera 9% do Produto Interno Bruto Nacional (PIB), é a terceira maior região industrial do País, ultrapassada apenas pela região da Grande São Paulo e pelo Rio de Janeiro. A Região Metropolitana de Campinas possui uma área de 3.348 km^2 e 2,3 milhões de habitantes, e é composta por 20 municípios: Americana, Artur Nogueira, Campinas, Cosmópolis, Engenheiro Coelho, Estiva Gerbi, Indaiatuba, Itapira, Jagariúna, Mogi Guaçu, Mogi Mirim, Monte Mor, Nova Odessa, Paulínia, Pedreira, Santa Bárbara do Oeste, Santo Antônio da Posse, Sumaré, Valinhos e Vinhedo. Ela conta com um amplo sistema viário, tendo como eixos principais às rodovias Anhangüera, Bandeirantes e D. Pedro. Esse sistema permitiu uma ocupação urbana ao redor de cidades de médio e grande porte, ocasionando intensa atividade industrial e de serviços, ao lado de grande atividade agroindustrial. Destaca-se nessa região a cidade de Paulínia, que possui atualmente um moderno parque industrial, e conseqüentemente, apresenta problemas de ordem ambiental, os quais vêm sendo freqüentemente relatados pela imprensa regional e nacional.

O município de Paulínia, localizado a 110 km de São Paulo, possui uma área de 140 km^2 e uma população de cerca 51.326 habitantes segundo dados censitários de 2000 (44.000 habitantes em 1997), possui também um parque industrial expressivo e complexo,

Capítulo 1 - Introdução

apresentando um potencial de crescimento muito grande em função da sua localização estratégica dentro do Estado de São Paulo, devido à presença da refinaria de petróleo, de facilidades de escoamento de produtos e matérias primas, proximidade do mercado consumidor e disponibilidade de mão de obra qualificada. Segundo dados da Prefeitura de Paulínia existem aproximadamente 107 indústrias no município.

A principal atividade de Paulínia é a produção de derivados de petróleo e indústria petroquímica, vinculada à Refinaria de Paulínia (Replan) localizada à cerca de 5 km da sede do município. A Replan foi responsável por um papel indutor na implantação de indústrias petroquímicas junto às suas fronteiras. Somente na área do entorno da refinaria há cerca de 9 indústrias identificadas pela CETESB com alto e médio grau de prioridade em termos de impacto atmosférico. Essas empresas, incluindo a refinaria, possuem 57 fontes pontuais de emissão (chaminés). Além disso, existe um número significativo de indústrias químicas e correlatas (NEGRI, 2002).

A Figura 1.1 apresenta a localização de Paulínia em relação à região de Campinas, ao estado de São Paulo e ao Brasil.

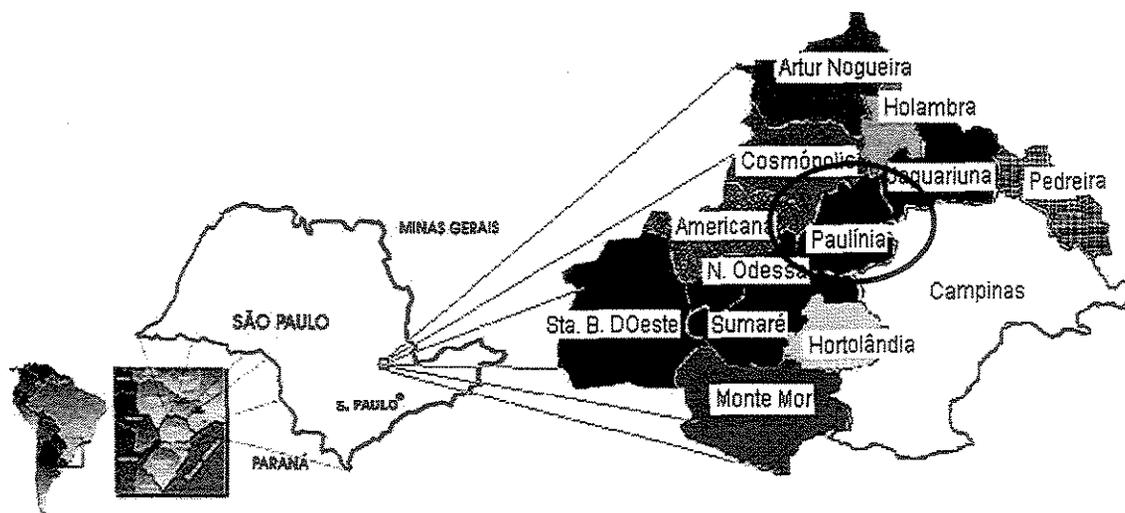


Figura 1.1: Localização de Paulínia no estado de São Paulo

Os problemas com a poluição do ar em Paulínia são públicos e estão freqüentemente na imprensa. As dimensões destes problemas têm sido geralmente caracterizadas pelas percepções humanas, ou seja, pela presença de odor, pluma visível de poluentes oriundos de fontes de poluição e opacidade da atmosfera.

Capítulo 1 - Introdução

Por falta de estudos e de uma base de dados, não é de conhecimento público se a região tem capacidade de suportar a instalação de novas fontes de poluição do ar. Os estudos, embora simplificados e pouco abrangentes, são em geral realizados pelo próprio empreendedor, que não possui a isenção necessária para esta tarefa.

Dentre as principais indústrias e atividade de serviços existentes em Paulínia, nos setores químico, petroquímico, refino e distribuição de petróleo podem ser citadas as seguintes:

- Rhodia Brasil Ltda e Rhodiaco Industrias químicas Ltda
- Petróleo Brasileiro S/A - Replan
- Galvani S/A
- Bann Química Ltda
- Orsa S/A - Papel, Papelão e Embalagem
- Shell Brasil S/A
- Du Pont do Brasil S/A
- Zeneca do Brasil S/A
- Chevron do Brasil Ltda
- Hércules do Brasil - Produtos Químicos Ltda
- Companhias distribuidoras de gás liquefeito de petróleo (GLP)
- Companhias distribuidoras de derivados líquidos de petróleo.

A Tabela 1.1 apresenta as estimativas de emissões atmosféricas de material particulado relativas à queima de combustíveis nas fontes estacionárias da cidade de Paulínia (CETESB, 2002).

CLEMENTE (2000) realizou um inventário de fontes de poluição em Paulínia utilizando o modelo de dispersão Industrial Source Complex (ISC3), o qual é usado para prever concentrações de poluentes em pontos, área ou volume contínuo. Dentre os resultados obtidos, foi verificado que a região do bairro de João Aranha é sempre atingida

Capítulo 1 - Introdução

pelos poluentes material particulado, dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio devido à direção predominante do vento (sudeste), apesar de segundo resultados do modelo não ultrapassar o limite de Padrão de Qualidade do Ar na média anual.

Com base nos resultados obtidos por CLEMENTE (2000), cujo trabalho foi desenvolvido no grupo de pesquisa no qual se insere este trabalho e pelas razões já descritas, foi escolhido o bairro João Aranha em Paulínia como local de amostragem do material particulado inalável, MP₁₀.

Tabela 1.1: Estimativas de emissões atmosféricas de material particulado devido à queima de combustíveis nas fontes estacionárias na Região Metropolitana de Campinas , CETESB (2002).

| Empresa | Emissões de Material Particulado (t/ano), em 2001 |
|------------------|---|
| Bann Química | 15,2 |
| Basf | 3,5 |
| CRBS | 1,2 |
| DuPont | 3,9 |
| Fripal | 5,1 |
| Galvani | 197,4 |
| Hercules | 1,7 |
| KratonPolymers | 11,4 |
| Orsa | 20,0 |
| Petrobrás-Replan | 1228,2 |
| Rhodia | 331,7 |
| Rhodiaco | Não disponível |
| Syngeta | 0,8 |

1.2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi monitorar e caracterizar o material particulado inalável (MP₁₀), partículas com diâmetros menores que 10 µm, coletado durante o período de um ano no bairro João Aranha em Paulínia/SP.

1.3 DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS

A revisão bibliográfica relativa a trabalhos com enfoque similar a essa tese está apresentada no capítulo 2. Além disso, são colocadas ainda algumas definições importantes para entendimento do trabalho, tanto referente aos equipamentos usados para coleta do material particulado como das técnicas usadas para caracterização do mesmo.

No capítulo 3 está apresentada a descrição da metodologia usada para monitoramento e caracterização do material particulado inalável coletado, bem como a descrição dos equipamentos utilizados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados de concentração do MP₁₀ na atmosfera do bairro João Aranha para o período de julho de 2002 a junho de 2003, bem como os das análises realizadas no material coletado. Também neste capítulo é apresentada a discussão dos resultados obtidos, comparando-os com trabalhos citados na revisão bibliográfica apresentada.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os principais conceitos teóricos relacionados à pesquisa de poluição do ar, bem como, conceitos relacionados ao tema de monitoramento da qualidade do ar referente ao material particulado. Também são apresentados resultados de estudos realizados no Brasil e em outros países, relativos à caracterização e identificação de particulados presentes na atmosfera.

2.1 Poluição do ar

Nas últimas décadas tem-se presenciado uma preocupação crescente com relação à questão de despejos químicos. Com o objetivo de avaliar e tentar minimizar o prejuízo causado pelo descarte desses rejeitos no meio, uma variedade de técnicas e instrumentos têm sido desenvolvidas para análises de contaminantes em amostras de água, solo e ar (BAUER, 1995).

Após uma fase de crescimento desordenado e sem planejamento, hoje vivemos um momento de avaliação e recuperação dos danos causados ao ambiente. Tal avaliação foi inicialmente estudada envolvendo apenas os corpos hídricos, pois de imediato estes foram os que visivelmente mais sofreram com o desenvolvimento. Entretanto, não de menor relevância, porém de maior complexidade, encontra-se a poluição atmosférica, que apresenta efeitos consideráveis em condições meteorológicas desfavoráveis, através dos fenômenos da inversão térmica, de ventos fracos, e de períodos de seca (CELLI et al., 1998).

Um dos primeiros episódios relatados sobre poluição do ar foram os protestos causados pelo consumo do carvão mineral, já no século XII, na Inglaterra. Porém foi apenas no século XV que esta se caracterizou como um problema social, nas pequenas e

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

populosas cidades européias, com a queima do carvão de má qualidade, o qual era utilizado como fonte de energia.

Desde a revolução industrial, em áreas do globo terrestre que possuem grandes concentrações industriais, a poluição atmosférica tornou-se um sério problema à saúde das populações que habitavam estas regiões, bem como na degradação do meio ambiente (SAGULA, 1986).

A poluição do ar e seu controle têm sido um tema extensivamente pesquisado nas últimas décadas e atualmente caracteriza-se como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável, pois esta forma de poluição afeta de diversas formas o ecossistema, e em particular, a saúde humana e os materiais (CETESB, 2001).

O ar que respiramos é muitas vezes sujo e contaminado com poluentes, particularmente em áreas urbanas. Embora os poluentes do ar possam vir de fontes naturais como através de raios que causam incêndios em florestas ou quando ocorre uma erupção vulcânica, as atividades humanas são a maior contribuição para a poluição do ar global (TOMAZ e JARDIM, 2000).

Considera-se poluente do ar qualquer substância presente neste e que pela sua concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. O nível de poluição do ar ou a qualidade do ar é medido pela quantificação das substâncias poluentes presentes no mesmo (BRASIL, 1990; CETESB, 2000; e MARQUES, 2000).

Na atmosfera a quantidade de poluentes presente é bastante dinâmica. Tem-se a emissão contínua de partículas no ar por fontes naturais e por atividades humanas, e a formação de partículas no ar através da condensação de vapores e por reação química de gases. A remoção das partículas da atmosfera ocorre por fenômenos naturais como a chuva, granizo, neblina e cerração. A chuva e o granizo agem como uma forma de lavagem do ar atmosférico quando partículas dispersas no ar podem ser coletadas por impactação nas gotas de chuva ou pedras de granizo. A neblina e a cerração podem também levar à limpeza do ar, quando promovem a aglomeração de partículas dispersas favorecendo a sedimentação.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

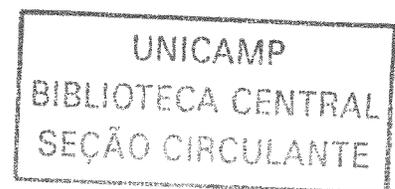
As indústrias apresentam um papel importante na alteração da qualidade do ar que respiramos, uma vez que emitem diariamente grandes quantidades de poluentes na atmosfera. Atualmente, várias razões motivam uma indústria a investir no controle de suas emissões para a atmosfera, tais como:

- Proteção da vida animal e vegetal;
- Proteção dos bens materiais, móveis ou imóveis;
- Melhoria da imagem da indústria perante o público consumidor;
- Obtenção de certificados internacionais de qualidade ambiental (selos verdes),
- Cumprimento das leis ambientais estabelecidas pelas sociedades.

Em um número significativo de cidades de grande porte no mundo incluindo as do Brasil, a quantidade de gases, fumaça, cinzas e partículas de produtos químicos emitidos na atmosfera pelas chaminés das fábricas e pelos escapamentos dos automóveis vêm poluindo de forma crescente e preocupante o ar. Com isso as populações dessas cidades vêm sentindo os efeitos prejudiciais da poluição do ar sobre a sua saúde e bem estar; entre esses efeitos localizados e distribuídos destacam-se: ardência nos olhos, tosses, alergias e doenças pulmonares (EMBRAPA, 1996).

Uma vez liberadas na atmosfera, as partículas de aerossol sofrem processos físicos e químicos, mudando continuamente a distribuição de tamanho. Conjuntos de partículas de diferentes fontes misturam-se em pequenas escalas, por difusão e coagulação, e em grandes escalas por processos de mistura na atmosfera (MIRANDA, 2001).

As partículas grossas na atmosfera são, sobretudo, o resultado de processos mecânicos, operações de moagem e ressuspensão de poeira. Materiais geológicos tendem a dominar essa forma. As partículas finas são, geralmente, emitidas por atividades tais como combustão industrial e residencial e exaustão de veículos automotores. Elas são usualmente provenientes de atividades antropogênicas, e se formam na atmosfera a partir de gases como os óxidos de enxofre e de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, que são emitidos em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar (CETESB, 2003; ANDRADE 1986).



Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Nos primeiros 10 quilômetros da atmosfera, normalmente, o ar vai se resfriando à medida que nos distanciamos da superfície da terra. Assim o ar mais próximo à superfície, que é mais quente, portanto mais leve, pode ascender, favorecendo a dispersão dos poluentes emitidos pelas fontes, conforme se verifica na Figura 2.1 (a), na atmosfera mais estável.

A Figura 2.1 (b) ilustra o fenômeno de inversão térmica, condição meteorológica que ocorre quando uma camada de ar quente se sobrepõe a uma camada de ar frio. Esta camada impede o movimento ascendente do ar, uma vez que, o ar abaixo da mesma fica mais frio, portanto mais pesado, fazendo com que os poluentes se mantenham próximos da superfície, causando o episódio de poluição do ar, pela possível restrição do volume de ar e com isso resultando na pluma mais concentrada de substâncias químicas.

A inversão térmica é um fenômeno meteorológico que ocorre durante todo o ano, sendo que, no inverno ocorre em baixas alturas, principalmente no período noturno. Em um ambiente com um grande número de indústrias e de circulação de veículos, como o das cidades, a inversão térmica pode levar a altas concentrações de poluentes, podendo ocasionar problemas de saúde.

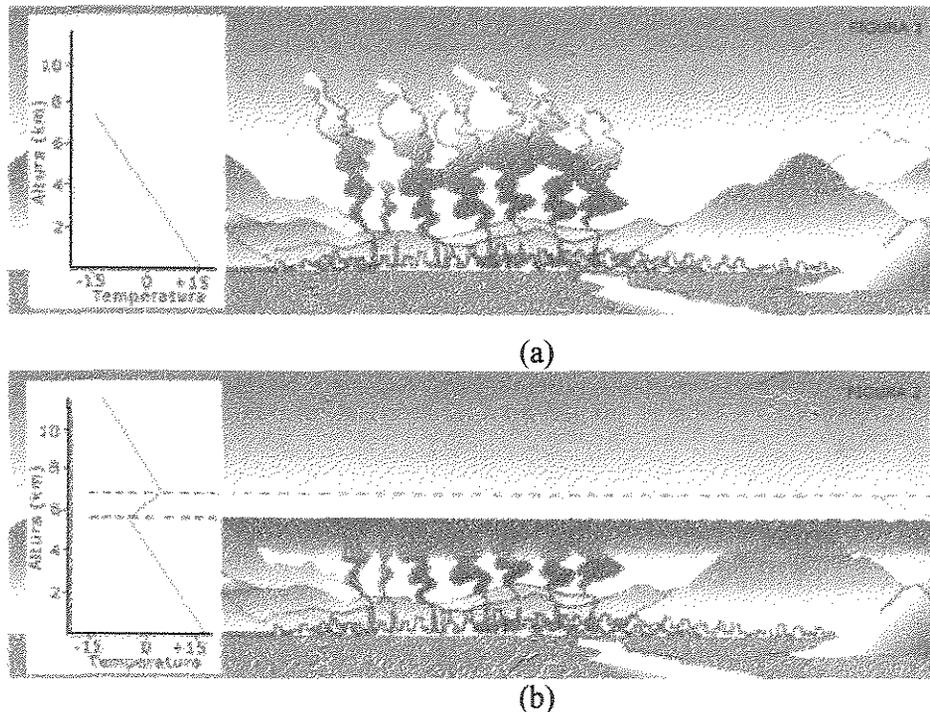


Figura 2.1: Processo de inversão térmica, CETESB (2003a), (a) Superior: atmosfera estável e (b) Inferior: episódio da poluição do ar.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Nos meses de verão, no período da tarde, a transferência de calor da superfície do solo para a atmosfera estabelece a formação de correntes convectivas que provocam intensa mistura na vertical, formando uma camada cuja extensão depende da temperatura inicial, podendo atingir alturas elevadas. Na latitude do estado de São Paulo, a intensa insolação neste período tende a expandir o volume de ar disponível para a diluição dos poluentes na troposfera inferior. Já nos meses de inverno esse processo é inibido devido à excessiva estabilidade atmosférica e menor altura da camada de mistura prejudicando a qualidade do ar (OLIVEIRA, 1989).

A estabilidade atmosférica ocorre na ausência de radiação solar, ausência de nuvens e ventos leves. Céu nublado e ventos fortes caracterizam a condição neutra da atmosfera. As condições para a ocorrência de instabilidade atmosférica são a alta radiação solar e ventos de baixa velocidade. Quanto mais estável a atmosfera, menor será a diluição e o transporte dos poluentes, contribuindo para a poluição do ar (ALMEIDA, 1999).

2.2 Aerossóis

Os aerossóis são partículas sólidas ou líquidas em suspensão num gás. As partículas de aerossol atmosférico são constituídas por uma mistura de partículas de origem primária e secundária (SEINFELD, 1986).

A variedade de substâncias que podem estar presentes na atmosfera é muito grande, o que torna difícil a tarefa de estabelecer uma classificação. Entretanto, pode-se iniciar este processo dividindo os poluentes em duas categorias (CETESB, 2000):

Poluentes primários - emitidos diretamente por fontes de emissão.

Poluentes secundários – aqueles formados na atmosfera através de reações químicas entre poluentes primários e/ou constituintes naturais da atmosfera.

Segundo MARK (1998), a amostragem de aerossóis da atmosfera é uma tarefa complexa devido à grande variedade de fontes, resultando numa distribuição de tamanho de partículas que pode variar de 0,02 μm a 1000 μm com pelo menos três faixas de tamanho. Cada faixa varia em origem, composição química e tempo de residência na atmosfera. Estas partículas podem afetar o meio e o ser humano de várias formas, por isso os métodos de amostragem devem ser escolhidos de acordo com os objetivos de cada trabalho.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Em função da grande faixa de tamanhos de partículas deve-se escolher o equipamento de acordo com o efeito que se pretende analisar. Partículas menores que 10 μm são as mais prejudiciais ao ser humano porque são inaláveis. As partículas maiores que 10 μm são menos prejudiciais ao ser humano e possuem tempo de residência menor na atmosfera, porém, geralmente causam danos à monumentos, carros etc., dependendo de sua origem; também podem atingir os indivíduos caso sejam de origem radioativa e se depositem em plantações, pois ao ingerir os produtos desta plantação ocorrerá a contaminação do homem.

As partículas menores que 0,1 μm geralmente são provenientes de processos de combustão ou de transformações gás-partícula. A faixa de partículas de 0,1 a 2 μm é formada por coagulação de pequenos núcleos de partículas. A terceira faixa formada por partículas de 2 μm a até maiores que 100 μm são provenientes de diversas formas, podendo ser geradas por processos antropogênicos ou ocorrendo naturalmente por processos de dispersão de poeira e erosão do solo (MARK, 1998).

Segundo BIDLEMAN et al. (1988), o tamanho da partícula depende fundamentalmente do processo que a originou. Partículas consideradas grandes ($d = 2 - 2,5\mu\text{m}$) são produzidas geralmente por processos mecânicos como levantamento de poeira do solo, spray marinho, atividade vulcânica e emissão por plantas. Partículas pequenas ($d < 0,08\mu\text{m}$) são originárias do processo de conversão vapor-partícula e conhecidas como partículas nucleares ou partículas de Aitken. As partículas médias ($0,08 < d < 2\mu\text{m}$) podem ser produzidas pela conversão vapor-partícula e pela coagulação das partículas de Aitken que, por este motivo, têm um tempo de vida muito curto. Na Tabela 2.1, tem-se uma classificação das fontes de aerossóis atmosféricos em função do tamanho de partículas, apresentada por ANDRADE (1986).

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Tabela 2.1: Fontes e propriedades das partículas em função do tamanho (ANDRADE, 1986).

| Tamanho | Fontes | Propriedades dinâmicas |
|-----------------------|--|--|
| < 0,1 μm | Condensação, combustão e reações químicas. | Movimento browniano, coagulação com outras partículas. |
| 0,1 – 1 μm | Poeira industrial, cinzas de combustão, sal marinho. | Combinação de movimento browniano, coagulação e deposição. |
| > 1 μm | Erosão e processos de trituração e moagem. | Deposição; lavagem pela chuva; colisão em superfícies. |

WHITBY (1978) classificou a fração do aerossol atmosférico com diâmetro aerodinâmico entre 0,1 e 1,0 μm de moda de acumulação de partículas finas. As partículas menores que 0,1 μm , denominadas moda de nucleação, coagulam rapidamente com relação ao tempo de residência na atmosfera formando partículas maiores. Esse processo ocorre devido à colisão das partículas durante o movimento browniano. As chamadas partículas grossas são aquelas maiores que 1 μm . As distribuições de tamanhos físicos podem ser caracterizadas pelo modelo trimodal, de acordo com a Figura 2.2 consistindo de três distribuições lognormais aditivas (moda de nucleação, moda de acumulação e moda das partículas grossas).

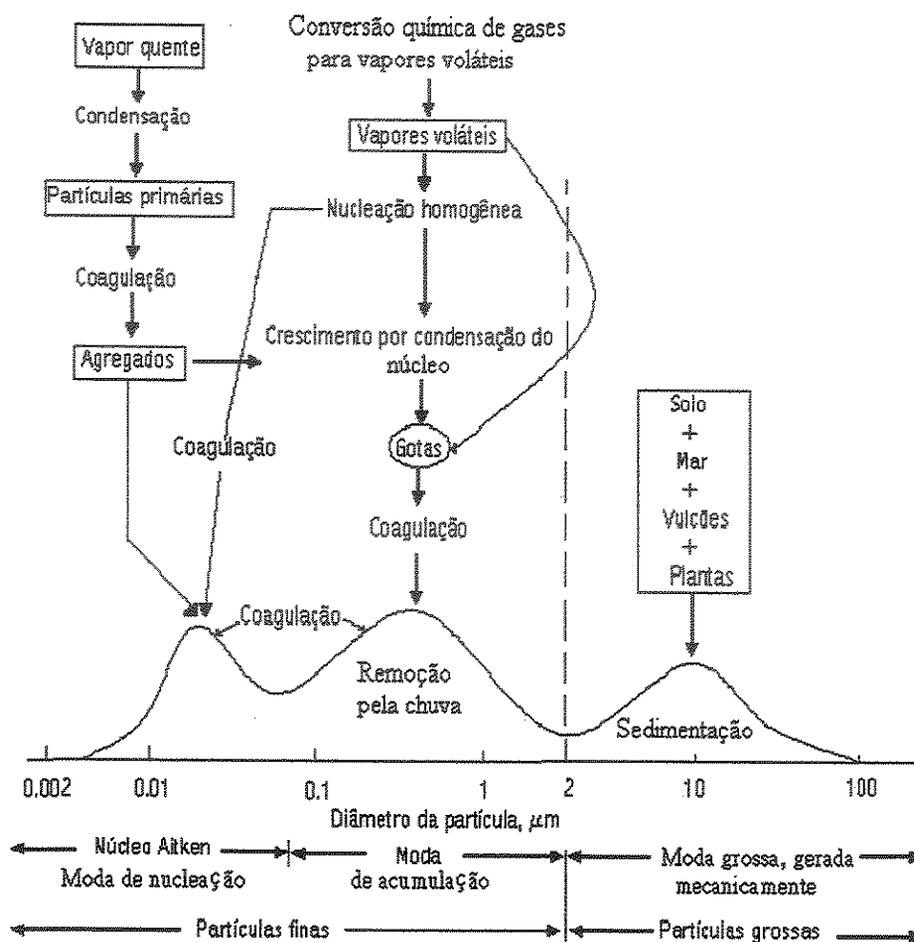


Figura 2.2: Esquema da distribuição de tamanho da massa de aerossol atmosférico mostrando as três modas, as principais fontes de aerossol para cada moda, os principais processos de geração e os mecanismos de remoção (WHITBY, 1978).

Considerando que o parâmetro "material particulado" não é um composto químico de composição definida, surgiu a necessidade de se definir tecnicamente este parâmetro. Assim, em 1971, nos EUA foi criado o primeiro padrão de qualidade do ar referente a material particulado total em suspensão (PTS). Em 1987, a Agência de Proteção do Meio Ambiente dos EUA (USEPA) promulgou um novo padrão de qualidade do ar, chamado material particulado inalável, composto de partículas com diâmetro mediano de 10 μm , sendo agora denominada de MP_{10} . Este diâmetro aerodinâmico de corte foi definido com base na necessidade de um parâmetro que melhor representasse o diâmetro aerodinâmico de

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

partículas mais significativas para o aparelho respiratório humano (MILLER et al., 1978). Conforme MANAHAN (1994), entende-se por diâmetro aerodinâmico de partícula, o diâmetro de uma esfera de densidade unitária que possua a mesma velocidade de sedimentação da partícula em estudo.

O tamanho da partícula é um dos parâmetros mais importantes para a caracterização do comportamento dos aerossóis. As propriedades dos aerossóis dependem do tamanho das partículas, sendo que a maioria dos aerossóis cobre um largo intervalo de tamanho. Inclusive as leis que governam algumas de suas propriedades mudam de acordo com o tamanho das partículas (MARQUES et al., 1997).

Partículas manufaturadas, ou naturalmente produzidas, que podem ser encontradas no meio ambiente, em ambientes industriais ou em linhas de gases de processos fabris, podem apresentar grande variedade de tamanho, forma, densidade e composição química. Todas as partículas têm uma constituição química própria, e mesmo para as que apresentam microscopicamente um diâmetro similar podem-se observar massas e outras propriedades físicas sensivelmente diferentes. O desenvolvimento de técnicas variadas de amostragem e análise de aerossóis vem sendo estimulado pela grande quantidade de aplicações. A partir da década de 50, avanços nas metodologias de medição e monitoramento em aerossóis foram motivados por investigações sobre os efeitos maléficos de aerossóis radioativos na saúde e de emissões industriais no meio ambiente e locais de trabalho. Mais recentemente, o esforço é voltado para compreensão dos efeitos variados dos aerossóis, naturais ou antropogênicos, no aquecimento global e na importância deste sistema físico na poluição do ar (WILLEKE e BARON, 1993).

Quando se determina a concentração de um poluente na atmosfera, mede-se o grau de exposição dos receptores (seres humanos, outros animais, plantas, materiais) como resultado final do processo de lançamento deste poluente na atmosfera por suas fontes de emissão e suas interações na atmosfera, do ponto de vista físico através de diluição e do ponto de vista químico por reações químicas (CETESB, 2000).

É importante ressaltar que, mesmo mantidas as emissões, a qualidade do ar pode mudar em função basicamente das condições meteorológicas que determinam uma maior ou menor dispersão dos poluentes. Isso explica a pior qualidade do ar nos meses de inverno, quando as condições atmosféricas são mais desfavoráveis à dispersão dos

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

poluentes. A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera define o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores.

Os particulados não são química ou fisicamente uniformes, e alguns são mais prejudiciais à saúde, às propriedades, e à visibilidade do ar do que outros. As partículas que mais causam danos à saúde, e também as de maior dificuldade de serem coletadas em equipamentos de controle, são aquelas de tamanho menor ou igual a 10 μm , ou seja, MP_{10} .

O MP_{10} é comumente dividido em duas frações: uma fina, que engloba partículas de diâmetros aerodinâmicos menores ou iguais a 2,5 μm e outra grossa, com partículas maiores que 2,5 μm e menores ou iguais a 10 μm . Como já comentado, a fração grossa é geralmente constituída por partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos, como ressuspensão de solo por ventos, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais. A fração fina contém partículas primárias geradas por processos de combustão de indústrias, veículos e partículas secundárias, provenientes da formação de partículas na atmosfera a partir de gases como por exemplo à formação de sulfatos a partir de SO_2 (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Segundo CHEREMISONOFF (1992), quando o poluente particulado é um líquido (gotícula) que se encontra disperso no ar, sua denominação usual é névoa ou spray, cujas partículas estão na faixa de diâmetro de 0,1 a 5 μm . Partículas *sprays* são freqüentemente formadas intencionalmente em operações de indústrias químicas. Vapores podem condensar-se durante o seu transporte através do ar, dando origem a névoas.

Partículas maiores que 1 μm geralmente apresentam uma alta velocidade de sedimentação e se movem independentemente do vento, enquanto partículas menores que 1 μm apresentam uma baixa velocidade de sedimentação e movimentam-se com o vento. O movimento das partículas menores 0,1 μm assemelham-se com gás, essas partículas adsorvem gases, e sofrem colisão umas com as outras podem ser aderidas. Quanto menor o tamanho da partícula, maior o efeito nocivo à saúde, sendo mais significativos em pessoas com doença pulmonar, asma e bronquite.

As partículas que permanecem suspensas no ar causando poluição estão geralmente na faixa de tamanho entre 0,01 a 10 μm , e são as poeiras e os fumos.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

BOUBEL (1994) cita que as partículas (líquidas ou sólidas) são agregados de muitas moléculas que se espalham no ar por vários tipos de processos. Algumas partículas agem como núcleo de vapores condensados, outras reagem quimicamente com gases ou vapores na atmosfera para formar compostos diferentes. Quando duas partículas colidem no ar, tendem a aderir uma a outra pelas forças de atração na superfície, formando progressivamente partículas maiores por aglomeração. Quanto maior o tamanho e densidade das partículas mais facilmente sedimentam no ar atmosférico pela ação da gravidade.

As partículas emitidas por diferentes processos podem ainda ser classificadas em: Inorgânicas - formadas pela combustão de minerais ou combustíveis contendo metais, por veículos automotores, por processos de esfoliação, pelas atividades industriais das mais diversificadas fontes possíveis e por fontes naturais. Orgânicas - as partículas orgânicas são produzidas por combustão, esfoliação de materiais poliméricos, material biológico e transformações químicas em diferentes processos, envolvendo vários compostos orgânicos de classes e estruturas diferentes. Estas partículas são as mais preocupantes, pois em contato com a atmosfera, envolvendo processos fotoquímicos ou de catálise por metais, podem sofrer várias transformações físico-químicas tornando-se radicais livres e comprometendo seriamente a qualidade de vida na Terra.

As partículas inorgânicas são compostas por vários elementos, alguns emitidos por fontes naturais como alumínio, potássio, iodo, sódio, silício, ferro, cloro e outros introduzidos pelas atividades humanas como bromo, cobre, manganês, bário, zinco, magnésio, chumbo, ferro, cálcio, vanádio, titânio, berílio, antimônio, selênio, bismuto, lítio, cério, cádmio, cobalto, níquel, mercúrio e outros (MANAHAN, 1994).

2.3 Fontes de emissões de material particulado

Da mesma forma que os demais poluentes do ar atmosférico, o material particulado pode ser proveniente de fontes naturais, tais como ressuspensão do solo, sal marinho e vulcões assim como de fontes antropogênicas como combustão de combustíveis fósseis.

2.3.1 Fontes naturais

SCHEIBLE (1973) cita que uma parte significativa das partículas encontradas no ar é proveniente de fontes naturais. Um vulcão em erupção emite material particulado e gases poluentes (SO₂, H₂S e metano). A emissão de uma erupção pode ser transportada no ar por uma grande distância a partir da fonte vulcânica. Nuvens de particulados vulcânicos, assim como gases permanecem no ar por longos períodos de tempo.

Segundo BOUBEL (1994) os incêndios florestais acidentais que são usualmente classificados como fontes naturais, na maioria das vezes são originados de atividades humanas. Um incêndio florestal incontrolado e de vasta proporção emite grande quantidade de poluentes particulados (fumaça, cinzas) e gasosos (hidrocarbonetos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio).

Os oceanos são uma importante fonte natural de poluentes particulados, emitindo continuamente aerossóis para a atmosfera, na forma de partículas, que são corrosivas para metais. Aerossóis provenientes do mar, polens, poeira levantada pelos ventos, fungos, algas, leveduras, bactérias, fragmentos resultantes de decomposição de plantas e animais partículas carregadas pelo vento das praias, deserto, solo e poeira originada de outros processos naturais, contribuem substancialmente para a carga de partículas presentes no ar.

2.3.2 Fontes de atividades humanas

De acordo com SCHEIBLE (1973), as fontes de emissão de partículas decorrentes de atividades humanas podem ser divididas em duas categorias; a primeira inclui as emissões provenientes dos processos de combustão industrial e emissões veiculares e se constitui na principal fonte de emissão de partículas, a segunda categoria inclui emissões resultantes da concentração das atividades humanas geralmente em zonas urbanas.

As emissões causadas por veículos carregam diversas substâncias tóxicas que, em contato com o sistema respiratório, podem produzir vários efeitos negativos sobre a saúde. As emissões automotivas são compostas por: monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e material particulado, etc. Um dos principais poluentes emitidos pelos veículos a diesel é a fuligem denominada usualmente de fumaça preta, constituída de partículas sólidas e líquidas, de faixa de tamanho da ordem de 2,5 µm essas

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

partículas se mantêm suspensas na atmosfera podendo ser inaladas e causar vários danos à saúde, uma vez que podem atingir os alvéolos pulmonares.

Segundo BOUBEL (1994) as emissões provenientes de processos químicos podem ser relatadas como processos específicos. Dependendo do processo as emissões poderão ser poeiras, aerossóis, fumos ou gases. As emissões podem ou não ser tóxicas ou possuir odores. Ácidos são usados como matéria prima para muitos processos químicos e operações de manufaturas. Ácido sulfúrico, por exemplo, é um dos poluentes químicos na indústria moderna. As descargas na atmosfera provenientes de uma indústria de ácido sulfúrico podem conter gases incluindo SO_2 e aerossol, além de SO_3 e H_2SO_4 na faixa de tamanho de submicrons. Outros processos que produzem ácido, como o nítrico, o acético e o fosfórico emitem poeiras ácidas, bem como vários gases tóxicos e não tóxicos.

Tem-se também a emissão de partículas causada pela concentração das atividades humanas em área urbana, tais como as produzidas pela construção de novos prédios, operações de demolição e construção de estradas (SCHEIBLE, 1973).

2.4 Efeitos das emissões no ecossistema

2.4.1 Efeitos na saúde humana

O tamanho das partículas desempenha um papel importante nos efeitos das mesmas sobre a saúde. A capacidade do material particulado fino de aumentar os efeitos dos gases presentes no ar é um dos aspectos mais graves da poluição do ar por material particulado. A inalação de partículas tem o agravante das mesmas estarem carregando gases adsorvidos em sua superfície. Gases como o dióxido de enxofre, por exemplo, são adsorvidos ao particulado apresentando efeitos mais nocivos à saúde que a presença isolada de cada um deles (DERÍSIO, 1992).

Comparando com outros elementos, o ar tem um consumo contínuo e obrigatório, sendo essencial para os sentidos da visão, olfato e audição. Um homem adulto requer, por dia, cerca de 15 kg de ar, 1,5 kg alimento sólido e 2 litros de água. Esta quantidade diária de ar inspirado entra em contato com 70 m² de superfície alveolar, nos pulmões. Estima-se que uma pessoa pode viver cinco semanas sem alimento, cinco dias sem água, mas não mais que cinco minutos sem ar (MARQUES, 1997; DERÍSIO, 1992).

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

O aparelho respiratório humano sofre com a inalação de poluentes presentes no ar atmosférico, das mais variadas formas, devido à sua complexidade e sensibilidade. Doenças como silicose (causada pelo acúmulo de partículas de sílica no pulmão) e fibrose (gerada por acúmulo de partículas sólidas insolúveis na região alveolar) podem ser evitadas, diminuindo consideravelmente gastos com o tratamento hospitalar de indivíduos. A deposição de partículas no organismo humano pode ocorrer pelos mecanismos de impactação, sedimentação e difusão. Partículas grandes, com diâmetros aerodinâmicos maiores que 10 μm são retidas por impacto inercial no trato respiratório superior, no caso nariz, faringe, laringe e traquéia, enquanto as partículas menores, com movimento natural descendente tendem a alcançar os pulmões e sofrer sedimentação na região traqueobronquial com eficiência de aproximadamente 50% e nos alvéolos com 90% (HINDS, 1982).

Com isso constata-se que os principais efeitos dos poluentes do ar sobre a saúde humana ocorrem nos pulmões, por exemplo, embora a poluição do ar possa não causar asma, os asmáticos sofrem as piores conseqüências quando a concentração de dióxido de enxofre, ozônio e particulados aumenta no ar que respiram. Segundo BAIRD (2002), em recente estudo realizado nos Estados Unidos, foi constatado que os ataques de asma aumentam em 3% sempre que ocorre um aumento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no índice de MP_{10} .

A poluição do ar é um fator causador de várias doenças crônicas no homem e animais, principalmente aqueles relacionados ao sistema respiratório. Uma vez que as partículas inaladas podem atingir o trato respiratório inferior. O processo de remoção das partículas insolúveis feito pelas células de defesa do organismo é lento, tendo a duração de meses, enquanto que as partículas solúveis são transportadas para a corrente sanguínea por processos alveolares (INNOCENTINI, 1993).

A ação das partículas no pulmão é dependente das características aerodinâmicas das partículas nas linhas de fluxo. De outra forma, o maior fator para os gases é a solubilidade das moléculas gasosas nos revestimentos das diferentes regiões do sistema respiratório. As propriedades aerodinâmicas das partículas são relatadas em relação ao seu tamanho, forma e densidade.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

A relação entre o tamanho aerodinâmico das partículas e as regiões onde as mesmas se depositam é mostrada na Figura 2.3. Considerando a relação entre o diâmetro das partículas e sua precipitação no alvéolo pulmonar, sabe-se que as partículas grandes são incapazes de penetrar nas vias estreitas da garganta, mas as partículas pequenas facilmente atingem o alvéolo pulmonar.

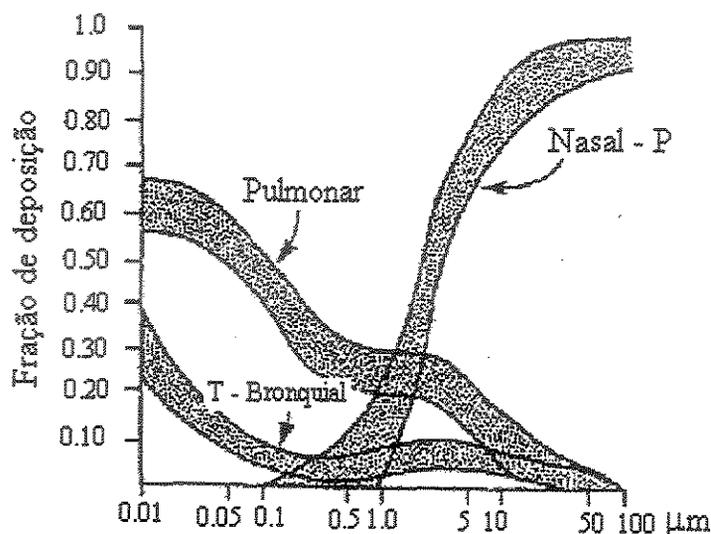


Figura 2.3: Relação entre o tamanho aerodinâmico das partículas e as regiões e a deposição no sistema respiratório humano (BOUBEL, 1994).

Segundo KIKUO (1977) as partículas grandes são depositadas na região nasal por impactação nos pêlos do nariz e nos desvios das passagens nasais. Partículas pequenas passam através da região nasal e são depositadas na traquéia bronquial e regiões pulmonares. Partículas maiores que 10 µm são geralmente adsorvidas pela cavidade nasal e garganta, enquanto que 90% das partículas maiores que 5 µm precipitam nas partes superiores das vias respiratórias. Partículas de tamanho entre 1 e 5 µm precipitam na traquéia e brônquios. Partículas finas menores que 1 µm alcançam os brônquios e os alvéolos.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Segundo BAIRD (2002), existem várias razões para o fato das partículas grandes serem menos prejudiciais à saúde humana que as pequenas:

- Como as partículas grossas sedimentam rapidamente, a exposição humana a essas partículas por inalação é reduzida;
- Quando inalada, as partículas grossas são filtradas de modo eficiente pelo nariz e pela garganta e geralmente não são transportadas até os pulmões. Ao contrário, as partículas finas inaladas usualmente chegam até os pulmões e, uma vez ali, podem ser adsorvidas nas superfícies das células e, em razão disso, causar danos à saúde, e
- A área superficial por unidade de massa para as partículas grandes é menor que para as pequenas, e assim, quando comparamos uma mesma massa, a capacidade das partículas maiores em transportar moléculas de gás adsorvidas até os órgãos do sistema respiratório, onde podem catalisar reações químicas e biológicas, é menor.

Nas últimas décadas as legislações, tanto internacionais como brasileira, vêm sendo cada vez mais rigorosas e específicas com relação à emissão de poluentes atmosféricos, devido aos efeitos adversos do material particulado sobre a saúde os quais estão associados a (MARQUES, 2000):

- Capacidade do sistema respiratório de remover as partículas no ar inalado, retendo-as nos pulmões;
- Presença nas partículas de substâncias minerais que possuem propriedades tóxicas;
- Presença nas partículas de compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos, que possuem propriedades carcinogênicas, e
- Capacidade das partículas finas de aumentar os efeitos fisiológicos de gases irritantes também presentes no ar ou de catalisar e transformar quimicamente estes gases, criando espécies mais nocivas.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

A exposição a MP_{10} tem sido associada ao aumento nas taxas de mortalidade por doença cardíaco-respiratória e mortalidade total, excluindo-se causas externas como acidentes. Estudos prospectivos de longa duração em adultos norte-americanos, expostos cronicamente a níveis elevados de MP_{10} , têm demonstrado associação com aumento de mortalidade mesmo após a correção de fatores individuais de risco como o tabagismo. Flutuações diárias dos níveis de MP_{10} também se mostraram relacionadas a hospitalização por crises agudas em crianças, falta às aulas, diminuição do pico de fluxo expiratório em crianças normais e ao aumento de consumo de medicamentos em crianças e adultos com asma (SOLÉ et al., 1998).

2.4.2 Efeitos nas estruturas das edificações

NEVERS (1995) comenta que muitas estruturas (edifícios, monumentos) em cidades têm sido expostas à fumaça urbana. As partículas, os fumos e as cinzas se depositam nas superfícies dessas estruturas, causando manchas enegrecidas, que levam ao desgaste de sua superfície, devido à necessidade de lavagem para remover o material incrustado.

Se a superfície da estrutura for metálica e o material particulado que se deposita apresentar caráter corrosivo inicia-se um processo de deterioração do material atingido, sendo que este processo é agravado pela umidade do ar.

Em locais com grande número de fontes antrópicas há uma emissão concentrada de poluentes sobre a região. Como a atmosfera é um meio oxidante, poluentes como SO_2 e NO_x são oxidados a sulfatos e nitratos por meio de processos que ocorrem na fase gasosa e aquosa. A remoção de sulfatos e nitratos presentes na atmosfera pelo fenômeno de precipitação dá origem a chuva ácida, a qual causa efeitos indesejáveis em rios, lagos, florestas e também danos aos prédios e estruturas. Destacando-se os estragos causados aos monumentos de cidades históricas.

TRESMONDI (2003) analisou íons presentes nas amostras de água da chuva, coletadas no bairro João Aranha em Paulínia-SP, e observou elevadas concentrações de nitrogênio nas mesmas presente na forma de nitrato e amônio.

2.4.3 Efeitos na visibilidade

NEVERS (1995) destaca os efeitos visíveis da poluição do ar, que são causados pela interação da luz com partículas suspensas. Um fóton pode ou não ser absorvido ou disperso por uma partícula. Se o diâmetro da partícula é muito maior do que o comprimento de luz este será absorvido. Se o diâmetro da partícula é muito menor do que o comprimento este passará direto pela partícula e nenhum fóton será disperso ou absorvido. Se a partícula tiver aproximadamente o tamanho do fóton este será disperso. Vale salientar que este comportamento também é dependente da composição da partícula.

Moléculas de gás e partículas muito pequenas ($d \cong 0,5$ nm), também dispersam luz (fenômeno chamado dispersão Rayleigh), mas não necessariamente tão eficientemente como partículas com diâmetros da ordem de comprimento de luz visível ($\cong 0,3$ a $0,6$ μm).

A visibilidade é normalmente melhor em climas secos que em climas úmidos, por que as partículas finas absorvem umidade da atmosfera e aumentam de tamanho, o que as torna mais eficientes na dispersão da luz.

O espalhamento da radiação solar por partículas de aerossol causa um dos efeitos mais imediatos da poluição do ar, que é a degradação da visibilidade.

2.4.4 Efeitos do material particulado no aquecimento global da atmosfera e na formação de nuvens

Apesar de haver conhecimento de que os aerossóis têm papel importante nas variações climáticas, existe uma grande incerteza em relação aos processos envolvidos. Os aerossóis possuem as propriedades de dispersar ou absorver radiação, e mudam a estrutura microfísica e possivelmente o tempo de vida e a quantidade de nuvens.

Os efeitos diretos e indiretos dos aerossóis na atmosfera podem ser entendidos considerando os seus efeitos separados em relação à radiação solar e a térmica na atmosfera. A radiação solar tem um comprimento de onda de 0 a ~ 4 μm . A radiação térmica é emitida pela superfície da Terra para a atmosfera e apresenta comprimento de onda que varia de 4 a 20 μm . Devido à maioria dos aerossóis apresentarem diâmetros inferiores a 4 μm e as partículas de aerossóis apresentarem a propriedade de dispersar radiação mais fortemente no comprimento de onda próximo ao seu tamanho, a maior fonte

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

da radiação dispersa pelos aerossóis atmosféricos ocorre no espectro da luz solar. Para alguns compostos de estrutura molecular apropriada, como por exemplo, o carbono elementar, uma absorção significativa da radiação solar também pode ser observada. Aerossóis de diâmetros $> 2 \mu\text{m}$, tais como aerossóis marinhos e poeiras, podem também absorver no comprimento de onda infravermelho e interagem fortemente com a radiação térmica (PENNER et al., 2001).

A dispersão de radiação solar esfria o planeta, e a absorção, ao contrário, promove o aquecimento do ar diretamente ao invés de permitir que a radiação solar seja absorvida pela superfície da terra. Quando a radiação solar é absorvida pela Terra, o calor é então transferido de volta para a atmosfera tanto na forma de fluxo como de radiação térmica.

Os efeitos diretos dos aerossóis aumentam devido à sua maior concentração na atmosfera, mas são difíceis de calcular pelo fato de que os mesmos podem absorver ou dispersar radiação solar. A quantidade relativa de dispersão e absorção por aerossóis é medida pelo albedo (a fração de radiação refletida pela superfície).

A distribuição de tamanho dos aerossóis é crítica em relação à sua influência nas variações climáticas. Aerossóis submicrons dispersam mais luz por unidade de massa e possuem um tempo de vida maior na atmosfera do que os aerossóis maiores. O número de núcleos de condensação de nuvens por massa de aerossol também depende da sua composição química em função do seu tamanho (IPCC, 2001).

Os aerossóis podem ainda afetar as nuvens agindo como núcleo de condensação de nuvens (CCN), partículas de vapor d'água que condensam formando gotas. Quanto menores forem as partículas, maior será o número de gotas formadas e menores o tamanho das mesmas. O aumento da concentração do número de gotas de nuvens em baixas altitudes, pode aumentar fortemente a dispersão da radiação solar, tendo entretanto um efeito pequeno em relação à radiação térmica uma vez que a quantidade de água presente é constante, e portanto pode promover um resfriamento do planeta. Um segundo efeito da presença de partículas de aerossóis nas nuvens é a alteração da eficiência de precipitação. Um decréscimo na eficiência de precipitação pode ser observado devido ao fato que menores gotas necessitam de um tempo maior para se transformar em gotas de precipitação (PENNER et al., 2001).

2.5 Qualidade do ar em relação aos poluentes particulados

Devido aos efeitos prejudiciais dos poluentes ao ser humano, foram definidos padrões de qualidade do ar. Esses padrões determinam para cada poluente o limite máximo de concentração ao qual a população pode ficar exposta, de forma a garantir proteção à sua saúde e bem estar, baseados em estudos de caracterização de efeitos de cada poluente à saúde.

Os padrões nacionais de qualidade do ar foram definidos pela portaria normativa nº 348 de 14/03/1990 do IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e de Recursos Naturais Renováveis e transformados na resolução CONAMA nº 3 de 1990. Segundo a legislação especificada pelo CONAMA (1990), são padrões da qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que se ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que ou possam tornar o ar:

I – impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;

II – inconveniente ao bem-estar público;

III – danoso aos materiais, à fauna e flora,

IV – prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A Tabela 2.2 expõe a resolução 003/90 apresentando os valores dos padrões nacionais de concentração para particulados totais em suspensão, particulado inalável, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono e ozônio (CETESB, 1999).

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Tabela 2.2: Padrões nacionais de qualidade do ar, Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90, fonte CETESB, 1999.

| Poluente | Tempo de amostragem | Padrão primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Padrão secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Método de medição |
|--|-----------------------|---|---|-------------------------------|
| Partículas totais em suspensão | 24 horas ¹ | 240 | 150 | amostrador de grandes volumes |
| | MGA ² | 80 | 60 | |
| Partículas inaláveis (MP ₁₀) | 24 horas ¹ | 150 | 150 | separação inercial/filtração |
| | MAA ³ | 50 | 50 | |
| Fumaça | 24 horas ¹ | 150 | 100 | refletância |
| | MAA ³ | 60 | 40 | |
| Dióxido de enxofre | 24 horas ¹ | 365 | 100 | pararosanilina |
| | MAA ³ | 80 | 40 | |
| Dióxido de nitrogênio | 1 hora | 320 | 190 | quimiluminescência |
| | MAA ³ | 100 | 100 | |
| Monóxido de carbono | 1 hora ¹ | 40.000 | 40.000 | infravermelho não dispersivo |
| | | 35 ppm | 35 ppm | |
| | 8 horas ¹ | 10.000 | 10.000 | |
| | | 9 ppm | 9 ppm | |
| Ozônio | 1 hora ¹ | 160 | 160 | quimiluminescência |

(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

(2) Média geométrica anual (MGA).

(3) Média aritmética anual (MAA).

Por sua vez, padrões de emissão são os limites legais de emissão para cada poluente, através de chaminés ou dutos, apresentados em termos de concentração e vazão. Na década de 1970 o Estado de São Paulo determinou o cumprimento de uma legislação ambiental (Lei 997/76, regulamentada pelo Decreto 8496/76) que estabelece os limites de emissão de poluentes do ar no interior do Estado.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Foram estabelecidos dois padrões da qualidade do ar. O padrão primário que estabelece o limite máximo tolerável para a saúde da população e o secundário, mais rigoroso, que prevê um mínimo de efeito adverso à população, fauna e flora, deterioração de materiais e comprometimento à visibilidade. Nas áreas urbanas aplicam-se somente padrões primários, os secundários são aplicados em áreas de preservação (CASTANHO, 1999).

Os padrões de qualidade do ar são o objetivo a ser atingido mediante a estratégia de controle fixada pelos padrões de emissão e deverão orientar a elaboração de projetos de controle de poluição. Esses padrões são definidos com o objetivo de proteger a saúde não apenas dos grupos mais susceptíveis, ou seja, os portadores de doenças respiratórias prévias, mas também a população em geral (ARBEX, 2001). Convém ressaltar que os padrões de qualidade do ar para material particulado, adotados pelo Brasil, não fazem referência ao $MP_{2,5}$.

Nos Estados Unidos o padrão para a fração fina do MP_{10} , ou seja, o $MP_{2,5}$, foi estipulado em 1997, com uma média anual não superior a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e diária de $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

O *Air Quality Standards* dos Estados Unidos de 1987 determina um máximo de 24 horas de exposição para nível MP_{10} de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e uma média anual máxima de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, observa-se que os padrões são similares aos adotados pelo Brasil conforme a Tabela 2.2. O Reino Unido instituiu uma norma para o MP_{10} de 24 h de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ que não pode ser superado em mais de quadro dias anuais; estima-se que atualmente no Reino Unido morram por ano 10.000 pessoas em consequência direta ou indireta da poluição por partículas finas. A EPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA) estimou que as novas normas poderiam evitar 15.000 mortes prematuras, bem como o agravamento de 250.000 casos de asma diários ao longo de todo ano. Não há indicação nas correlações obtidas até o momento de qualquer valor limiar abaixo do qual as partículas finas não afetem a mortalidade (BAIRD, 2002).

2.6 Monitoramento do Material Particulado

O monitoramento do material particulado suspenso na atmosfera é realizado pela amostragem do material suspenso. Essa amostragem é feita conforme o propósito do estudo, que pode visar segundo HINDS (1982): determinação do material particulado e verificação do enquadramento na legislação vigente, entender as propriedades físico-químicas da poluição atmosférica e verificação dos compostos químicos presentes no material particulado relacionando-se as suas respectivas fontes emissoras.

Conforme BOUBEL (1994) quando se realiza uma amostragem de partículas na atmosfera, três tipos de informações são requeridas: a concentração mássica, o tamanho e a composição das partículas. O maior interesse da amostragem de particulados no ambiente é obter a concentração e dados de composição química, preferivelmente como uma função do diâmetro da partícula. Essa informação é importante para uma variedade de problemas que têm efeito na saúde humana, para identificação de fontes de material particulado, estudo da neblina atmosférica e para a escolha do processo de remoção de partículas.

A amostragem do ar ambiente para verificar as concentrações de partículas presentes consiste na sucção de um volume de ar através de um bocal amostrador e em coletar estas partículas num equipamento denominado coletor. A sucção de um volume conhecido, por tempo determinado, juntamente com o conhecimento da quantidade de material coletado, permite determinar a concentração do particulado presente no ar. Dentre as principais técnicas de análise deste material particulado pode-se destacar a gravimetria.

2.6.1 Método gravimétrico

A gravimetria, devido à sua praticidade e economia, é a principal técnica utilizada para avaliação da quantidade de material particulado suspenso na atmosfera. A metodologia usada para a determinação da concentração mássica do material particulado em suspensão consiste na filtração do ar para posterior cálculo da razão entre a diferença de massas do filtro pré e pós-coleta e o volume de ar amostrado, onde, o volume de ar amostrado consiste na vazão volumétrica de operação do equipamento multiplicada pelo tempo da coleta. Os procedimentos de pesagem, transporte e instalação dos meios filtrantes devem ser executados com o máximo de cuidado para se evitar inutilização dos mesmos (WILLEKE e BARON, 1993).

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

O procedimento padrão para a minimização da interferência da umidade relativa em análises gravimétricas é manter o filtro nas mesmas condições de temperatura e umidade durante as pesagens pré e pós-coleta. Salienta-se que para amostragem de grandes volumes necessita-se de balança com precisão de 0,1 mg, e que para amostragem de pequenos volumes, a massa obtida sendo muito menor, requer balanças com precisão de 1,0 μg (WILLEKE e BARON, 1993).

Quando se tem por objetivo o estudo da concentração de material particulado de faixas específicas de diâmetro, torna-se necessária sua classificação durante os procedimentos de coleta. Classificação inercial, sedimentação gravitacional, centrifugação e precipitação térmica são algumas das técnicas que podem ser utilizadas durante as coletas de partículas para classificação dimensional, permitindo análise subsequente. Os classificadores inerciais, que incluem impactadores, impactadores virtuais e ciclones, são também amplamente empregados na amostragem de particulados. Câmaras sedimentadoras, que incluem centrífugas e câmaras gravitacionais, são menos utilizadas. Já os precipitadores são raramente empregados.

O princípio da classificação inercial é bem simples, tendo como princípio o uso da inércia natural das partículas para sua seleção. Nestes impactadores a classificação é realizada fazendo-se com que as partículas com inércia suficiente para atravessar as linhas de corrente gasosa sejam capturadas. Partículas com menor inércia irão permanecer na corrente gasosa. Impactadores inerciais têm sido largamente utilizados em estudos teóricos e experimentais, e são os mais usados na determinação da massa de aerossol por faixa de tamanho. Muitas versões de impactadores estão disponíveis comercialmente e muitas outras foram desenvolvidas, construídas e usadas em estudos específicos (WILLEKE e BARON, 1993). Em aplicações de impactação inercial, as linhas de fluxo incidem em um plano coletor, geralmente coberto por um substrato que impede a ruptura do particulado. As partículas com diâmetro aerodinâmico superior ao diâmetro de corte ficam retidas no substrato, enquanto as menores seguem com o fluxo para serem retidas posteriormente em um meio filtrante. Na Figura 2.4 é apresentado um esquema funcional de um classificador inercial convencional.

Impactadores virtuais fazem parte da categoria de impactadores inerciais mais recentemente desenvolvida e possuem uma característica não contemplada pelos impactadores convencionais; isto se deve ao fato de que as partículas permanecem na forma

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

de aerossol após sua seleção, diferentemente dos impactadores convencionais nos quais as partículas são coletadas em uma superfície sólida. Esta característica de manter as partículas sendo transportadas pelo ar é muito importante, permitindo direcionar o fluxo para outros equipamentos de análise, ou para filtros, concentrando as partículas maiores que o diâmetro de corte numa fração menor da vazão total (WILLEKE e BARON, 1993). O esquema funcional de um impactador virtual é apresentado na Figura 2.5.

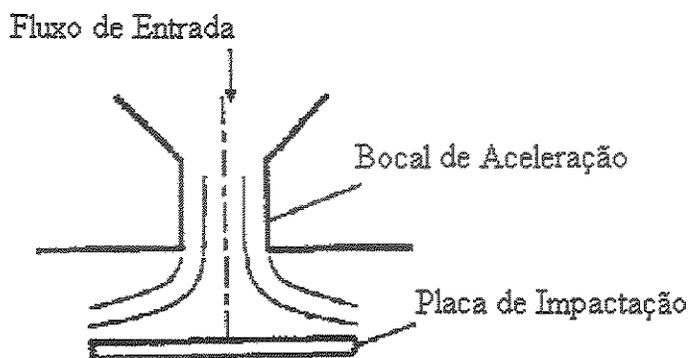


Figura 2.4 - Impactação inercial convencional (CELLI, 1999).

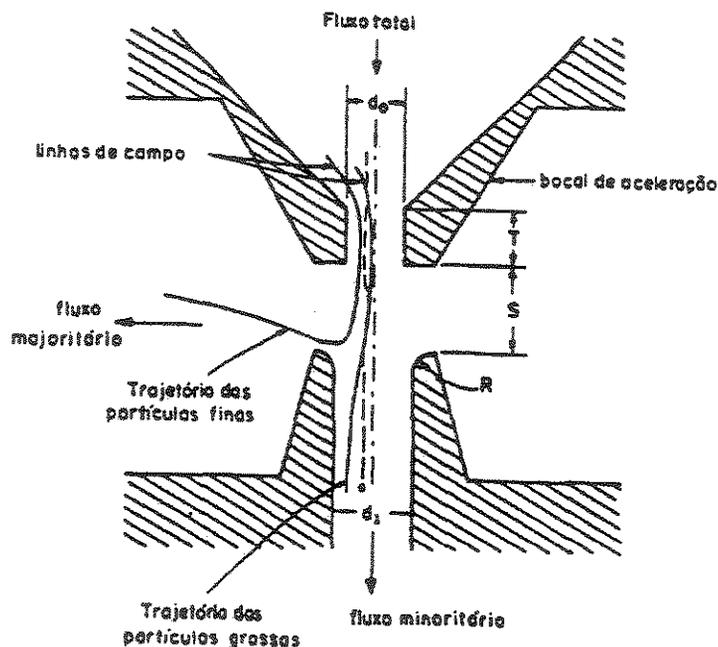


Figura 2.5: Esquema de um impactador virtual (CELLI, 1999).

2.6.2 Técnicas de análises utilizadas para especificação do material particulado

2.6.2.1 Análises de Carbono

Uma série de métodos térmicos têm sido aplicados para medir carbono elementar (CE) e carbono orgânico (COrg.) em amostras de aerossóis. O método de reflectância térmica óptica e o método de oxidação térmica por manganês são os mais usados. Torna-se importante entender os princípios destes métodos para uma melhor interpretação dos resultados.

O método de reflectância ótica foi desenvolvido por HUNTZCKIR et al. (1982) e é usado para quantificação de COrg. e CE em amostras de aerossóis coletados em filtros de quartzo. Neste método o filtro é aquecido gradualmente a partir da temperatura ambiente até 550°C em atmosfera de hélio, ocorrendo assim a volatilização dos compostos orgânicos da amostra. Em seguida, o filtro é exposto a 2% de oxigênio, 98% de atmosfera oxidante de hélio e em seguida a temperatura é aumentada de 550°C a 800°C em várias rampas (SEINFELD, 1986). O carbono liberado em cada rampa é convertido para metano e medido através de detector de ionização de chama (DIC). A reflectância da amostra do filtro é monitorada durante o processo e é observada a sua diminuição durante a volatilização em atmosfera de hélio devido a pirólise do material orgânico. Quando o oxigênio é adicionado a reflectância aumenta e o CE, que é um bom absorvente de luz, é oxidado e removido da amostra. O carbono orgânico é definido por aquele que é liberado no início do processo, até a reflectância da amostra e depois passa por um mínimo e retorna para o valor original. O material orgânico medido a partir deste ponto representa o CE, carbono elementar. A separação entre COrg. e CE não é totalmente confiável, por isso deve-se ter em mente as incertezas do processo. O carbono orgânico medido neste processo representa aquele que não absorve luz no comprimento de onda 0,63 µm usado para medir reflectância, o carbono elementar é aquele que absorve luz. Alguns métodos térmicos mais simples de determinação de carbono não fazem a correção através da reflectância térmica ótica, apenas definem COrg. como a fração de carbono durante o aquecimento da amostra em atmosfera de Hélio, e CE como o carbono que é produzido durante o aquecimento na atmosfera oxidante.

No método de oxidação térmica com manganês (FUNG, 1990), dióxido de manganês (MnO₂) é colocado em contato com a amostra durante o processo. O MnO₂ serve

como agente oxidante e as frações de CO e CE são distinguidas tomando-se como base a sua temperatura de volatilização. O carbono liberado até a temperatura de 525°C é considerado CO_{org}. e a fração liberada a partir desta temperatura até 850°C é o CE.

2.6.2.2 Florescência de raios X por energia dispersiva

De acordo com NASCIMENTO FILHO (1999), a técnica analítica nuclear de fluorescência de raios-X (XRF) tem sido utilizada para a avaliação quali-quantitativa da composição química em vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental. Esta técnica, por ser não destrutiva e instrumental, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e econômico, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos. A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios-X é baseada na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Até 1966 a XRF era realizada unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF, *wave-length dispersive X-ray fluorescence*), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector.

Com o desenvolvimento do detector semi-condutor de Si(Li), capaz de discriminar raios-X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF, *energy dispersive X-ray fluorescence*), também conhecida como fluorescência de raios-X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático.

Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico.

Quando um elemento de uma amostra é devidamente excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis mais internos, realizando um salto quântico para preencher a vaga. Esta transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, a análise por fluorescência de raios-X por dispersão de energia

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

consiste em cinco etapas: (1) excitação dos elementos que constituem a amostra, (2) emissão dos raios-X característicos, (3) dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra, (4) detecção e medida da intensidade dos raios-X característicos e (5) conversão das intensidades em concentração de elementos.

2.6.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise química de microrregiões ou microanálise por raios-X baseia-se no fato de que átomos na interação com um feixe de elétrons, originam raios-X característicos de cada elemento químico da região da amostra que está sendo analisada.

Até o ano de 1968, a técnica de análise por comprimento de ondas (*WDS*) do espectrômetro de onda dispersivo foi usado quase que exclusivamente para caracterização de espectro de raios-X emitidos pelos elementos atômicos da região da amostra em estudo. A partir daquele ano, a técnica de análise por energia dispersiva (*EDS*) do espectrômetro de energia dispersiva tem sido utilizada para identificar os elementos químicos presentes na amostra pela análise da intensidade de energia do espectro de raios-X emitidos da região da amostra em estudo (FERNANDES NETO, 2001).

Inicialmente, o MEV foi usado para estudos de topografia de materiais sólidos. Isso permite um estudo de uma profundidade muito maior que a microscopia óptica. A resolução é de aproximadamente 3 nm.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura ou microsonda eletrônica está baseado na geração, em alto vácuo, de um feixe de elétrons que é acelerado em uma coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30 kV. Essas lentes focalizam o feixe de elétrons, com diâmetro final da ordem de 2 μ m, sobre a superfície preferencialmente polida da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura progressiva similar ao mecanismo de geração de uma imagem de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar mais aumentada. A interação do feixe de elétrons incidente com os átomos presentes na região da superfície da amostra produz emissões de elétrons. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

emissão e coleta dos elétrons, comparados com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da região da amostra e o brilho do mesmo na tela do tubo.

Análise por microsonda é usada para determinar a composição e a distribuição dentro de micro-volume de um material. A detecção se estende de átomos de boro a urânio. Essa técnica é muito usada em conjunto com Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV ("Scanning Electron Microscopy - SEM"), através desta é possível efetuar análises diretamente sob a área de observação do feixe de elétrons (SKOOG, 2002).

Quando materiais são bombardeados por feixe de elétrons de alta energia (10 KeV – 50 KeV), como num microscópio eletrônico, radiações de fluorescência por raios-X são produzidas. Caso seja incorporado energia dispersiva ou um espectrômetro de comprimento de onda dispersiva diretamente acoplados no instrumento, é possível se obter espectro de raios-X sob a área vista pelo feixe de elétrons. Desta maneira, é possível obter qualitativamente e quantitativamente dados de elementos que vão do Boro a Urânio de volume na ordem de $1 \mu\text{m}^3$. Os dados podem ser obtidos de uma região isolada de uma amostra, ao longo de um traço linear ou de uma área.

A análise química de micro-regiões por raios-X, baseia-se no princípio de que a interação dos átomos com um feixe de elétrons origina raios-X característicos de cada elemento químico da região da amostra em que está sendo analisada.

Segundo CONNER et al. (2001), uma equipe do EPA está usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) para caracterizar partículas e suas fontes. O MEV combinado com analisador de raios-X por energia dispersiva permite determinar o tamanho da partícula, sua forma e a composição elementar para partículas que possuam diâmetro na faixa de 0,3 – 0,5 μm (dependendo da composição química da partícula e de outros fatores). Micrografias individuais permitem avaliar dados morfológicos. A caracterização química e física das partículas individuais pode fornecer informações de fontes que não podem ser identificadas através de análises químicas de "bulk", tais como análises de fluorescência de raios-X, e pode ser usada como complemento para estas técnicas de análises elementares de "bulk".

2.6.3 Meios Filtrantes

A escolha do meio filtrante mais adequado é diretamente vinculada aos objetivos do estudo. Por exemplo, quando se tem como objetivo simplesmente obter dados sobre a massa total de partículas em suspensão, essa escolha não é tão criteriosa, pois dependendo do tipo de filtro escolhido, isto poderá ser a causa de apenas uma pequena fonte de erros nos valores obtidos. Por outro lado, quando se tem como objetivo a realização de análises adicionais, como por exemplo, a caracterização química e /ou física do particulado então se torna relevante à realização de uma escolha mais criteriosa do filtro.

As características mais importantes dos filtros são a resistência mecânica, a estabilidade química, a eficiência de coleta, a capacidade de carga, a compatibilidade com os métodos analíticos do material coletado, e os valores de 'branco' bem definidos. Os filtros podem ser fibrosos, de membranas porosas e de poros definidos. Os filtros fibrosos consistem num emaranhado de fibras com porosidade relativa de 0,6 a 0,999 os mais utilizados desta classe são os de fibra de vidro, de quartzo, de celulose, plásticas e mistas (WILLEKE e BARON, 1993).

Os filtros de fibra de vidro proporcionam eficiência de filtração superior a 99% para partículas maiores que 0,3 μm . São os mais utilizados em coletas de amostradores de grandes volumes, possuindo um tamanho padrão de 20,3 x 25,4 cm. Tais filtros possuem um padrão branco elevado não sendo recomendados para análises de elementos traço e sílica, porém esses filtros podem ser utilizados para determinação de carbono (CELLI, 1999). Filtros de quartzo são mais duráveis que os de fibra de vidro, entretanto erros devido a perdas de massa do filtro já foram registradas em aproximadamente 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ com manuseio cuidadoso. Uma comparação entre concentrações mássicas em amostradores MP_{10} montados em paralelo com filtros de Teflon e fibra de vidro na Califórnia, não mostrou diferenças significativas (WILLEKE e BARON, 1993).

Os filtros de quartzo apresentam alta pureza para a coleta e análise de quantidades minúsculas (traços) de partículas no ar ambiente, suportando altas temperaturas em fluxos gasosos, são constituídos de sílica (fibras de microquartzo) pura e fabricados em condições limpas e pré-tratado termicamente, reduzindo assim a traços seu teor de orgânicos e aumentando sua resistência a tensão. Apresenta uma eficiência superior a 99,9 % na retenção de aerossóis com diâmetro acima de 0,3 μm .

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

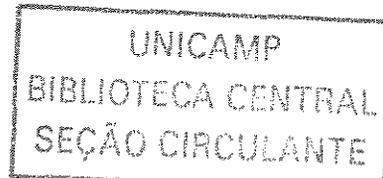
Em amostradores de pequenos volumes, por exemplo, o Dicotômetro, que coletam frações de partículas finas ($MP_{2,5}$) e grossas ($MP_{2,5-10}$), freqüentemente utiliza-se filtros de membrana de Teflon com 37 mm de diâmetro que pesam aproximadamente 1 ou 10 μg . Procedimentos gravimétricos adequados a estes filtros permitem detecção mássica com incerteza de $\pm 25 \mu\text{g}$ ($\pm 1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para 24 horas de amostragem de MP_{10} e taxa de amostragem de 16,7 L/min), conforme CASTANHO (1999). Os filtros de teflon apresentam a vantagem de poderem ser analisados pela técnica de fluorescência de raios X e por este motivo são os mais utilizados nas amostragens realizadas com o Dicotômetro. Já os filtros de microfibras de quartzo e de fibra de vidro são utilizados para determinação das frações de carbono

2.7 Poluentes Orgânicos no Ar

Os compostos orgânicos possuem uma grande parcela de importância na qualidade do ar. Os efeitos causados por poluentes orgânicos na atmosfera podem ser divididos em duas categorias: efeitos diretos, como o potencial de causar câncer por exposição aos mesmos, e a formação de poluentes secundários, como é caso do *smog* fotoquímico. Com relação aos hidrocarbonetos presentes na atmosfera, eles são mais importantes na formação do *smog*.

2.7.1 Estudo dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV's)

O estudo de COV's adsorvidos no MP_{10} em paralelo ao seu monitoramento é de grande importância, uma vez que os mesmos são precursores de partículas de origem secundária, ou seja, formadas na atmosfera através de reações químicas envolvendo gases e partículas na atmosfera. Os gases mais comuns envolvidos na formação destas partículas são os óxidos de nitrogênio, o dióxido de enxofre, os COV's e a amônia. Os quais formam partículas de sulfatos e nitratos e vários compostos orgânicos, conforme Figura 2.6.



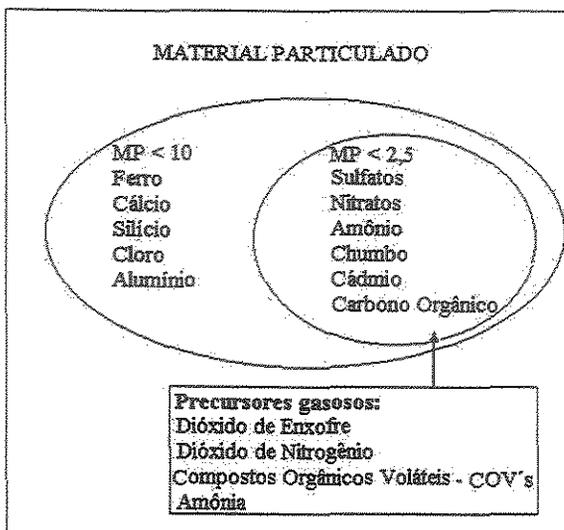


Figura 2.6: Composição do material particulado de acordo com o seu tamanho, ilustrando a contribuição dos gases precursores do MP_{2,5}, (ENVIRONMENT CANADA, 1998).

Os Compostos Orgânicos Voláteis são uma importante classe de poluentes do ar, encontrados normalmente na atmosfera ao nível do solo, principalmente em centros urbanos e industriais. A importância do estudo desses compostos na Química Atmosférica somente se iniciou cerca de 50 anos atrás, quando Haagen-Smit pesquisou o *Smog* em Los Angeles. Este pesquisador identificou o mecanismo básico da oxidação de hidrocarbonetos, na presença de luz solar e óxidos de nitrogênio, para a formação de ozônio e outros oxidantes atmosféricos. Isso impulsionou o estudo de outros problemas atmosféricos ainda sem origem aparente, tais como o da névoa associada às regiões florestais, hoje em dia atribuída as partículas de aerossóis resultantes da oxidação de isopreno e terpenos, compostos orgânicos liberados por plantas e árvores em geral, e que fazem parte de uma classe de compostos orgânicos encontrados em óleos essenciais.

Segundo DERWENT (1995), os compostos orgânicos voláteis constituem uma classe de poluentes do ar que são predominantemente emitidos na atmosfera pela frota veicular (combustão de combustíveis fósseis e perdas evaporativas) e por processos industriais, mas que podem ser também gerados naturalmente por processos metabólicos de certos tipos de vegetais. Os COV's compreendem a vasta gama de compostos químicos que têm como elemento comum o carbono, e participam de reações fotoquímicas na atmosfera (HOLMAN, 1999). O metano é um componente importante dos COV's, mas pela sua

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

importância em relação ao meio ambiente e pela sua contribuição no aquecimento global (efeito estufa), é normalmente considerado separadamente. Os COV's são precursores de formaldeído e ozônio na atmosfera durante dias ensolarados.

Paulínia possui um importante centro industrial e suas indústrias representam a maior fonte de emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera, e esses compostos podem apresentar efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente, além de exercerem papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos, como o ozônio.

Os COV's vêm sendo, recentemente, estudados mais intensamente devido a problemas que eles podem acarretar ao ambiente. De uma forma geral é dada uma maior atenção àqueles relacionados a toxicidade e carcinogenicidade aos seres vivos, e formação através de reação fotoquímica com NO_x, de substâncias oxidantes na Troposfera, juntamente com todas as suas conseqüências nocivas (LORA, 2000).

Os compostos emitidos a partir da indústria do petróleo são predominantemente hidrocarbonetos alifáticos, enquanto os processos químicos emitem todas as classes de COV's. Devido a grande presença de hidrocarbonetos em combustíveis, os mesmos são os poluentes orgânicos predominantes na atmosfera.

Produtos de petróleo, predominantemente a gasolina, são as principais fontes de poluentes antropogênicos encontrados na atmosfera. Os hidrocarbonetos podem ser lançados diretamente na atmosfera ou como sub-produtos de combustão incompleta, estes últimos são particularmente importantes devido à tendência de serem insaturados e a suas reatividades relativas.

As emissões geradas por veículos acontecem devido à combustão incompleta de combustíveis e perdas de combustível antes do processo de combustão (emissões evaporativas). Processos de combustão emitem hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, além de algumas espécies oxigenadas. A maioria das fontes de hidrocarbonetos produzem aproximadamente 15% de hidrocarbonetos reativos, ao passo que os produzidos pela combustão incompleta da gasolina apresentam 45% de capacidade de reação. Apenas 1/3 dos alcanos liberados pelos exaustores de automóveis são alcanos, o restante é composto por alcenos reativos e hidrocarbonetos aromáticos, o que explica a alta reatividade dos hidrocarbonetos liberados pela combustão incompleta dos combustíveis (MANAHAM et al., 2000).

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Existem diversos processos de remoção dos compostos orgânicos da atmosfera, tais como: perdas físicas como deposição úmida ou seca, reações fotoquímicas, formação e incorporação em material particulado, e adsorção pelas plantas. As reações dos compostos orgânicos na atmosfera têm grande importância na determinação do modo e as taxas de perdas dos mesmos na atmosfera.

Os alcanos são os compostos mais estáveis da atmosfera. Compostos de 1 até 30 átomos de carbono, e alcanos de cadeias ramificadas com 6 ou menos átomos de carbono são comumente encontrados em atmosferas poluídas. Devido às suas altas pressões de vapor, alcanos com 6 ou menos carbonos são normalmente encontrados como gases, alcanos com 20 ou mais carbonos são encontrados presentes como aerossóis ou adsorvidos em partículas atmosféricas, e alcanos com 6 a 20 átomos de carbono por molécula podem existir como vapor ou partículas.

A deposição seca é aquela que ocorre na superfície da água, de plantas e do solo. Para que esta ocorra o processo requer o transporte das espécies gasosas para a superfície e subsequente adsorção. Isso tende a ocorrer eficientemente para os compostos orgânicos presentes na atmosfera próxima a superfície onde a captura pode acontecer.

A deposição úmida é a remoção das espécies voláteis por precipitação, que é resultado da incorporação do material na chuva ou nas nuvens. Este processo de remoção é comum somente para aquelas espécies que são facilmente solúveis em água. A maioria dos compostos orgânicos não é solúvel em água, este processo de remoção não é muito significativo, exceto para compostos polares como alguns ácidos carboxílicos e hidroperóxidos de alquila e compostos com alto peso molecular que tendem a adsorver em partículas de aerossóis.

Devido a grande diversidade de compostos que formam os COV's, somente há pouco tempo esta foram considerados como uma classe importante de poluentes do ar, iniciando-se então as pesquisas sobre a presença desses compostos e sua influência na atmosfera, sendo os principais avanços voltados para a identificação dos problemas ambientais causados pelos mesmos (DERWENT, 1995), destacando-se, principalmente, os efeitos tóxicos e cancerígenos à saúde humana e a formação fotoquímica do *smog* na troposfera.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

O *smog* fotoquímico é um termo usado atualmente para denotar uma atmosfera fotoquimicamente oxidante, embora esta palavra tenha sido empregada originariamente para descrever a combinação de fumaça (*smoke*) e neblina (*fog*) que, juntamente com SO₂ (composto redutor), era formada em Londres, quando o carvão com alto teor de enxofre era usado como combustível (MANAHAN, 1994).

O *smog* fotoquímico é formado na atmosfera em presença de hidrocarbonetos e NO_x, com intensa luz solar. Nestas condições são formadas substâncias oxidantes: o oxidante primário é o ozônio, e os demais são peróxido de hidrogênio, peróxidos orgânicos, nitrato de peroxiacetila e nitrato de peroxibenzoíla etc (MANAHAN, 1994). A formação destes poluentes somente acontece algum tempo depois da emissão e a uma certa distância da fonte dos poluentes primários requeridos para sua formação, NO_x e hidrocarbonetos (SEINFELD, 1989).

Pesquisadores que estudam a formação do *smog* em câmaras, desenvolveram misturas sintéticas de hidrocarbonetos que simulam a formação do *smog* em uma atmosfera poluída. Os compostos usados no experimento representam uma idéia simplificada dos hidrocarbonetos que têm participação na formação do *smog*.

Dentre os efeitos tóxicos desencadeados exclusivamente por COV's, os mais comuns incluem irritação da mucosa e problemas renais, hepáticos, neurológicos e hematológicos (CHIVIAN et al., 1994; CRUMP, 1995). Alguns desses compostos afetam os sentidos dos seres humanos por seu odor, outros exercem efeitos narcóticos e certas espécies são tóxicas. As maiores preocupações estão voltadas àquelas espécies com potencial para induzir câncer.

Devido ao conhecimento de que muitos COV's são carcinogênicos e estão relacionados a efeitos agudos e crônicos a saúde, programas de monitoramento ambientais vêm sendo conduzidos em cidades dos Estados Unidos para medir e realizar especificação destes compostos na atmosfera urbana (HO et al., 2002).

Dentre os problemas ambientais causados pelos compostos orgânicos voláteis podem-se citar:

- Formação Fotoquímica do Ozônio ao nível do solo;
- Degradação do Ozônio Estratosférico;

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

- Efeitos Tóxicos ou Cancerígenos à saúde humana;
- Aumento Global do Efeito Estufa;
- Acumulação e Persistência no Meio Ambiente.

Segundo HESTER e HARRISON (1995); próximo à superfície do nosso corpo possuímos cinco tipos de mecanismos sensoriais que respondem às substâncias irritantes. São os sistemas relacionados aos olhos, o nariz, a garganta, a pele facial e a pele de outras partes do corpo. Alguns desses sistemas de defesa sensoriais acumulam doses consideráveis de substâncias nocivas e sua resposta não é sempre imediata, podendo levar, portanto, a quadros de intoxicação caracterizados por conjuntivites, espirros, tosse, rouquidão, mudança no padrão de respiração, vômito, etc. Dentre os efeitos tóxicos desencadeados por COV's, os mais comuns incluem irritação da mucosa e problemas renais, hepáticos, neurológicos e hematológicos.

Dentre os Compostos Orgânicos Voláteis de maior importância presentes na atmosfera que apresentam toxicidade alta pode-se citar (HESTER e HARRISON, 1995):

- *Benzeno e 1,3 – Butadieno*: podem causar Leucemia:

O Benzeno provoca anemia, pois é absorvido rapidamente no sangue, e ao atingir o fígado é convertido a fenol. Neste processo de conversão é formada uma substância intermediária reativa, a qual provoca danos à medula óssea. Inalação em ar com 7g/m^3 de benzeno causa envenenamento dentro de um período de 1h, devido ao efeito narcótico ao sistema nervoso central manifestado progressivamente por excitação, depressão, insuficiência respiratória e morte; inalação em ar com mais de 60g/m^3 de benzeno pode levar à morte em poucos minutos.

- *Formaldeído*: Exposições em curto espaço de tempo levam à irritação dos olhos, nariz e garganta e exposições periódicas podem acarretar lacrimação, espirros, tosse, náuseas e Dispnea (respiração forçada), ou em casos extremos a câncer no trato respiratório e alimentar;

- *Diclorometano, Tolueno, Estireno, Tricloroetileno, e Tetracloroetileno*: são Neurotóxicos:

Tolueno pode ser tolerado e sem efeito significativo em ambiente à concentrações até 200ppm, acima de 500ppm pode causar dores de cabeça, náusea e perda da coordenação

motora, embora sem efeitos psicológicos. Exposições massivas ao tolueno podem levar ao estado de coma.

- *Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares*: provocam câncer no trato respiratório:

Compostos Bifenílicos e Terfenílicos Policlorados (PCB's e PCT's, respectivamente), Dioxinas e Furanos: são POP's – Poluentes Orgânicos Persistentes e, como tais, são bioacumulativos e produzem uma ampla gama de efeitos tóxicos em animais e seres humanos, inclusive nos sistemas nervoso, imunológico e reprodutivo, podendo causar câncer.

2.8 Modelos de Análise Multivariada

Análise multivariada de dados são técnicas que avaliam relações entre múltiplas variáveis, as quais podem ser variáveis e/ou combinações lineares das variáveis (TRESMONDI, 2003).

Os modelos receptores multivariados geram uma hipótese estimando os números de fontes, a natureza física e química das fontes e os perfis das fontes sem ter o conhecimento prévio dos perfis de cada fonte, pois necessitam somente da variabilidade temporal dos dados medidos no receptor (MATSUMOTO, 2001).

Dentre as técnicas de Análise Multivariada de Dados, tem-se a Análise de Componentes Principais (ACP), que é largamente utilizada para o estudo de material particulado suspenso na atmosfera.

É natural que quando se tem um banco de dados muito grande procure-se reduzi-lo de tamanho sem perda de informações nele contidas, com o objetivo de entender e interpretar melhor os dados. Um banco de dados típico pode conter n observações de p variáveis. Frequentemente as p variáveis são fortemente correlacionadas, isto certamente acontecerá se as p variáveis correspondem a p estações de monitoramento e algumas destas p estações estejam geometricamente muito próximas umas das outras. Uma forte correlação implica que a dimensão real do banco de dados é inferior a p , isto é, pode-se escolher m variáveis onde m é substancialmente inferior a p , que representem ou contenham todas as informações contidas em p . Existem duas estratégias para encontrar as m variáveis. A primeira, e talvez a mais óbvia é escolher um subconjunto do conjunto original. Por

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

exemplo, se o conjunto original contém 50 variáveis, pode ser que 10 variáveis sejam suficientes para representar as 50. Outra alternativa seria construir novas variáveis provenientes das variáveis iniciais, ou seja, obter variáveis diferentes das iniciais, mas que foram construídas a partir delas. Esta alternativa é menos apelativa do que simplesmente escolher algumas variáveis e obter-se um banco de dados reduzido.

A técnica de Análise de Componentes Principais (ACP) permite a construção de novas variáveis. A proposta da análise de componentes principais é reduzir a dimensão de uma série de dados de variáveis interrelacionadas de tal maneira que um número mínimo de fatores possa explicar o máximo da variabilidade dos dados (MATSUMOTO, 2001).

Considerando a existência de p variáveis representadas por: x_1, x_2, \dots, x_p .

Uma função linear das p variáveis será na forma da equação 2.1:

$$z = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots + \alpha_p x_p \quad (2.1)$$

onde $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p$ são constantes.

À medida que se altera o valor das constantes, conseguem-se diferentes funções lineares e pode-se calcular a variância de qualquer uma destas funções. O primeiro componente principal (CP), é a função linear que apresenta a máxima variância possível, o segundo CP é a função linear que apresenta a máxima variância possível e não apresenta correlação com o primeiro CP, o terceiro CP é a função linear com máxima variância não correlacionada nem com o primeiro e nem com o segundo CP, e assim por diante. Pode-se construir p CP's, porém isto não leva à redução da dimensionalidade do banco de dados. A técnica de ACP promove uma ótima representação dimensional dos dados para m funções lineares, $m=1, 2, \dots, p-1$ das p variáveis x_1, x_2, \dots, x_p que contribuem para a proporção máxima possível da variação original (JOLLIFFE, 1990).

Sabendo que CP's são funções lineares de x_1, x_2, \dots, x_p , e considerando que o primeiro CP seja dado pela equação 2.2:

$$z = \alpha_{11} x_1 + \alpha_{12} x_2 + \dots + \alpha_{1p} x_p \quad (2.2)$$

O k -ésimo componente principal é representado pela equação 2.3:

$$z = \alpha_{k1} x_1 + \alpha_{k2} x_2 + \dots + \alpha_{kp} x_p \quad (2.3)$$

para $k=1, 2, \dots, p$.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

O primeiro autovetor é obtido a partir dos coeficientes $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{1p}$ que aparecem no primeiro CP. Similarmente, os autovetores subsequentes serão os coeficientes de x_1, x_2, \dots, x_p de cada CP sucessivo. O primeiro autovalor é a variância do primeiro componente principal e, portanto, uma medida de sua importância na explicação da variância. Os segundo, terceiro e subsequentes autovalores são respectivamente as variâncias dos segundo, terceiro e subsequentes componentes principais.

Normalmente, os componentes principais são determinados a partir de correlações entre as variáveis x_1, x_2, \dots, x_p . O que é feito é padronizar estas variáveis, dividindo-se seus valores por seus respectivos desvios padrões, de forma a encontrar funções lineares destas variáveis padronizadas, que sucessivamente irão maximizar a variância. O uso de variáveis padronizadas tem a vantagem de fornecer a todas o mesmo peso, entretanto as variáveis originais podem apresentar variâncias muito diferentes. Nesta situação, a alta variância das variáveis irá dominar os primeiros CP's. Outra vantagem de usar variáveis padronizadas é que as variáveis podem ser medidas em diferentes unidades. Caso haja arbitrariedades em função das unidades de medida das diferentes variáveis, estas serão superadas.

O número mínimo de amostras para que os resultados sejam estatisticamente significativos pode ser calculado pela equação 2.4 (MATSUMOTO, 2001):

$$n > 30 + \frac{(m+3)}{2} \quad (2.4)$$

onde n é o número de amostras e m é o número de variáveis.

2.9 Alguns estudos de casos relevantes sobre caracterização e monitoramento de MP₁₀ reportados na literatura

Neste item o estudo da caracterização e monitoramento de MP₁₀ será apresentado na forma de levantamento de casos reais disponibilizados na literatura em ordem cronológica evolutiva, seguida dos trabalhos realizados no Brasil.

Aqui será apresentada apenas uma pequena revisão, porque o número de trabalhos desenvolvidos sobre o tema é bastante extenso.

2.9.1 Estudos realizados fora do Brasil

COHEN et al. (1991) realizaram o monitoramento de Compostos Orgânicos Voláteis (COV's) e material particulado no Vale Kanawha no oeste da Virgínia, Estados Unidos, onde aproximadamente 25.000 pessoas vivem nas proximidades dos pontos de amostragens. Foram escolhidos três pontos de amostragens dentro do Vale e um fora, este último foi escolhido como *background*. Foram realizadas aproximadamente 200 amostragens de 12 h de duração para o monitoramento de COV's, entre abril de 1987 a março de 1988. Simultaneamente foram realizadas amostragens de material particulado e determinadas sua acidez e composição elementar. Dados de NO_x, O₃, espalhamento de luz, velocidade e direção do vento, temperatura e ponto de orvalho também foram determinados. Para o estudo de COV's foram selecionados 19 compostos, escolhidos em função de seus potenciais de toxicidade e também devido a estudos preliminares realizados no mesmo local. Dos 19 COV's monitorados, 13 apresentaram 40% dos seus valores de concentração maiores do que o limite de detecção, sendo apenas estes usados na análise dos resultados. Foram observadas variações sazonais nas concentrações de COV's. As concentrações dos compostos xilenos, toluenos, tetracloetileno, etilbenzeno, etiltolueno, trimetilbenzeno, e decano foram maiores durante os meses de inverno. Em relação ao material particulado foi encontrada uma razão de MP_{2,5}/MP_{2,5-10} maior que 1, indicando uma maior quantidade de fontes geradoras da fração fina. Foi observada uma relação entre os COV's e o material particulado. Benzeno, que é um produto de combustão, ficou bem correlacionado com produtos de combustão de biomassa, tais como Cl, K e carbono orgânico. Meta e para-xilenos que são emitidos por automóveis, foram bem correlacionados com partículas provenientes de automóveis tais como Pb e Br. Desta forma, foi observado que a relação entre os parâmetros, pode indicar as diferentes fontes de poluentes e como elas variam.

NOVAKOV e PENNER (1993) reportaram que na costa de Porto Rico 67% das partículas de núcleos de condensação de nuvens são provenientes de material orgânico e 33% são partículas de sulfato. Compostos orgânicos solúveis em água são geralmente núcleos de condensação de nuvens. Experimentos de laboratório confirmaram que tanto os compostos orgânicos provenientes de reações primárias como os de reações secundárias podem agir como núcleos de condensação de nuvens.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

LI et al. (1994) realizaram 60 amostragens em Taiwan de MP_{10} em residências, dentro (sala e quarto) e fora (varanda) de 15 residências no período de fevereiro a abril de 1993. As amostras foram coletadas dentro da faixa de 1-1,5m de altura, a qual corresponde a zona de respiração. O material coletado em filtros de teflon foi analisado através da técnica de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED-XRF). O padrão de 24 h estabelecido pela EPA, que é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, foi ultrapassado em 10 % das amostras coletadas dentro das residências e em 20% das amostras coletadas fora das residências. Oitenta por cento dos valores obtidos nas duas situações (dentro e fora) ultrapassou o padrão de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o qual é adotado na Califórnia.

TURPIN et al. (1994) investigaram aerossóis com partículas orgânicas amostrados na bacia de Los Angeles. A coleta de aerossol orgânico é complicada devido a efeitos de adsorção e volatilização da amostra que podem mascarar os valores de concentração desse aerossol. Concluiu-se que uma adsorção significativa da fase gasosa de compostos orgânicos ocorre no filtro de quartzo e a presença de material particulado nas amostras de filtros não afeta a magnitude do efeito de adsorção. A área superficial adicionada ao filtro devido à presença das partículas é pequena e se o material coletado está em equilíbrio com a fase gasosa do ambiente, a concentração dos compostos voláteis irá mudar somente se forem alteradas as condições atmosféricas. O filtro de fibra de quartzo adsorveu muito mais compostos orgânicos do que o filtro de Teflon, pois a área superficial do filtro de Teflon é menor que o de quartzo, sendo em média 26 m^2 e 126 m^2 respectivamente. Sob típicas condições de amostragem o efeito de adsorção de material particulado orgânico na amostra é predominante, porém, longos períodos de amostragem reduzem a percentagem de material adsorvido que volatiliza sob a forma de vapor.

QUIN et al. (1997) efetuaram um monitoramento da qualidade do ar em 11 estações na cidade de Hong Kong no período de 1990 a 1994. As amostragens foram realizadas através de amostradores de grande volume e posteriormente foi efetuada a análise da composição de material particulado inalável coletado. Os elementos C, SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K, Al, Mg, Cu, Zn, Pb, Mn, Br^- , Ba, V, Ni, e Cd foram analisados por técnicas de Cromatografia iônica e Espectrofotometria por Absorção Atômica. A concentração de aerossóis apresentou variações em detrimento das variações sazonais, espaciais e das condições do tempo, ou seja, baixas concentrações nas estações chuvosas de inverno e altas concentrações nas demais estações.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

RIZZIO et al. (2000) realizaram um estudo na Itália para determinação de traços de elementos presentes em material particulado coletados em filtros e fizeram uma avaliação da precisão de todos os procedimentos analíticos. Traços de mais de 30 elementos presentes na amostra foram investigados em amostras de material particulado coletadas numa região urbana e rural no norte da Itália. Essas amostras foram coletadas durante os invernos de 1994 a 1998 utilizando filtro de celulose em amostragem de 24 e/ou 48 horas. Filtros, reagentes e padrões de diversas marcas foram empregados nesse estudo. O material particulado contido nos filtros foi dissolvido utilizando HNO_3 e HF concentrados, juntamente com a ajuda de um forno de microondas. Em seguida essas soluções foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica Eletrotérmica (*ET-AAS*) e por Análise Instrumental por Ativação de Nêutrons (*INAA*). Os resultados desse estudo mostraram que fatores como branco, homogeneidade da amostra, dissolução da amostra e escolha de um padrão de comparação são fontes de erros que podem influenciar significativamente na precisão das análises de traços de elementos. O branco obtido de filtro sem uso é a principal fonte de erro principalmente quando a quantidade de partículas coletadas é pequena. As análises mostraram que muitos traços de elementos podem não estar distribuídos homogeneamente na superfície do filtro, uma vez que normalmente o filtro é dividido e cada parte é utilizada para realização de um determinado tipo de análise e isto pode influenciar na precisão dos resultados.

MARCAZZAM et al. (2000), realizou um estudo de monitoramento de aerossóis em duas estações de coleta, sendo uma localizada na área industrial de Milão e outra no centro conurbado – Erba, durante o inverno de 2000. A cidade de Milão é caracterizada por uma alta concentração de residências, instituições comerciais e ainda por um intenso tráfego de veículos. Analisaram-se amostras durante o período de inverno e verão com amostras de material particulado total, MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$. Foram analisadas a concentração e a composição de material particulado das diferentes áreas de coleta. A concentração dos elementos foi analisada por fluorescência de raios-X por energia dispersiva. A análise elementar do material particulado revelou a presença de elementos provenientes de poeira de solo para as partículas com diâmetro aerodinâmico maior que $10\ \mu\text{m}$, também presente principalmente para fração de 2,5 a $10\ \mu\text{m}$. Porém, para a fração menor que $2,5\ \mu\text{m}$, a maior concentração foi de carbono, nitrogênio e sulfatos. Observou-se uma grande influência das condições meteorológicas sobre a concentração de material particulado, principalmente dos

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

regimes de vento e da umidade relativa. Durante o inverno houve os maiores índices de poluição, decorrente da estiagem mais forte nesse período. As concentrações de material particulado total, MP_{10} e $MP_{2,5}$ foram sempre menores na área conurbada, fortemente de caráter residencial.

MARCAZZAN et al. (2001) realizaram amostragens de 24 horas de $MP_{2,5}$ e MP_{10} durante o período de dezembro de 1997 a setembro de 1998 na área central urbana de Milão. A concentração mássica das duas frações apresentou variações diárias significativas devido as diferentes condições termodinâmicas da camada atmosférica e apresentou maiores valores no inverno. A composição elementar foi determinada por análises de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED-XRF) e apresentou-se um pouco diferente para cada uma das frações: na fração fina houve predominância de elementos gerados através de processos antropogênicos, enquanto na fração grossa predominou elementos da crosta terrestre. A aplicação de análises de componentes principais aos dados permitiu a identificação de dois componentes principais do material particulado atmosférico, no caso, os sulfatos (principalmente de origem secundária) e partículas de origem da crosta terrestre. À parte carbonácea do MP não foi quantificada. Análises multivariadas dos dados permitiram a identificação de quatro origens principais da composição do material particulado: a exaustão de veículos, a ressuspensão de solo, os sulfatos secundários e as emissões industriais. Os valores médios diários de $MP_{2,5}$ e MP_{10} apresentaram variações significativas de um dia para o outro provavelmente devido às condições atmosféricas da camada limite da atmosfera (*Planetary Boundary Layer*), a qual pode favorecer ou prejudicar a dispersão dos poluentes.

Condições meteorológicas tais como, temperatura, umidade relativa e ondas curtas de radiação solar podem influenciar reações químicas promovendo a formação de aerossóis secundários. No verão, as maiores médias de velocidade do vento nas vizinhanças da camada de mistura promovem a dispersão dos poluentes na atmosfera. No inverno, as frequentes e persistentes inversões térmicas e as situações de “fog” no nível do solo causam a acumulação de poluentes nas baixas camadas da atmosfera. Quanto maior a velocidade do vento menor é a concentração de MP na atmosfera. A importância da fração de $MP_{2,5}$ dentro da fração de MP_{10} reforça o problema da poluição em Milão, uma vez que as partículas menores são mais perigosas em relação aos efeitos adversos a saúde e também devido ao seu maior tempo de residência na atmosfera. Estudos epidemiológicos já

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

confirmaram a associação entre MP_{10} e especificamente $MP_{2,5}$ e efeitos adversos à saúde. As causas biológicas e os efeitos adversos ainda não são conhecidos, por isso o estudo das suas características físicas e químicas é muito importante para elucidar a toxicidade destas partículas.

CONNER et al. (2001) realizaram um estudo epidemiológico de exposição a material particulado em um asilo em Baltimore - USA. O objetivo principal do trabalho foi relacionar as concentrações de MP_{10} do lado de fora e a exposição humana real dentro da população de pessoas idosas. Amostras individuais de MP_{10} , dentro e fora do asilo foram realizadas no centro da cidade de Towson na área norte de Baltimore. Amostras simultâneas foram conduzidas dentro da comunidade central. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) controlado por um computador (*computer-controlled scanning electron microscopy*, (CCSEM)) capaz de realizar análises de raios X para medir características químicas e físicas de partículas geológicas e também elementos traços das partículas coletadas em vários pontos ao redor do asilo. Os resultados CCSEM mostraram que existe uma certa abundância de alguns materiais geológicos, e que algumas classes de elementos traços foram identificadas ao ar livre e em diferentes comunidades locais os quais diferem entre si para cada local e também em relação ao interior da comunidade. Imagens das partículas foram obtidas e permitiram a identificação de certos tipos. O exame detalhado das imagens foi particularmente útil para distinguir partículas esféricas (usualmente indicativa de combustão) das partículas não esféricas de composição química similar. Polens e esporos também foram identificados através da observação das imagens. Os elementos Al, Zr e Cl foram encontrados apenas para as análises feitas em amostras realizadas dentro do asilo e apresentaram resultados consistentes com os obtidos para as partículas grossas. Partículas ricas em Bi também só foram encontradas dentro do asilo. Sendo que estes elementos são provenientes de cosméticos e desodorantes. Ao ar livre foram observadas altas concentrações de partículas ricas em Fe e Al, provenientes da massa de ar que vem das indústrias, enquanto dentro da comunidade foram observadas concentrações significativas de cinzas, ricas em Ca, Ti, Ni e/ou V. As partículas finas apresentaram metais que provavelmente vêm da indústria.

De acordo com BREED et al. (2002) o aumento da concentração de material particulado com diâmetro aerodinâmico $< 10 \mu m$ tem gerado uma maior preocupação devido aos riscos potenciais para a saúde. Foi realizado um estudo que examinou as

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

características químicas e a morfologia do MP_{10} coletado em três estações de monitoramento da região de *Prince George* (Canadá). De todos os dados, foram selecionadas amostras de três eventos de episódio incidente (níveis de MP_{10} em amostragens de 24 h $> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e três eventos de não episódio (níveis de MP_{10} em amostragens de 24 h $< 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nos anos de 1995 e 1996, os quais foram analisados usando um microscópio eletrônico de varredura com energia dispersiva. Os resultados encontrados mostraram que as partículas provenientes de fontes de combustão apresentam-se sob formas arredondadas, esféricas e ovais enquanto que as partículas de formato irregular foram dominantes em todas as amostras inclusive em ressuspensão do solo. A distribuição de tamanho do material particulado indicou que as fontes de combustão apresentam uma maior contribuição para a fração de partículas $< 2,5 \mu\text{m}$ enquanto que o material geológico é responsável pelo particulado na faixa de 3-4 μm . Análises de componentes principais da composição química no local sugere que maiores concentrações de alumínio, sílica e magnésio são indicativas de material geológico enquanto que carbono, sódio e enxofre são indicativos de fontes industriais e de combustão.

HO et al. (2002) realizaram o monitoramento de compostos orgânicos voláteis (COV's), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e compostos carbônicos (formaldeído e acetaldeído) durante um ano, de abril de 1999 a março de 2000, usando uma estação de monitoramento colocada em uma rodovia urbana da Universidade Politécnica de Hong Kong com o objetivo de determinar variações e correlações entre cada espécie avaliada. Devido a enorme quantidade de dados gerados durante este ano de coleta, técnicas multivariadas foram usadas tais como PCA e HCA (Análises de Componentes Principais e Análises Hierárquicas de Clusters), métodos que facilitam a interpretação dos resultados obtidos, através de agrupamentos de variáveis e que possibilitem inferir sobre o impacto de fontes de compostos orgânicos em um receptor local. O uso destas técnicas simplifica a interpretação de sistemas complexos de dados, como a composição química do material particulado na atmosfera, e reduz o número de variáveis em apenas algumas denominadas de fatores. Através do uso destas técnicas foram identificadas as fontes de poluentes tóxicos do ar em uma rodovia de Hong Kong, apresentando altas correlações para poluentes provenientes do mesmo tipo de exaustão de veículo, especialmente no período de amostragem de inverno. Isto se deve ao efeito de lavagem do material particulado no verão,

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

decorrente de dias chuvosos, e a degradação fotoquímica devido à alta radiação solar serem minimizadas no inverno.

HO et al. (2002), observaram também que as concentrações de acetaldeído e formaldeído no verão são maiores que as do inverno. Isto se deve a fotoxidação, a qual é uma importante fonte secundária de aldeídos. Emissões de veículos automotores são fontes predominantes de hidrocarbonetos aromáticos em áreas urbanas. Muitos estudos identificaram relações entre os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xilenos e o-xilenos) na atmosfera, devido a todos estes compostos serem provenientes de exaustores de veículos.

Estudos preliminares de determinação de concentração de COV's em Hong Kong encontraram concentrações de benzeno e tolueno (benzeno: 1,3 – 20 ppbv; tolueno: 2-200ppbv) comparativamente maiores que os valores apresentados por outros países. Valores altos de benzeno e tolueno na atmosfera urbana são provenientes de emissões automotivas. O interesse no estudo de COV's deve-se ao fato dos mesmos serem precursores da formação de ozônio e oxidantes fotoquímicos associados ao *smog* urbano (LEE, 1997, LEE e CHAN 1998).

LI et al. (2002), desenvolveram uma técnica para determinar carbono elementar ou "black carbon" em aerossóis coletados em filtros de celulose usando amostradores de grandes volumes. Os filtros de celulose foram digeridos em 70% (w/v) de solução de $ZnCl_2$ e os hidrossóis obtidos foram transferidos para filtros de quartzo, nos quais foram analisados através de métodos ópticos térmicos. Esta técnica foi usada para filtros de celulose e filtros de quartzo (brancos), filtros padrões, e os provenientes das amostragens realizadas entre agosto de 1993 e 1995 em Mayville e Whiteface Mountain, NY- USA. Os resultados apresentaram uma recuperação de $92,7 \pm 4,3\%$ de carbono elementar dos filtros de celulose. Os filtros de celulose, branco, apresentaram uma quantidade inferior a 1% de carbono elementar. As concentrações de carbono elementar em Mayville observadas foram de $0,94 \pm 0,07$ e $0,62 \pm 0,04 \mu g/m^3$ para agosto de 1993 e 1995, respectivamente; as concentrações na montanha de Whiteface, NY para os mesmos anos foram de $0,39 \pm 0,07$ e $0,40 \pm 0,02 \mu g/m^3$. Com isso, o método desenvolvido pode ser usado para determinar as concentrações de carbono elementar em filtros de celulose com uma exatidão de $\pm 7\%$.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

SAMEK et al. (2002) investigaram o desempenho das análises de aerossóis do espectrômetro MiniPal EDXRF (Philips Analytical, Almelo, The Netherlands), aparelho compacto com microprocessador designado para análises de elementos de número atômico do sódio ao urânio. Primeiro se avaliou os valores de branco utilizando diferentes filtros (Nucleopore, Whatman, Teflon e Mylar). O segundo passo foi escolher o tubo-filtro (porta amostra). O melhor tubo-filtro encontrado foi de Mo e Ag para átomos de número atômico (Z) médio e Al para baixos números atômicos. O procedimento de calibração foi avaliado analisando uma série de padrões de referência já analisados previamente numa unidade de EDXRF Tracor. A exatidão das análises ficou na média em 20%, porém varia para cada elemento e com a concentração do mesmo. A precisão de análise foi cerca de 5% e o limite de detecção medido com sistema MiniPal foi de 3 ng.cm^{-1} (Al, Si) em atmosfera de hélio, o qual é mais preciso que as unidades convencionais de EDXRF com limite de 2 ng.cm^{-1} para metais pesados. Medidas em atmosfera de hélio foram realizadas tanto para os padrões quanto para as amostras e para análises de elementos mais leves. O limite de detecção foi melhorado num fator de 2,5 quando uma atmosfera de hélio foi utilizada.

LEE et al. (2002) realizaram um trabalho com o objetivo de estudar e quantificar a contribuição de vários tipos de fontes de aerossóis finos em *Bringantine National Wildlife Refuge*, New Jersey-USA. Bringantine é uma área com poucas fontes de poluição e é um bom local para estudo de aerossóis no Atlântico. Essas fontes foram identificadas usando um fator de modelo analítico chamado "Positive Matrix Factorization". Cada fator é geralmente associado com a fonte, o tipo de fonte e a região da fonte. A análise trajetória da massa de ar foi utilizada para identificar o modelo de transporte e as parcelas e as regiões emissoras de poluição atmosférica. O monitoramento de $\text{MP}_{2,5}$ foi realizado no período de setembro de 1991 a maio de 1999 num total de 762 amostras. Alguns elementos presentes em conjunto indicaram a possível fonte de poluição. A presença de Ni e V sugere queima de óleo combustível; As, Cu, Zn e Pb, fundição de não-ferrosos/queima de combustível veicular/incineração; Na, Cl, Br e K, sal marinho; S, Sb, As e Se, queima de carvão; K, carbono orgânico queima de madeira. Foram realizadas análises elementares através de fluorescência por raios-X. Íons nitrato, cloreto, sulfato, e nitrito foram analisados por cromatografia iônica. Nove fatores foram identificados como contribuintes à concentração de $\text{MP}_{2,5}$: combustão de carvão (66% no verão e no inverno), sal marinho (9%), combustão

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

veicular a gasolina (8%), combustão a diesel (6%), incinerador industrial (5%), óleo combustível (1%) e ressuspensão do solo (2%).

STERNBECK et al. (2002) realizaram um estudo da emissão de metais oriundos do tráfego de veículos em dois túneis altamente trafegáveis em Gothenburg, Suíça. Foram coletadas amostras dentro e fora dos túneis e na ventilação do ar e também foram determinadas suas composições. O túnel Tingstad foi amostrado em novembro de 1999 e o túnel Lundby em abril de 2000. As amostras foram coletadas num impactador KleinfILTERGERÄT usando filtros de Teflon. Os resultados determinaram a presença de metais como Cu, Zn, Cd, Sb, Ba e Pb no material particulado, principalmente devido a emissão por veículos. Nos dois túneis os resultados diferiram pouco, diferindo em valores dentro do limite de detecção. Porém, as concentrações de PTS, MP₁₀ e de outros metais diferiram em maior escala entre os dois túneis o que pode ser explicado pela diferença de magnitude das suspensões, e é um reflexo de que os dois túneis foram investigados em diferentes estações e que um deles tinha sido limpo recentemente antes da coleta. Os elementos obtidos em maiores concentrações presentes nas partículas foram principalmente provenientes de material de ressuspensão (devido à presença abundante de Al, Ca, Ce, Fe, Mg, Mn e Ti), superando os metais proveniente de emissão dos veículos. Os veículos de serviços pesados foram considerados os maiores emissores de partículas finas e de fuligem, mais do que os veículos de serviço leve. Os metais derivados da emissão veicular derivaram mais do desgaste dos freios que da combustão, pois foram detectados Cu, Ba, e Sb, presentes principalmente no sistema de freios. Estima-se que as emissões devido ao desgaste dos freios de Pb e Cu são de cerca 5 a 10 vezes maiores, respectivamente. Há também indicações de que os veículos de serviço pesado são os maiores emissores de Ba e Sb, e os veículos de serviço leve os maiores de Cu.

LIM et al. (2003) realizaram uma campanha intensiva no período de 14 de Março a 20 de abril de 2001, na qual concentrações de carbono elementar e carbono orgânico presentes no MP₁₀ foram determinadas usando um analisador semicontínuo instalado em um barco no oceano Pacífico. Os efeitos diretos e indiretos causados pelo carbono particulado atmosférico geram incertezas em relação a variações climáticas. O carbono particulado atmosférico é predominantemente carbono orgânico (COrg.) e carbono elementar (CE). Enquanto o carbono orgânico contribui para espalhamento da luz o carbono elementar contribui para a absorção da radiação solar. Apesar do sulfato ser o

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

maior contribuinte para as reações atmosféricas globais, as frações de carbono elementar e orgânico também apresentam importante papel na variação global do clima, influenciando as propriedades de nucleação de condensação de nuvens (CCN).

O objetivo de LIM et al. (2003) foi investigar a performance de um denuder e de um analisador semicontínuo de carbono em um ambiente marinho para avaliar as concentrações de carbono orgânico e elementar presente no noroeste do oceano Pacífico. As concentrações de carbono orgânico e elementar foram medidas usando um analisador automático de transmitância ótica térmica durante o período de 14 de março a 20 de abril de 2001. A formação de aerossóis orgânicos secundários, origem de massa de ar, e o tempo de residência do carbono orgânico e do carbono elementar influenciam a razão COrg./CE. A formação de compostos orgânicos secundários pode resultar em um aumento da razão COrg./CE com o aumento do tempo de residência na atmosfera. Foi avaliado um período de 7 dias para quatro diferentes fontes: China, Japão, Korea e outras trajetórias de acordo com a direção da massa de ar. No geral a razão COrg./CE diminuiu com a distância da fonte e também com o tempo. Estes resultados sugerem um maior tempo de residência para o CE do que para o COrg. na atmosfera marinha. A diferença existente do tempo de residência do COrg. e do CE provavelmente é devida a diferenças de volatilidade e geração. O carbono elementar é não volátil e muito estável termicamente, enquanto o carbono orgânico contém muitas espécies semi-voláteis. Como o ar proveniente das fontes avaliadas é transportado e diluído no ar limpo, alguns compostos orgânicos evaporam. A formação de nuvens também pode ser uma explicação devido ao maior tempo de vida do COrg.. A deposição úmida é o principal processo de remoção de partículas na atmosfera. Uma quantidade substancial de material particulado atmosférico é constituída por compostos orgânicos solúveis em água, os quais são removidos da atmosfera através das chuvas. Estudos anteriores (CHUNG e SEINFELD, 2002) encontraram uma maior vida útil para o CE (4-10dias) do que para o COrg. (4-5 dias).

2.9.2 Estudos realizados no Brasil

ANDRADE et al. (1994) monitoraram a concentração das frações fina e grossa presente nos aerossóis coletados no Campus da Universidade de São Paulo no período de 19 de junho a 8 de agosto de 1989. As amostragens foram realizadas durante três períodos

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

do dia, ou seja, foram trocados os filtros três vezes, às 8 horas da manhã, às 14 horas e às 20 horas, obtendo-se assim amostras para a noite, a manhã e a tarde, respectivamente. O objetivo de usar este plano de amostragem foi avaliar as diferenças entre a composição de aerossóis durante o dia e durante a noite, e examinar a influência da brisa marítima, a qual chega ao local de amostragem por volta das 14 horas. Foram geradas 135 amostras de partículas grossas e 135 de partículas finas, as quais foram analisadas gravimetricamente, usando procedimentos descritos em ORSINI et al. (1984) e ORSINI et al. (1986). Numa segunda etapa do trabalho os filtros de Nucleopore e os brancos foram analisados através da técnica de PIXE na universidade de Gent, Bélgica. Foram analisados 22 elementos: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Zr, Ba, e Pb. O elemento Cr não foi encontrado em todas as amostras. Foram encontrados cinco componentes principais como maiores responsáveis pela fração fina e quatro componentes para a fração grossa. Os cinco componentes principais referentes à fração fina são decorrentes de fontes industriais (indústrias de processamento e provavelmente queima de lixo), fontes de combustão (queima de óleo residual e óleo diesel), ressuspensão do solo, fontes de Cu (origem automotiva) e fontes de Mg. Para a fração grossa do material particulado a procedência é de fontes industriais, ressuspensão do solo, combustão e sal marinho.

Segundo ALONSO et al. (1997), a região metropolitana de São Paulo é caracterizada por apresentar os piores problemas de poluição do Brasil, com freqüentes violações dos padrões de qualidade do ar por material particulado. Foi realizado um estudo em quatro locais com distintos usos do solo: São Caetano, Dom Pedro, Ibirapuera e Osasco. Foram monitoradas as frações fina ($MP_{2,5}$) e grossa ($MP_{2,5-10}$), com um amostrador de pequenos volumes, Dicotômetro e o particulado total em suspensão (PTS), usando um amostrador de grandes volumes - *High Vol*. O material coletado foi analisado por fluorescência de raios X, cromatografia iônica e análises térmicas para determinação da fração carbonácea. A aplicação de um balanço de massa químico usando modelo receptor indicou que o material carbonáceo é um importante fator da composição do aerossol, e que as três principais fontes da composição fina são os veículos, o carbono secundário e os sulfatos. As principais fontes de geração das partículas grossas e do PTS são a ressuspensão do solo e os veículos. Como consequência do enorme desenvolvimento industrial de São Paulo e das atividades de transporte, severos problemas de poluição são observados na

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

região. Dados de monitoração realizados desde 1971 mostram que o material particulado é um componente muito importante para esta poluição.

CELLI et al. (1998), no período de 1997 a 1998, realizaram monitoramento de material particulado MP_{10} na cidade de São Carlos no interior do estado de São Paulo. Foi utilizado um amostrador de grandes volumes dotado de separador inercial, de modo que obtiveram somente a fração de material particulado com diâmetro aerodinâmico $< 10 \mu m$. Esse trabalho relata as variações de concentrações da composição e de MP_{10} numa região da cidade de grande circulação de pessoas e veículos automotores. Foi verificada ainda a grande influência na concentração de MP_{10} por parte das condições meteorológica sazonais, ou seja, verificou-se menor concentração no verão devido ao alto índice pluviométrico e maior concentração no inverno devido ao período de estiagem. Foram também realizadas análises qualitativas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e encontrados principalmente Si, Al, Mg e Fe: elementos característicos de ressuspensão do ar, e ainda identificados os elementos Mn, Cr e Zn oriundos de atividades industriais.

De acordo com CETESB (1999) durante o inverno, a concentração média de partículas inaláveis na atmosfera de São Paulo (Capital) pode ser superior a $150 \mu g/m^3$. A principal fonte de poluição é a imensa frota de veículos (mais de 5 milhões), responsável por 40% das partículas menores que $10 \mu m$ (MP_{10}). Outras importantes fontes são as reações secundárias, conversão gás-partícula, coagulação etc contribuindo com 25 % do MP_{10} . A ressuspensão do solo é responsável por 25% das partículas e os outros 10 % são provenientes de emissões industriais.

AZEVEDO et al. (1999), efetuaram um trabalho da composição de hidrocarbonetos presentes em material particulado coletado nas áreas urbanas da cidade do Rio de Janeiro: Tunel Rebouças, Cinelândia no centro da cidade, Parque Quinta da Boa Vista e a Floresta da Tijuca para estudar os diferentes níveis de poluição. As amostras foram coletadas em amostrador de grandes volumes (Hi-Vol) utilizando filtros de quartzo.

A atmosfera do Rio de Janeiro é influenciada por diversos fatores, tais como: ocupação irregular do espaço, a presença de mar aberto, da baía de Guanabara e topografia irregular, fatores que resultam num complexo regime de distribuição e dispersão de poluentes.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

A determinação do número máximo de carbonos (C_{max}) para hidrocarbonetos alifáticos fornece uma forte indicação da origem do composto. Hidrocarbonetos n-alcenos de origem biogênica (cera de plantas) apresentam $C_{max} \geq 27$, misturas de compostos petrogênicos e biogênicos $26 > C_{max} > 23$, compostos petrogênicos $C_{max} < 23$. Além disso, a presença de biomarcadores de combustíveis fósseis são indicadores de compostos petrogênicos. Esses biomarcadores foram encontrados em todas as áreas, exceto na Floresta da Tijuca, a qual é uma montanha localizada na região próxima ao mar.

Os resultados mostraram que todas as amostras continham n-alcenos, mas diferiam na concentração para cada amostra, reflexo de fontes tanto biogênicas quanto da queima de combustíveis fósseis. Um aumento no nível de poluição foi observado na seguinte seqüência: Túnel Rebouças > Cinelândia > Parque Quinta da Boa Vista > Floresta da Tijuca, como esperado devido à densidade de tráfego de veículos. Todas essas áreas foram poluídas principalmente por emissões veiculares, mas em diferentes níveis, sendo os mais baixos níveis na Floresta da Tijuca.

PINTO (1999) realizou um monitoramento da poluição atmosférica na cidade de Campinas (SP), aplicando a técnica analítica de Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia convencional (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF), com excitação por tubo de Raios X e por Radiação Síncrotron, para a análise dos elementos V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se e Pb em folhas de *Nerium oleander* (espirradeira) e *Rhododendron ferrigineum* (azaléia), empregadas como bioindicadoras da poluição ambiental, avaliando os efeitos da distribuição espacial e a contribuição climática na concentração elementar nas folhas dos vegetais estudados. Os resultados obtidos mostram que o fluxo de veículos automotores pode ser associado à distribuição dos elementos estudados nas folhas de *Nerium oleander* (espirradeira) e *Rhododendron ferrigineum* (azaléia). A escolha das espécies vegetais citadas foi feita devido a referências já existentes na literatura e por estas serem facilmente encontradas em diversos locais na cidade de Campinas.

MATSUMOTO (2001) usou a técnica de fluorescência de raios X total (TXRF) para determinar a concentração elementar do material particulado em dois pontos da cidade de Campinas, um dentro da UNICAMP e outro no centro da cidade. Foi observada uma grande influência dos elementos provenientes de ressuspensão do solo e que maiores concentrações foram observadas no inverno.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

MARQUES (2000) caracterizou o material particulado em suspensão na atmosfera da cidade de São Carlos (SP), utilizando a técnicas de Fluorescência de Raios X por dispersão de energia determinando a concentração de 15 elementos. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e análise de cluster foram usadas para identificar similaridades entre os elementos.

MIRANDA et al. (2002) realizaram amostragens de aerossóis na região metropolitana de São Paulo, durante dois períodos (inverno e verão) para partículas finas e grossas, as quais foram analisadas por gravimetria, microscopia eletrônica de varredura, pela técnica de emissão de raios X por partículas induzidas (PIXE) e por microanálises de raios X por sonda de elétrons (EPXMA) para investigar a concentração mássica, morfologia e propriedades físico-químicas das partículas. As análises gravimétricas confirmaram que as maiores concentrações de aerossóis ocorrem no inverno, como esperado devido às condições meteorológicas (inverno seco e verão úmido). Análises hierárquicas de Cluster dos resultados de EPXMA mostraram a presença de compostos metálicos, partículas ricas em silício, sulfatos, carbonatos, orgânicos e partículas biogênicas. Verificou-se que os principais elementos químicos foram provenientes de ressuspensão do solo, mas partículas de origem antropogênicas também foram detectadas, por exemplo, V e Ni, provenientes de diesel e óleo residual e o S produto de combustão, elemento derivado de conversões gasosas na forma particulada. Os elementos Mn e Pb são provenientes de emissões industriais, assim como Zn e Pb podem ser provenientes de incineradores. Quando os elementos Fe e Zn estão presentes na fração fina, provavelmente são provenientes de processos de combustão como queima de óleo (BOUÉRES e ORSINI, 1981; ANDRADE et al. 1994 e SEINFELD e PANDIS, 1998). Verificou-se também que os principais compostos presentes na atmosfera da área metropolitana de São Paulo são sulfatos e aluminossilicatos. Os resultados obtidos mostram que os principais grupos são de partículas ricas em Si, sulfatos, metais e compostos metálicos. Partículas ricas em Ca, cloretos, orgânicos e partículas biogênicas. À exceção das partículas ricas em sulfato que apresentam forma esférica, as demais apresentam formas irregulares. Como esperado, as partículas provenientes de ressuspensão foram encontradas principalmente na fração grossa. Partículas ricas em Ca e cloretos apareceram na faixa de diâmetro intermediário, e os orgânicos e os sulfatos na fração fina. Partículas ricas em Si apareceram em altas concentrações no verão e os sulfatos no inverno, associadas com suas fontes típicas.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

BRAGA et al. (2002), efetuaram um estudo no Rio Grande do Sul com o objetivo de aplicar análises seqüenciais de agrupamentos às partículas atmosféricas suspensas no ar menores que 10 μm (MP_{10}): análises de agrupamentos hierárquicas e não-hierárquicas, contribuíram para a determinação das fontes antropogênicas através da identificação dos tipos de partículas e da avaliação da abundância destes tipos em relação aos setores definidos pela direção do vento.

Os resultados das análises estatísticas multivariadas por agrupamento hierárquicas foram usados como ponto inicial para análises de agrupamento não-hierárquicas como uma técnica aglomerativa. As partículas foram obtidas de duas áreas da região metropolitana de Porto Alegre, Charqueada e Sapucaí do Sul no período de maio de 1997 a maio de 1998, utilizando amostradores de Grandes Volumes High-Vol.

Cerca de 10000 partículas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com microanálises por Energia Dispersiva EDX. As análises de agrupamentos hierárquicos permitiu identificar cinco grupos de partículas, em que as concentrações de MP_{10} diferenciaram nos períodos de inverno e verão. A abundância de cada tipo de partículas dentro de cada grupo foi verificada pelas análises de agrupamentos não-hierárquicos, resultando em informações a respeito da fonte de emissão. As análises de agrupamento hierárquico apresentam vantagens quanto à interpretação visual. O método de agrupamento não hierárquico utiliza a estrutura dos dados para definir os centróides iniciais.

Na região de Charqueado e Sapucaia do Sul, há termelétricas a carvão e indústrias siderúrgicas que são responsáveis pelas alterações na qualidade do ar. No caso, a siderúrgica situa-se na direção sudeste e a termelétrica na direção oeste em relação ao local de amostragem. As análises de composição das partículas possibilitam obter informação sobre a heterogeneidade química das partículas atmosféricas e quantificar a abundância dos tipos de partículas identificadas nas diferentes amostras. Desta forma é possível relacionar a abundância dos grupos de partículas com os setores definidos pela direção do vento e as estações do ano.

As análises de agrupamento hierárquicas resultaram na identificação de diferentes tipos de partículas: partículas de aluminossilicatos e quartzo encontradas em abundância na maioria das amostras analisadas. Que, de modo geral foram identificadas como sendo

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

originárias de fontes naturais do solo devido a forma irregular, e originárias da queima de carvão devido ao formato esférico identificadas como cinzas volantes; partículas de Fe/Zn apresentando morfologia esférica de superfície mais rugosa, provenientes de emissões de indústrias de aço localizadas próximas da região; partículas Ca/S identificadas normalmente por CaSO_4 oriundo também de cinzas volantes resultantes da queima de carvão. Essas fontes de emissão foram identificadas através da análise de agrupamento não hierárquica aplicada aos resultados de grupos de partículas, através de informações de abundância dos tipos de partículas em relação aos setores (direção do vento).

DALLAROSA et al. (2003), determinaram a concentração de 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) presentes no particulado atmosférico presente na região de Candiota, Rio Grande do Sul. As amostragens foram realizadas em quatro pontos de amostragem da região. As amostragens do particulado do ar seguiram os critérios estabelecidos pela EPA utilizando amostrador de grandes volumes (High Vol – MP_{10}). As amostragens foram de 24 horas a cada 15 dias, no período de fevereiro a outubro de 2001 nas quatro estações: Estação Aceguá, Aeroporto, 8 de agosto e Pedras Altas. Após as coletas os filtros de fibra de microquartzo (Whatman QMA) utilizados para a coleta de MP_{10} foram extraídos em "soxhlet", por período de 18 horas, com 200 ml de diclorometano, (DCM-Merk) e 0,75 ml de dimetilsulfóxido, (DMSO-Sigma). Os extratos foram purificados pelo processo "clean up", em coluna de sílica gel, a qual tem a função de remover interferentes da análise. As análises foram realizadas seguindo as normas EPA TO13A, sendo estudados os 16 HPA's prioritários: Acenaftaleno, Acenafteno, Antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(ghi)perileno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Fluoreno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Naftaleno, Pireno.

Após quantificação dos HPA's foram realizadas análises estatísticas utilizando o software "SPSS for Windows", aplicando a técnica de análise fatorial através do método dos componentes principais, com o objetivo de reduzir a dimensão dos dados originais, permitindo a fácil visualização das informações mais importantes em um número menor de fatores. Os 16 HPA's prioritários foram identificados em quase todas as amostras, com exceção de naftaleno e acenaftaleno que estiveram sempre abaixo do limite de quantificação ($0,01 \text{ ng/m}^3$). O estudo estatístico conseguiu separar em 3 fatores os 13 compostos estudados agrupando as emissões veiculares, devido à combustão de

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

combustíveis como gasolina e diesel (Fator 1), a combustão de carvão e madeira (Fator 2), exaustão de combustíveis fósseis (Fator 3). Devido ao fato dos HPA's serem formados a partir de diversas fontes, a contribuição de cada emissão acaba por tornar o sistema atmosférico bastante complexo, dificultando a identificação e separação das principais fontes emissoras.

LOPES (2003) avaliou a composição química do material particulado nas frações fina e grossa do MP₁₀ coletado na atmosfera de Londrina/PR e Piracicaba/SP, no período de inverno (junho a setembro de 2002) e verão (janeiro a março de 2003), usando as técnicas de análise gravimétrica, fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises químicas e morfológicas das partículas individuais, permitiram determinar as principais morfologias existentes no particulado inalável para as cidades de Piracicaba e Londrina. Um dos principais resultados obtidos neste trabalho foi a observação de que o padrão nacional de qualidade do ar estabelecido pelo CONAMA para partículas inaláveis (150 µg/m³), para o período de 24 horas, não foi violado em nenhuma das duas cidades.

2.10 Definições das Estações Climáticas, conforme CEPAGRI 2003.

Apresentam-se a seguir os períodos referentes às estações climáticas: inverno, primavera, verão e outono no Brasil.

• Inverno

O inverno no Brasil normalmente ocorre no período de 21 de Junho a 23 Setembro. O que varia é o horário em que acaba o outono e começa o inverno. O horário de início é definido pelo instante em que o Sol atinge o Zênite de um ponto situado no trópico de Câncer, no Hemisfério Norte. Os raios solares incidem verticalmente no trópico de Câncer e a área iluminada pelo Sol é maior no hemisfério norte que sul. Este evento que demarca o início do inverno é denominado de Solstício.

O Inverno é caracterizado no Estado de São Paulo não por dias frios continuamente mas por ondas de frio, que persistem por 3 a 4 dias, intercaladas por períodos de temperaturas mais elevadas.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Normalmente no inverno o céu fica claro a ligeiramente encoberto na maior parte dos dias, diminuindo a quantidade de chuvas; a média é de cerca de 40mm/mês em 4 a 5 dias. Com a diminuição da quantidade de chuvas, a umidade do ar também diminui em cerca de 10%, aumentando o número de focos de incêndios e o teor de poluentes na atmosfera.

• Primavera

A primavera no Brasil tem início no dia 23 de setembro e vai até o dia 22 de dezembro.

Geralmente observam-se elevações de temperaturas neste período, as quais vão até dezembro. No entanto, algumas ondas frias podem ocorrer na Primavera, com temperaturas máximas de apenas 23/24°C. Mas, de modo geral, em Setembro ainda ocorrem poucos dias de chuvas, cerca de 8, caracterizados por nebulosidade alta. O total de chuvas em setembro é de cerca de 66mm, o restante do mês é de céu claro a ligeiramente encoberto. Já em Dezembro o total de chuvas é de 217mm em cerca de 15 dias.

No início da Primavera a umidade do ar ainda é baixa, com mínimas de 25 a 30%, mas com o início das chuvas a umidade deixa de ser crítica para o conforto ambiental, passando a 35/40% de mínima. Neste período diminui drasticamente o número de focos de incêndios e o teor de aerossóis na atmosfera.

• Verão

O verão tem início no dia 22 de Dezembro e termina no dia 20 de Março, apresentando temperaturas altas em todo o seu período.

Os meses de verão são os mais chuvosos, com totais entre 170 a 260 mm/mês e entre 13 e 17 dias com chuvas. As maiores chuvas ocorrem em Janeiro (260 mm). Por esse motivo, o Verão é caracterizado por dias encobertos e umidade do ar elevada.

• Outono

O outono tem início no dia 20/Março e termina no dia 21/Junho. Neste período diminui a quantidade de chuvas e também a umidade, melhorando o conforto ambiental. As temperaturas são em média de 2 a 3°C abaixo das de verão e aumenta as horas de céu claro ou parcialmente encoberto.

2.11 Cultivo da Cana-de-açúcar em São Paulo

O maior produtor nacional de cana-de-açúcar e de álcool é o Estado de São Paulo, que representa sessenta e cinco por cento da produção. A cultura da cana-de-açúcar é a principal cultura agrícola paulista e em 1997 ocupava uma área de 118.885 hectares, o que correspondia a 46% da área agrícola total do estado, estimada pelo Instituto de Economia Agrícola em 2.446.306 hectares. No ano de 1997 demandava 46,7% da força de trabalho empregada na agropecuária paulista segundo o Ministério da Agricultura (*apud* ARBEX, 2001). A Região de Campinas-SP também possui uma área significativa dedicada a essa cultura, incluindo a cidade de Paulínia, objeto de estudo deste trabalho.

Por razões de produtividade a cana-de-açúcar é queimada na pré-colheita. O Brasil é o único produtor do mundo que realiza duas colheitas da cana-de-açúcar por ano: uma no Norte-Nordeste, de dezembro a maio, e outra na região Centro-Sul de abril a novembro (MARINHO e KIRCHHOFF, 1991). O principal objetivo da queima da cana-de-açúcar é facilitar o corte, seja manual ou mecanizado.

As queimadas de cana emitem material particulado, aerossóis, gases como o dióxido de carbono e o monóxido de carbono. Durante as queimadas ocorre a liberação de gases precursores do ozônio, entre eles o monóxido de carbono, o metano e hidrocarbonetos não-metanos. Sob a influência do deslocamento das massas de ar, esses poluentes podem ser transportados para longe dos locais de produção, influenciando dessa maneira regiões distantes.

Quando a cana é queimada na pré-colheita ocorre a produção de grande quantidade de fumaça, dependendo das condições atmosféricas e do estado vegetativo das plantas. Sob o clima quente e seco, o canavial apresenta grande volume de folhas, e o fogo é extremamente rápido e intenso, gerando uma grande quantidade de material particulado negro denominado pela população das cidades circundadas pelos canaviais como “fuligem de cana”, (ARBEX, 2001).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostragens de material particulado são, em geral, realizadas utilizando diversos equipamentos e com metodologias diferenciadas. Neste capítulo serão apresentados os dois amostradores usados para coleta do material particulado inalável (MP_{10}) presente na atmosfera do bairro João Aranha em Paulínia. Um amostrador de grandes volumes (*High Vol*) e um amostrador de pequenos volumes (Dicotômetro) foram instalados em uma carreta para facilitar o transporte dos equipamentos para o local de coleta, pátio do Ginásio de esportes do bairro João Aranha. Também serão apresentadas as metodologias usadas para a realização das análises das frações de carbono presentes no MP_{10} , análises microscópicas realizadas no MEV, análises de *ED-XRF* e as análises de dessorção de orgânicos presentes no MP_{10} .

3.1 Ponto de amostragem

A Figura 3.1 apresenta um mapa do uso e ocupação do solo de Paulínia, onde se encontra destacado o bairro João Aranha, local onde foram realizadas as amostragens deste trabalho.

A localização do bairro João Aranha em coordenadas no mapa é: E (leste): 276573 e N (norte): 7484239 conforme indicado na Figura 4.1, o mesmo encontra-se a aproximadamente 5 km das principais fontes de emissão, na direção leste-nordeste. Os equipamentos para o monitoramento do MP_{10} foram instalados no pátio do Ginásio Poliesportivo, o qual fica a uma distância aproximada de 3km, a NE de uma rodovia de tráfego moderado (SP332), que é usada principalmente para transporte de produtos da refinaria. Também na frente do Ginásio encontra-se uma avenida que não apresenta tráfego intenso e no entorno existem campos e estradas sem pavimentação, que contribuem para a ressuspensão de material particulado do solo.

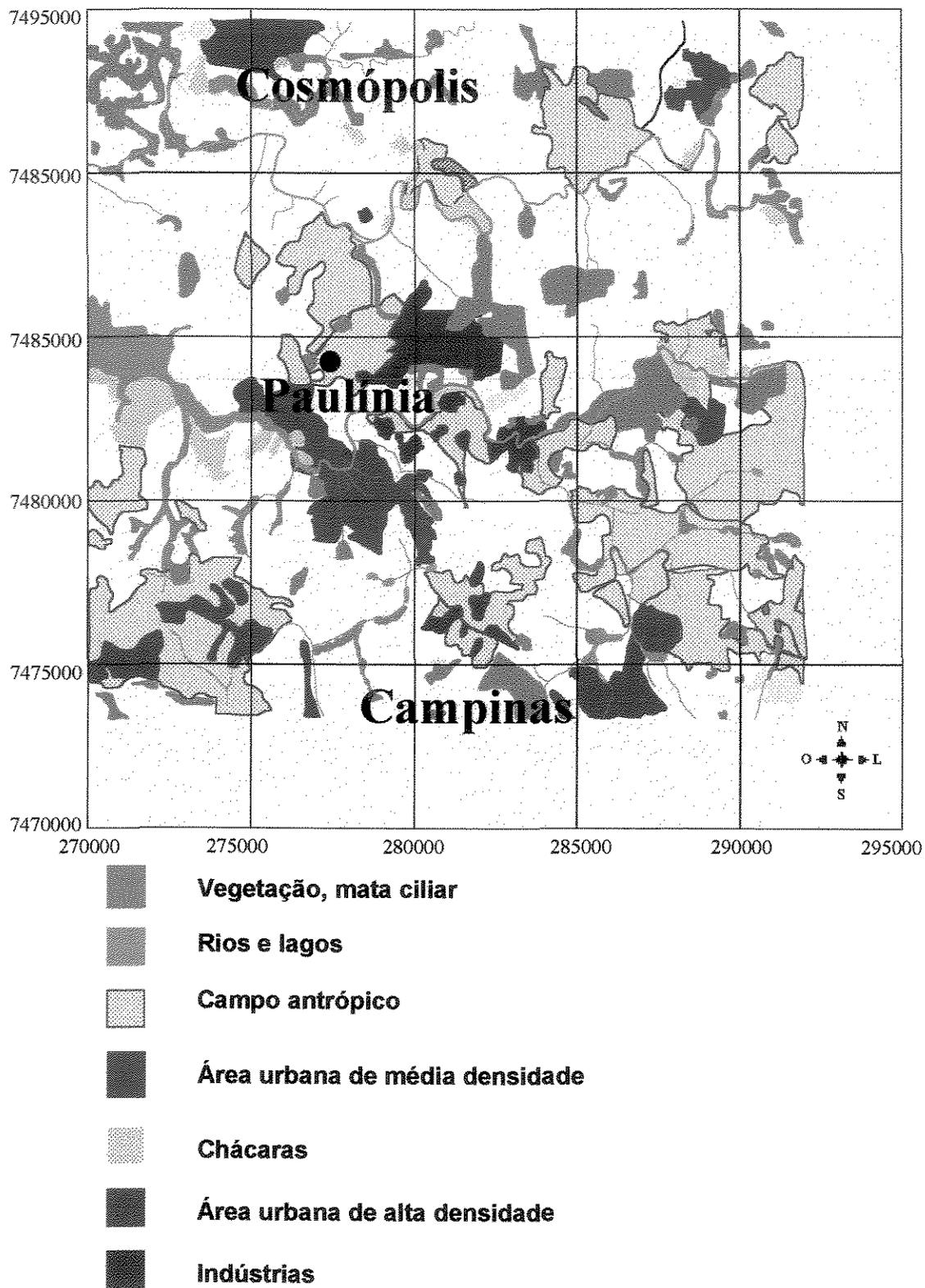


Figura 3.1: Mapa do uso e ocupação do solo de Paulínia dividido em sub-áreas. (●) Bairro

João Aranha.

3.2 Amostradores utilizados neste trabalho

3.2.1 Amostradores de Grandes Volumes – *High Vol*

Estes equipamentos consistem basicamente de um moto-aspirador, que suga o ar através de um meio filtrante, no qual o material particulado é retido. Para as coletas do Material particulado inalável foi utilizado um equipamento *High Vol* (MP₁₀) da marca Andersen/GMW, dotado de um cabeçote do separador inercial de um estágio. A Figura 3.2 mostra um esquema deste equipamento, enquanto a foto do equipamento é mostrada na Figura 3.3.

O ar adentra o cabeçote, que possui a região de entrada perfazendo 360°, assegurando que qualquer que seja a direção do vento ocorrerá amostragem. O escoamento é acelerado por 9 bocais que projetam o ar para a câmara de impactação inercial, onde o material particulado com diâmetro aerodinâmico superior a 10 µm é retido em uma placa untada com graxa de silicone. A placa untada impede que as partículas maiores que 10 µm, com o impacto se dividam em partículas menores e sejam amostradas.

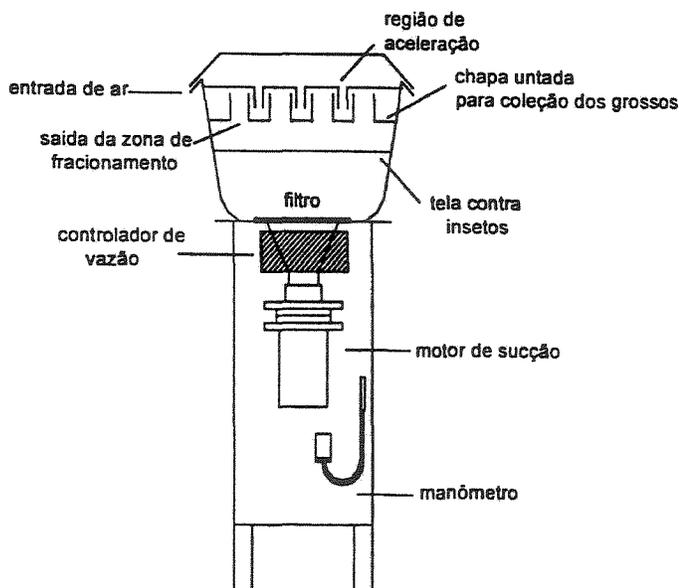


Figura 3.2 - Esquema do amostrador de grandes volumes, *High Vol*.

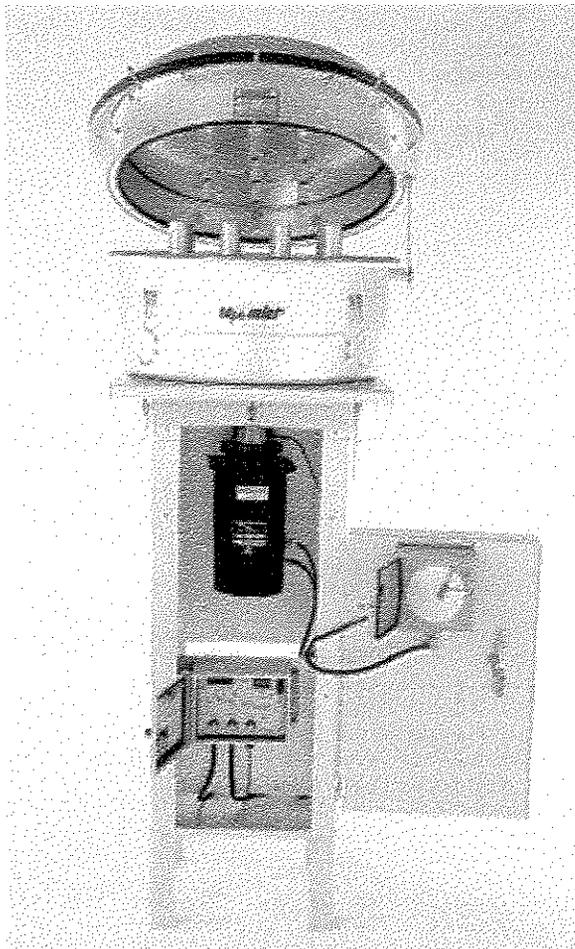


Figura 3.3 - Foto do Amostrador de Grandes Volumes, *High Vol*, marca Andersen/GMW.

A vazão de operação deve ser mantida constante a $1,13 \text{ m}^3/\text{min} \pm 10\%$, o que garante o diâmetro de corte de $10 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$.

3.1.2 Amostrador de Pequenos Volumes

Os amostradores de pequenos volumes consistem de bombas de vácuo de baixa vazão, que mantêm uma vazão média de 16,7 litros por minuto durante o período de amostragem de 24 horas, mesmo com perdas de carga significativas no meio filtrante (CELLI, 1999).

Estes amostradores apresentam a capacidade de coletar partículas finas e grossas separadamente, sendo assim, preferencialmente utilizados em estudos de modelagem de

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

receptores, porque a separação discrimina as partículas que possuem tempos de residência diferentes na atmosfera (ANDRADE, 1986).

A Figura 3.4 mostra o Dicotômetro da marca Andersen, amostrador de pequenos volumes, que foi utilizado neste trabalho, equipamento considerado como método de referência da USEPA. Nesta figura nota-se em primeiro plano o *container* das bombas de vácuo e dos manômetros, e em segundo plano a armação da amostragem. Na parte superior da armação verifica-se a entrada para amostragem, que possui um impactador inercial que separa o MP_{10} do material particulado total em suspensão.

Após o fracionamento inicial, o escoamento ar-partículas é impelido a um impactador virtual, onde o particulado inalável (partículas $\leq 10 \mu\text{m}$) é subdividido em duas correntes, uma com diâmetro de corte $\leq 2,5 \mu\text{m}$ (15 l/min) e a outra com a fração grossa ($MP_{2,5-10}$), 1,67 l/min. Cada uma destas frações segue para um meio filtrante onde o material particulado é retido. A Figura 3.5 apresenta um esquema do Dicotômetro, na qual é possível verificar os princípios de separação do amostrador de pequenos volumes por impactação virtual.

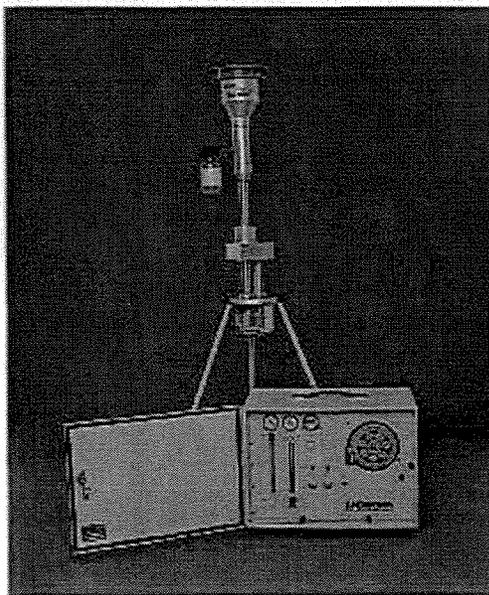


Figura 3.4: Amostrador de pequenos volumes, Dicotômetro, marca Andersen.

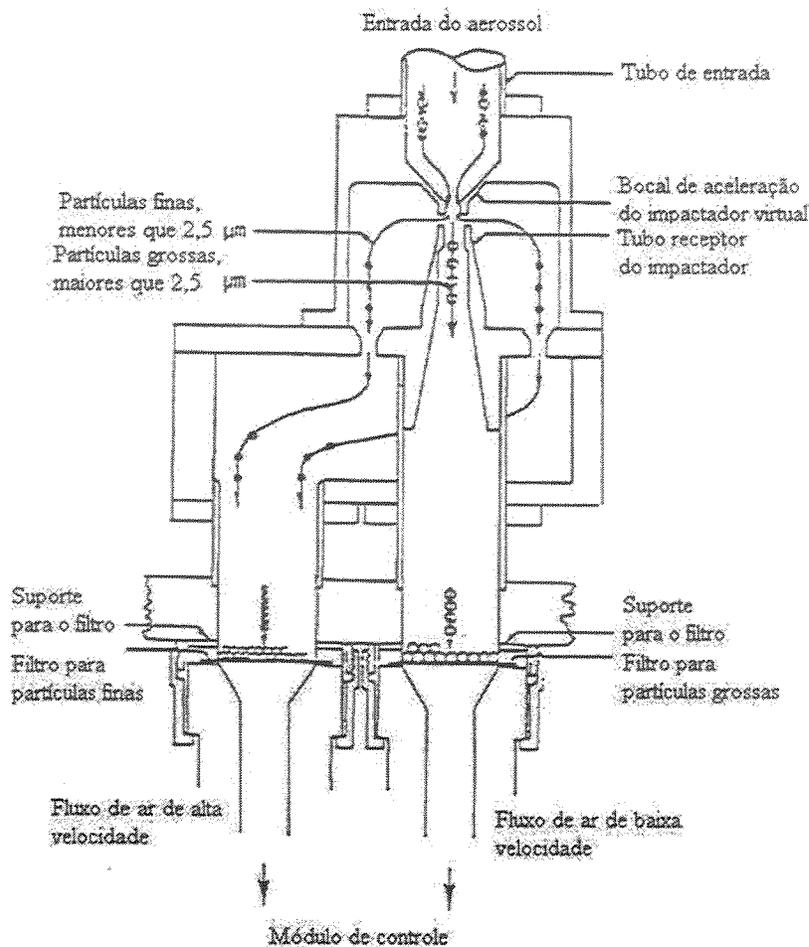


Figura 3.5: Esquema do Dicotômetro.

3.3 Procedimento para coleta e determinação da concentração de MP_{10}

Durante o período de um ano, de 25 de junho de 2002 a 24 de junho de 2003, foram realizadas coletas do MP_{10} no pátio do ginásio de esportes do Bairro João Aranha situado na Av. João Aranha, s/n, Paulínia-SP. O material coletado foi quantificado através de análises gravimétricas, pesagens do filtro pré e pós-coleta para determinação da massa amostrada em cada filtro e posterior divisão pelo volume amostrado para determinação da concentração do MP_{10} na atmosfera. O amostrador de grandes volumes operava a uma vazão de $1,13 \text{ m}^3/\text{min}$, o que gerava um volume amostrado de aproximadamente 500 m^3 de ar para cada 24 horas de coleta, enquanto o amostrador de pequenos volumes, Dicotômetro, trabalhava a uma vazão de $16,7 \text{ l}/\text{min}$ e gerava aproximadamente 23 m^3 de ar para cada 24 horas de coleta.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

A coleta de material particulado inalável seguiu rigorosamente o cronograma de amostragens, apresentado no apêndice C, e a escala de amostragens seguiu a recomendação do EPA, ou seja, metodologia de amostragem de 24 horas ininterruptas com escala de amostragem do sexto dia. Além disso optou-se pela realização de dois ciclos de amostragens; foram realizadas coletas a cada três dias, num total de 122 amostras. A Figura 3.6 apresenta uma foto da carreta com os dois amostradores instalados.



Figura 3.6: Foto da carreta com os amostradores no local de amostragem, High Vol e Dicotômetro.

Para o amostrador de grandes volumes foram utilizados filtros da marca Whatman de quartzo (QM-A 20,3 x 25,4 cm), e como estava prevista a dessorção de compostos orgânicos voláteis do filtro após coleta, foi realizada a calcinação do filtro antes da coleta a 550 °C por 150 min conforme LIM et al. (2003), para eliminação de voláteis adsorvidos ao filtro virgem os quais poderiam interferir nas análises de dessorção. O processo de calcinação consiste no aquecimento do filtro até determinada temperatura sem degradação do mesmo. A temperatura usada neste trabalho foi escolhida de acordo com a resistência do filtro. O procedimento adotado de colocar o filtro após a coleta na estufa, conforme MARQUES (2000), para que a pesagem fosse realizada nas mesmas condições não foi adotado, para evitar perda dos compostos voláteis presentes no material particulado.

Para o amostrador de pequenos volumes, foram usados filtros de teflon de 37 mm, os quais foram mantidos nas mesmas condições de umidade na pesagem antes e após a

coleta para minimizar os erros e evitar a inutilização da análise. Ou seja, os filtros foram colocados em placas de Petri e mantidos em dessecador antes e após a coleta.

Para a pesagem dos filtros foram utilizadas uma balança com precisão 0,1 mg para pesagem do filtro do amostrador de Grandes Volumes e uma balança com precisão de 1 µg para análise no filtro do amostrador de Pequenos Volumes de modo que o resultado da análise fosse significativo. A balança, com precisão de 1 µg, usada neste trabalho é da marca Mettler Toledo, modelo MT5.

3.4 Análises de Carbono

As amostras em filtro de microfibras de quartzo proveniente das coletas usando o amostrador de grandes volumes foram analisadas por volumetria térmica gasosa para determinação das duas frações de carbono, ou seja, carbono elementar e carbono orgânico. Estas amostras foram analisadas no departamento de Engenharia dos Materiais na USP/São Carlos. Através do uso de uma rampa de aquecimento foram determinadas as percentagens de carbono orgânico e elementar separadamente e, em seguida, foram somados para obter o carbono total. Para determinação do carbono orgânico o filtro de microfibras de quartzo foi aquecido durante treze minutos a 340°C, e foi adicionado óxido de titânio para auxiliar a maior formação de dióxido de carbono, enquanto o carbono elementar foi determinado na temperatura de 900°C.

3.5 Análises de Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas microanálises e micrografias em dois equipamentos: microscópio eletrônico de Varredura marca Leica modelo LEO 440i associado a um sistema de microanálises por dispersão de energia (EDX) e microscópio eletrônico de varredura marca JSM – 5900 versão 1.0.

Para a realização de microanálises, algumas amostras foram escolhidas para a determinação da concentração elementar de partículas individuais presentes nas mesmas, tanto amostras de filtro de quartzo como de teflon foram analisadas. Essas amostras foram selecionadas levando-se em consideração uma concentração de MP₁₀ relativamente baixa, pois uma concentração baixa facilita a visualização do formato da partícula e evita que a análise de uma partícula sofra interferência de outra vizinha.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Foram utilizados 20 KV de tensão de aceleração e um tempo de 600 segundos. Os elementos analisados encontrados nas partículas foram: Na, P, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Fe, Cu e Ni. Elementos com números atômicos inferiores a 11 não são perceptíveis ao equipamento.

O objetivo da realização de microanálises em partículas individuais foi o de se fazer estimativas das possíveis fontes geradoras das mesmas. Devido às deficiências de análise encontradas para a determinação da composição elementar apresentadas pelos equipamentos utilizados neste trabalho e do pequeno número de amostras analisado, os resultados obtidos não serão apresentados no capítulo de resultados, mas no apêndice A.

3.6 Análises de Fluorescência de Raios X

Para realizar a caracterização elementar do MP₁₀ coletado nos filtros de teflon usados no amostrador de pequenos volumes, foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão de energia (ED-XRF). As amostras foram analisadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN), localizado no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) em Piracicaba/SP. No total foram analisadas 93 amostras, as datas de coleta das mesmas estão apresentadas Tabela B-1, do apêndice B.

O equipamento utilizado para a realização das análises está ilustrado na Figura 3.7 e é constituído por um tubo de raios X, Philips, modelo PW 2215/20, com alvo de Mo, um gerador de tensão Philips modelo PW 1830 possibilitando arranjo de correntes e tensões que variam de 10 a 60 mA e 10 a 60 keV, respectivamente. Cada amostra foi analisada em duas condições (modos de excitação), conforme detalhamento a seguir.

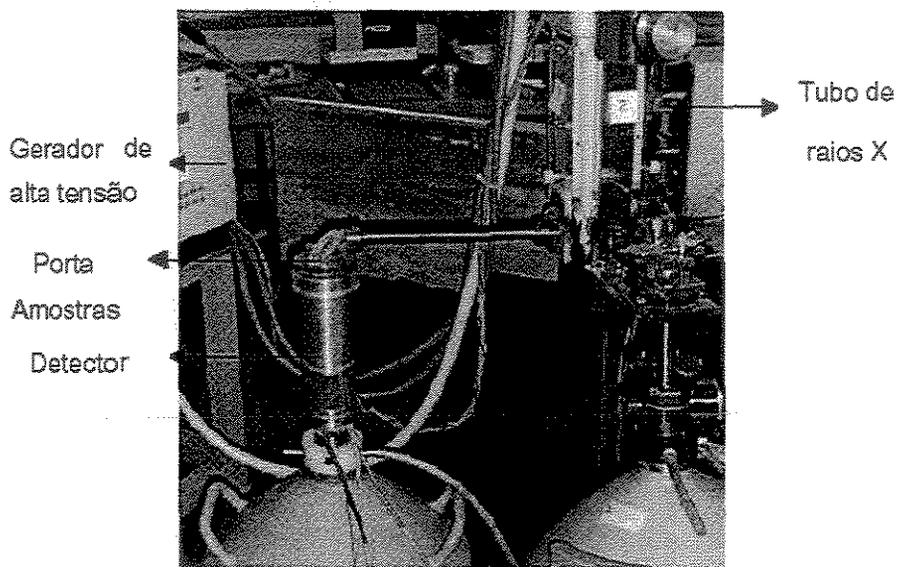


Figura 3.7: Fotografia do sistema ED-XRF do Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA/USP (LOPES, 2003).

Basicamente a técnica de Fluorescência de Raios X se fundamenta na Equação 3.1 (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I = S \times c \times A \quad (3.1)$$

Sendo:

I = intensidade medida dos raios X característicos (medida no equipamento, em contagens por segundo, cps)

S = sensibilidade elementar (cps.cm²/μg)

c = concentração do elemento (μg/cm²)

A = fator de absorção (no caso de amostras finas, como filtros, A= 1)

Inicialmente, mede-se a intensidade dos raios X emitidos por amostras padrões monoelementares, contendo um elemento de concentração conhecida (μg/cm²), e com isso determina-se a sensibilidade para cada elemento. Foram utilizados padrões Micro Matter de concentração conhecida para elaboração da curva de sensibilidade.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Em seguida, irradia-se a amostra e calcula-se a concentração por área ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) pela Equação 3.2:

$$c = \frac{I}{S} \quad (3.2)$$

A concentração do elemento no aerossol (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) é calculada pela Equação 3.3:

$$C = \frac{c\text{Área}}{\text{Volume}} \quad (3.3)$$

Onde:

Área = área efetiva do filtro (cm^2), ou seja, onde foi depositado o aerossol, e

Volume = volume de ar coletado (m^3).

Na primeira irradiação, nas condições de alvo de Mo, filtro de Zr, 30 kV/30 mA, sob atmosfera de ar, é possível excitar os elementos até o Sr (linha K), e também Hg e Pb (linha L).

As considerações a seguir são válidas para as linhas K dos elementos Al ao Sr:

1º. Modo de excitação:

Quando se irradia com tubo de Mo, filtro de Zr, a amostra é excitada com raios X de 17,44 keV (emitidos pelo Mo). Neste caso, pode-se excitar (arrancar elétrons da camada K) dos elementos Al ao Sr, e neste caso a sensibilidade é maior para os elementos de maior número atômico, ou seja, a sensibilidade é alta para Sr e mínima para o Al. Devido a isto, os limites de detecção são melhores para o Sr do que para o Al. Além disso, os raios X emitidos pelos elementos leves, como o Al, podem ser absorvidos pelo ar que fica entre a amostra e o detector.

2º. Modo de excitação:

Quando se irradia com tubo de Mo, filtro de Fe, a amostra é excitada com raios X de 8 keV (parte do raio X contínuo emitido pelo tubo de Mo). Neste caso, pode-se excitar os elementos do Al ao Mn, e assim a sensibilidade também é maior para os elementos de maior número atômico, ou seja, é alta para o Mn e menor para o Al. A excitação é feita no vácuo para se evitar a absorção dos raios X emitidos pelos elementos leves. Em outras

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

palavras, neste 2º modo de excitação, tem-se uma melhora na sensibilidade para os elementos leves e, conseqüentemente, uma melhora nos limites de detecção.

Alguns elementos, como do K ao Mn, podem ser medidos tanto no 1º como no 2º modos, mas com sensibilidades diferentes, e conseqüentemente, com diferentes limites de detecção. Para os elementos V ao Mn, as intensidades dos raios X, as sensibilidades e os limites de detecção são quase os mesmos, e preferiu-se determinar estes elementos utilizando-se os dados do 1º modo de excitação, juntamente com o Fe e o Sr (e também Hg e Pb). Para os elementos na faixa do Al ao Ti preferiu-se o 2º modo de excitação.

Quanto ao limite de detecção, ele é calculado pela Equação 3.4:

$$c = 3 \frac{\sqrt{BG}}{(St)} \quad (3.4)$$

Onde:

c = concentração mínima, ou seja, limite de detecção ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

BG = total de contagens da região contínua sob o pico do elemento de interesse (contagens)

S = sensibilidade elementar ($\text{cps} \cdot \text{cm}^2/\mu\text{g}$)

t = tempo de excitação (em segundos).

Para transformar os limites de detecção de $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para $\mu\text{g}/\text{m}^3$, basta multiplicar pela área do filtro e dividir pelo volume amostrado, tal como Equação 3.3.

Tanto no 1º. como no 2º. modos de excitação, o tempo de excitação foi de $t = 200$ s e, portanto, os limites de detecção são para este tempo de excitação. A Tabela 3.1 apresenta os limites de detecção para cada amostra analisada.

Os espectros foram interpretados através do programa AXIL (*analysis of X-Ray spectra by Iterative Least Squares fitting*), obtendo-se as áreas líquidas para os raios X característicos dos elementos presentes nas amostras e padrões.

Tabela 3.1: Valores do Limite de Deteção (LD) para as linhas K e L

| Irradiados no Vácuo | | | Irradiados no Ar | | |
|---------------------|----------|-------------------------------------|------------------|----------|-------------------------------------|
| Z | Elemento | LD ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) | Z | Elemento | LD ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) |
| 13 | Al | 0,4580 | 23 | V | 0,0460 |
| 14 | Si | 0,1614 | 24 | Cr | 0,0336 |
| 15 | P | 0,1599 | 25 | Mn | 0,0249 |
| 16 | S | 0,0959 | 26 | Fe | 0,0194 |
| 17 | Cl | 0,0543 | 28 | Ni | 0,0123 |
| 19 | K | 0,0229 | 29 | Cu | 0,0106 |
| 20 | Ca | 0,0174 | 30 | Zn | 0,0090 |
| 22 | Ti | 0,0185 | 35 | Br | 0,0091 |
| | | | 37 | Rb | 0,0100 |
| | | | 38 | Sr | 0,0100 |
| | | | 82 | Pb | 0,0404 |

3.7 Análises de dessorção térmica de Compostos Orgânicos Voláteis (COV's)

Neste trabalho foi realizada a quantificação de alguns compostos orgânicos voláteis seleccionados de acordo com SOUSA (2002): benzeno, n-heptano, tolueno, cloro-benzeno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno, cumeno, 1,3,5 TMB e n-decano, presentes no material particulado coletado em filtros de microfibras de quartzo.

A seleção dos compostos, realizada por SOUSA (2002) teve como base os compostos que apresentaram as maiores concentrações nos experimentos preliminares realizados na atmosfera de Paulínia.

Uma vez que estes compostos foram observados na fase gasosa, decidiu-se estudar a presença destes nas concentrações particuladas através da avaliação da concentração destes compostos na fase particulada. A metodologia empregada neste trabalho consistiu no empacotamento de tubos PE-PERKIN ELMER com amostras de filtro de quartzo proveniente das coletas de MP₁₀, no qual os COV's ficam retidos. O empacotamento dos tubos (6mm de diâmetro e 89 mm de comprimento), conforme Figura 3.8, foi realizada logo após o período de amostragem, coleta de 24 horas. Em seguida o tubo foi protegido com papel alumínio e acondicionado em refrigerador a 10 °C até o momento da análise. Para empacotar o tubo, foram usados 60 "círculos" do filtro amostrado e mais 8 "círculos" do branco, ou seja, uma área de 19,22 cm² do filtro. Vale salientar que estes círculos brancos foram utilizados com o objetivo de evitar o arraste de partículas para o interior do

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

equipamento. A quantidade de “círculos” usados da amostra, 60, foi escolhida tendo como base a quantidade máxima que poderia ser usada sem que a perda de carga fosse tão grande que inviabilizasse o experimento, uma vez que quanto maior a quantidade de “círculos” mais difícil seria a passagem do gás de arraste pelo tubo.

Após a quantificação dos compostos o cálculo para determinação da quantidade de cada composto no filtro foi realizada considerando a área total amostrada do filtro de quartzo, 414 cm².



Figura 3.8: Tubos usados para empacotamento dos filtros

As amostras foram analisadas empregando-se um equipamento automático de dessorção térmica (PE ATD 400) acoplado a um cromatógrafo gasoso (CG) modelo PE AUTOSISTEM XL, com detector de ionização de chama (DIC) para quantificação e espectrômetro de massa (EM) modelo PE TURBOMASS para a identificação dos compostos, conforme Figura 3.9.

Os compostos foram termicamente dessorvidos a três temperaturas de teste, ou seja, 200, 250 e 300°C, por tratar-se de trabalho pioneiro no sentido de retirar orgânicos diretamente do filtro foi necessária a realização de testes para determinar as melhores condições de trabalho, por 30 min com gás Hélio a 60 mL/min. No entanto, a temperatura escolhida para dessorção dos COV's foi de 300°C, uma vez que nesta temperatura foram obtidas as maiores taxas de dessorções.

Para a separação dos compostos, a temperatura do detector de ionização de chama foi de 250°C, a coluna utilizada é a PE 5MS de 30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

interno e 0,5 μm de espessura do filme e a rampa de aquecimento é de 40 - 140°C (5°C min^{-1}).

Os compostos foram quantificados usando o Detector de Ionização de Chama através de curvas analíticas traçadas para 3 compostos: benzeno, tolueno e n-hexano, sendo que o benzeno foi tido como composto de referência. O resultado final da corrida no CG/DIC é expresso por um gráfico do sinal do detector (mV) versus o tempo de retenção (min) de cada composto, ou seja, um cromatograma. O sinal do detector é integrado e relacionado com a quantidade de massa através das curvas analíticas traçadas.

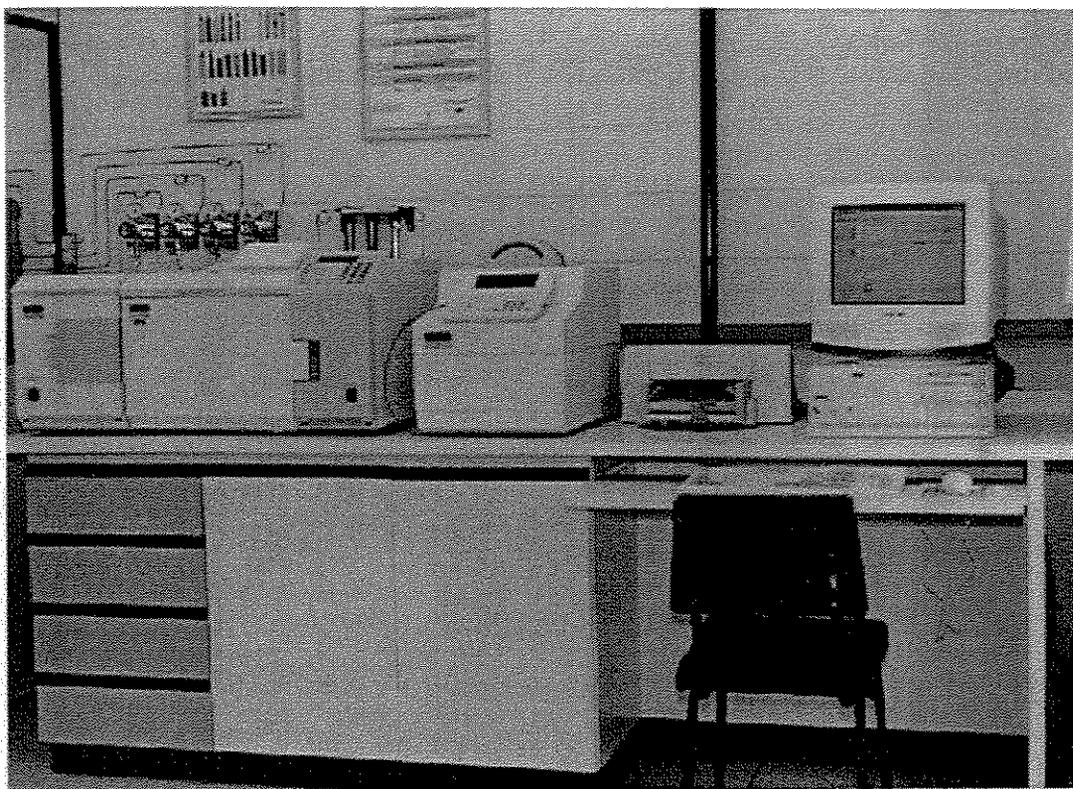


Figura 3.9: Sistema de análise compostos por ATD400, GC Autosystem e EM Turbomass
(Foto do LPDTA)

A calibração do equipamento foi realizada, pela introdução de padrões, injetando quantidades conhecidas do analito de interesse utilizando um procedimento que mais se aproxima do modo de introdução da amostra. Devido à complexidade da mistura de COV's existente na atmosfera e à dificuldade de obtenção de compostos puros para preparação dos padrões, algumas substâncias foram selecionadas para traçar a curva de calibração externa: benzeno (PA Merck), tolueno (PA Merck) e n-hexano (PA Merck), sendo que o benzeno foi utilizado como composto de referência conforme citado anteriormente.

3.8 Interpretação dos dados

3.8.1 Índice CETESB

Após um ano de coleta de material particulado inalável na atmosfera e do uso de diversos tipos de análises para caracterizá-los, foi gerada uma grande quantidade de dados, sendo necessário usar algumas ferramentas para interpretação dos resultados.

Os resultados de concentração de MP_{10} na atmosfera foram comparados com os valores de referência da legislação CONAMA nº 3, com o objetivo de verificar ultrapassagens do padrão diário e anual. Também foi utilizado o índice da CETESB para verificar a qualidade do ar durante o ano de coleta.

A estrutura do índice de qualidade do ar usado pela CETESB contempla, conforme Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90, os seguintes parâmetros: dióxido de enxofre, partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, fumaça, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. O índice é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão (limites inferior e superior) são os padrões de qualidade do ar. Desta função, que relaciona a concentração do poluente com o valor índice, resulta um número adimensional referido a uma escala com base em padrões de qualidade do ar. Para cada poluente medido é calculado um índice. Depois de calculado o valor do índice, o ar recebe uma qualificação, feita conforme a Tabela 3.2 extraída do relatório anual da CETESB, apresentada para partículas inaláveis.

Na Tabela 3.2, estão apresentados os critérios de definição das faixas, nos números que definem as mudanças de faixa para o poluente partículas inaláveis (pontos de inflexão nas funções segmentada), assim como uma descrição geral de efeitos sobre a saúde e precauções recomendadas.

Assim a ultrapassagem do padrão de qualidade do ar é identificada pela qualidade inadequada (índice maior que 100). A qualidade má (índice maior ou igual a 200) indica a ultrapassagem do nível de atenção, a péssima indica a ultrapassagem do nível de alerta e a crítica a ultrapassagem do nível de emergência (CETESB, 2000).

Após o índice ter sido calculado, a qualidade do ar recebe uma classificação conforme apresentado na Tabela 3.3. Para os casos em que a qualidade do ar se encontre em condições “má”, “péssima” ou “crítica”, são associados os estados de atenção, alerta ou emergência, respectivamente, e são tomadas providências para evitar maiores danos ao meio ambiente e à população.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Tabela 3.2: Estrutura do Índice de qualidade do ar para Partículas Inaláveis – CETESB (2002)*

| Qualificação/índice | Nível de qualidade do Ar | Partículas Inaláveis – média de 24 horas, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Descrição dos efeitos sobre a saúde |
|--------------------------------|--------------------------|--|---|
| Boa (0-50) 50 | 50 % PQAR | 50 (a) | |
| Regular (51-100) 100 | PQAR | 150 | |
| Inadequada (101-199) 200 | ATENÇÃO | 250 | Leve agravamento de sintomas em pessoas suscetíveis, com sintomas de irritação na população sadia. |
| Má (200-299) 300 | ALERTA | 420 | Decréscimo da resistência física, e significativo agravamento dos sintomas em pessoas com enfermidades cardíaco-respiratórias. Sintomas gerais na população saudável. |
| Péssima (300-399) 400 | EMERGÊNCIA | 500 | Aparecimento prematuro de certas doenças, além de significativo agravamento de sintomas. Decréscimo de resistência física em pessoas saudáveis |
| Crítica (>400) 500 | CRÍTICO | 600 | Morte prematura de pessoas doentes e pessoas idosas. Pessoas saudáveis podem acusar sintomas que afetam sua atividade normal. |

* Apresentada apenas para Partículas inaláveis
PQAR- Padrão de Qualidade do ar anual

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Tabela 3.3: Classificação da qualidade do ar em função do índice – CETESB (2002)

| Índice | Qualidade do Ar | Estado |
|---------|-----------------|------------|
| 0-50 | Boa | - |
| 51-100 | Regular | - |
| 101-199 | Inadequada | - |
| 200-299 | Má | Atenção |
| 300-399 | Péssima | Alerta |
| >400 | Crítica | Emergência |

3.8.2 Análise por *Box plot*

A análise do comportamento do material particulado inalável no decorrer do ano de coleta deste trabalho foi realizada através do *Box plot*, que representa o conjunto de dados como um todo. A Figura 3.10 apresenta a descrição de um *Box plot*, com suas respectivas informações.

O *Box-plot* é também chamado de *Box e whisker plot* e é alternativo ao histograma para representar um conjunto de dados. A análise do *Box plot* fornece informações relacionadas a dispersão de dados, assim como o histograma, porém neste caso a altura do retângulo representa a dispersão, e quanto mais alto o retângulo, mais disperso o conjunto de dados.

Uma das principais vantagens do uso do *Box plot* é a possibilidade de detecção de possíveis *outliers* no conjunto de dados. A representação de um *Box plot* é um retângulo alinhado verticalmente (ou horizontalmente) com duas semi-retas, uma em cada um dos lados opostos de retângulo. A altura do retângulo é definida pelos quartis Q_1 e Q_3 . Q_1 é o valor do primeiro quartil, isto é o valor que está na posição que representa 25 % de todos os dados, organizados em ordem crescente; Q_3 é o terceiro quartil, isto é o valor que está na posição que representa 75 % de todos os dados. As semi-retas ligam respectivamente os quartis Q_1 e Q_3 ao valor mínimo e máximo do conjunto de dados e os valores extremos, ou seja, valores superiores ou inferiores das caudas, são considerados *outliers* e representados por asteriscos junto ao *Box plot*.

As caudas que aparecem no *Box plot* são calculadas da seguinte maneira:

- limite inferior da cauda: $Q_1 - 1,5(Q_3 - Q_1)$
- limite superior da cauda: $Q_3 + 1,5(Q_3 - Q_1)$

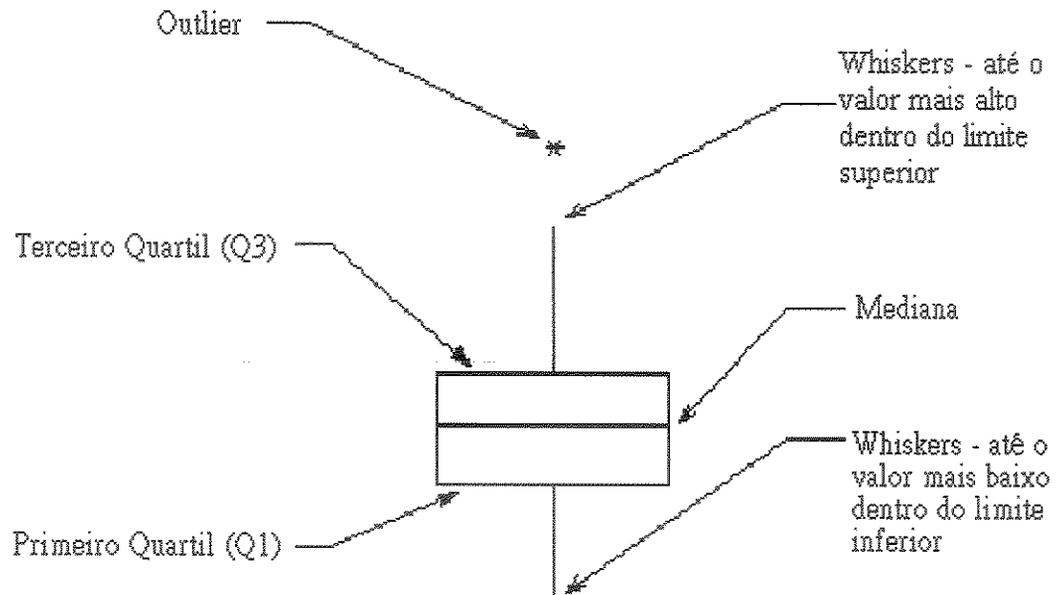


Figura 3.10: Descrição de um *Box plot*

O centro da distribuição é indicado pela linha da mediana, a qual representa o valor na posição que corresponde a 50% da distribuição dos dados (ordenados em ordem crescente) e, caso a distribuição seja simétrica, estará localizada no centro do retângulo. A dispersão é representada pela altura do retângulo (Q_1-Q_3). O retângulo contém 50 % dos valores do conjunto de dados. A posição da linha mediana no retângulo informa sobre a assimetria da distribuição.

3.8.3 Rosa dos Ventos

Para que fosse possível identificar a direção predominante do vento para o período de 25/06/02 a 24/06/03, foi obtida a rosa dos ventos através do software BREEZE ISC3, a qual relaciona velocidade com direção do vento, em função da frequência de ocorrência. Segundo TRESMONDI (2003), a rosa dos ventos tem como base uma forma circular e está relacionada com as possíveis direções do vento (0 a 360 °C). A direção dos ventos é dividida em seções, as quais são os quadrantes Norte (N)-Leste (E), Sul (S) – Leste (E), Sul (S) – Oeste (W), Norte (N) – Oeste (W) e subdivisões destes. Cada evento é classificado em uma determinada direção do vento, na qual os eventos são subdivididos em faixas de velocidade, previamente especificadas, e a frequência de ocorrência de eventos em cada

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

faixa de velocidade é expressa pela coluna sobre a direção do vento. É importante ressaltar que a direção do vento é a direção de onde o vento sopra (origem do vento), e não para onde ele sopra. A Figura 3.11 apresenta um exemplo de rosa dos ventos, obtida para o período de um ano de coleta.

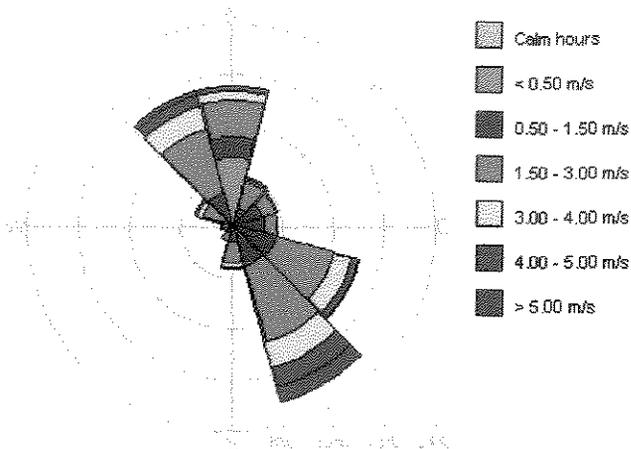


Figura 3.11: Exemplo de rosa dos ventos, período de um ano de coleta.

Nota-se uma predominância de ventos SSE (sul-sudeste) e SE (sudeste), uma vez que as maiores colunas estão sobre estas direções, com predominância de ventos inferiores a 4 m/s.

3.9 Modelos de Análise Multivariada - Análise de Componentes Principais (ACP)

3.9.1 Aplicada aos resultados de carbono

Análises multivariadas foram aplicadas, para analisar os dados de MP₁₀, carbono elementar, carbono orgânico obtidos neste trabalho, juntamente com os dados de NO_x, O₃, SO₂ e Radiação solar cedidos pela CETESB (estação central de Paulínia) e aos dados de precipitação obtidos do CEPAGRI para facilitar a interpretação dos resultados.

Foram analisadas 116 amostras ao todo, e 8 variáveis, ou seja $n=116$ e $m=8$, formando um banco de dados completo. Para realizar as análises de ACP foi usado o software estatístico MINITAB[®], que funciona em ambiente Windows[®].

3.9.2 Aplicada aos resultados de EDXRF

A técnica de ACP também foi usada para facilitar a interpretação dos dados de composição elementar obtidos através das análises de EDXRF realizadas em 93 amostras, $n=93$, de filtros de teflon, gerados pelo amostrador de pequenos volumes Dicotômetro. Foram identificados 19 elementos, ou seja, $m=19$. Para realizar as análises de ACP foi usado o software estatístico MINITAB®, que funciona em ambiente Windows®.

Segundo GERARD (1996) é recomendável considerar apenas as variáveis que apareceram em no mínimo 75% das amostras analisadas, ou seja, serão considerados apenas os elementos que foram detectados em 75% das amostras, e excluiremos os elementos que apresentaram mais de 25% de resultados abaixo do limite de detecção.

Considerando-se os dados dos elementos detectados em, pelo menos, 75% das amostras analisadas, foi aplicada a análise de componentes principais utilizando 12 variáveis (elementos) tanto para a fração fina ($MP_{2,5}$) como para a fração grossa ($MP_{2,5-10}$).

Como a técnica de ACP exige uma base de dados completa, sem valores faltantes, seguiu-se o procedimento adotado por COHEN et al. (1991), que usou metade do limite de detecção apresentado por cada elemento para os respectivos valores faltantes.

O número de componentes principais deve ser significativamente menor que o das variáveis iniciais e essas componentes devem explicar uma parcela significativa tanto da variabilidade total dos dados quanto da variabilidade de cada uma das variáveis iniciais individualmente. O truncamento da matriz P foi realizado retendo-se somente as componentes cujos autovalores eram maiores ou iguais a um, pois de acordo com MATSUMOTO (2001), como os autovalores indicam o número de variáveis que cada componente principal explica, não teria sentido reter uma componente que explica menos de uma variável. Este foi o procedimento utilizado neste trabalho.

Não existe na literatura um consenso em torno de um critério único sobre quais os coeficientes dos autovetores são estatisticamente significativos para a interpretação dos componentes principais. CHILD (1970) adota como critério que somente os coeficientes maiores que 0,3 são estatisticamente significativos, e este foi o critério adotado também por este trabalho.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para concentração de MP_{10} durante o período de julho/02 a junho/03 realizadas no Ginásio Poliesportivo do bairro João Aranha na cidade de Paulínia. Também são apresentados os resultados das análises realizadas no material coletado: análises de carbono orgânico e elementar, análises de fluorescência de raios X por energia dispersiva, e análises de dessorção de alguns COV's selecionados, presentes no MP_{10} .

4.1 Resultados de concentração de MP_{10} na atmosfera do bairro João Aranha em Paulínia no período de julho/02 a junho/03

4.1.1 Equipamento – High Vol

A Figura 4.1 apresenta os resultados de concentração de MP_{10} obtidos utilizando o *High Vol*, equipamento recomendado pelo EPA para coleta de partículas inaláveis na atmosfera, conforme metodologia apresentada no capítulo 3.

Observando a Figura 4.1 verifica-se que há uma variação sazonal da concentração de MP_{10} na atmosfera. Nas estações mais secas, no caso inverno e outono, a concentração de material particulado na atmosfera é maior do que nas estações chuvosas. Isto se deve a deposição úmida de partículas que ocorre devido à precipitação, principal mecanismo de remoção de partículas da atmosfera e também devido à velocidade do vento e a umidade. Estes resultados são similares a alguns trabalhos reportados na literatura (LOPES, 2003, MARCAZZAN et al., 2001 e MARQUES, 2000). Verifica-se ainda que houve três ultrapassagens do padrão diário estabelecido pela Resolução n.º 03 CONAMA de 28/06/90 que é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nos dias 05/07, 13/08 e 18/09/03, padrão este que, conforme recomendação do CONAMA, não deve ser ultrapassado mais de uma vez ao ano. A média aritmética anual obtida neste trabalho foi de $57,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ficando acima do padrão anual estabelecido pela Resolução CONAMA que é de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

As três ultrapassagens ocorreram nos períodos de clima mais seco, como citado anteriormente, os quais coincidem com a época de queimadas de cana (abril a novembro, conforme ARBEX, 2001), manuseio e preparo do solo para fazer o plantio, o que pode ter contribuído para as maiores quantidades de material particulado na atmosfera. Vale salientar também que as três ultrapassagens ocorrem no período de difícil dispersão dos poluentes, e que as indústrias também contribuem para esse aumento na concentração de MP_{10} na atmosfera.

No inverno, com o tempo mais seco, e com as condições de dispersão desfavoráveis, com altura de inversão térmica mais baixa e maior possibilidade de ocorrência de estabilidade atmosférica, há o agravamento da poluição, não necessariamente pelo aumento de emissões. Mas, dois fatores podem contribuir para o aumento das emissões em determinadas épocas do ano: a ressuspensão do solo nas épocas mais secas e a queimada da cana na época de colheita.

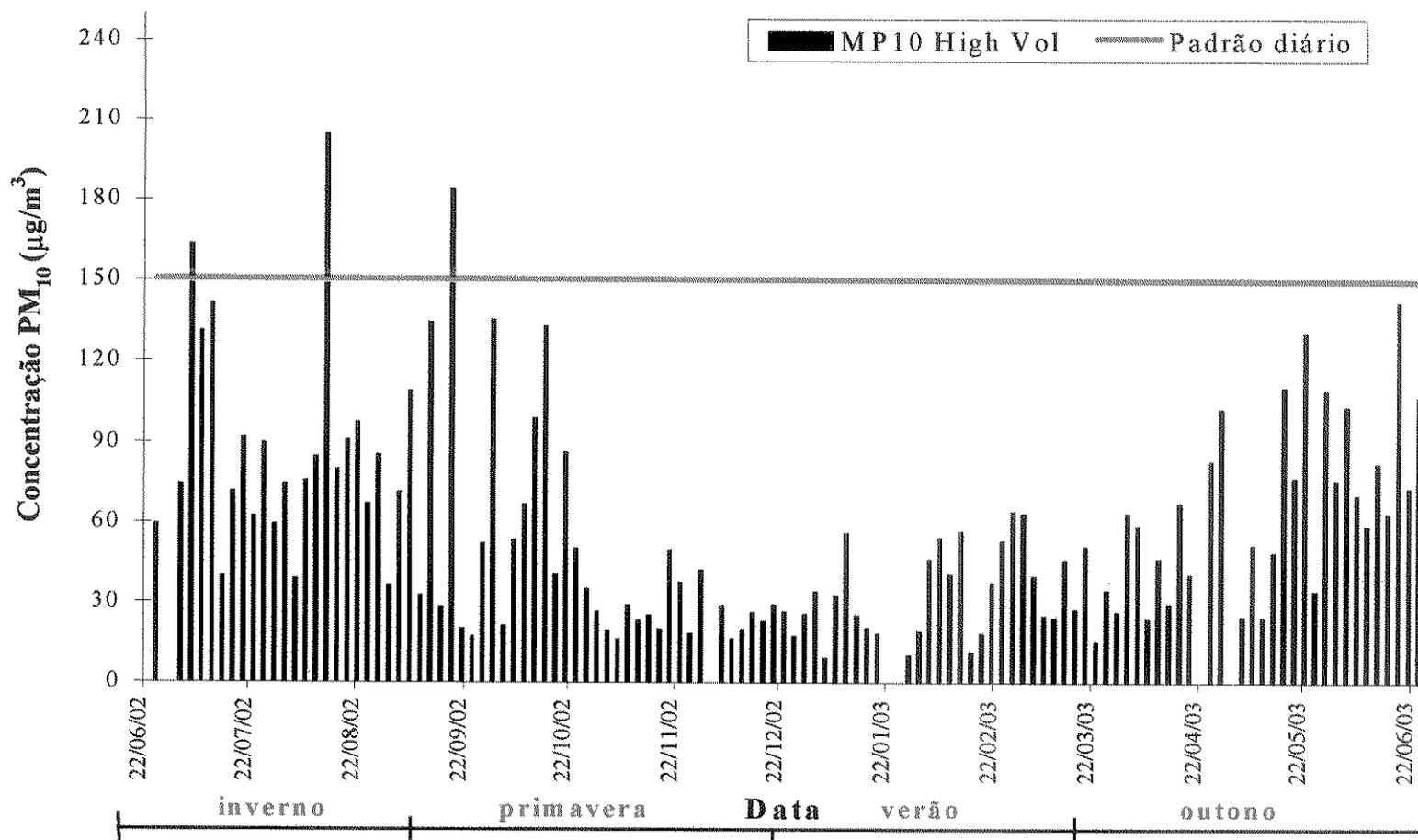


Figura 4.1: Resultados de concentração de MP₁₀ na atmosfera, obtidos para o período de um ano de coleta, utilizando amostrador de grandes volumes, High Vol

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

A Figura 4.2 apresenta um *Box plot* para as quatro estações. As informações contidas nesta figura representam os dados da Figura 4.1 em relação à variação sazonal do MP_{10} , podendo-se observar que houve dois *outliers* para o inverno e também dois para a primavera.

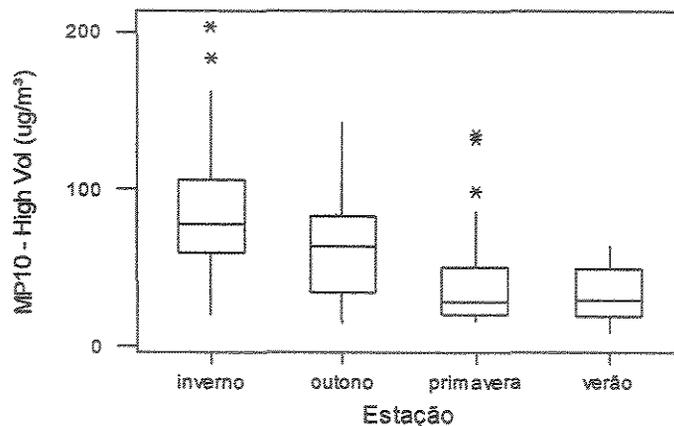


Figura 4.2: *Box-plot* da concentração de MP_{10} , para as quatro estações do ano.

Na Figura 4.3 são mostradas as médias mensais de concentração de MP_{10} na atmosfera em relação à precipitação pluviométrica. Os dados de precipitação foram obtidos da estação do CEPAGRI (Centro de Pesquisa Agrícola da UNICAMP). Vale salientar, que os resultados de precipitação apresentados nesta Figura correspondem à quantidade total de precipitação observada em cada mês, ou seja, a soma dos dados de precipitação dos 31 dias do mês, por exemplo, e não um valor médio diário dos dias das coletas de MP_{10} . Na Figura 4.4 também são apresentados os resultados de precipitação mensal, mas só foram considerados os dias em que foram realizadas amostragens de MP_{10} , ou seja, o quanto houve de precipitação no mesmo dia em que foi realizada a coleta do MP_{10} . Comparando as Figuras 4.3 e 4.4, observa-se que as mesmas apresentam tendência similar.

O inverno (junho a setembro) é o período em que há uma menor incidência de chuvas apresentando conseqüentemente uma maior quantidade de MP_{10} suspensa na atmosfera e como no verão (dezembro a março) o índice pluviométrico é maior, as concentrações de MP_{10} são mais baixas. A redução do MP_{10} devido à chuva se dá através dos seguintes processos: diminuição da suspensão de poeira do solo por causa da fixação desta pela chuva e interação direta do aerossol com a chuva através dos mecanismos de

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

lavagem e nucleação, que são mais eficientes em partículas maiores, ou seja, na fração grossa do MP₁₀.

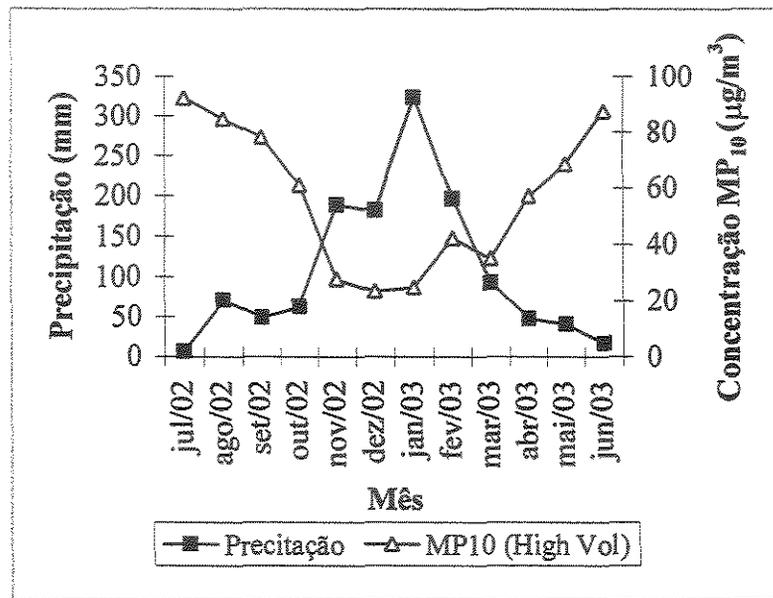


Figura 4.3: Correlação dos resultados de Precipitação e os resultados médios mensais de MP₁₀, considerando-se a quantidade de precipitação total observada em cada mês.

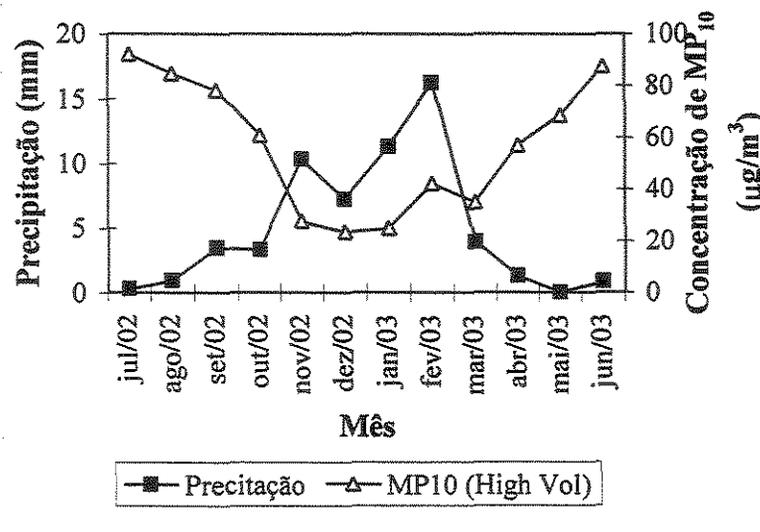


Figura 4.4: Correlação dos resultados de Precipitação e os resultados médios mensais de MP₁₀, considerando os valores médios diários dos dias em que foram realizadas amostragens de MP₁₀.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Outros fatores atribuídos à dispersão dos poluentes são a velocidade do vento e a umidade. A concentração de MP_{10} é inversamente proporcional à velocidade do vento e a umidade, como pode ser visualizado nas Figuras 4.5 e 4.8. Estes resultados corroboram com outros trabalhos citados na literatura, PILLAI et. al (2002), MARCAZZAN et al. (2001) e STATHEROPOULOS et al. (1998).

A altura da camada de mistura de poluentes dificulta a dispersão de poluentes na atmosfera, uma vez que aprisiona os poluentes em uma determinada altura.

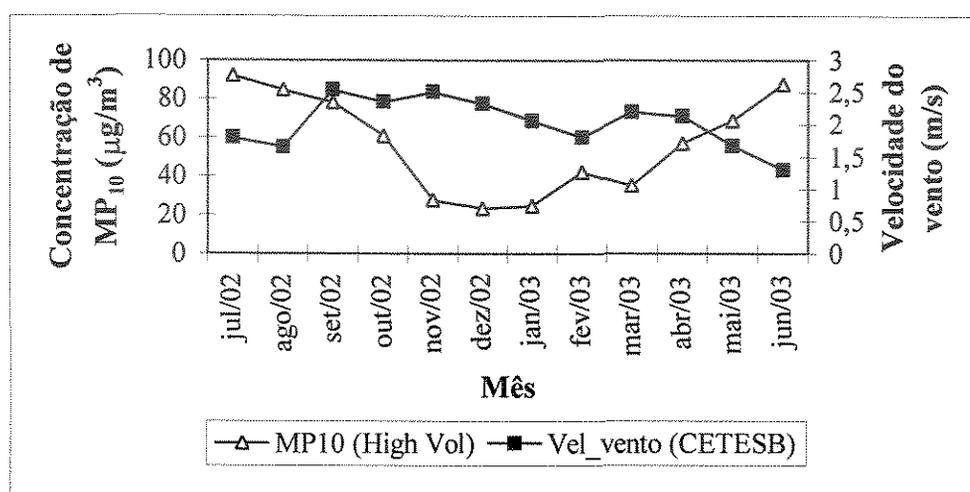


Figura 4.5: Relação da concentração média mensal de MP_{10} na atmosfera com a velocidade do vento, média mensal para os dias amostrados.

Foi verificado neste trabalho que nas estações climáticas mais secas, a velocidade do vento é menor e a concentração de MP_{10} é maior, ou seja, assim como para a precipitação foi observado uma variação sazonal para a velocidade do vento, sendo que essa variação apresentada pela velocidade do vento menos acentuada, uma vez que consideramos a média dos dias de coleta para cada mês. Se for avaliada a velocidade do vento para cada dia de amostragem separadamente em gráfico, essa variação será mais pronunciada. Esse gráfico não foi apresentado devido à enorme quantidade de dados, os quais dificultam a visualização de tendências.

A Figura 4.6 apresenta a rosa dos ventos para o período de um ano de coleta. Nota-se uma predominância de ventos de ESE (leste-sudeste) e SSE (sul-sudeste), uma vez que as maiores colunas estão sobre estas direções, onde aproximadamente 15% é proveniente

da direção leste-sudeste e 21% da direção sul-sudeste. Isto significa que os ventos sopram de Campinas para Paulínia, conforme mapa apresentado na Figura 3.1. No trabalho realizado por TRESMONDI (2003) no período de 01/11/2000 a 30/09/2001 no bairro João Aranha foi verificada a predominância de ventos de sul e sul-sudeste. Observou-se que como esse bairro fica a noroeste da região central, pode-se dizer que o mesmo pode ser afetado pela pluma de Campinas e região central de Paulínia; esta direção implica também em ventos da região industrial para o bairro João Aranha. Também são observados na Figura 4.6 ventos provenientes de norte e norte-noroeste, aproximadamente 16% para as duas direções, e a predominância de ventos com velocidades inferiores a 3 m/s, como na Figura 4.5, a qual apresenta valores médios de velocidade do vento.

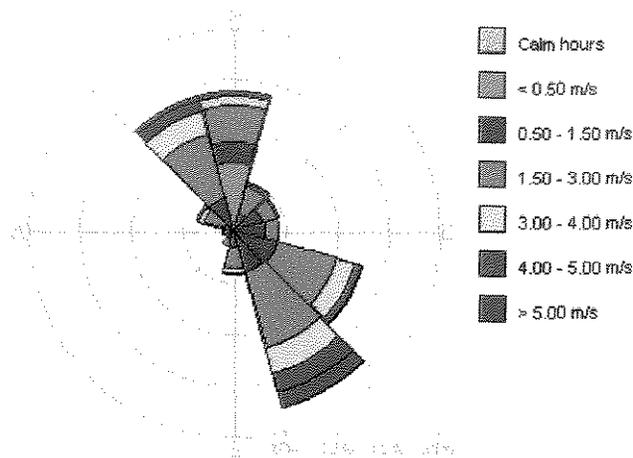


Figura 4.6: Rosa dos ventos para o período de 25/06/02 a 24/06/03

A Figura 4.7 (a, b, c e d) apresenta as rosas dos ventos sazonais, confirmando que existe uma predominância de ventos provenientes da direção sul-sudeste. Observa-se que as rosas dos ventos para as estações climáticas: inverno, primavera e outono apresentam comportamento similar à rosa dos ventos anual, ou seja, ventos predominantes de leste-sudeste e sul-sudeste e ventos secundários de norte e norte-noroeste. A rosa dos ventos do verão apresenta um comportamento diferente, com predominância de ventos norte e norte-noroeste. A nordeste do bairro João Aranha encontra-se a refinaria de petróleo, a qual apresenta fontes de emissões de material particulado.

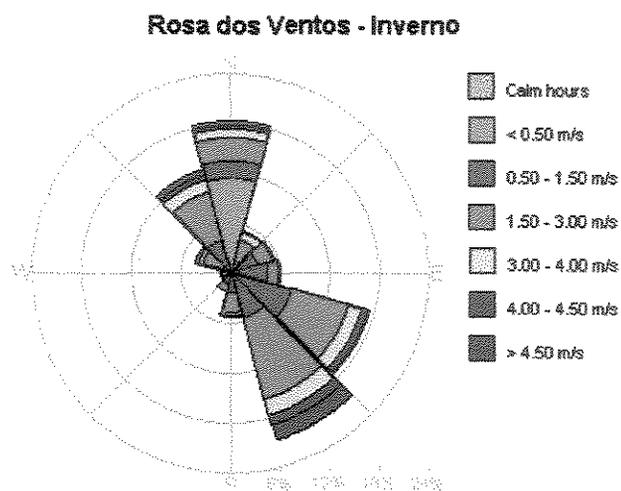


Figura 4.7 a - Rosa dos ventos referente ao inverno de 2002

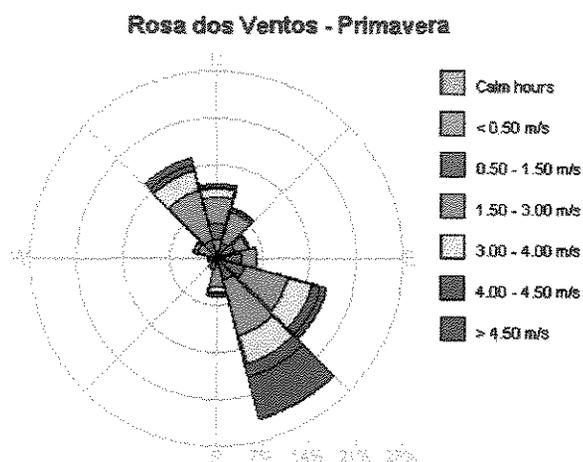


Figura 4.7 b - Rosa dos ventos referente à primavera de 2002

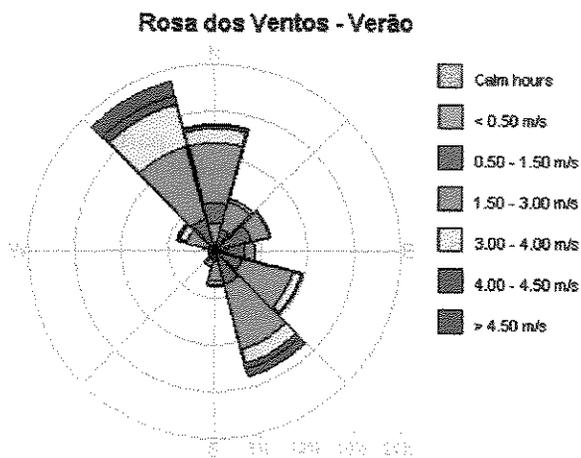


Figura 4.7 c - Rosa dos ventos referente ao verão (2002-2003)

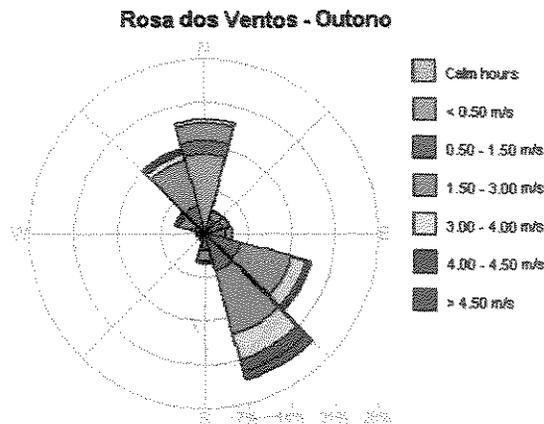


Figura 4.7 d - Rosa dos ventos referente ao outono de 2003

A velocidade de queda das partículas na atmosfera depende de forças resistivas de empuxo e de arraste devido ao atrito sólido-ar e da força acelerativa (gravidade). Quando a partícula é acelerada para baixo pela força da gravidade, sua velocidade cresce e a resistência do ar também aumenta em sentido contrário, até que as forças acelerativas e resistivas se igualam e então a partícula cai com velocidade constante, chamada velocidade terminal. Esta velocidade é proporcional à densidade e ao quadrado do diâmetro da partícula, sendo maior para partículas que apresentam maiores diâmetros e são mais pesadas. Ou seja, partículas com diâmetros inferiores a $2,5 \mu\text{m}$ geralmente são mais facilmente transportadas pelo ar, percorrendo longas distâncias, que partículas maiores, devido à menor velocidade terminal apresentada pelas mesmas. Segundo SEINFELD (1986), o tempo de residência das partículas na atmosfera varia de alguns dias a semanas dependendo da sua composição química e diâmetro.

A maior umidade promove a aglomeração das partículas, fazendo com que as mesmas aumentem de diâmetro devido ao processo de coalescência e sedimentem com mais facilidade, porque quanto maior o diâmetro da partícula menor o seu tempo de residência na atmosfera, como citado anteriormente. Além disso, umidade mais elevada provoca aumento de densidade das partículas causada pela maior adsorção de água. Sabe-se que a umidade aumenta devido à ocorrência de precipitação, desta forma como o fenômeno da precipitação limpa a atmosfera removendo as partículas presentes no ar, para altas umidades a concentração de MP_{10} na atmosfera será menor, como é verificado na Figura 4.8.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

A higroscopicidade das partículas depende de sua composição, por exemplo aerossóis ácidos como sulfatos apresentam alta capacidade de adsorção de água, e aumentam de tamanho a altas umidades (PENNER et al., 2001).

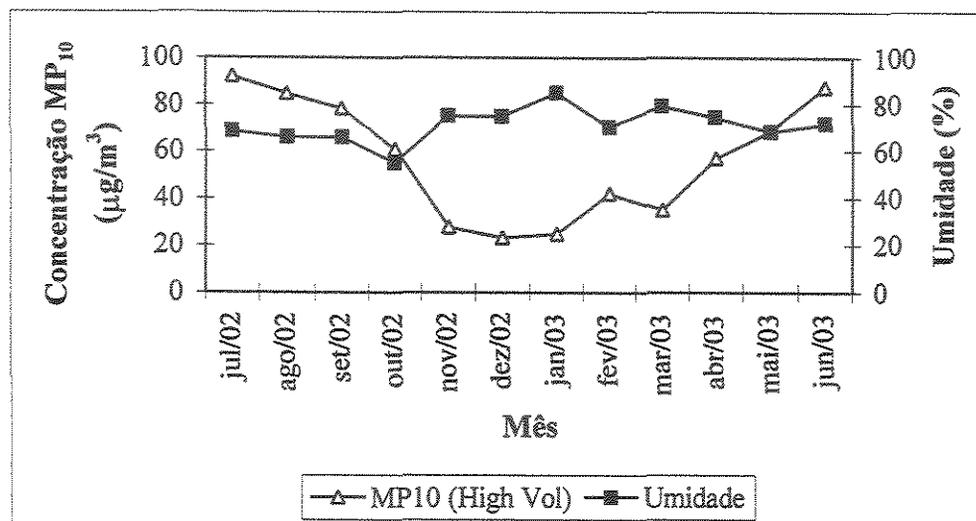


Figura 4.8: Relação da concentração média mensal de MP₁₀ com a umidade, média mensal dos dias amostrados, dados meteorológicos cedidos pela CETESB.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos através de análises estatísticas descritivas realizadas para as quatro estações climáticas, confirmando as observações feitas neste item, ou seja, maiores concentrações no inverno e no outono e ultrapassagem do padrão anual de 50 µg/m³.

Observam-se diferenças significativas entre os valores de média e mediana para as estações: inverno e primavera, isto ocorre devido aos *outliers* presentes nos resultados obtidos para estas estações.

Tabela 4.1: Análise estatística descritiva para a concentração de MP₁₀ de acordo com as estações do ano.

| Concentração de MP ₁₀ em µg/m ³ | | | | | | | | |
|---|-----|-------|---------|---------------|--------------|--------------|------------|------------|
| Estação | N | Média | Mediana | Desvio padrão | Mínimo valor | Máximo valor | 1º Quartil | 3º Quartil |
| Inverno | 28 | 86,85 | 77,50 | 46,25 | 19,80 | 204,30 | 59,76 | 105,87 |
| Outono | 29 | 64,41 | 63,27 | 33,73 | 15,07 | 142,36 | 34,18 | 82,50 |
| Primavera | 29 | 42,52 | 28,65 | 32,53 | 15,93 | 135,20 | 20,36 | 50,95 |
| Verão | 28 | 33,84 | 29,68 | 16,65 | 9,00 | 63,90 | 19,35 | 49,49 |
| Média anual | 115 | 57,30 | 48,50 | 39,40 | 9,00 | 204,30 | 26,00 | 75,40 |

N – número de amostras

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de análises estatísticas descritivas obtidas para cada mês, para que seja possível avaliar a variação da concentração de MP_{10} ao longo do ano. Verifica-se que os meses referentes ao período de inverno apresentam as maiores concentrações de MP_{10} .

Tabela 4.2: Análise estatística descritiva para a concentração de MP_{10} de acordo com as estações do ano.

| Concentração de MP_{10} em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | | | | | | | | |
|---|--------|----|-------|---------|---------------|--------------|--------------|------------|------------|
| Estação | Mês | N | Média | Mediana | Desvio padrão | Mínimo valor | Máximo valor | 1° Quartil | 3° Quartil |
| Inverno | Jul/02 | 10 | 92,20 | 81,70 | 40,20 | 39,30 | 163,10 | 61,20 | 133,70 |
| | Ago/02 | 11 | 84,70 | 79,60 | 44,20 | 36,00 | 204,30 | 66,70 | 90,50 |
| | Set/02 | 10 | 78,20 | 61,50 | 58,70 | 17,10 | 183,70 | 26,00 | 134,60 |
| Primavera | Out/02 | 10 | 60,90 | 51,60 | 35,50 | 21,00 | 132,70 | 32,60 | 89,10 |
| | Nov/02 | 10 | 27,80 | 23,94 | 11,30 | 15,90 | 49,45 | 19,00 | 38,30 |
| | Dez/02 | 09 | 23,45 | 25,40 | 4,80 | 16,20 | 28,95 | 18,40 | 27,50 |
| Verão | Jan/03 | 9 | 24,80 | 20,40 | 14,44 | 9,00 | 55,84 | 14,07 | 33,05 |
| | Fev/03 | 9 | 42,22 | 46,00 | 17,72 | 11,10 | 63,90 | 27,70 | 55,20 |
| | Mar/03 | 10 | 35,06 | 30,70 | 14,70 | 15,07 | 63,20 | 24,60 | 47,00 |
| Outono | Abr/03 | 9 | 57,07 | 58,60 | 25,40 | 23,60 | 102,30 | 34,80 | 75,05 |
| | Mai/03 | 10 | 68,60 | 63,30 | 38,30 | 24,30 | 131,00 | 31,70 | 109,70 |
| | Jun/03 | 8 | 87,50 | 77,40 | 28,24 | 58,70 | 142,40 | 65,20 | 106,05 |

N – número de amostras

4.1.2 Equipamento - Dicotômetro

A Figura 4.9 apresenta os resultados de concentração de MP_{10} para o período de um ano usando um amostrador de pequenos volumes, o Dicotômetro. Observa-se que ao contrário do que foi obtido no monitoramento usando o amostrador de grandes volumes, o padrão diário estabelecido pelo CONAMA que é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ não foi ultrapassado nenhuma vez durante o período de um ano de monitoramento. No entanto apesar de não ter sido verificada nenhuma ultrapassagem do padrão diário o comportamento sazonal que foi observado pelo *High Vol* foi o mesmo obtido através do Dicotômetro. Ou seja, maiores concentrações nas estações mais secas, inverno e outono, e menores concentrações nas estações chuvosas, primavera e verão. Resultados similares aos obtidos para o *High Vol* em relação às variáveis precipitação, umidade e velocidade do vento também foram obtidos para o monitoramento com o Dicotômetro. No caso, maiores taxas de precipitação, umidade e velocidade do vento, associadas as menores concentrações de MP_{10} na atmosfera. Estes resultados são apresentados na Figura 4.10; verifica-se que esse comportamento inversamente proporcional é menos pronunciado para a variável velocidade do vento devido a sua pequena variação durante o ano.

O amostrador de grandes volumes, *High Vol*, é o equipamento recomendado pelo EPA para monitorar a concentração de MP_{10} em suspensão na atmosfera.

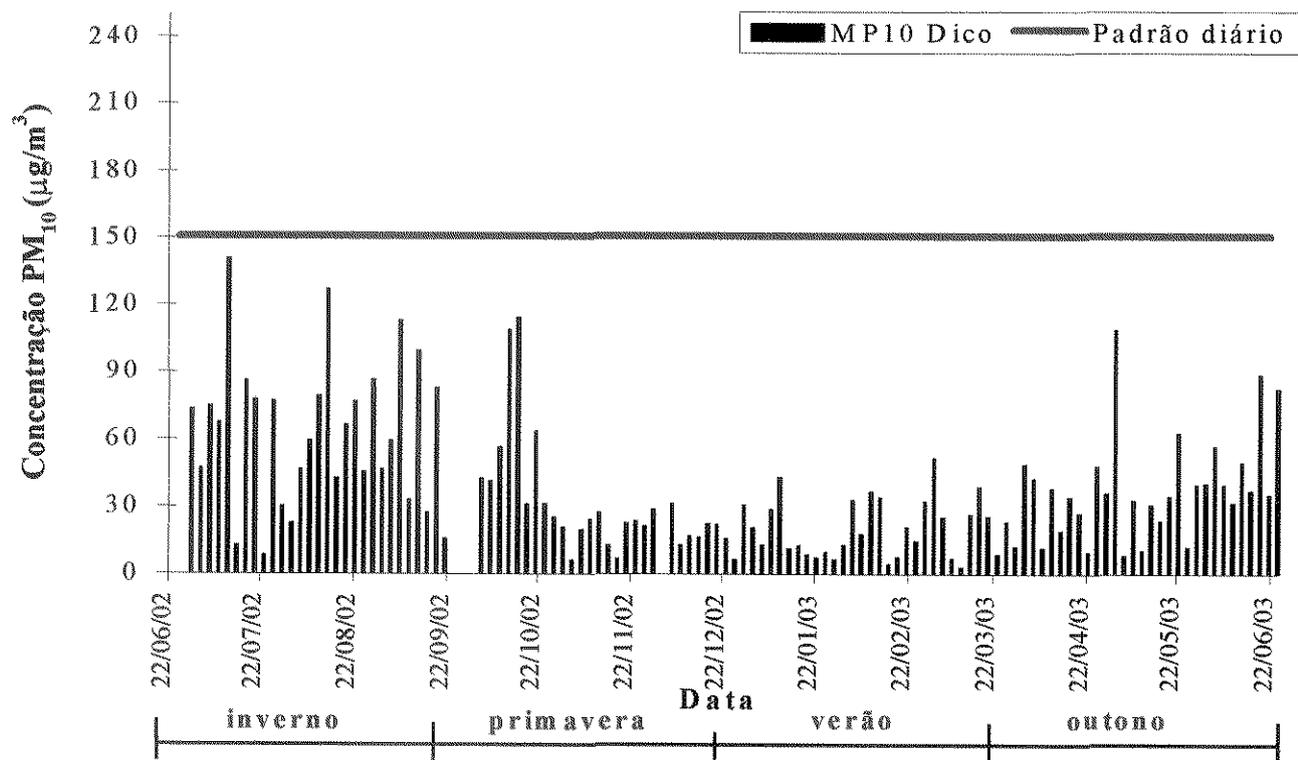


Figura 4.9: Resultados de concentração de MP_{10} na atmosfera, obtidos para o período de um ano de coleta, utilizando amostrador de pequenos volumes, Dicotômetro.

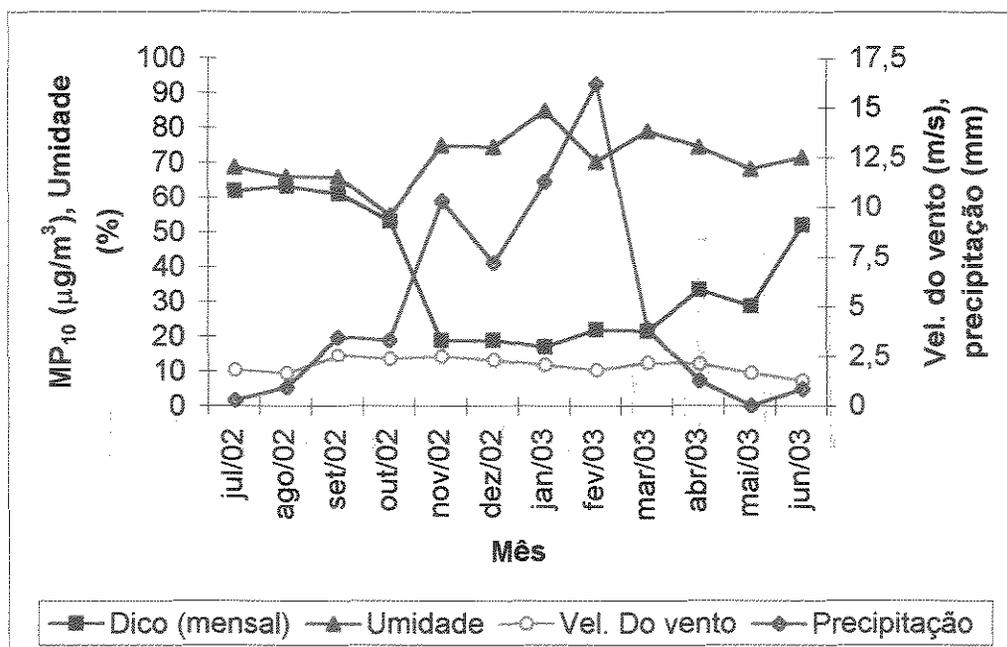


Figura 4.10: Variação temporal de MP_{10} em relação às variáveis meteorológicas

Conforme descrito no capítulo 3, o Dicotômetro fraciona o MP_{10} em duas partes: uma fina ($MP \leq 2,5\mu m$) e outra grossa ($2,5\mu m < MP \leq 10\mu m$). A Figura 4.11 relaciona os resultados obtidos para as duas frações ($MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$) em relação ao MP_{10} . Observa-se uma tendência das concentrações da fração fina serem maiores que as da grossa para o MP_{10} com concentrações baixas, aproximadamente $20\mu g/m^3$; a partir dessa concentração a fração de partículas grossas passa a ser predominante. Uma possível explicação para a predominância de partículas finas em baixas concentrações de MP_{10} é a maior incidência de chuvas no período, limpando o ar através do arraste das partículas. Com a chuva o solo fica úmido dificultando a ressuspensão de partículas do solo, que se constitui na maior fonte de partículas grossas. Por outro lado, emissões de partículas finas provenientes principalmente de combustão de combustíveis fósseis continuam sendo emitidas. Desta maneira, as frações de partículas finas são predominantes sobre as grossas para baixas concentrações de MP_{10} . Outra explicação para a predominância de partículas grossas nas maiores concentrações é que estas concentrações ocorrem no período de preparo do solo para o plantio agrícola, ou seja, durante este período devido ao manuseio do solo para a realização do plantio uma maior quantidade de particulado é ressuspensão, principal fonte geradora da fração de material particulado grosso.

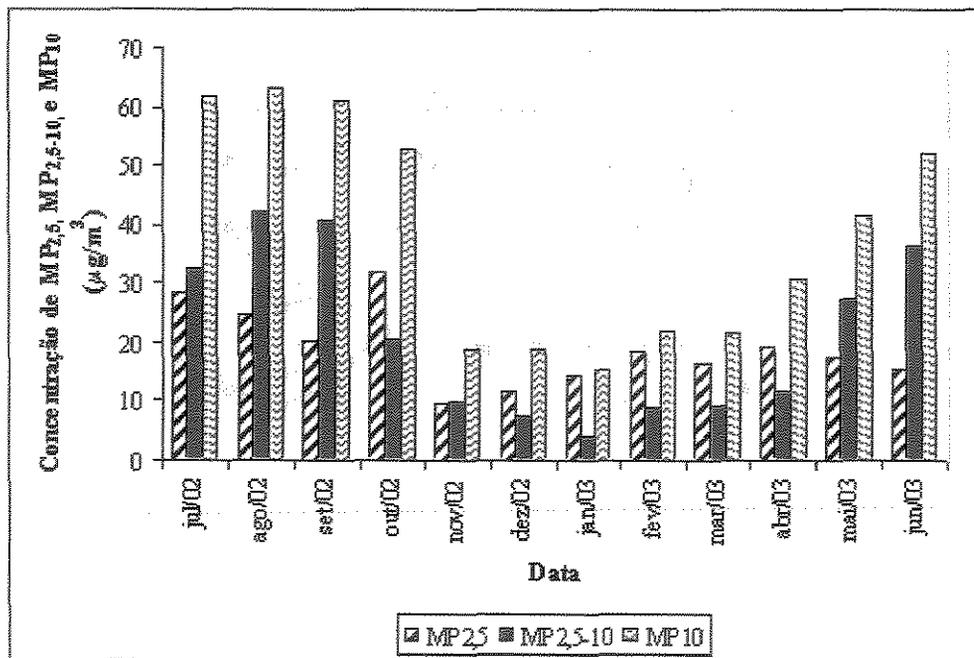


Figura 4.11: Relação entre as frações $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ e o MP_{10} , Dicotômetro.

Na Figura 4.12 estão expressas as razões entre $MP_{2,5}$ e MP_{10} essas razões não se mostraram constantes com o tempo, os pontos se apresentaram dispersos no gráfico, não apresentando uma correlação expressiva de modo que se possa prever uma tendência entre as razões de $MP_{2,5}$ e MP_{10} ao longo do período completo de monitoramento. Ao contrário do trabalho realizado em São Carlos por BRUNO et al. (2001), em que se pôde observar que a relação entre as concentrações de $MP_{2,5}$ e MP_{10} apresentou uma tendência constante (aproximadamente 0,30), indicando que as fontes de poluição na região de estudo são pouco variáveis no período estudado, embora o trabalho tenha destacado que as medidas são preliminares, sendo necessário a ampliação da base de dados para que se confirme a relação existente. No entanto, verifica-se que para os meses chuvosos, as razões de $MP_{2,5}$ e MP_{10} tendem a se aproximar de 1, uma vez que, como já foi citado anteriormente, o processo de precipitação favorece a limpeza do ar através do arraste das partículas grossas. Contudo, as partículas finas, que são predominantemente de processos de combustão de combustíveis fósseis, continuam sendo emitidas.

É possível verificar, corroborando com BRUNO et al. (2002), que há uma tendência da razão $MP_{2,5}/MP_{10}$ ser maior no período de verão, meses de dezembro a março, visto que no período de chuvas ocorre uma maior precipitação do $MP_{2,5-10}$, diminuindo o valor de MP_{10} e aumentando o valor da razão $MP_{2,5}/MP_{10}$.

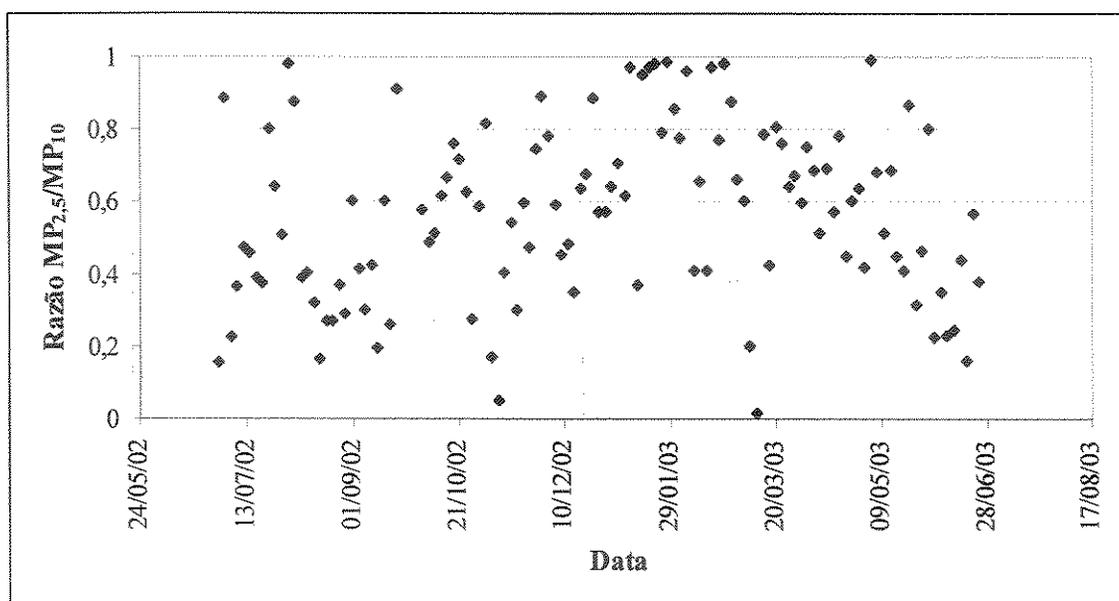


Figura 4.12: Razão entre MP_{2,5}/MP₁₀

Através da Figura 4.13, observa-se que média anual para a fração grossa (MP_{2,5-10}) e para a fração fina (MP_{2,5}) do material particulado inalável foi praticamente igual.

No inverno a fração de MP_{2,5-10} é aproximadamente 60% maior do que a fração de MP_{2,5}, e para as estações primavera e verão a fração de MP_{2,5} supera a fração grossa do MP₁₀ aproximadamente em 30 e 50 %, respectivamente.

Estes resultados indicam uma maior contribuição de ressuspensão do solo durante o período de inverno, devido às menores taxas de precipitação do período e também ao replantio agrícola. Quantos aos resultados obtidos para estações primavera e verão, uma possível explicação para as maiores concentrações de MP_{2,5} são os fenômenos fotoquímicos de oxidação dos gases e conversão gás-partícula que são influenciados por maiores taxas de radiação observadas nesta época do ano. Além da maior quantidade de chuvas do período.

No outono a média para as frações fina e grossa é aproximadamente igual. Uma possível explicação é que no período de abril a outubro é realizada a queima e colheita da cana para posterior preparação do solo para plantio, ou seja, no período de queima a fração de MP_{2,5} aumenta tendendo a se igualar à fração grossa, já no período de plantio apenas a fração grossa aumenta, devido ao manuseio do solo.

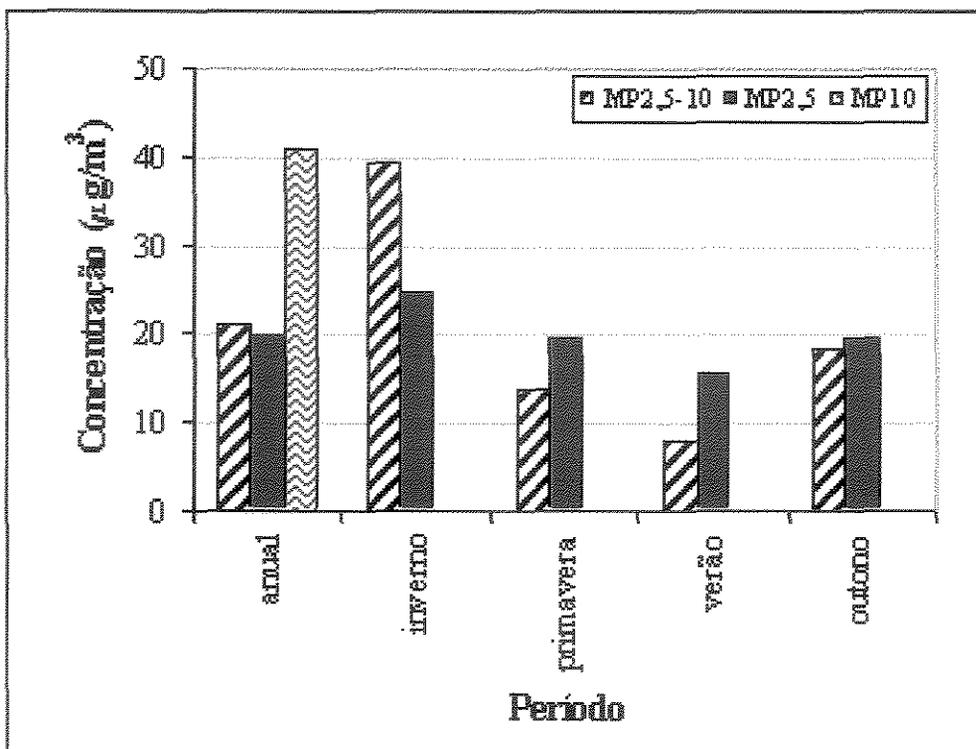


Figura 4.13: Comparação entre os valores médios dos particulados fino e grosso, em cada estação climática, amostrador de pequenos volumes, Dicotômetro, e média anual.

Em estudo realizado por MATSUMOTO (2000) em dois pontos de amostragem, um na UNICAMP, no posto do CEPAGRI, e outro no centro de Campinas, na Escola Carlos Gomes (região central), onde está instalada a estação da CETESB, o monitoramento foi realizado durante as seguintes estações climáticas: outono, inverno e verão. Observou-se uma concentração do particulado fino ($MP_{2,5}$) igual à aproximadamente 26% da fração de MP_{10} e de 74% para o particulado grosso, durante as três estações climáticas no ponto de amostragem colocado na estação da CETESB. A fração de particulado grosso neste ponto de amostragem apresentou-se cerca de 3 vezes maior do que a de particulado fino independentemente da época do ano. Já no posto do CEPAGRI, observou-se uma percentagem 36% de fino e 64% de grosso, para as três estações climáticas estudadas, levando-o a concluir que a remoção de material particulado ocorre de maneira semelhante para as duas frações de particulados neste ponto de amostragem. Ocorreram duas ultrapassagens do padrão diário no período de inverno, nos dias 28/08/99 e no dia 04/09/99 no ponto de amostragem do centro de Campinas.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Os resultados obtidos por MATSUMOTO 2001, não foram reproduzidos neste trabalho, uma vez que não foi verificado um padrão constante de variação do $MP_{2,5}$ em relação ao MP_{10} para as estações climáticas.

4.1.2.1 Ultrapassagens do padrão recomendado para o $MP_{2,5}$

O Brasil ainda não possui padrões de qualidade do ar para o $MP_{2,5}$, mas nos Estados Unidos foram recomendados padrões para este poluente desde 1997. Os padrões recomendados são de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média anual e $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média diária. Considerando-se estes valores como de referência, verifica-se que o padrão anual de $MP_{2,5}$ de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ foi ultrapassado neste trabalho, como pode ser observado na Figura 4.14. A média anual encontrada para o $MP_{2,5}$ foi de $19,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

A Figura 4.14, apresenta os resultados de concentração de $MP_{2,5}$ para o período de um ano. Através da mesma é possível observar que o padrão diário estabelecido pelos Estados de Unidos de $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ foi ultrapassado três vezes durante o período de monitoramento, 1 vez no inverno e duas vezes na primavera. Levando-se em consideração que os padrões de qualidade do ar dos Estados Unidos foram estabelecidos com base em estimativas de efeitos adversos à saúde e ao bem-estar da população, no que diz respeito à dificuldade de visibilidade; e em menor grau aos potenciais danos ao ecossistema e ao meio ambiente, verifica-se que o grau de poluição em que se encontra o bairro João Aranha merece atenção por parte das empresas e das autoridades locais.

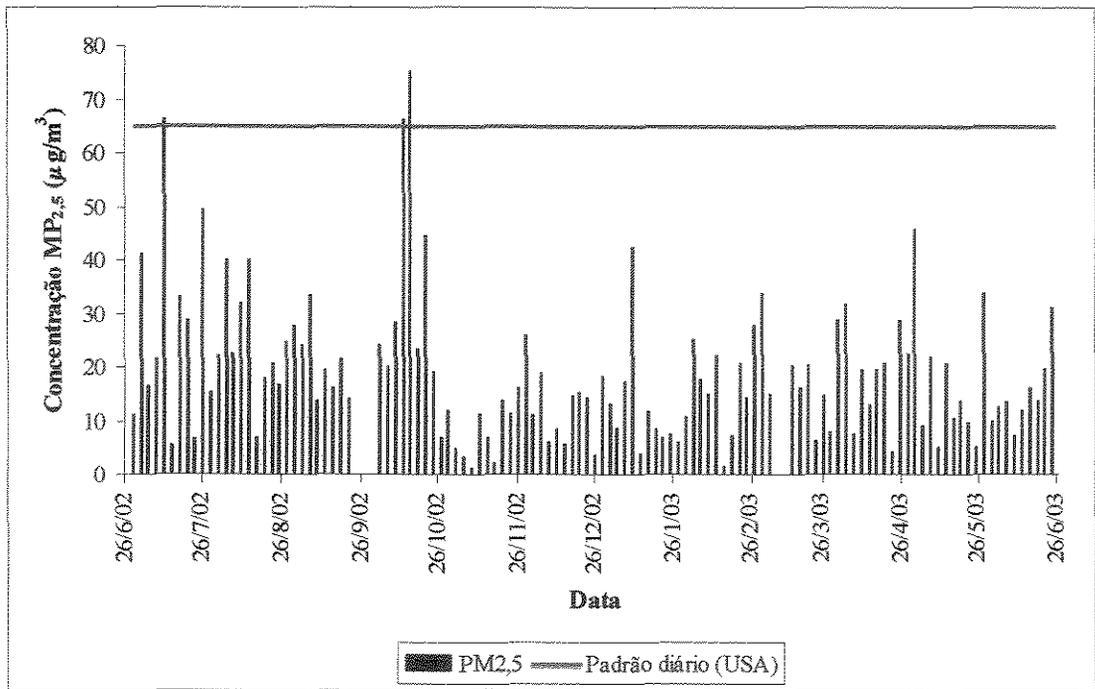


Figura 4.14: Resultados de concentração de $PM_{2,5}$ na atmosfera, obtidos para o período de um ano de coleta.

4.1.3 Comparação dos resultados obtidos através dos amostradores: High Vol e Dicotômetro

Comparando-se as Figuras 4.1 e 4.9 verifica-se que os resultados de MP_{10} obtidos por diferentes equipamentos diferem entre si, como pode ser observado na Figura 4.15 a qual apresenta os resultados mensais obtidos para os equipamentos *High Vol* e Dicotômetro, considerando-se apenas os dias em que ambos equipamentos coletaram amostras.

Em trabalho realizado por ALONSO et al. (1997), o amostrador de pequenos volumes apresentou um desvio de 7 % em relação ao amostrador de grandes volumes padrão (*High Vol*). Normalmente diferenças entre as concentrações de material particulado inalável monitoradas por amostradores de pequenos e grandes volumes durante o mesmo período são justificáveis.

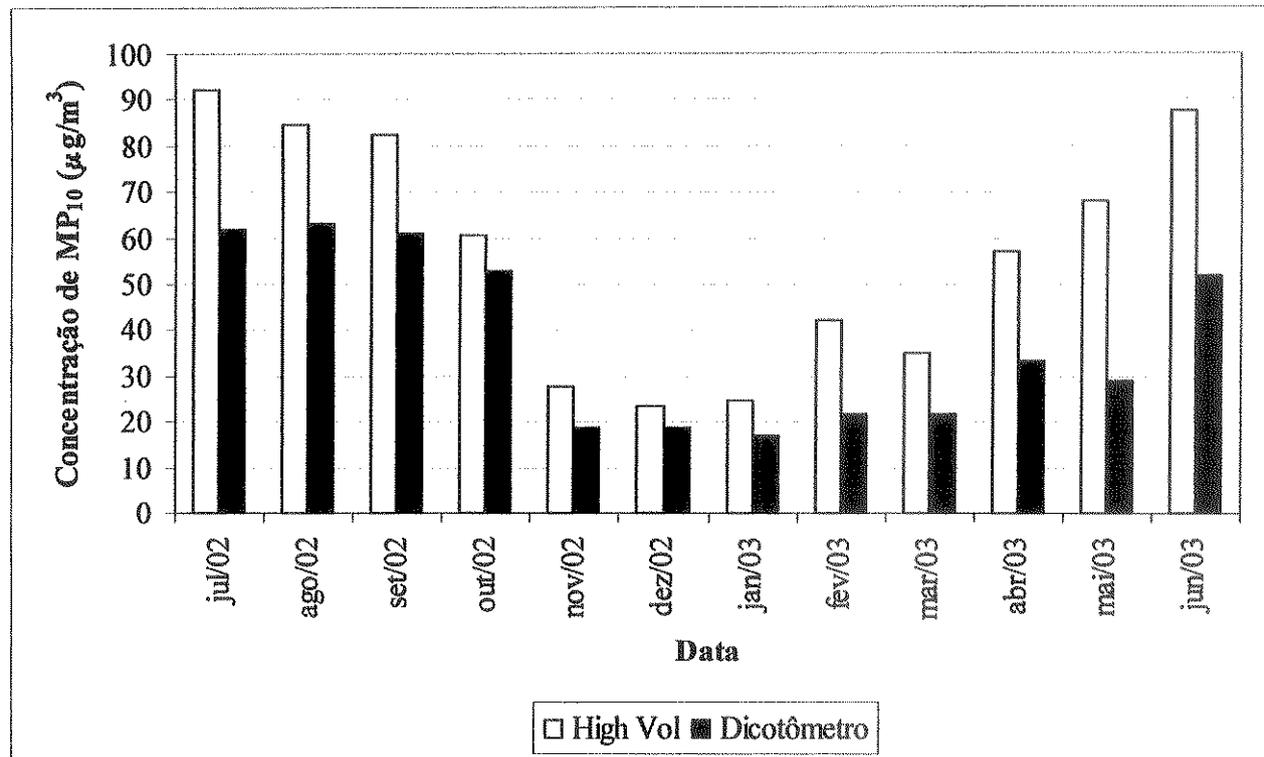


Figura 4.15: Concentração média mensal de MP_{10} obtida pelos equipamentos: *High vol* e Dicotômetro.

HO et al. (2003) utilizaram dois equipamentos para monitorar o MP_{10} e $MP_{2,5}$ na atmosfera de Hong Kong: um *High Vol* e um *Partisol 2000*, com o objetivo de realizar a comparação entre os dois equipamentos e determinação de desvios nos resultados obtidos. Os desvios nas concentrações mássicas obtidas pelo *High Vol* e pelo *Partisol* ficaram em torno de 13% para MP_{10} e 15% para $MP_{2,5}$.

Neste trabalho verifica-se que os resultados diários obtidos pelo *High Vol* são quase sempre maiores do que os do Dicotômetro para o período amostrado, o que faz com que as médias mensais sejam sempre maiores para o *High Vol* do que para o Dicotômetro, conforme Figura 4.15.

Para a quantificação do MP_{10} coletado através do amostrador de pequenos volumes é utilizada uma balança com uma precisão de 10^{-6} g, uma vez que a massa coletada nos filtros é muito pequena para um período de amostragem de 24 horas, e que o Dicotômetro trabalha com uma vazão (16,7 L/min) bem inferior a do *High Vol* (1,13 m³/min), para a pesagem dos filtros usados no *High Vol* é utilizada uma balança analítica com uma precisão de 10^{-4} g. Os resultados de MP_{10} são obtidos através de análises gravimétricas, ou seja, pesagem dos filtros pré e pós-coleta para cálculo da massa coletada e divisão pelo volume amostrado no período. Como o Dicotômetro trabalha com massas muito pequenas, qualquer variação de massa nos filtros amostrados (devido a erros sistemáticos) causa diferenças relevantes na concentração do MP_{10} medida. Ou seja, quando se trabalha com massas pequenas qualquer variação na pesagem pode levar a erros significativos nos resultados. Outro fator que deve ser avaliado é que para calcular a concentração de MP_{10} é necessário que sejam calculadas as concentrações de $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ e depois somadas, essa operação já agrega erros. Através da análise da Figura 4.15, verifica-se que existe uma tendência durante o período, ou seja, os resultados de médias mensais de MP_{10} para o *High Vol* são sempre maiores do que para o Dicotômetro e que as maiores diferenças entre os dois equipamentos são observadas nos períodos de inverno e outono, excetuando-se o mês de fevereiro, períodos estes em que a concentração de MP_{10} na atmosfera é mais influenciada pela fração grossa do MP_{10} .

Devido ao *High Vol* ser um equipamento recomendado pelo EPA para monitoramento do MP_{10} , considero os resultados gerados pelo mesmo mais representativos do nível de poluição que se encontra o bairro João Aranha em Paulínia.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

A Figura 4.16 apresenta os resultados de MP_{10} obtidos usando os equipamentos *High Vol* e Dicotômetro. A média anual obtida pelo *High Vol* foi de $57,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$, superior ao encontrado encontrado com o amostrador Dicotômetro $37,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, como pode ser visto na Tabela 4.3, a qual apresenta resultados de análise estatística descritiva da concentração de MP_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para os dois equipamentos.

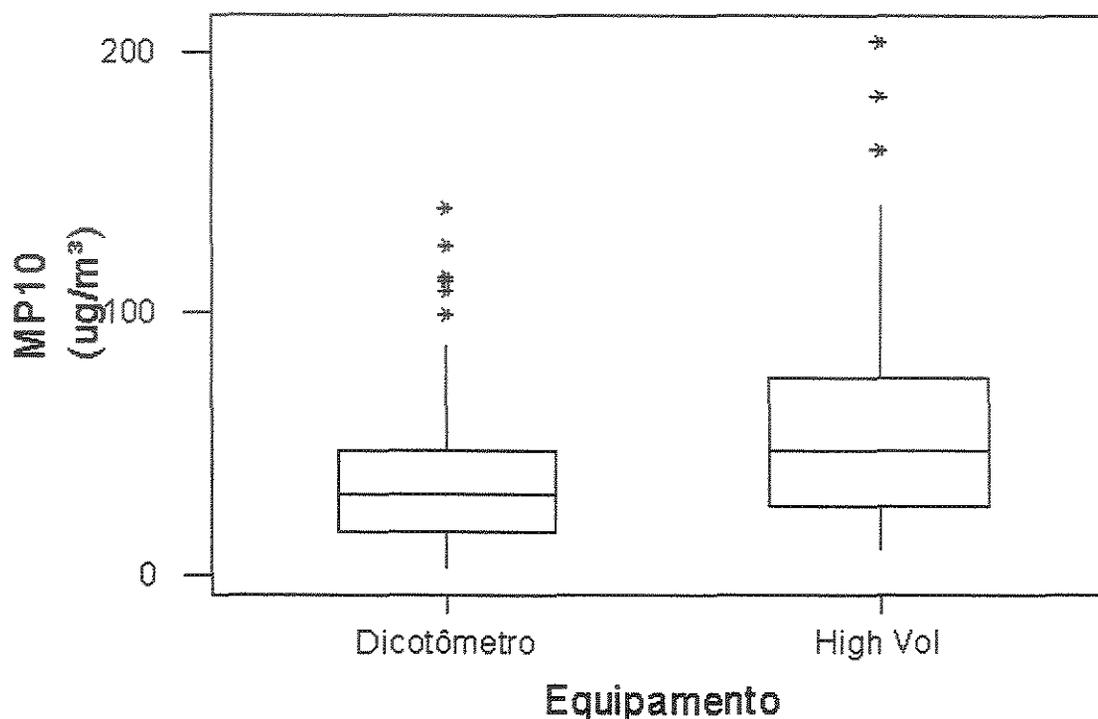


Figura 4.16 Resultados de MP_{10} obtidos através do *High Vol* e do Dicotômetro

TRESMONDI (2003) utilizou um monitor $MP_{10}1M$ – Environement S.A. (o qual segue o princípio Beta-gauge que consiste no uso de uma fonte com leve radiação Beta e de um detector radiotivo) para monitorar o MP_{10} no bairro João Aranha no período de 01/11/2000 a 30/09/2001, obtendo uma média de $38,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em seu trabalho, o padrão nacional de qualidade do ar não foi ultrapassado, mas foi observado que existe um potencial de ultrapassagem em condições de difícil dispersão dos poluentes, considerando que as emissões são praticamente constantes.

FIDELIS (2003) realizou o monitoramento de MP_{10} utilizando um amostrador de grandes volumes (*High Vol*) em quatro pontos da região de Paulínia no período de março

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

de 2001 e fevereiro de 2002. Os pontos de amostragens foram os seguintes: na Replan, em Cosmópolis, na UNICAMP e no bairro João Aranha em Paulínia. Em seu trabalho foram observadas duas ultrapassagens no padrão diário, nos dias 09 e 10 de maio, e foram obtidas no ponto de amostragem localizado no bairro João Aranha.

Tabela 4.3: Análise estatística descritiva para o MP_{10} coletado no bairro João Aranha

| Análise estatística descritiva para MP_{10} em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | | | | | | | | |
|---|-----|-------|---------|---------------|--------------|--------------|------------|------------|
| Equipamento | N | Média | Mediana | Desvio Padrão | Mínimo Valor | Máximo Valor | 1º Quartil | 3º Quartil |
| High Vol | 112 | 57,00 | 47,33 | 39,04 | 9,00 | 204,3 | 26,05 | 75,39 |
| Inverno | 28 | 86,85 | 77,50 | 46,25 | 19,80 | 204,30 | 59,76 | 105,87 |
| Outono | 29 | 64,41 | 63,27 | 33,73 | 15,07 | 142,36 | 34,18 | 82,50 |
| Primavera | 29 | 42,52 | 28,65 | 32,53 | 15,93 | 135,20 | 20,36 | 50,95 |
| Verão | 28 | 33,84 | 29,68 | 16,65 | 9,00 | 63,90 | 19,35 | 49,49 |
| Dicotômetro | 112 | 37,54 | 30,61 | 28,54 | 2,45 | 140,25 | 16,88 | 47,35 |
| Inverno | 28 | 62,12 | 62,40 | 33,73 | 8,05 | 140,25 | 34,88 | 81,63 |
| Outono | 29 | 37,97 | 33,80 | 24,07 | 7,65 | 108,58 | 20,81 | 48,57 |
| Primavera | 29 | 30,70 | 23,10 | 25,94 | 5,76 | 114,15 | 16,6 | 30,72 |
| Verão | 28 | 19,65 | 15,93 | 13,14 | 2,45 | 51,05 | 6,30 | 31,00 |

N – número de amostras

De acordo com os padrões de qualidade do ar adotados pela CETESB é calculado um índice de qualidade do ar conforme apresentado no capítulo 3. Neste trabalho, usando os resultados mostrados na Figura 4.16, foi realizada a classificação da qualidade do ar utilizando os dois equipamentos utilizados neste trabalho. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.17.

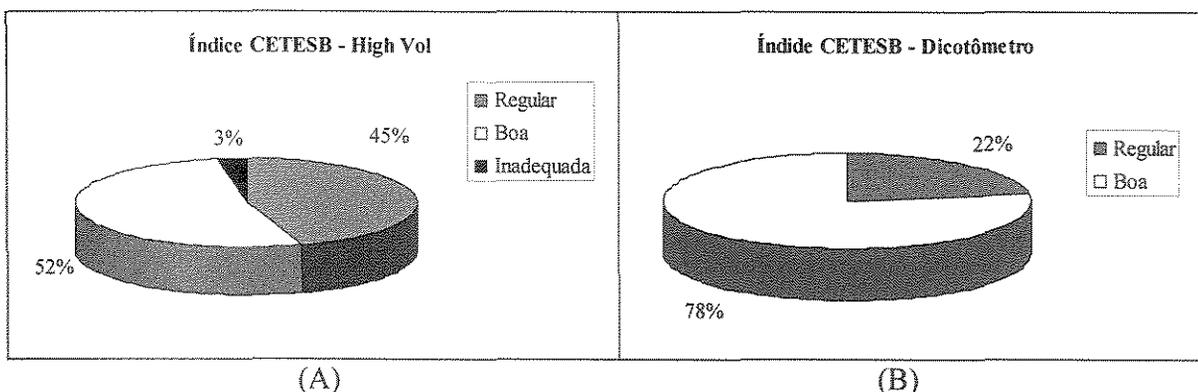


Figura 4.17: Índice CETESB – Julho de 2002 a Junho de 2003 – (A) High Vol, (B) Dicotômetro.

Verifica-se que no período de julho de 2002 a junho de 2003, a qualidade do ar no Bairro João Aranha mostrou-se boa em 50 dias, regular em 59 dias e inadequada em 3 dias, num total de 112 dias de coletas usando o amostrador High Vol. Usando o amostrador Dicotômetro, a qualidade do ar mostrou-se boa em 87 dias e regular em 25 dias.

4.2 Resultados obtidos das frações de carbono presentes no MP₁₀

A Figura 4.18 apresenta os resultados obtidos para as frações de carbono orgânico e elementar presentes no MP₁₀ coletado durante o período de estudo. Verifica-se que a concentração de carbono elementar presente no MP₁₀ é superior a concentração de carbono orgânico presente no mesmo. Considerando que o carbono elementar é um traçador de emissões antropogênicas primárias, conforme VIIDANOJA et al. (2002), ou seja, não é formado por reações secundárias e sim provenientes de processos de combustão incompleta, esses resultados indicam que a maior parte da fração orgânica presente no MP₁₀ é proveniente de queima de biomassa ou combustíveis fósseis.

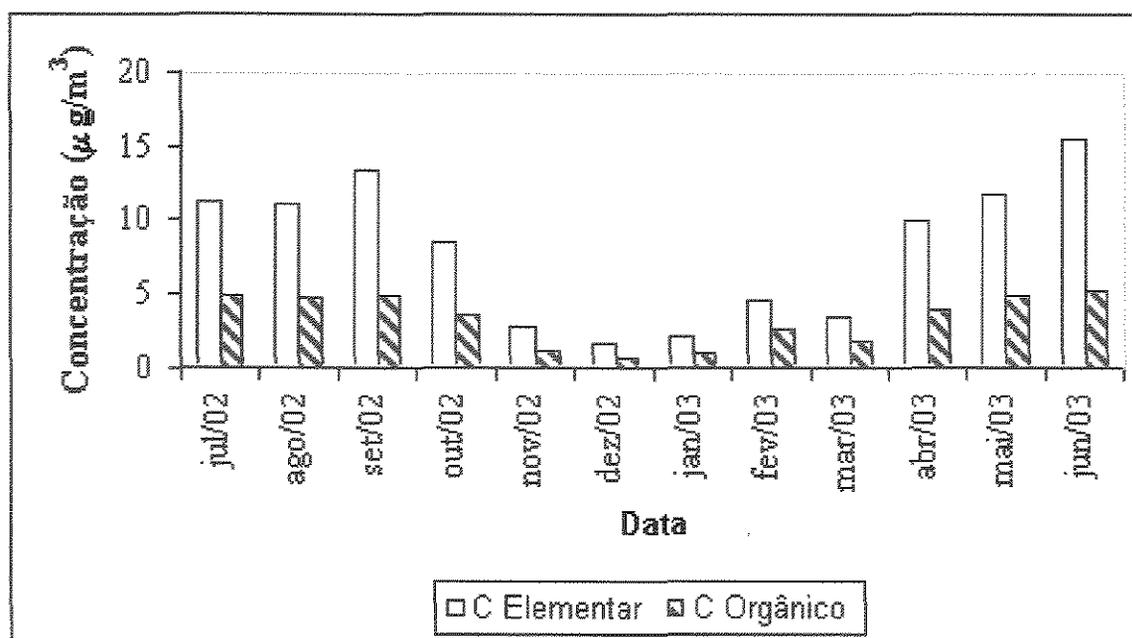


Figura 4.18: Resultados da concentração de carbono orgânico e elementar presente no MP₁₀

HO et al (2003) comentam que a razão C Orgânico/C Elemental tem sido usada para identificar a presença de aerossóis orgânicos secundários quando esta razão excede 2. Neste trabalho foi observado que as razões C Orgânico/C Elemental foram sempre inferiores a este valor, indicando assim que o C Orgânico encontrado na atmosfera de Paulínia tenha sido formado principalmente por emissões diretas de partículas como poluente primário.

Dos resultados apresentados na Figura 4.18, conclui-se que a fração orgânica total presente no material particulado é proveniente principalmente de fontes primárias, ou seja, provenientes de combustão incompleta. Verifica-se que as maiores concentrações de carbono elementar foram obtidas no período de abril a outubro, coincidindo quase que totalmente com o período de queima da cana-de-açúcar que é de abril a novembro, indicando este processo como um dos possíveis responsáveis pelo aumento da fração de carbono elementar na atmosfera de Paulínia.

Perdas da fração de carbono orgânico podem ter ocorrido devido ao fato de que parte dos compostos semi-voláteis podem ter sido volatilizados da amostra após coleta. O carbono elementar é não volátil e muito estável termicamente, enquanto o carbono orgânico contém muitas espécies semi-voláteis, as quais podem ter evaporado do filtro amostrado.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Embora os filtros não tenham sido armazenados em refrigerador como procedimento seguido por outros autores (LIM et al. 2003 e VIIDANOJA (2002)), esta fração, entretanto, não deve ser muito significativa, uma vez que os filtros foram armazenados em recipiente fechado a temperatura ambiente.

A Tabela 4.4 apresenta a composição das emissões automotivas para a fração de partículas com diâmetros inferiores a $2\mu\text{m}$, segundo HILDEMANN et al. (1991). Verifica-se que a fração de carbono elementar emitida pelos caminhões a diesel é superior a fração de carbono orgânico emitida, considerando que o ponto de amostragem deste trabalho está a 3 km de uma rodovia de tráfego moderado (SP332), mas com alta circulação caminhões que fazem o transporte de produtos para a refinaria e também para as demais indústrias da região, os resultados obtidos aqui são coerentes.

Tabela 4.4: Emissões automotivas para partículas finas ($d_p < 2\mu\text{m}$) (HILDEMANN et al. (1991))

| Veículo | amostras | Consumo de combustível (km/l) | Emissão de C Orgânico (mg C/km) | Emissão de C Elementar (mg C/km) | Emissão total de aerossóis (mg/km) |
|--------------------|----------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Sem catalisador | 6 | 6,7 | 38,9 | 4,8 | 59,4 |
| Com catalisador | 7 | 9,9 | 9,0 | 5,3 | 18,0 |
| Caminhões a diesel | 2 | 3,2 | 132,9 | 163,2 | 408,0 |

A Figura 4.19 apresenta as percentagens de carbono total presente no MP_{10} , que foram obtidas somando-se as porcentagens das frações de carbono elementar e orgânico. Pela Figura observa-se que no máximo 35 % do MP_{10} é proveniente de matéria orgânica. Verifica-se um comportamento sazonal nos resultados encontrados para o carbono total presente no MP_{10} da mesma forma que foi observado para o material particulado coletado conforme as Figuras 4.1 e 4.9. A Figura 4.20 apresenta as médias mensais para a fração total de carbono e o MP_{10} . Através da mesma é possível observar claramente que a concentração de carbono total varia proporcionalmente a concentração do MP_{10} .

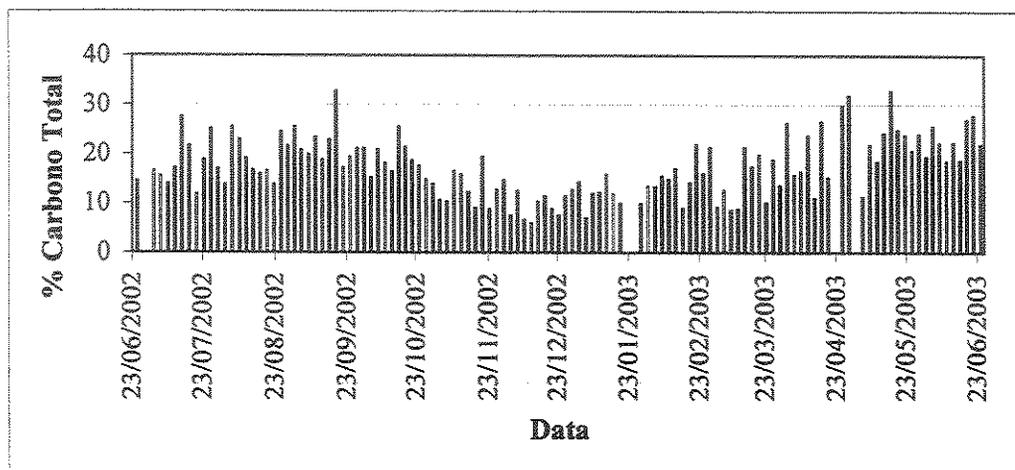


Figura 4.19: Percentagem de Carbono Total presente no MP₁₀

Estes resultados indicam uma contribuição significativa das queimadas na quantidade de material particulado presente na atmosfera, uma vez que as maiores concentrações de carbono são observadas no período de queimadas da cana (abril a novembro), a contribuição da fração orgânica é maior no inverno.

Através da análise da Figura 4.20 pode-se concluir que os fatores que levaram a variação do material particulado inalável durante o período de um ano de monitoramento atuaram de forma similar sobre a fração orgânica presente no mesmo. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por MARQUES 2000 em monitoramento realizado em São Carlos/SP.

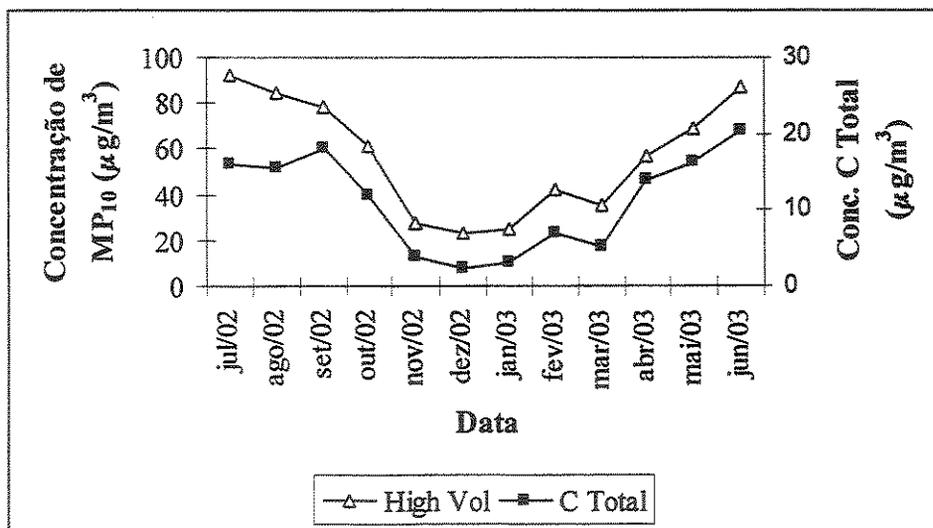


Figura 4.20: Análise da variação mensal do Carbono Total em relação ao MP₁₀

Como o carbono orgânico pode ser proveniente de processos de combustão incompleta ou provenientes de reações secundárias na atmosfera, os dados de concentração de carbono orgânico foram colocados em um gráfico em relação ao SO₂ e ao NO_x (dados cedidos pela CETESB) para que fosse possível observar a variação temporal destas variáveis no período de monitoramento realizado, conforme a Figura 4.21.

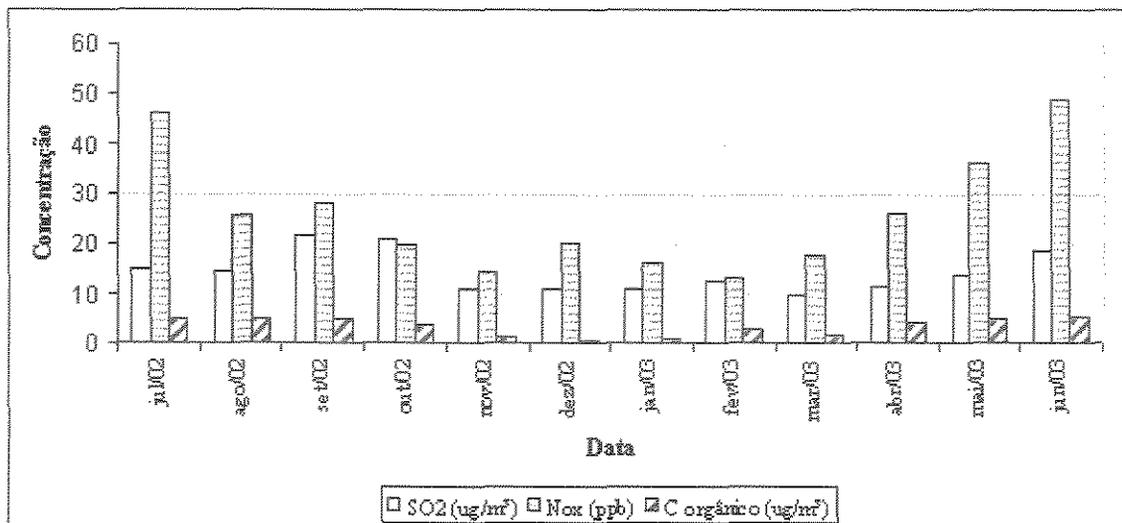


Figura 4.21: Variação temporal das variáveis; SO₂, NO_x e Carbono orgânico.

Através da análise da Figura 4.21 verifica-se que os gases SO₂ e NO_x apresentam comportamento sazonal, assim como o C orgânico. Esses gases são oriundos de emissão primária, ou seja são emitidos diretamente pelas fontes, e apresentam máximos de concentração nos meses de outono e inverno, período em que as condições meteorológicas são desfavoráveis à sua dispersão. Para que fosse possível melhor visualização da interação entre as frações orgânicas presentes no MP₁₀ e os gases que participam de reações secundárias na atmosfera, realizou-se um estudo estatístico usando análise multivariada nos dados obtidos de carbono elementar e orgânico juntamente com estes gases, e também dados de O₃, radiação solar (cedidos pela CETESB) e precipitação (cedidos pelo CEPAGRI). Os resultados serão apresentados a seguir.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.2.1 Resultados das análises multivariadas aplicadas aos dados de Carbono Elementar e Orgânico

Foram aplicadas análises multivariadas aos dados de MP₁₀, carbono elementar e carbono orgânico obtidos neste trabalho, aos dados de NO_x, O₃, SO₂, Radiação solar cedidos pela CETESB e aos dados de precipitação obtidos do CEPAGRI. Para os resultados apresentados na Tabela 4.5, foram obtidos 2 componentes principais os quais explicam 70,9 % da variância.

Tabela 4.5: Matriz de componentes principais para os resultados das análises de carbono

| Variável | CPI | CP2 |
|-----------------------------|---------------|---------------|
| MP ₁₀ – High Vol | -0,479 | -0,019 |
| C Orgânico | -0,473 | -0,008 |
| C Elementar | -0,477 | -0,021 |
| SO ₂ | -0,346 | 0,198 |
| NO _x | -0,401 | -0,211 |
| O ₃ | -0,020 | 0,643 |
| Rad solar | 0,053 | 0,643 |
| Precipitação | 0,190 | -0,317 |
| | | |
| Autovalor | 3,9583 | 1,7120 |
| % da Variância | 49,50 | 21,40 |
| % da Variância acumulada | 49,50 | 70,90 |

O primeiro componente engloba as variáveis: MP₁₀, C Orgânico, C Elementar e SO₂, NO_x e está associado à emissões primárias como é o caso de combustão incompleta de combustíveis fósseis e combustão de biomassa. Os gases SO₂, NO_x também podem ser provenientes de transporte de pluma.

O segundo componente apresenta significância positiva para o O₃, para a radiação solar e é negativa para a precipitação. Isto ocorre em função do ozônio ser gerado fotoquimicamente através de reações entre VOC's e NO_x em presença de radiação solar, resultando numa significância positiva entre o O₃ e a radiação solar. Além disso, o O₃ pode não ter sido formado no local e sim proveniente do transporte de pluma, uma vez que não foi observada interação com o NO_x.

4.3 Resultados das análises de Fluorescência de Raios X usando Energia Dispersiva (ED-XRF)

Os filtros de teflon que foram usados no Dicotômetro para coleta das frações grossa (faixa de 2,5 a 10 μm) e fina (0 a 2,5 μm) do MP_{10} foram analisados através da técnica de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED-XRF). As Tabelas 4.6 e 4.7, contém os dados da análise estatística descritiva realizada nos resultados gerados de 93 amostras que foram analisadas por ED-XRF. Pode-se observar que, quando comparados os valores médios, os elementos Al, Si, Ti e Fe (Tabela 4.7) apresentam maiores concentrações no material particulado grosso e o S (Tabela 4.6) aparece com maiores valores no material particulado fino, resultados similares aos encontrados por HO et al. (2003), MATSUMOTO (2001) e ANDRADE (1986). No Apêndice C na Tabela C-1 estão apresentadas as datas de coleta das 93 amostras analisadas por ED-XRF.

As medidas de concentração elementar que apresentaram valores inferiores ao limite de detecção do elemento analisado, foram consideradas como sendo metade deste limite, conforme COHEN et al. (1991).

Tabela 4.6: Resultados da análise estatística descritiva das análises de *ED-XRF* do $MP_{2,5}$ coletado através do amostrador de pequenos volumes, Dicotômetro.

| Resultados de <i>ED-XRF</i> no $MP_{2,5}$, em ng/m^3 | | | | | | | |
|---|--------|---------|---------------|--------------|--------------|------------------|------------------|
| Elemento | Média | Mediana | Desvio Padrão | Mínimo Valor | Máximo Valor | Primeiro Quartil | Terceiro Quartil |
| Al | 288,10 | 206,80 | 255,20 | 61,3 | 1091,70 | 67,10 | 395,3 |
| Br | 3,82 | 3,17 | 3,39 | 0,46 | 24,81 | 1,28 | 4,31 |
| Ca | 35,76 | 23,60 | 33,39 | 5,15 | 192,94 | 15,37 | 45,34 |
| Cl | 18,75 | 7,56 | 68,10 | 2,75 | 652,27 | 7,46 | 7,78 |
| Cr | 5,75 | 4,67 | 3,03 | 1,70 | 22,58 | 4,61 | 4,83 |
| Cu | 13,56 | 12,49 | 5,41 | 4,76 | 35,58 | 10,30 | 15,86 |
| Fe | 153,8 | 112,00 | 131,00 | 29,10 | 590,30 | 62,70 | 195,20 |
| K | 240,50 | 145,70 | 233,90 | 25,70 | 1120,90 | 65,70 | 376,70 |
| Mn | 8,98 | 8,37 | 6,47 | 3,22 | 36,59 | 3,48 | 11,85 |
| Ni | 6,10 | 5,24 | 4,42 | 1,51 | 22,23 | 1,86 | 8,19 |
| P | 106,74 | 91,57 | 79,91 | 19,66 | 329,25 | 25,27 | 159,40 |
| Pb | 11,83 | 12,05 | 6,67 | 4,98 | 39,65 | 5,65 | 14,77 |
| Rb | 4,25 | 4,32 | 1,42 | 1,15 | 7,43 | 3,70 | 5,16 |
| S | 815,90 | 725,10 | 482,20 | 136,30 | 2209,10 | 439,60 | 1129,80 |
| Si | 352,40 | 249,10 | 293,60 | 54,00 | 1259,80 | 154,20 | 467,30 |
| Sr | 3,43 | 3,62 | 1,45 | 0,51 | 7,01 | 1,53 | 4,48 |
| Ti | 19,96 | 10,54 | 22,83 | 2,48 | 97,79 | 2,85 | 27,11 |
| V | 12,67 | 6,73 | 8,48 | 2,33 | 49,41 | 6,37 | 18,40 |
| Zn | 25,54 | 22,02 | 19,75 | 6,61 | 162,63 | 14,82 | 29,59 |

Tabela 4.7: Resultados da análise estatística descritiva das análises de *ED-XRF* do $MP_{2,5-10}$ coletado através do amostrador de pequenos volumes, Dicotômetro.

| Resultados de <i>ED-XRF</i> no $MP_{2,5-10}$, em ng/m^3 | | | | | | | |
|--|---------|---------|---------------|--------------|--------------|------------------|------------------|
| Elemento | Média | Mediana | Desvio Padrão | Mínimo Valor | Máximo Valor | Primeiro Quartil | Terceiro Quartil |
| Al | 1636,00 | 1053,00 | 1548,00 | 63,00 | 6094,00 | 507,00 | 2264,00 |
| Br | 1,937 | 1,270 | 1,080 | 1,030 | 6,740 | 1,260 | 2,810 |
| Ca | 374,6 | 262,9 | 306,1 | 11,70 | 1308,60 | 164,4 | 470,6 |
| Cl | 66,4 | 25,0 | 145,9 | 2,70 | 887,30 | 8,3 | 56,5 |
| Cr | 13,41 | 10,44 | 11,71 | 4,49 | 50,23 | 4,70 | 17,13 |
| Cu | 14,544 | 12,760 | 6,310 | 3,490 | 43,390 | 10,490 | 16,520 |
| Fe | 1328 | 949 | 1292 | 52 | 5570 | 382 | 1815 |
| K | 191,0 | 139,4 | 127,1 | 55,6 | 591,7 | 98,8 | 247,0 |
| Mn | 35,68 | 24,28 | 33,12 | 3,40 | 155,33 | 12,83 | 45,70 |
| Ni | 3,545 | 1,750 | 3,099 | 0,620 | 15,010 | 1,705 | 4,700 |
| P | 30,04 | 22,27 | 19,74 | 16,27 | 109,38 | 22,00 | 22,99 |
| Pb | 7,429 | 5,650 | 3,403 | 2,040 | 22,210 | 5,560 | 9,365 |
| Rb | 4,272 | 4,430 | 3,403 | 1,130 | 7,360 | 3,545 | 5,290 |
| S | 171,0 | 149,1 | 101,1 | 30,7 | 740,7 | 101,0 | 220,7 |
| Si | 2045 | 1531 | 1798 | 88 | 7821 | 706 | 2849 |
| Sr | 4,658 | 4,500 | 1798 | 1,340 | 9,410 | 3,540 | 5,610 |
| Ti | 268,3 | 6,75 | 261,4 | 5,8 | 1133,0 | 76,2 | 352,7 |
| V | 15,35 | 6,75 | 13,30 | 2,33 | 54,82 | 6,39 | 17,69 |
| Zn | 22,17 | 18,90 | 13,42 | 6,71 | 88,12 | 13,46 | 24,42 |

A Figura 4.22 apresenta o Box-plot dos elementos detectados no $MP_{2,5}$ obtidos através das análises de *ED-XRF*. Verifica-se que o S é o elemento mais abundante na fração fina, o mesmo pode ser oriundo de aerossol secundário formado na atmosfera através de reações entre o gás SO_2 e compostos orgânicos voláteis que são emitidos em atividades de combustão e emissões fugitivas.

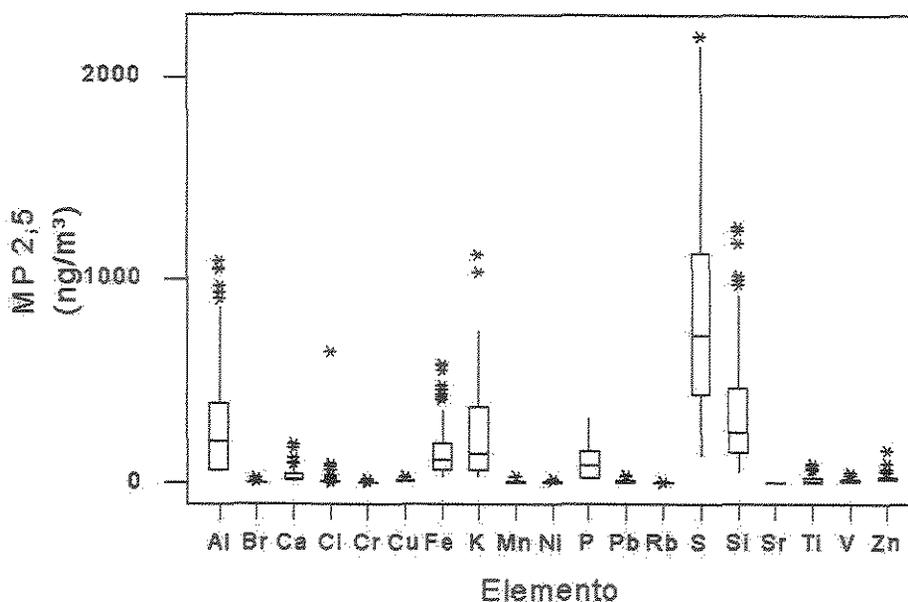


Figura 4.22: Box-Plot dos resultados de ED-XRF para o MP_{2,5}

Através da análise da Tabela 4.6 e da Figura 4.22, pode-se observar concentrações significativas dos elementos Al, Si, Fe provenientes principalmente de ressuspensão do solo. Os elementos K, P e S aparecem com maiores valores no material particulado fino (MP_{2,5}), os elementos K e P são provavelmente de origem industrial, uma vez que nas proximidades do ponto de coleta existem indústrias de fertilizantes.

A Figura 4.23 apresenta a composição elementar da fração fina considerando apenas os 12 elementos que foram observados em no mínimo 75% das amostras analisadas. Segundo SEINFELD (1986), os elementos produzidos durante processos de combustão geralmente estão na forma de óxidos (por ex. Fe₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃), mas a sua forma química é em geral incerta. Aqui os resultados estão apresentados na sua forma elementar. O Al apesar de ter apresentado uma concentração média alta para o período analisado não foi incluído por ter aparecido em menos de 75% das amostras das analisadas.

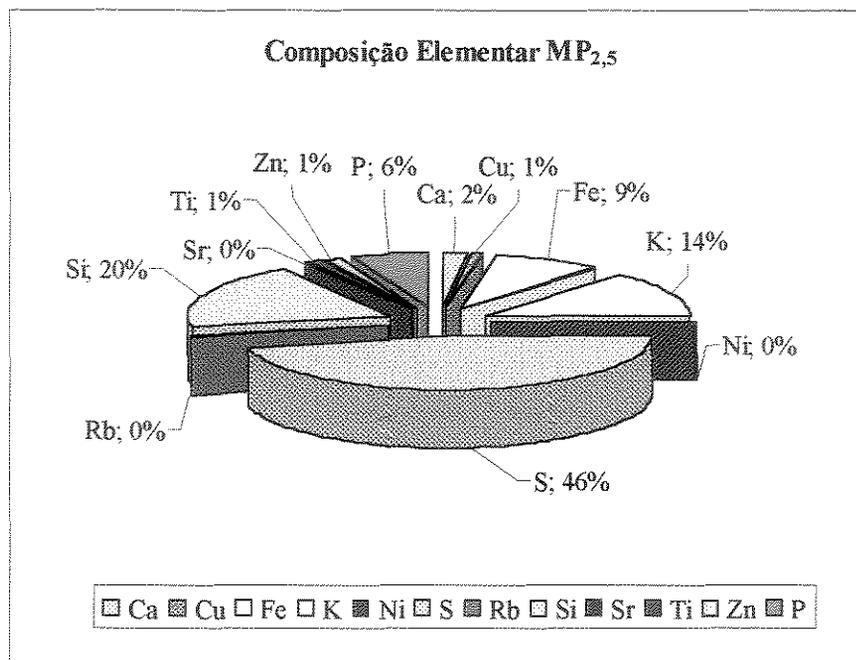


Figura 4.23: Composição elemental do MP_{2,5}

A Figura 4.24 apresenta o Box plot dos elementos detectados no MP_{2,5-10} obtidos através das análises de *ED-XRF*, e Figura 4.25 apresenta a composição elemental da fração grossa considerando apenas os 12 elementos que foram observados em no mínimo 75% das amostras analisadas.

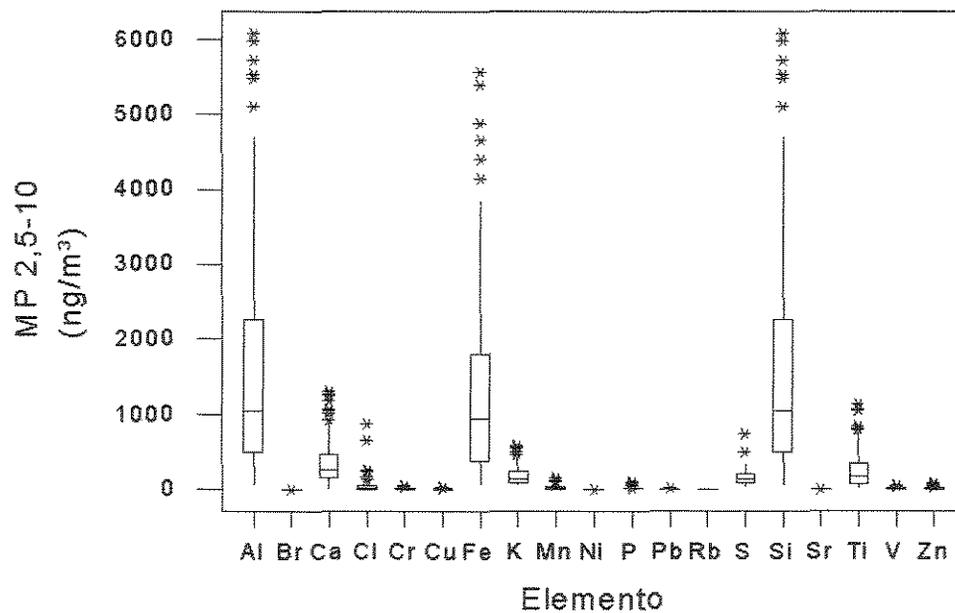


Figura 4.24: Box-Plot dos resultados de ED-XRF para o MP_{2,5-10}

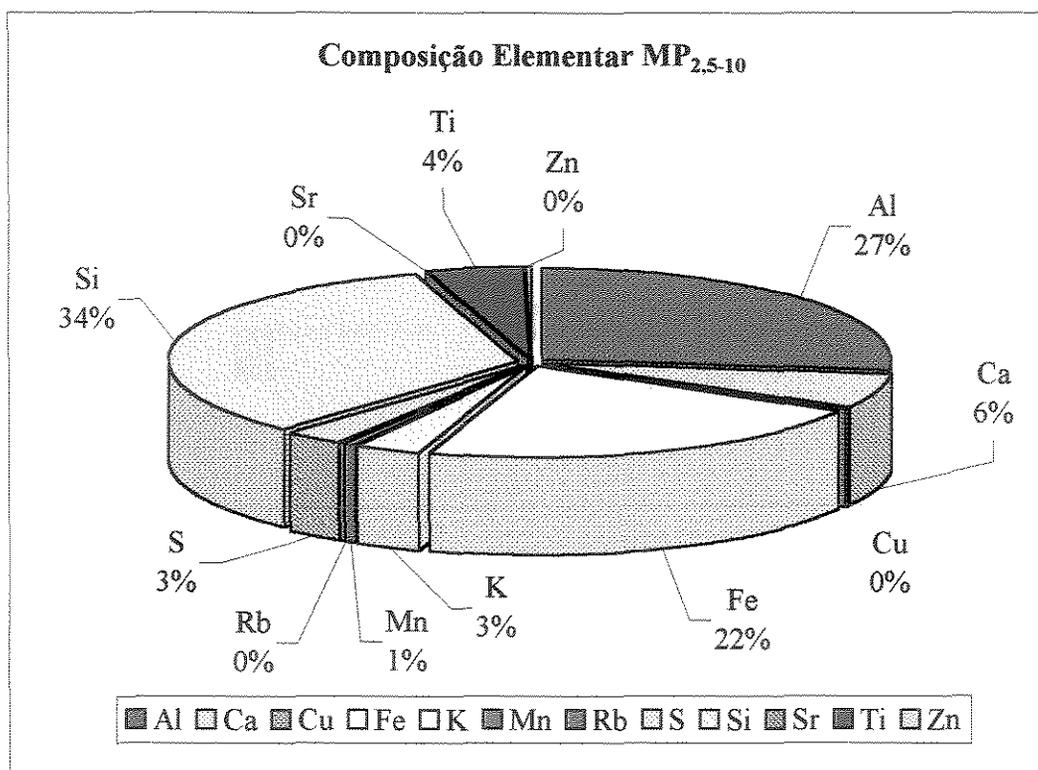


Figura 4.25: Composição elemental do MP_{2,5-10}

Os resultados obtidos para a concentração elemental obtida através das análises de *ED-XRF* confirmam resultados já reportados na literatura (LOPES 2003, MATSUMOTO 2001 e BRUNO et al., 2001) aos quais a fração grossa do MP₁₀ é composta principalmente por elementos da crosta terrestre, como pode ser visto na Tabela 4.7 e nas Figuras 4.24 e 4.25, elementos: Al, Ca, Fe, Si e Ti, e a concentração de S é maior na fração fina, como também observado por MARCAZZAN et. al (2001). O S provavelmente estar na forma de sulfato, uma vez que na atmosfera de Paulínia tem SO₂, conforme trabalhos desenvolvidos na região (CLEMENTE 2000, TRESMONDI, 2003).

Também foram observados elementos provenientes de processos industriais, tais como: Cr, V, Rb, Sr entre outros, resultados estes que foram interpretados através das técnicas estatísticas multivariadas e identificação dos componentes principais.

4.3.1 Análise da Variação sazonal da composição elementar do MP₁₀

Neste trabalho foi verificado que de acordo com os resultados de variação sazonal para o MP₁₀ a sua composição elementar varia de forma semelhante, ou seja, em geral as maiores concentrações elementares são observados nas estações mais secas, inverno e outono, e menores nas estações primavera e verão, conforme as Tabelas 4.8 e 4.9.

Tabela 4.8: Variação da composição elementar do MP_{2,5}

| Elemento (ng/m ³) | Inverno (n=19) | | Primavera (n=20) | | Verão (n=26) | | Outono (n=28) | |
|----------------------------------|-------------------|--------|---------------------|--------|-----------------|--------|------------------|--------|
| | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio |
| Al | 550,34 | 298,40 | 256,03 | 267,30 | 168,77 | 105,60 | 247,53 | 168,00 |
| Si | 663,34 | 358,80 | 324,34 | 286,70 | 204,04 | 126,20 | 301,21 | 177,80 |
| P | 156,11 | 90,70 | 97,94 | 81,70 | 80,12 | 64,70 | 108,53 | 69,30 |
| S | 1164,88 | 543,0 | 777,63 | 472,40 | 613,28 | 386,70 | 817,89 | 394,90 |
| Cl | 59,15 | 146,50 | 9,28 | 6,09 | 7,64 | 0,24 | 8,25 | 3,20 |
| K | 540,73 | 234,90 | 196,96 | 200,10 | 110,60 | 104,00 | 193,85 | 156,90 |
| Ca | 63,19 | 44,40 | 34,69 | 36,44 | 24,93 | 18,90 | 26,26 | 16,00 |
| Ti | 41,97 | 29,10 | 16,84 | 23,18 | 10,17 | 8,86 | 16,80 | 15,93 |
| V | 17,54 | 13,21 | 12,76 | 6,53 | 10,85 | 6,30 | 10,46 | 6,05 |
| Cr | 6,09 | 4,63 | 5,79 | 2,71 | 6,26 | 3,00 | 4,68 | 0,13 |
| Mn | 14,53 | 9,40 | 7,51 | 4,64 | 6,68 | 3,72 | 8,84 | 5,46 |
| Fe | 287,06 | 164,30 | 135,62 | 126,30 | 96,30 | 53,90 | 131,49 | 93,60 |
| Ni | 10,31 | 6,43 | 6,38 | 3,08 | 4,03 | 2,50 | 4,62 | 2,80 |
| Cu | 13,50 | 6,70 | 10,99 | 3,28 | 14,28 | 3,28 | 15,95 | 7,37 |
| Zn | 37,50 | 36,25 | 21,49 | 11,16 | 19,71 | 7,73 | 27,59 | 13,26 |
| Br | 7,61 | 5,41 | 2,80 | 2,05 | 2,60 | 1,32 | 3,25 | 1,32 |
| Rb | 4,60 | 1,60 | 4,11 | 1,25 | 4,03 | 1,36 | 4,41 | 1,55 |
| Sr | 3,15 | 1,46 | 3,45 | 1,46 | 3,46 | 1,38 | 3,61 | 1,60 |
| Pb | 16,38 | 9,47 | 8,99 | 4,56 | 9,77 | 4,90 | 14,07 | 5,10 |

n = número de amostras

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Verifica-se através da análise das Tabelas 4.8 e 4.9 que o comportamento sazonal observado para a composição elementar é mais pronunciado para a fração grossa que para a fina, isso ocorre provavelmente devido à maior predominância de partículas provenientes do solo presentes nesta fração. E como o fenômeno de precipitação atua mais fortemente nesta fração limpando o ar, o comportamento sazonal fica mais evidente. Como pode ser verificado na Tabela 4.9 os elementos tipicamente de ressuspensão do solo, Al, Si, Ca, Ti, e Fe apresentam um alto comportamento sazonal na atmosfera.

Tabela 4.9: Variação da composição elementar do MP_{2,5-10}

| Elemento (ng/m ³) | Inverno (n=19) | | Primavera (n=20) | | Verão (n=26) | | Outono (n=28) | |
|----------------------------------|-------------------|--------|---------------------|--------|-----------------|--------|------------------|--------|
| | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio | Média | Desvio |
| Al | 3210,44 | 1965,0 | 1334,70 | 1285,0 | 902,58 | 763,0 | 1560,19 | 1242,0 |
| Si | 3889,67 | 2255,0 | 1694,42 | 1501,0 | 1196,11 | 945,0 | 1939,00 | 1401,0 |
| P | 37,36 | 37,40 | 28,68 | 18,34 | 23,71 | 6,40 | 33,72 | 25,75 |
| S | 221,72 | 98,40 | 153,82 | 75,20 | 120,56 | 53,90 | 215,73 | 141,10 |
| Cl | 80,94 | 62,40 | 26,60 | 32,08 | 24,19 | 22,00 | 163,44 | 32,10 |
| K | 341,96 | 132,90 | 165,14 | 126,70 | 131,17 | 48,10 | 164,93 | 85,60 |
| Ca | 734,35 | 380,70 | 327,06 | 253,70 | 214,43 | 141,10 | 319,12 | 172,50 |
| Ti | 548,95 | 348,10 | 208,87 | 199,00 | 153,89 | 126,50 | 239,04 | 193,50 |
| V | 30,16 | 17,34 | 14,11 | 11,60 | 8,21 | 4,50 | 12,88 | 7,80 |
| Cr | 24,66 | 16,10 | 11,25 | 9,95 | 8,71 | 6,20 | 12,12 | 8,20 |
| Mn | 72,11 | 43,40 | 30,30 | 29,00 | 19,71 | 13,70 | 30,41 | 19,72 |
| Fe | 2715,28 | 1672,0 | 1085,75 | 1117,0 | 723,39 | 548,0 | 1169,73 | 889,0 |
| Ni | 6,43 | 4,94 | 3,26 | 2,32 | 2,08 | 1,05 | 3,22 | 1,75 |
| Cu | 18,21 | 9,23 | 12,06 | 3,45 | 13,39 | 3,70 | 15,90 | 7,20 |
| Zn | 33,05 | 20,00 | 20,34 | 12,00 | 16,78 | 6,90 | 21,76 | 8,10 |
| Br | 2,22 | 1,40 | 1,69 | 0,84 | 1,66 | 0,75 | 2,37 | 1,22 |
| Rb | 4,29 | 1,45 | 4,49 | 1,26 | 3,90 | 1,60 | 4,48 | 1,10 |
| Sr | 6,23 | 2,06 | 4,21 | 1,70 | 4,02 | 1,24 | 4,64 | 0,80 |
| Pb | 9,31 | 4,90 | 6,72 | 2,60 | 6,66 | 2,50 | 7,64 | 3,20 |

n = número de amostras

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

4.4 Análises de Componentes Principais aplicados aos resultados de ED-XRF

A técnica de análises de componentes principais foi aplicada aos resultados das análises de ED-XRF. Considerando-se os dados dos elementos detectados em pelo menos, 75% das amostras analisadas, foi aplicada a análise de componentes principais utilizando 12 variáveis (elementos) tanto para a fração fina (MP_{2,5}) como para a fração grossa (MP_{2,5-10}).

4.4.1 Fração fina (MP_{2,5})

Para a análise de componentes principais da fração fina, foram consideradas as seguintes variáveis: Ca, Cu, Fe, K, Ni, S, Rb, Si, Sr, Ti, Zn e P. Além dessas variáveis, foram acrescentadas as variáveis: O₃, SO₂ e NO_x para enriquecer a interpretação dos resultados.

Após a análise, foram obtidos 4 componentes principais que explicam 76,9 % da variabilidade dos dados. Na Tabela 4.10 encontram-se os resultados desta análise de componentes principais para a fração fina.

Tabela 4.10: Matriz de componentes principais para o particulado fino (MP_{2,5})

| Variável | CP1 | CP2 | CP3 | CP4 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Ca | -0,306 | 0,024 | -0,055 | 0,061 |
| Cu | -0,123 | -0,234 | 0,362 | 0,385 |
| Fe | -0,356 | -0,149 | -0,132 | -0,057 |
| K | -0,346 | -0,031 | 0,016 | -0,040 |
| Ni | -0,281 | 0,145 | -0,054 | 0,117 |
| S | -0,266 | 0,422 | 0,255 | -0,010 |
| Rb | -0,107 | -0,269 | 0,538 | -0,275 |
| Si | -0,361 | -0,053 | -0,141 | -0,092 |
| Sr | 0,001 | -0,282 | 0,487 | -0,393 |
| Ti | -0,327 | -0,222 | -0,227 | -0,110 |
| Zn | -0,262 | 0,077 | 0,232 | 0,375 |
| P | -0,218 | 0,483 | 0,257 | 0,039 |
| O ₃ | -0,095 | 0,416 | -0,062 | -0,498 |
| SO ₂ | -0,227 | -0,193 | -0,194 | -0,370 |
| NO _x | -0,264 | -0,262 | -0,143 | 0,228 |
| | | | | |
| Autovalor | 6,808 | 1,908 | 1,5415 | 1,2778 |
| % da Variância | 45,40 | 12,70 | 10,30 | 8,50 |
| % da Variância acumulada | 45,40 | 58,10 | 68,40 | 76,90 |

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

O primeiro fator está fortemente associado à ressuspensão do solo: Ca, Fe, K, Si e Ti. O segundo fator associa os elementos: S, P e O₃. O S é proveniente de queima de combustíveis fósseis, P tem origem industrial e o O₃ deve ser proveniente de transporte de plumas envelhecidas uma vez que o mesmo não está associado ao seu precursor NO_x.

Várias indústrias da região queimam óleo combustível para geração de energia: Rhodia, Du Pont, Chevron, emitindo quantidades significativas de SO_x para a atmosfera.

O terceiro componente está associado a fontes industriais: Cu, Rb e Ti tendo como provável origem as indústrias da região. O Cu também pode ter origem automotiva, uma vez que o mesmo é emitido devido ao desgaste dos freios dos veículos

O quarto componente também está associado a fontes industriais: Cu, Sr, Zn e SO₂ associados a O₃, indicando também ser de origem industrial. O O₃ como citado anteriormente, deve ser proveniente do transporte de plumas. Estes resultados indicam que a fração fina do MP₁₀ tem como principal fonte as indústrias. Como esta fração é a mais prejudicial, é preciso que medidas de controle mais eficientes sejam adotadas para diminuir a emissão destes poluentes dessas fontes.

4.4.2 Fração grossa (MP_{2,5-10})

Para a análise de componentes principais da fração grossa, foram consideradas as seguintes variáveis: Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Rb, S, Si, Sr, Ti e Zn. Após a análise, foram obtidos 3 componentes principais que explicam 77,3 % da variabilidade dos dados. A Tabela 4.11 apresenta os resultados das análises de componentes principais para a fração grossa.

O primeiro componente principal está fortemente associado à ressuspensão do solo: Al, Ca, Fe, K, Mn, Si e Ti, confirmando o que já havia sido reportado em outros trabalhos (LOPES 2003, MARQUES 2001, MARCAZZAN et. al, 2001 e MATSUMOTO, 2000).

Tabela 4.11: Matriz de componentes principais para o particulado grosso (MP_{2,5-10})

| Variável | CP1 | CP2 | CP3 |
|--------------------------|-------|--------|--------|
| Al | 0,318 | -0,133 | -0,112 |
| Ca | 0,315 | 0,078 | -0,056 |
| Cu | 0,202 | 0,330 | 0,086 |
| Fe | 0,323 | -0,085 | -0,101 |
| K | 0,317 | 0,062 | -0,033 |
| Mn | 0,322 | -0,048 | -0,070 |
| Rb | 0,099 | -0,311 | 0,713 |
| S | 0,090 | 0,682 | 0,225 |
| Si | 0,322 | -0,107 | -0,100 |
| Sr | 0,251 | -0,081 | 0,363 |
| Ti | 0,318 | -0,126 | -0,117 |
| Zn | 0,242 | 0,346 | 0,225 |
| O ₃ | 0,224 | -0,204 | -0,268 |
| SO ₂ | 0,058 | 0,302 | -0,346 |
| NO _x | 0,228 | -0,075 | 0,065 |
| | | | |
| Autovalor | 9,09 | 1,36 | 1,15 |
| % da Variância | 60,6 | 9,1 | 7,6 |
| % da Variância acumulada | 60,6 | 69,7 | 77,3 |

A Tabela 4.12 apresenta as relações entre os elementos provenientes do solo, constantes na literatura e as obtidas neste trabalho, para as frações fina e grossa e para a soma das duas, ou seja MP₁₀. As relações foram obtidas considerando-se as médias das concentrações para todo o período. Verifica-se que os valores obtidos para a razão Si/Fe diferem bastante do valor apresentado por VINOGRADOV (1959) e pela literatura citada por ANDRADE (1986), no entanto se aproximam aos valores obtidos no trabalho realizado por ANDRADE em São Paulo em 1986. Isto pode ser explicado devido às diferenças existentes nos diversos tipos de solo. Como Paulínia está no estado de São Paulo podemos associar o solo de São Paulo ao de Paulínia. No entanto, ANDRADE (1986) cita que os resultados obtidos em seu trabalho para a composição elementar do MP₁₀ apresentaram vários problemas para as análises de composição elementar o que justifica a diferença observada entre os valores obtidos em seu trabalho e na literatura.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Tabela 4.12: Relação entre os elementos majoritários da fonte do solo.

| Razão | VINO GRADOV (1959) | CETESB (2001a) | ANDRADE (1986) | | Resultados obtidos neste trabalho | | |
|-------|--------------------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | Literatura | obtido | MP _{2,5} | MP _{2,5-10} | MP ₁₀ |
| Si/Fe | 8,68 | - | 8,25 | 2,10 | 2,30 | 1,54 | 1,62 |
| Al/Fe | 1,87 | 1,26 | 1,78 | 1,34 | 1,90 | 1,23 | 1,30 |
| Ca/Fe | 0,36 | - | 0,38 | 0,73 | 0,23 | 0,28 | 0,30 |
| Mg/Fe | 0,17 | - | - ^a | - ^a | - | - | - |
| Na/Fe | 0,17 | - | - | - | - | - | - |
| K/Fe | 0,36 | - | - | - | 1,56 | 0,14 | 0,30 |
| Ti/Fe | 0,12 | - | - | - | 0,13 | 0,20 | 0,20 |
| Mn/Fe | 2,23x10 ⁻² | 2,27x10 ⁻³ | - | - | 5,84x10 ⁻² | 2,7x10 ⁻² | 3,0x10 ⁻² |
| Cr/Fe | 5,26x10 ⁻³ | 8,82x10 ⁻⁴ | - | - | 3,74x10 ⁻² | 1,0x10 ⁻² | 1,13x10 ⁻² |
| V/Fe | 2,63x10 ⁻³ | 2,61x10 ⁻³ | - | - | 8,24x10 ⁻² | 1,16x10 ⁻² | 2,0x10 ⁻² |
| Co/Fe | 2,10x10 ⁻⁴ | 1,51x10 ⁻⁴ | - | - | - | - | - |

a - dados não apresentados nesta referência

Para os valores das razões de Al/Fe e Ca/Fe é possível observar que os resultados obtidos neste trabalho não diferem muito dos outros resultados reportados. Para a razão K/Fe, verifica-se que o resultado deste trabalho para a fração fina é aproximadamente 4 vezes maior do que o apresentado na literatura citada. Isto se deve provavelmente a presença da indústria de fertilizantes que se encontra instalada em Paulínia, local do monitoramento. Em relação à razão Ti/Fe, é possível verificar resultados semelhantes aos da literatura. Já para as razões Mn/Fe, Cr/Fe e V/Fe, foram observados valores aproximadamente 2 vezes maiores do que o da literatura citado por ANDRADE, indicando assim contribuições de indústrias da região nas concentrações de Mn, Cr e V. A presença do Vanádio pode ser atribuída à queima de óleo combustível conforme ANDRADE (1986). Comparando com os resultados apresentados pela CETESB (2001a) onde foram analisadas amostras do solo de Campinas (Instituto Agrônomo de Campinas), verifica-se que as relações encontradas neste trabalho foram bastante superiores aos reportados pela CETESB

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

corroborando com o que foi observado quando se comparou com os resultados obtidos por VINOGRADOV (1959). Levando em consideração que no trabalho desenvolvido pela CETESB foram analisadas amostras do solo de Campinas, os resultados obtidos neste trabalho devem ser melhor investigados uma vez que apresentaram concentrações altas dos elementos Mn, Cr e V.

O segundo componente está associado a fontes industriais e automotivas: Cu, Rb e fontes de combustíveis fósseis: S. O terceiro componente de maneira análoga está associado a fontes industriais: Rb e Sr e combustíveis fósseis. Através destes resultados de composição elementar foi confirmado que a principal fonte de geração da fração grossa do MP₁₀ é a ressuspensão do solo. No entanto, se aos resultados de composição elementar forem adicionadas às análises de carbono, será possível observar que a maior fração do MP₁₀ é referente à parcela de carbono elementar, conforme Figura 4.26.

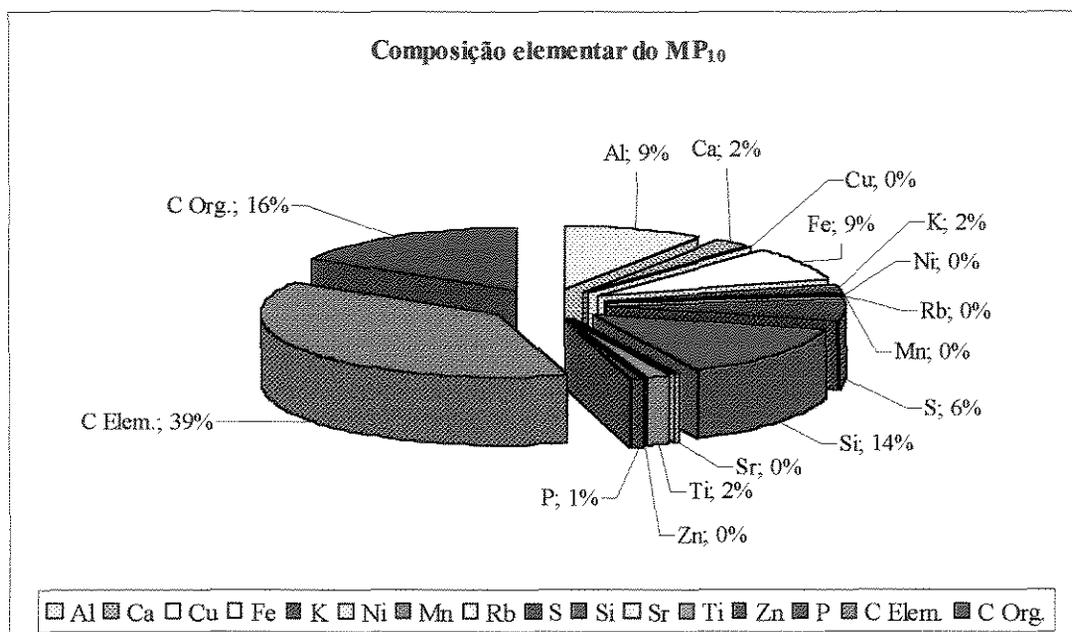


Figura 4.26: Composição elementar do MP₁₀, considerando as frações orgânicas.

Vale salientar que os dados de carbono não foram adicionados aos dados de XRF no estudo estatístico multivariado realizado, porque as análises de EDXRF foram realizadas nos filtros de teflon e as de carbono nos filtros de microfibras de quartzo. E como foi descrito no item 4.2.1, os resultados obtidos através de cada amostrador apresentaram valores diferentes, com isso os erros que seriam atribuídos ao adicionarmos os dados de carbono aos de EDXRF e seriam bastante significativos. Pelo mesmo motivo, a Figura 4.26

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

deve ser analisada com cautela. No entanto, conforme mencionado anteriormente pode-se observar que a maior parte da composição do MP₁₀ é proveniente de compostos de carbono e de elementos de ressuspensão de solo, uma vez que ao serem acrescentadas às frações de carbono as percentagens de elementos de origem industrial tendem a zero. Vale salientar, que só foram consideradas as concentrações de carbono e de composição elementar para fechar o balanço do MP₁₀, mas isto não é o que ocorre na realidade visto que no material particulado inalável existem outros compostos que não foram contabilizados aqui como sulfatos e compostos de nitrogênio. Além disso, as partículas também são higroscópicas arrastando uma parcela de água adicionada a sua superfície. Estes resultados representam o que foi obtido por este trabalho, os dados de COV's não foram considerados por se constituírem numa quantidade pequena de amostras.

4.5 Resultados de Dessorção de COV's

Os compostos orgânicos voláteis selecionados para análise no MP₁₀ coletado foram: benzeno, n-heptano, tolueno, cloro-benzeno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno, cumeno, 1,3,5 Trimetilbenzeno (TMB) e n-decano. Estes compostos foram pré-selecionados no trabalho realizado por SOUSA (2002) por serem os compostos observados e quantificados na atmosfera de Paulínia.

Na Tabela 4.13 estão apresentados os resultados das concentrações de COV's, analisados em 30 amostras de filtros de microfibras de quartzo contendo material particulado inalável coletado no bairro João Aranha em Paulínia.

Medidas de concentração das espécies que foram mais baixas que o limite de detecção de método, foram assumidas como sendo metade desse limite, conforme SOUSA (2002).

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Tabela 4.13: Resultados da análise estatística descritiva das análises de dessorção dos compostos orgânicos voláteis presentes no MP₁₀, em ng do composto/g de MP₁₀.

| Composto | Média | Mediana | Desvio Padrão | Mínimo Valor | Máximo Valor | Primeiro Quartil | Terceiro Quartil |
|---------------|-------|---------|---------------|--------------|--------------|------------------|------------------|
| Benzeno | 69,60 | 39,10 | 97,6 | 13,10 | 491,60 | 23,90 | 67,80 |
| n-heptano | 29,15 | 12,80 | 40,80 | 2,30 | 205,32 | 5,10 | 42,80 |
| Tolueno | 48,21 | 25,20 | 46,13 | 11,10 | 211,00 | 17,70 | 64,54 |
| Cloro-benzeno | 13,44 | 8,52 | 15,06 | 0,06 | 72,70 | 5,40 | 14,85 |
| Etilbenzeno | 6,25 | 4,60 | 7,80 | 0,56 | 43,06 | 2,10 | 7,64 |
| m,p-xileno | 32,30 | 9,90 | 58,90 | 2,10 | 284,60 | 6,10 | 25,00 |
| o-xileno | 23,47 | 6,72 | 31,32 | 0,51 | 104,95 | 3,40 | 37,24 |
| Cumeno | 3,52 | 3,00 | 2,70 | 0,52 | 14,46 | 1,60 | 4,54 |
| 1,3,5 TMB | 25,70 | 21,00 | 17,34 | 4,90 | 70,30 | 14,50 | 34,46 |
| n-decano | 24,80 | 19,85 | 14,50 | 6,50 | 63,90 | 13,00 | 35,72 |

A Figura 4.27 apresenta os resultados de concentração de compostos orgânicos voláteis dessorvidos do material particulado inalável em função da data de coleta da amostra.

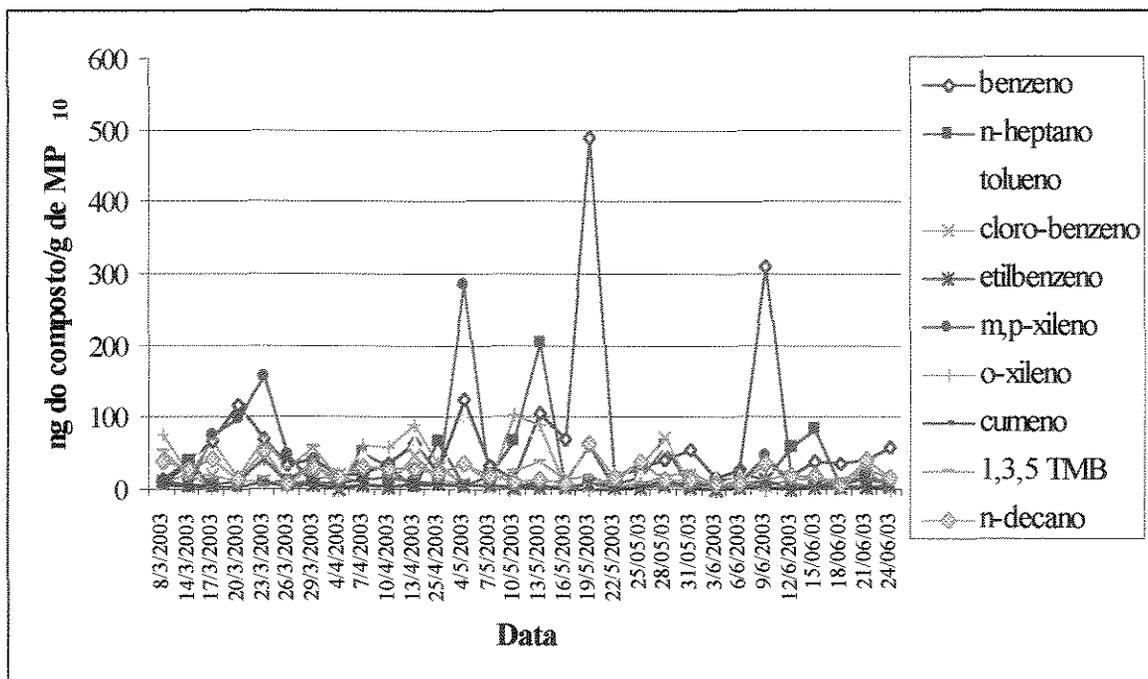


Figura 4.27: Resultados das análises de dessorção de COV's presentes no MP₁₀

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Analisando a Figura 4.27 e a Tabela 4.13, verifica-se que os compostos benzeno, tolueno e m,p xileno foram os encontrados em maiores concentrações no material particulado coletado. Atenção maior deve ser dada ao benzeno, composto tido como cancerígeno, e que neste trabalho foi detectado em concentrações bastante elevadas: no dia 19/05 com uma concentração de 491,58 ng/g (37,8 ng/m³) e no dia 09/06 com uma concentração de 309,84 ng/g (18,10 ng/m³). O Tolueno é considerado tóxico sendo sua ação principal no sistema nervoso central, conforme WHO (1987).

Através da Figura 4.27, observa-se uma variação temporal dos resultados de concentração de COV's na atmosfera do Bairro João Aranha, onde maiores valores foram obtidos no mês de maio de 2003, conforme pode ser visto na Figura 4.28. Através dos dados cedidos pela Estação da Rhodia verifica-se que, neste mês ocorreu uma das menores taxas de radiação solar do período analisado (150,20 Watt/m²), acarretando assim numa menor formação de radicais. Além disso, neste mês foi observada a menor incidência de chuvas do período (0,04 mm). Conforme dados cedidos pelo CEPAGRI/UNICAMP, fatores estes que influenciam diretamente na dispersão dos poluentes na atmosfera. A Tabela 4.11 apresenta os valores de radiação solar e precipitação para o período de monitoramento de COV's.

Tabela 4.14: Dados de radiação solar e precipitação para o período de monitoramento dos COV's, (Dados da Estação da Rhodia** e do CEPAGRI*).

| Mês | Precipitação (mm)* | Radiação solar (Watt/m ²)** |
|-------|--------------------|---|
| Março | 3,92 | 199,00 |
| Abril | 1,30 | 168,10 |
| Mai | 0,04 | 150,20 |
| Junho | 0,90 | 131,00 |

A Figura 4.28 apresenta a concentração média mensal para os 10 VOC's analisados durante os 6 meses.

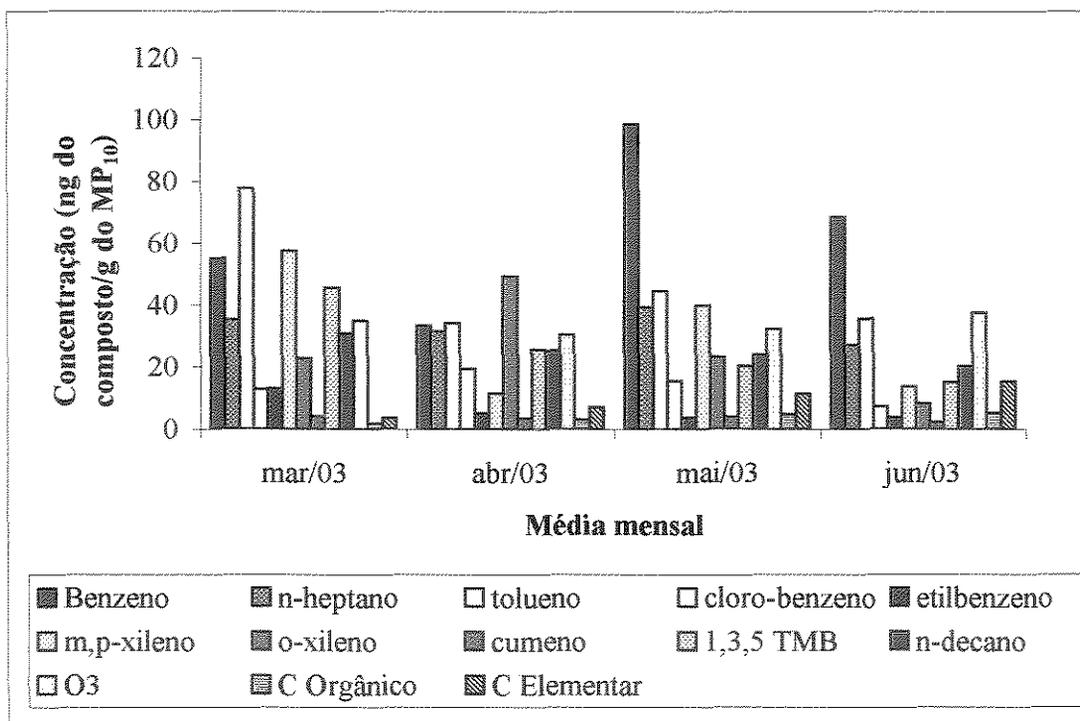


Figura 4.28: Concentração média do VOC em função do mês.

A Figura 4.29 apresenta as concentrações médias obtidas para cada composto analisado no período, na qual é possível se observar que os compostos que apresentaram maiores concentrações médias foram o benzeno e o tolueno. Vale salientar, que de acordo com KOURTIDIS et. al (2002) o tempo de residência do tolueno na atmosfera é inferior ao do benzeno, justificando assim as maiores concentrações de benzeno obtidas neste trabalho. Outro ponto a se considerar é que o número de fontes de emissões de tolueno pode ser menor do que o de benzeno.

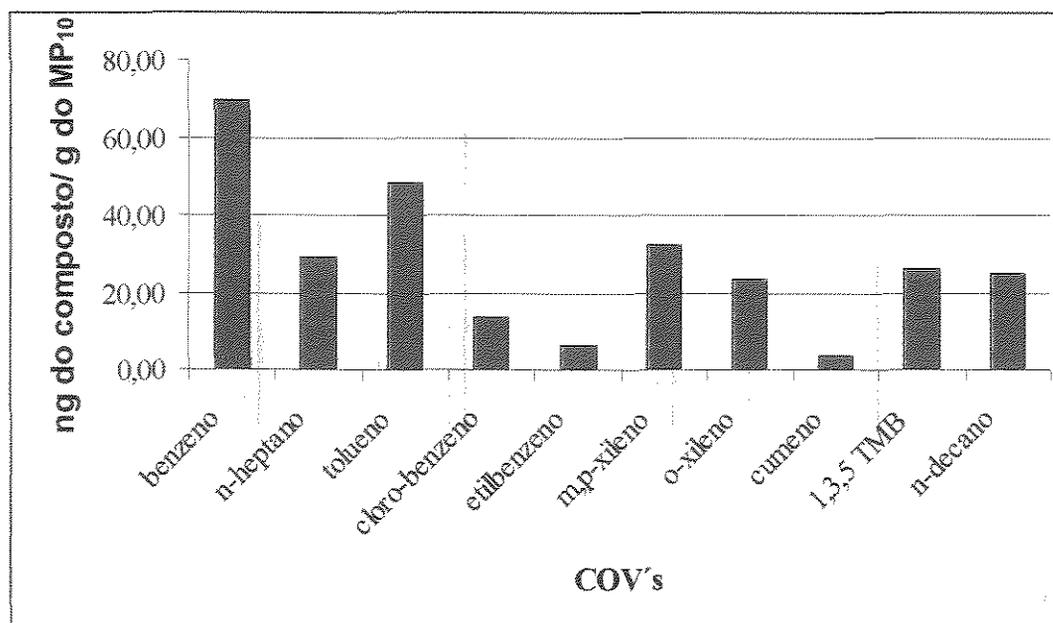


Figura 4.29: Concentração média obtida para cada composto analisado no período

Através da Figura 4.30 pode-se observar que a concentração de tolueno na atmosfera é influenciada pela velocidade do vento e que geralmente ocorre um aumento na concentração de tolueno quando há aumento na velocidade do vento, ou seja, as duas variáveis variam proporcionalmente.

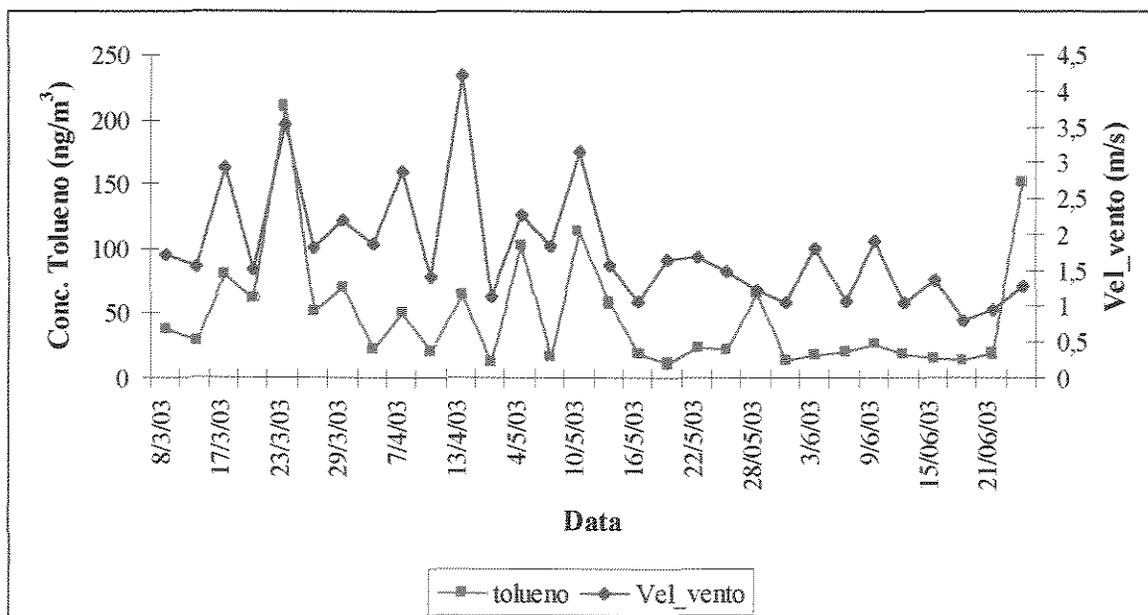


Figura 4.30: Variação temporal do Tolueno referente à velocidade do vento

Resultados similares são observados para o benzeno, conforme Figura 4.31, mas é possível observar que a variação da concentração do benzeno em relação à velocidade do vento é menos acentuada que para o tolueno. Uma possível explicação para isso, é seu maior tempo de permanência na atmosfera.

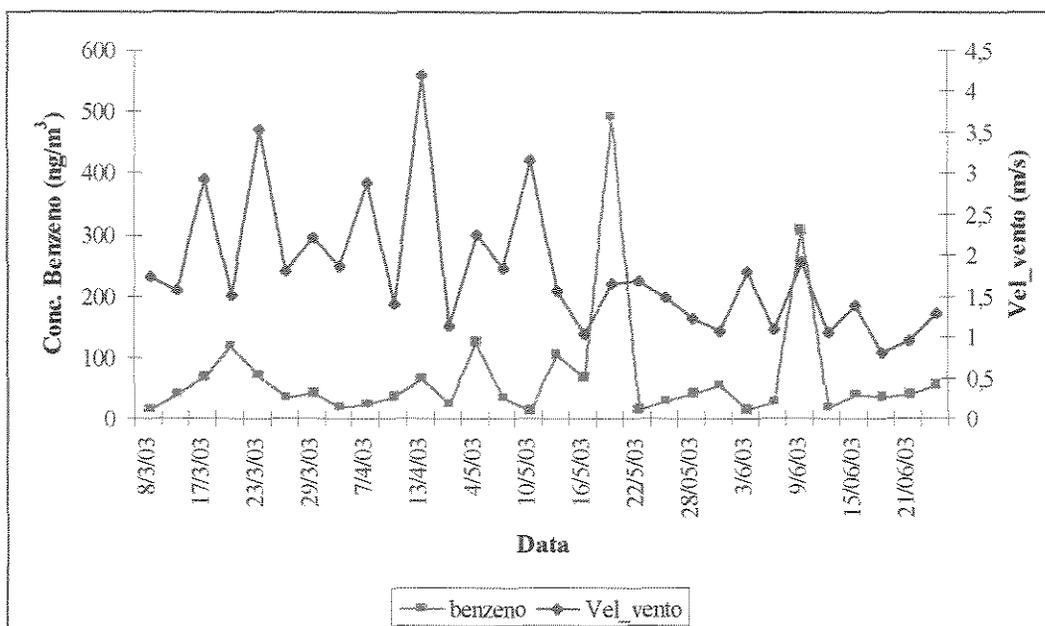


Figura 4.31: variação temporal do Benzeno referente à velocidade do vento

KOURTIDIS et. al (2002) realizaram comparações entre as concentrações dos compostos benzeno e tolueno na atmosfera em relação à velocidade do vento e concluíram que maiores concentrações são observadas em menores velocidades de vento, resultados contrários aos obtidos neste trabalho. Uma possível explicação é a de que no trabalho realizado por KOURTIDIS et. al (2002) os COV's foram analisados na fase gasosa em determinados horários do dia e aqui foram avaliados na fase particulada após 24 horas de coleta, ou seja, neste trabalho a amostragem do COV's foi realizada de acordo com o monitoramento do MP₁₀, uma vez que o objetivo foi de quantificar os compostos orgânicos voláteis presentes no MP₁₀ coletado.

Através dos resultados obtidos foi possível quantificar a presença dos compostos orgânicos voláteis selecionados, no material particulado presente na atmosfera do bairro João Aranha em Paulínia.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

É importante ressaltar que as concentrações de COV's em material particulado são da ordem de ng/m^3 , como foi observado neste trabalho, enquanto os mesmos compostos na sua forma gasosa na atmosfera encontram-se em concentrações da ordem de $\mu\text{g/m}^3$, conforme verificado por SOUSA (2002), onde foram encontradas concentrações de 9,4 e 11,1 $\mu\text{g/m}^3$ para o período de julho a setembro de 2001, para o tolueno e benzeno, respectivamente .

No trabalho realizado por SOUZA (2002) foram encontradas maiores concentrações para o composto tolueno que para o benzeno, aos resultados obtidos neste trabalho são diferentes.

Estes resultados são bastante relevantes uma vez que foi possível verificar que o MP_{10} pode conter quantidades significativas de benzeno. Agora é preciso que seja dada continuidade às análises de COV's presentes no material particulado para que os resultados encontrados aqui sejam consolidados. Talvez fosse interessante realizar amostragens de partículas que deixam as fontes, por exemplo, para que fosse possível verificar se as partículas já são lançadas à atmosfera com quantidades significativas de COV's ou se ocorre adsorção dos mesmos às partículas na atmosfera.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Este trabalho realizou o monitoramento e caracterização do material particulado inalável no bairro João Aranha em Paulínia/SP/Brasil, no período de julho/02 a junho/03. Para o seu desenvolvimento foram coletadas amostras dos particulados em dois equipamentos distintos, o *High Vol* e o Dicotômetro, utilizando metodologias recomendadas pela literatura. A partir dos resultados obtidos através dos dados e análises dos materiais coletados, podem-se estabelecer as conclusões a seguir:

- Em relação à concentração de MP_{10} presente na atmosfera do bairro João Aranha, foi observado um comportamento sazonal, sendo que foram detectadas três ultrapassagens do padrão diário de qualidade do ar estabelecido pelo CONAMA, que é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, quando foi realizado o monitoramento com o amostrador de grandes volumes *High Vol*, este padrão, de acordo com a norma, não deve ser ultrapassado mais que uma vez por ano. Verifica-se que o nível de poluição deste bairro é elevado, justificando a escolha do mesmo para realizações de estudos de monitoramento de poluentes do ar. A média aritmética anual ficou acima do padrão anual que é de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mais precisamente $57,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, item 4.1.1.
- O Brasil ainda não possui padrões de qualidade do ar para o $MP_{2,5}$, mas nos Estados Unidos foram estabelecidos padrões para este poluente desde 1997. Os padrões estabelecidos são de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média anual e $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média diária. Considerando-se estes valores como de referência, verifica-se que o padrão diário foi ultrapassado três vezes durante o período de monitoramento e que o padrão anual foi ultrapassado neste trabalho: a média anual encontrada para o $MP_{2,5}$ foi de $19,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, item 4.1.2.1.
- O índice CETESB foi aplicado aos dados coletadas neste trabalho para os equipamentos *High Vol* e Dicotômetro, para que fosse calculada a qualidade do ar durante o período de monitoramento. Foi observado que para o período de julho de 2002 a junho de 2003, a qualidade do ar no Bairro João Aranha mostrou-se boa em 50 dias (52%), regular em 59

dias (45%) e inadequada em 3 dias (3%), num total de 112 dias de coletas usando o amostrador High Vol. E usando o amostrador Dicotômetro, a qualidade do ar mostrou-se boa em 87 dias (78%) e regular em 25 dias (22%), item 4.1.3. Ou seja, observou-se diferenças nos resultados obtidos pelo monitoramento realizado através dos equipamentos High Vol e Dicotômetro.

- O material particulado coletado foi analisado através da técnica de termometria para determinação das frações de carbono orgânico e elementar presentes no MP₁₀, sendo verificado que a fração de carbono elementar é mais significativa, indicando portanto que a fração orgânica do material particulado inalável é proveniente de fontes primárias, tais como combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa, item 4.2.

- A aplicação de técnicas multivariadas aos dados de carbono elementar juntamente com os dados de O₃, NO_x, SO₂, radiação solar e precipitação, identificou 2 componentes principais que explicam 70,9 % da variância, item 4.2.1.

- Os resultados das análises de EDXRF e a aplicação de técnicas estatísticas multivariadas mostraram que a composição da fração grossa do MP₁₀ é proveniente, principalmente, de ressuspensão do solo e que a fração fina é oriunda, principalmente, de processos de combustão e de aerossóis secundários, item 4.3 e 4.4.

- Para a quantificação dos COV's, foram analisadas 30 amostras de filtros de microfibras de quartzo contendo MP₁₀ através da técnica de dessorção térmica tendo sido possível quantificar com sucesso os seguintes compostos: benzeno, n-heptano, tolueno, clorobenzeno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno, cumeno, 1,3,5 Trimetilbenzeno (TMB) e n-decano. Os compostos benzeno e tolueno foram os detectados em maiores quantidades, e os maiores valores de concentração foram obtidos no mês de maio de 2003, mês este que apresentou uma das menores taxas de radiação e com a menor quantidade de precipitação dentro do período analisado, fatores estes que dificultam a dispersão dos poluentes na atmosfera, item 4.5.

- O monitoramento e caracterização do material particulado inalável presente na atmosfera do Bairro João Aranha foi realizado com sucesso, uma vez que além da determinação da concentração mássica do MP₁₀ na atmosfera, também foram realizadas análises de determinação de composição química elementar através da técnica de EDXRF,

determinação da fração orgânica total presente no mesmo, assim como separação das frações de carbono elementar e orgânico. A aplicação de técnicas multivariadas aos dados obtidos permitiu fazer-se uma estimativa das principais fontes de geração do material coletado. As análises de dessorção de COV's foram bastante relevantes, por ser tratar de uma técnica inovadora sem a necessidade de digestão da amostra. Permitindo quantificar os VOC's em amostras de filtros contendo MP₁₀.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Continuidade do monitoramento do MP₁₀ na região, uma vez que foram observadas neste trabalho três ultrapassagens do padrão diário durante o período de um ano, além de ultrapassagem do padrão anual e ainda para confirmar a reprodutibilidade no comportamento da distribuição dos poluentes na Região de estudo de acordo com as estações do ano.
- Realizar o monitoramento de COV's com tubos de resina paralelamente ao monitoramento do MP₁₀ visando observar com clareza a quantidade de COV's por dois processos diferentes e ainda determinar quanto da concentração de COV's presente na parte gasosa fica retido no filtro. Também realizar o monitoramento de COV's no material particulado na saída da fonte.
- Fazer um estudo da influência do modo de armazenamento dos filtros após coleta até a realização das análises de caracterização do material coletado.
- Aplicar análises de componentes principais absolutas aos dados para determinar a percentagem de cada fonte no MP₁₀ coletado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO, C. D., MARTINS, M. H. R. B., ROMANO, J. e GODINHO, R. São Paulo Aerosol Characterization Study. *Journal of the Air & Waste Management*, v. 47, p. 1297-1300, 1997.
- ANDRADE, M. F. Propriedades da Matéria Particulada Inalável do Aerosol Atmosférico de São Paulo, USP/IF, Dissertação de mestrado, 1986.
- ANDRADE, F., ORSINI, C. and MAENHAUT, W. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, vol.28, n. 14, p. 2307-2315, 1994.
- ARBEX, M. A. Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara, USP/FM, Tese de doutorado, 2001.
- AZEVEDO, D. A., MOREIRA, L. S., SIQUEIRA, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosol from urban áreas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, Vol. 33, p.4987-5001, 1999.
- BAIRD, C. Química Ambiental, 2ª edição, Porto Alegre, Bookman, 2002.
- BAUER, S. Trends in Analytical Chemistry, vol 15, p. 202, 1995.
- BIDLEMAN, T. F. Environmental Science Technology, vol 22, 361, 1988.
- BOUÉRES, L. C. S., ORSINI, C. M. Q. Fine and coarse elemental components in the urban aerosol of São Paulo, Brazil. *Nuclear Instruments and Methods*, 181, p. 417-424, 1981.
- BOUBEL, R. W. et al. – Fundamentals of Air Pollution – Academic Press, p.553, 1994.

Referências Bibliográficas

- BRAGA, C. F., TEIXEIRA, E. C., MIGLIAVACCA, D., CARVALHO, F. G. Análises Sequenciais de Agrupamento Aplicadas ao Estudo de Partículas Atmosféricas. *Química Nova*, Vol. 25, p. 902-908, 2002.
- BREED, C. A., AROCENA, J. M. and SUTHERLAND, D. Possible sources of PM₁₀ in Prince George (Canada) as revealed by morphology and in situ chemical composition of particulate. *Atmospheric Environment*, vol 36, p. 1721-1731, 2002.
- BRUNO, R. L., ALMEIDA A. F., COURY J. R., "Concentração de Material Particulado Fino, MP₁₀, e Super Fino, MP_{2,5}, Presentes na atmosfera na Cidade de São Carlos". Anais do ENEMP, 2001, publicado em CD-ROM.
- BRUNO, R. L., ALMEIDA A. F., GONÇALVES, J. A., NASCIMENTO FILHO, V. e COURY J. R., "Concentração de Material Particulado Fino, PM-10, e Super Fino, MP-2,5, Presentes na atmosfera na Cidade de São Carlos e suas possíveis fontes". ENEMP, 2002, publicado em CD-ROM.
- CASTANHO, A. D. A. A Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo, USP/IF. Dissertação de Mestrado, p.130, 1999.
- CASTANHO, A. D. A, ARTAXO, P. Winter and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, Vol. 35, p. 4889-4902, 2001.
- CELLI, C. E. Monitoramento do Material Particulado Respirável Suspenso na Atmosfera do Centro da Cidade de São Carlos - SP. UFSCar/DEQ, Dissertação de Mestrado, p.125, 1999.

Referências Bibliográficas

CELLI, C. E., MARQUES, K. A., MANOSSO, F. G., MACHADO, A. P. G., MÜLLER E. B., W. M., CARVALHO, AGUIAR, M. L., e COURY, J. R. "Monitoramento da concentração de material particulado suspenso na atmosfera da cidade de São Carlos (SP)". Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), volume 2, 1998.

CEPAGRI. Centro de Pesquisa e Ensino em Agricultura. Estações climáticas. Capturado em 11/11/2003. Disponível na Internet: <http://www.cpa.unicamp.br>.

CETESB, Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo – 1999. São Paulo: CETESB, 2000, 63 p.

CETESB, Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo – 2000. São Paulo: CETESB, 2001, 94 p.

CETESB, Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo, 2001a. Capturado em 08/08/2004. Disponível na internet: <http://www.cetesb.sp.gov.br>

CETESB, Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo – 2001. São Paulo: CETESB, 2002, 117 p.

CETESB, Relatório da qualidade do ar no estado de São Paulo – 2002. São Paulo: CETESB, 2003a, 112 p.

CETESB, Modelo Receptor – Estudo da Caracterização de Aerossóis na Região Metropolitana de São Paulo – Cerqueira César. São Paulo: CETESB, 28 p., 2003b.

CHEREMINISINOFF, P. N. C., Air Pollution and design for industry. New York, Ed. Marcel Dekar, p589, 1992.

Referências Bibliográficas

- CHILD, D. The essentials of factor analysis. Hold, Rinehart & Winston LTd., London, 1970, apud GERARD, F. Técnicas analíticas Nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região Amazônica, 1996, p. 203, USP, Tese de Doutorado.
- CHIVIAN, E.; MCCALLY, M.; HU, H. et al.. "Critical Condition: Human health and the environment, a report by Physicians for Social Responsibility", MIT Press, 2nd printing, Cambridge, 1994.
- CHUNG, S.; SEINFELD, J. H. J. *Geophysic Research*, 107 (D19), 4407, 2002.
- CLEMENTE, D. A. Estudo do impacto ambiental das fontes industriais de poluição do ar no município de Paulínia, 2000, 179p, UNICAMP, Dissertação de mestrado.
- COHEN, M. A., RYAN, P. B. and SPENGLER, J. D., ÖZKAYNAK, H. and HAYES, C. Source-Receptor study of volatile organic compounds and particulate matter in the Kanawha valley, WV-I. Methods and descriptive statistics. *Atmospheric Environment*, Vol. 25B, No. 1, pp. 79-93, 1991a.
- COHEN, M. A., RYAN, P. B. and SPENGLER, J. D., ÖZKAYNAK, H. and HAYES, C. Source-Receptor study of volatile organic compounds and particulate matter in the Kanawha valley, WV-II. Analysis of factors contributing to VOC and particulate exposures. *Atmospheric Environment*, Vol. 25B, No. 1, pp95-107, 1991b.
- CONAMA – Resolução N° 003, de 28 de junho de 1990, disponível em: <http://www.lei.adv.br/003-90.htm>.
- CONNER, T. L., NORRIS, G. A., LANDIS, M. S. and WILLIAMS, R. W. Individual particle analysis of indoor, outdoor, and community samples from the 1998 Baltimore particulate matter Study. *Atmospheric Environment*, vol. 35, pp. 3935-3946, 2001.

Referências Bibliográficas

- CRUMP, D. R., “*Volatile Organic Compounds in Indoor Air*”, pp. 109-124; in: HESTER, R. E. and HARRISON, R. M. “*Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*”, Issues in Environmental Science and Technology Volume 4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995.
- DALLAROSA, J. B.; MONEGO, J.; TEIXEIRA, E. C. e PIRES, M. J. R. Estudo dos hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Particulado Atmosférico Utilizando Análise Multivariada. III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar, 23 a 25 de julho de 2003.
- DERISIO, J. C. Introdução ao Controle da Poluição Ambiental, 1 ed., São Paulo, CETESB, p.126,1992.
- DERWENT, R. G., “Sources, Distributions, and Fates of VOC’s in the Atmosphere”, p. 1-15, in: HESTER, R. E. AND HARRISON, R. M. “*Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*”. Issues in Environmental Science and Technology, vol. 4, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Atlas do Meio Ambiente do Brasil –2ª Edição, Brasília, 1996.
- ENVIRONMENT CANADA, Ambient Particulate Matter Na Overview, *National Ambient Air Quality Objectives for Particulate Mater: Science Assesment Document*, (1998).
- FERNANDES NETO, M. Análises de inclusões não metálicas em aço carbono de baixo carbono desoxidado ao alumínio produzido por lingotamento contínuo, 216p, UNICAMP, 2001, Tese de doutorado.
- FERNÁNDEZ, A. J., TERNERO, M., BARRANGÁN, F. J. e JIMÉNEZ, J. C. Na approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemospher – Global change Science*, vol 2, p. 123-136, 2000.

Referências Bibliográficas

- FIDELIS, C. H. V. Caracterização do material particulado inalável (MP₁₀) na atmosfera de Paulínia e região, 109p, UNICAMP, Dissertação de mestrado, 2003.
- FUNG, K. *Aerosol Science Technology*, 12, p. 122-127, 1990 *apud* SEINFELD, J. H. Atmospheric Chemistry and Physics of air pollution. New York: John Wiley & Sons, 738 p, 1986.
- GERARD, F. Técnicas analíticas Nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região Amazônica, 203p, USP, Tese de Doutorado, 1996.
- HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. (1995). "Volatile Organic Compounds in the Atmosphere", *Issues in Environmental Science and Technology*, Volume 4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom.
- HILDEMANN, L. M, MARKOWSKI, G. R. e CASS, G. R.. Chemical Composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environmental Science Technology*, vol 25, pp. 744-759, 1991.
- HINDS, W. C. *Aerosol Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- HO, K. F., LEE, S. C. and CHIU, M. Y. Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station, *Atmospheric Environment*, vol.36, pp. 57-65, 2002.
- HO, K. F., LEE, S. C., CHAN, C. K., YU, J. C. CHOW, J. C. e YAO, X. H. Characterization of chemical species in PM_{2,5} and PM₁₀ aerosols en Hong Kong. *Atmospheric Environment*, vol 37, pp. 31-39, 2003.
- HOLMAN 1999 *apud* ARBEX, M. A. Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara, USP/FM, Tese de doutorado, 2001.

Referências Bibliográficas

HUNTZICKER, J. J., JOHNSON, R. L., SHAH, R. L. e GARY, R. A. Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by thermal-optical method. *Particulate Carbon – Atmospheric Life cycle*, pp.79-88, 1982.

INNOCENTINI, M. D. M. Estudo do desempenho de Três monitores de Aerossóis na Faixa Respirável, UFSCar/DEQ, Dissertação de Mestrado, (1993).

IPCC: Climate Change 2001; The scientific basis: contribution of working group I to the third assessment report or the Intergovernmental Panel on Climate Change [HOUGHTON, J. T.; DING, Y.; GRIGGS, D. J.; NOGUER, M.; VAN DER LINDEN, P. J.; DOI, X.; MASKELL, K., and JOHNSON, C. A. (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881p., 2001.

JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis: A beginner's guide – I. Introduction and application. *Weather*, vol. 45, p. 375-382, 1990.

KIKUO, O., Trace Analysis of Atmospheric Samples. Tokyo: Editora Kodansha, 1977.

KIRKWOOD, R. C. e LONGLEY. Clean Technology and the Environment. New York: Blackie Academic & Professional, 1995.

KOURTIDIS, K. A., ZIOMAS, I., ZEREFOS, C., KOSMIDIS, E., SYMEONIDIS, P., CHRISTOPHILOPOULOS, E. KARATHANASSIS, S. e MPLOUTSOS, A. Benzene, toluene, ozone, NO₂ and SO₂ measurements in an urban street canyon in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, vol 36, p. 5355-5364, 2002.

LEE, H. J., HOPKE, P. K., POIROT, R. L., LIOY, P. J., OXLEY, J. C. Identification of Sources Contributing to Mid-Atlantic Regional Aerosol. *Air & Waste Manage*, Vol. 52, p. 1186-1205, 2002.

Referências Bibliográficas

- LI, J., KHAN, A. J. and HUSAIN, L. A technique for determination of black carbon in cellulose filters. *Atmospheric Environment*, vol. 36, p. 4699-4704, 2002.
- LI, C. Elemental composition of residential indoor PM₁₀ in the urban atmosphere of Taipei. *Atmospheric Environment*, vol.28, n. 19, p. 3139-3144, 1994.
- LIM, H. J., TURPIN, B. J., RUSSEL, L. M. and BATES, T. S. Organic Carbon Measurements during ACE-Asia Suggest a Longer Atmospheric Lifetime for Elemental Carbon. *Environmental Science & Technology*, vol. 37, n. 14, p. 3055-3061, 2003.
- LOPES, F. Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera empregando a fluorescência de raios X dispersiva por energia. CENA/PIRACICABA, p.89, 2003, Dissertação de mestrado.
- LORA, E. E. S., "Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte", ANEEL, Brasília- Distrito Federal, 2000.
- MANAHAN, S. E.. "Environmental Chemistry", 6th ed., CRC Press, USA, 1994.
- MANAHAN, S. E.. "Environmental Chemistry", 7th ed., CRC Press, USA, 2000.
- MARCAZZAN, G. M., VALLI, G. e VECCHI, R. "Composition of coarse and fine fractions of particulate matter at an urban and a conurban site in Northern Italy". Air Pollution IX, 2000.
- MARCAZZAN, G. M., VACCARO, S., VALLI, G. and VECCHI, R. Characterisation of PM₁₀ and PM_{2,5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 4639-4650, 2001.
- MARINHO, E. V. A. e KIRCHHOFF, V. W. H. (1991) *apud* ARBEX, M. A. Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-

Referências Bibliográficas

- açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara, USP/FM, Tese de doutorado, 2001.
- MARQUES, K. A. Caracterização do material particulado suspenso na atmosfera da cidade de São Carlos (SP). São Carlos, UFSCar/SP, p. 168, 2000, dissertação de mestrado.
- MARQUES, K. A.; MANOSSO, F. G.; MACHADO, A. P. G.; AGUIAR, M. L.; COURY, J. R. Monitoramento da carga de material particulado na cidade de São Carlos (SP). Anais do XXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - XXV ENEMP, São Carlos, 7p, 1997.
- MARK, D. ,BOOKER, D. R., GRIFFITHS, W. D., LYONS, C. P. e UPTON, S. L. Aerosol Sampling Guidelines. Aerosol Science Centre, AEA Technology, Harwell, Oxfordshire, UK, 1998.
- MATSUMOTO, E. Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF), Campinas-SP, UNICAMP, 2001, tese de doutorado.
- MILLER, J. A. et al. (1978) Size Considerations for Stabilshing a Standard For Inhalable Particles, JAPCA v:29 n. 16, junho. P.610-615 apud Marques, K. A., Caracterização do Material Particulado Suspenso na Atmosfera da Cidade de São Carlos (SP), UFSCar, Dissertação de mestrado, 2000.
- MIRANDA, R. M. Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na região Metropolitana de São Paulo, USP, p. 188, tese de doutorado, 2001.
- MIRANDA, R. M., ANDRADE, M. F., WOROBIC, A., and GRIEKEN, R. V. Characterization of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 345-352, 2002.

Referências Bibliográficas

- NASCIMENTO FILHO, V.F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). Piracicaba: ESALQ, Depto. de Física e Meteorologia; CENA, 32 p, 1999.
- NEGRI, J. C., Modelo Preditivo da Emissão e Dispersão do NO_x gerado em Usinas Termoelétricas como Instrumento de Análise de Inserção e Capacidade de Suporte Regional da Qualidade do ar. São Paulo: Universidade Estadual de São Paulo - USP, Tese de Doutorado, 2002.
- NEVERS, N., Air pollution Control Engineering – Mc Graw-Hill, New York, p.506, 1995.
- NOVAKOV, T. and J.E. PENNER, Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365, 823-826, 1993.
- OLIVEIRA, S. O efeito da camada de mistura na poluição do ar. *Revista Ambiente*, São Paulo, vol. 3, no. 1, p 46-51, 1989.
- ORSINI, C., ARTAXO, P., TABACNIKS, M. The São Paulo PIXE system and its issue on a national monitoring air quality program. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 231, p. 462-465, 1984.
- ORSINI, C., TABACNIKS, M., ARTAXO, P., ANDRADE, F., KERR, A. Characteristics of Fine and Coarse Particles of Natural and Urban Aerosols of Brasil. *Atmospheric Environment*, vol. 20, n. 11, p.2259-2269, 1986.
- PENNER, J. E., HEGG, D. e LEAITECH, R. Traveling The Hole of Aerosols in Climate Change. *Environmental Science & Technology*, Agosto 1, p. 332A a 340A, 2001.
- PILLAI, P. S., BABU, S. S. e MOORTHY, K. K. A study of PM, PM₁₀ and PM_{2,5} concentration at a tropical station. *Atmospheric Research*, n. 61, p.149-167, 2002.

Referências Bibliográficas

- PINTO, E. F., Aplicação da fluorescência de raios X dispersiva em energia para monitoramento ambiental pela análise elementar de folhas de *Nerium oleander* e *Rhododendrom ferrigineum*, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- QIN, Y., CHAN, C. K. e CHAN L. Y. "Characteristics of chemical compositions of atmospheric aerosols in Hong Kong: spatial and seasonal distributions". *The science of the total environment*, 206, 25-37, 1997.
- RIZZIO, E., GIAVERI, G., GALLORINI, M. Some analytical problems encountered for trace elements determination in the airborne particulate matter of urban and rural areas. *The Science of the Total Environment*, Vol. 256, p. 11-22, 2000.
- SAGULA, M. A. L. "Características das inversões térmicas na região metropolitana de São Paulo" CETESB, 1986.
- SAMEK, L., INJUK, J., VAN ESPEN, P. and VAN GRIEKEN, R. Performance of a new compact EDXRF spectrometer for aerosol analysis. *X-Ray Spectrometry*, vol. 31, p. 84-86, 2002.
- SAUCY, D. A. Aerosol particle characteristics determined by combined cluster and principal component analysis. *Journal of Geophysical Research*, vol. 96, p. 7407-7414, 1991.
- SCHEIBLE, M. H., "Poluição do ar por partícula na Guanabara". VII congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária (18-23 Novembro de 1973), Salvador-Ba.
- SCHWARTZ, J. Air pollution and daily mortality: a review and metal analysis. *Environmental Research*, vol. 64, p. 36-52, 1994.

Referências Bibliográficas

SEINFELD, J. H. Atmospheric Chemistry and Physics of air pollution. New York: John Wiley & Sons, 738 p,1986.

SEINFELD, J. H. "Urban Air Pollution: State of the Science", *Science*, 243, (10th), p. 745-752, 1989.

SEINFELD, J. H; PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate changes. New York: John Wiley & Sons, 1326p,1998.

SILVA, S. T. A proteção da qualidade do ar. Anais do 2 Congresso Internacional de Direito Ambiental " 5 anos após a ECO 92/5 years after Rio" Instituto O Direito por um planeta verde, São Paulo, p. 257-276, jun. 1997.

SOUSA, K. R. P. Estudo sobre orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia, p. 204, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

SOLÉ, D.; SALTO JR, J. J.; NUNES, I. C. C.; NUDELMAN, V., NASPITZ, C. K. (1998) Mortalidade por doenças do aparelho respiratório e por asma versus poluição atmosférica, na cidade de São Paulo - 1984 a 1994 - *Revista Brasileira de Alergia e Imunopatologia*; 21 (1):9-20 apud Marques, K. A., *Caracterização do Material Particulado Suspenso na Atmosfera da Cidade de São Carlos (SP)*, UFSCar, Dissertação de mestrado, 2000.

SKOOG, D. A, HOLLER, F. J., TIMOTHY A., "Princípios de Análise Instrumental", 5ª Ed., 2002.

STATHEROPOULOS, M., VASIILIADIS, N. e PAPPA, A. Principal component and canonical correlation analysis for examining air pollution and meteorological data. *Atmospheric Environment*, vol 32, no 6, pp. 1087-1095, 1995.

Referências Bibliográficas

- STERNBECK, J., SJÖDIN, A., ANDRÉASSON, K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, Vol. 35, p. 4735-4744, 2002.
- TOMAZ, E., JARDIM, W. F. Controle de Efluentes Gasosos, UNICAMP, Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Apostila do Curso de Especialização em Engenharia Ambiental, 2000.
- TRESMONDI, A. C. C. L. Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial de Paulínia-SP:2000-2002, p. 288, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- TURPIN, B. J., HUNTZICKER, J. J., HERING, S. V. Investigation of Organic Aerosol Sampling Artifacts in the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment*, vol. 28, p. 3061,1994.
- VIIDANOJA, J., SILLANPÄÄ, M., LAAKIA, J. KERMINEN, V., HILLAMO, R., AARNIO, P. e KOSKENTALO, T. Organic and black carbon in PM_{2,5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 3183-3193, 2002.
- VINOGRADOV, A. P. The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. New York, NY: Consultants Bureau, Inc, 1959.
- WILLEKE, K.; BARON, P. A. Aerosol Measurement: Principles Technics and Application, New York. Van Nostrand Reinold, 876p, 1993.
- WHITBY, K. T. The Physical Characteristics of sulfur Aerosols. *Atmospheric Environment*, vol. 12, p. 135-159, 1978.

Referências Bibliográficas

WHO (1987) *apud* KOURTIDIS, K. A., ZIOMAS, I., ZEREFOS, C., KOSMIDIS, E., SYMEONIDIS, P., CHRISTOPHILOPOULOS, E. KARATHANASSIS, S. e MPLOUTSOS, A. Benzene, toluene, ozone, NO₂ and SO₂ measurements in an urban street canyon in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, vol 36, pp. 5355-5364, 2002.

APÊNDICE

➤ **Apêndice A: Resultados das Análises realizadas no MEV-EDX**

As Figuras A.1 a A.4 fornecem as imagens obtidas num microscópio eletrônico de varredura JSM -5900 versão 1.0 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). São apresentadas nas Figuras A.1, A.2 e A.3 as micrografias do filtro de microfibras de quartzo amostradas em 13/08/2002. A Figura A.1 mostra as mais variadas formas de partículas retidas nas fibras de quartzo, a amostra coletada nesse filtro foi a que apresentou a maior concentração de MP₁₀ (204,3 µg/m³) nesse um ano de amostragem. Através da micrografia pode-se notar uma grande concentração de partículas no filtro, partículas dos mais diversos tamanhos e formas. A Figura A.2 é uma micrografia dessa mesma amostra com a diferença de um aumento maior que a figura descrita anteriormente, destaque para a partícula que se encontra no centro da figura, partícula essa formada pela aglomeração de outras partículas menores.

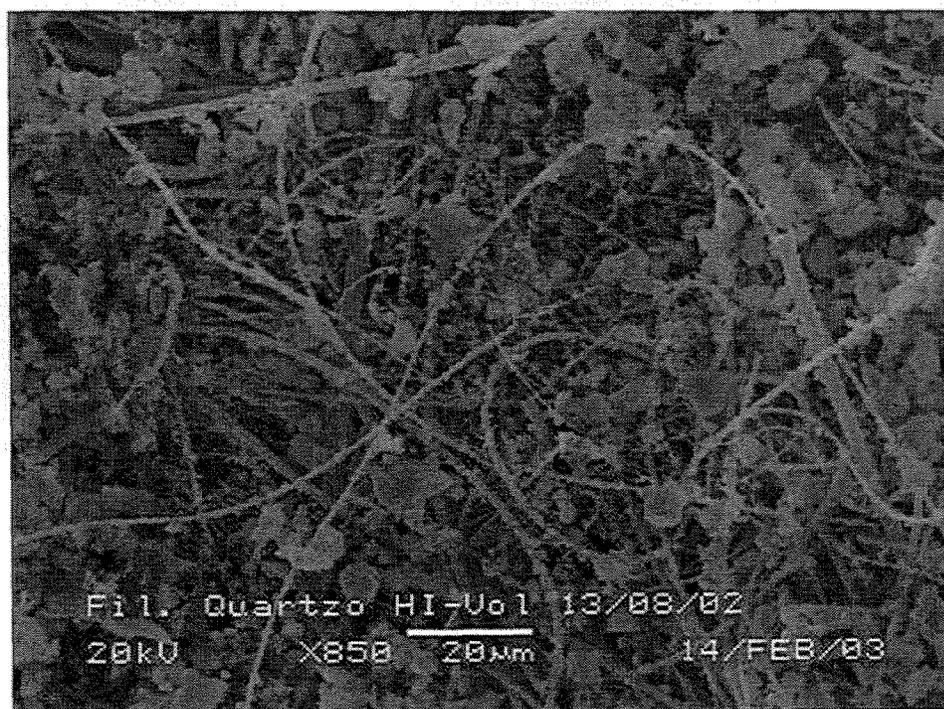


Figura A.1: Micrografia do filtro de microfibras de quartzo amostrada em 13/08/2002, com aumento de 850x.

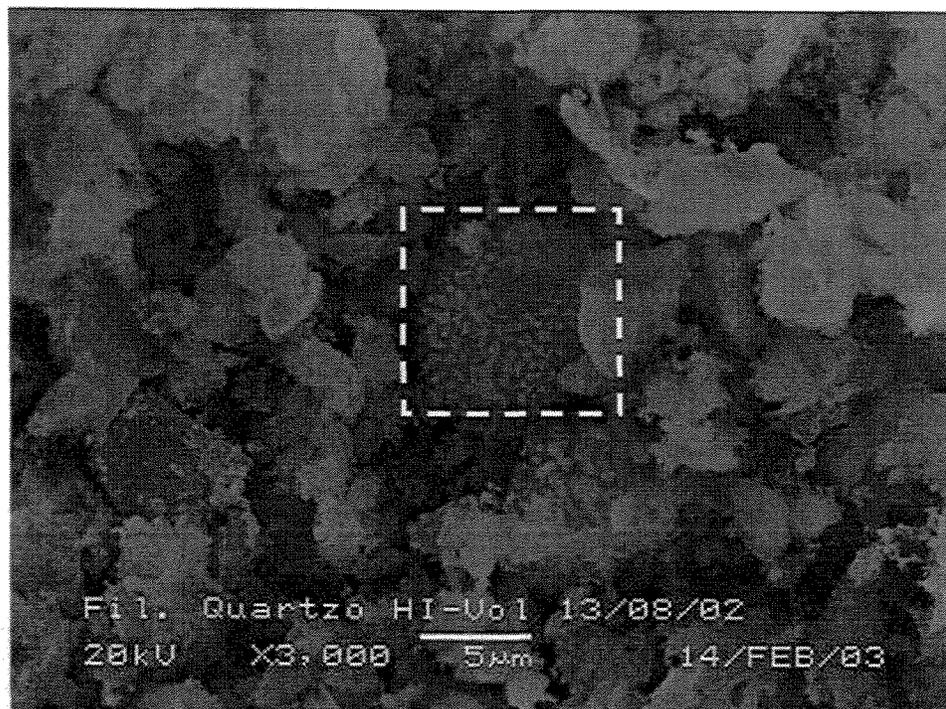


Figura A.2:Micrografia do filtro de microfibras de quartzo amostrada em 13/08/2002 com aumento de 3000 x.

A Figura A.3 é uma micrografia da mesma amostra do dia 13/08/2002, porém com um aumento de 7000 vezes. Essa figura mostra partículas de diferentes formatos e um, em especial, com o formato esférico, com um raio medido pelo instrumento de aproximadamente 4,6 μm . Uma outra partícula de formato peculiar pode ser observado na Figura A.4, a imagem dessa partícula identifica um pólen, partícula biogênica, um tipo principalmente encontrado no período de verão. Essas partículas incluem polens, esporos, fragmentos de animais e vegetais, sendo que a partícula observada nesta Figura se assemelha a um pólen. Essa micrografia apresenta poucas partículas retidas nas fibras devido a ser uma amostra que apresentou baixa concentração de MP_{10} ($21\mu\text{g}/\text{m}^3$). Quanto menor a concentração de PM_{10} , mais dispersas estão as partículas e mais fácil é a visualização e distinção dessas. Na Figura A.5 pode-se observar uma de formato esférico que apresenta uma composição rica em Na e S, partículas esféricas geralmente são provenientes de combustão (CONNER, 2001).



Figura A.3: Micrografia do filtro de microfibras de quartzo amostrada em 13/08/2002 com aumento de x7000.

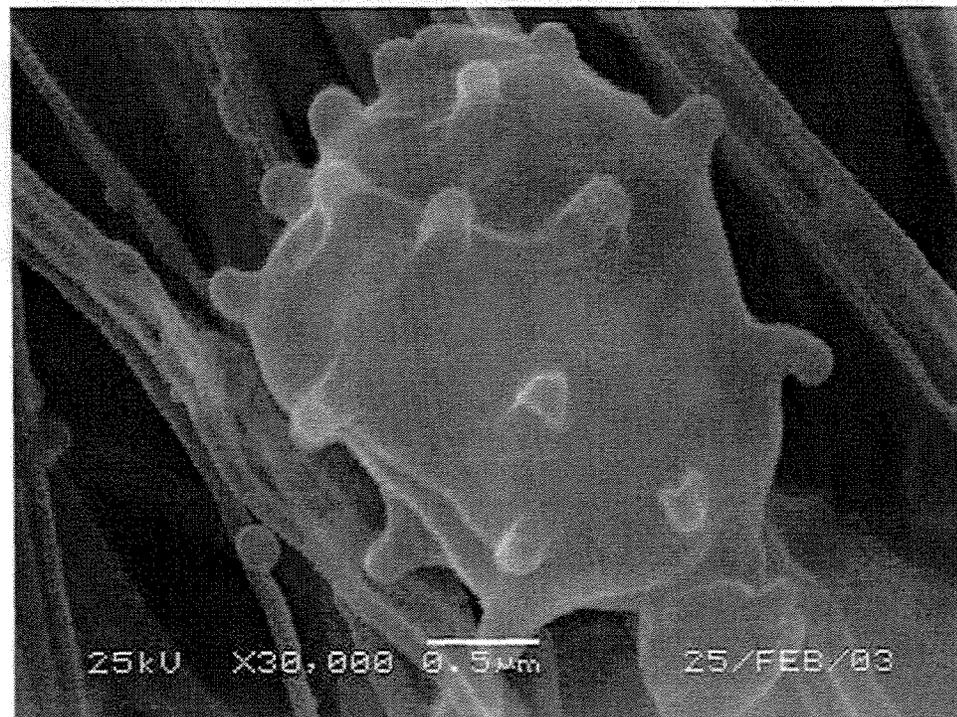


Figura A.4: Imagem de um pólen retido nas fibras de quartzo, dia 11/07/2002

Resultados das microanálises realizadas

Além das micrografias foram realizadas microanálises utilizando microscópio eletrônico de varredura marca Leica modelo LEO 440 i associado a um sistema de microanálises por dispersão de energia (EDX) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química. Foi utilizado detector de elétrons secundário (SE) e de elétron retroespalhados (BE) com janela Si/Li. Foram ajustadas manualmente e através do computador as direções X, Y e Z, sendo que a distância Z foi ajustada para uma distância ótima para aquisição de raios-X. A concentração dos elementos foi obtida a partir da comparação com padrão de Co presente no próprio equipamento.

Foram efetuadas análises individuais de partículas presentes nas amostras coletadas em 17/11/2002 no High-Vol em microfibras de quartzo e nas frações grossa e fina do Dicotômetro coletadas em filtros de Teflon. As amostras foram selecionadas levando-se em consideração uma concentração de MP_{10} relativamente baixa ($20 \mu\text{m}/\text{m}^3$), pois uma concentração baixa facilita a visualização do formato da partícula e evita que a análise de uma partícula sofra interferência de outra vizinha. Os resultados das análises das partículas estão distribuídas em três tabelas: Tabela A.1, A.2 e A.3. Na tabela A.1 estão presentes às partículas coletadas na microfibras de quartzo, nas Tabelas A.2 e A.3 as partículas na fração grossa e fina coletadas em filtro de Teflon, respectivamente. As partículas que foram analisadas podem ser visualizadas nas Figuras A.5 a A.11.

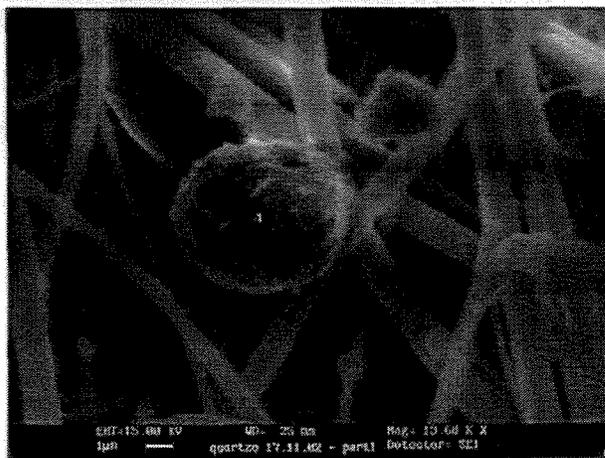


Figura A.5: Micrografia da partícula 1 presente no filtro de microfibras de quartzo, rica em Na e S.

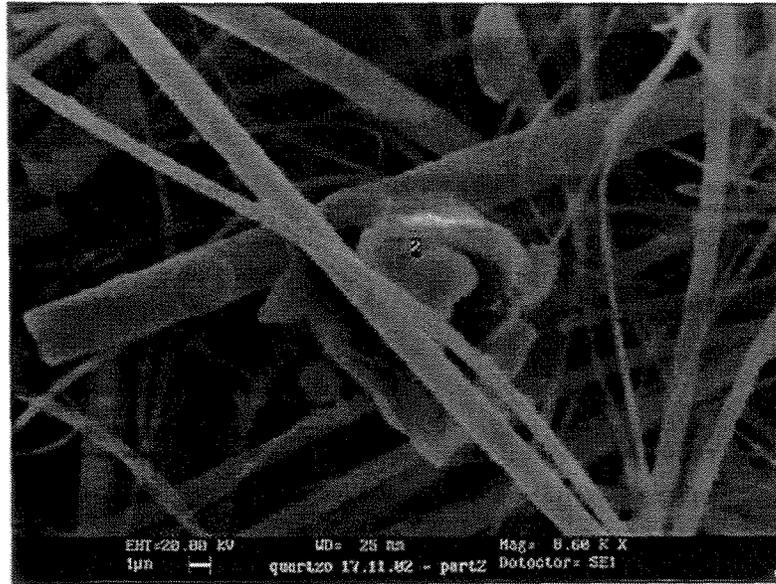


Figura A.6: Micrografia da partícula 2 presente no filtro de microfibras de quartzo, rica em Al.



Figura A.7: Micrografia da partícula 2 numa posição diferente marcada pelo número 3 presente no filtro de microfibras de quartzo, rica em Al, K e Ca.

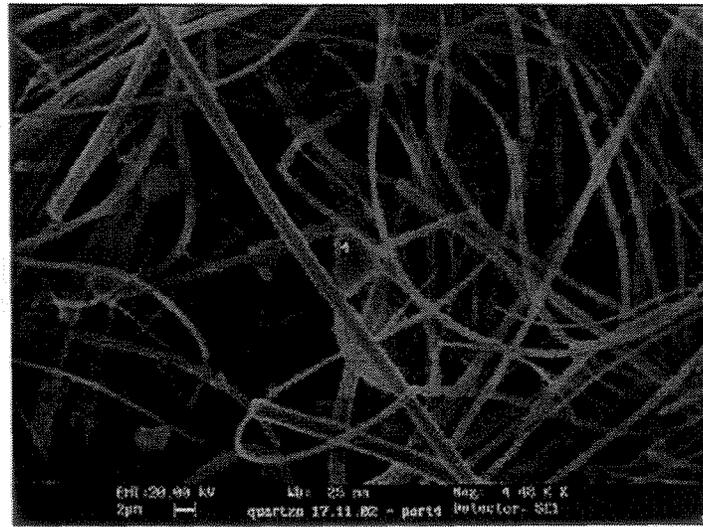


Figura A.8: Micrografia da partícula 4 presente no filtro de microfibras de quartzo, rica em Al e Na.

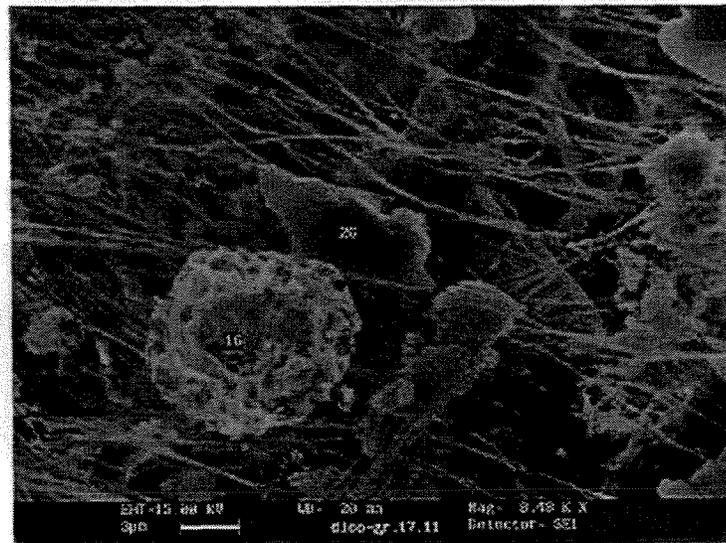


Figura A.9: Micrografia da partícula 1G e 2G presentes na fração grossa no filtro de Teflon, ricas em Al e Si.

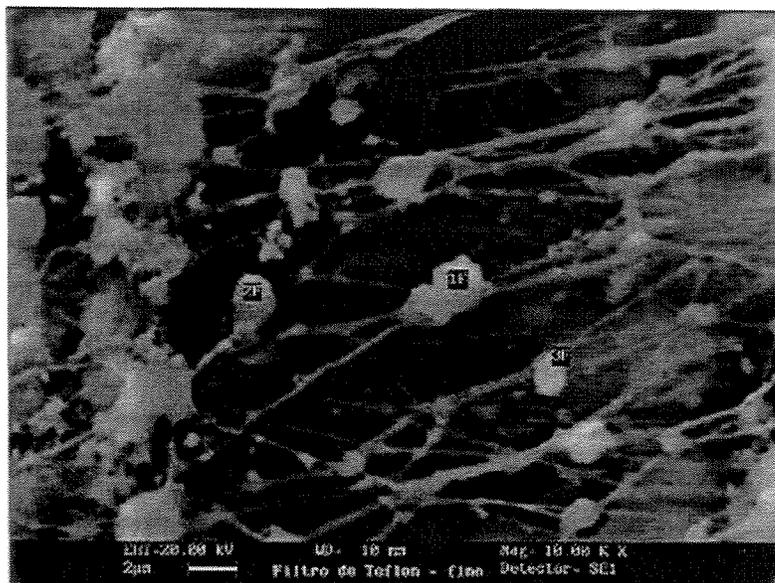


Figura A.10: Micrografia da partícula 1F, 2F e 3F presentes na fração fina no filtro de Teflon, ricas em Na, K e Na, respetivamente.

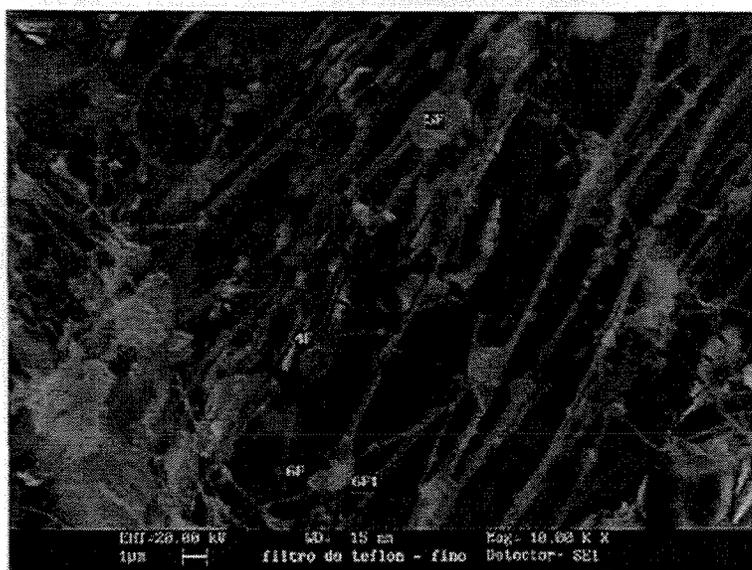


Figura A.11 Micrografia da partícula 4F (rica em Na), 5F (rica em S), 6F (rica em Si e Al) e uma posição diferente da partícula 6F (6Fi) presentes na fração fina no filtro de Teflon.

Nas análises das partículas presentes no filtro de microfibras de quartzo, não foram considerados os valores de concentração de Si e O, visto que a matriz do filtro é de SiO_2 , que pode interferir nos resultados. Da mesma maneira o Flúor foi desconsiderado das análises,

Apêndice

visto que está presente na matriz, interferindo também nas análises de composição das partículas.

Todos os resultados das análises mostrados nas Tabelas A.1, A.2 e A.3, são resultados expressos em % mássica normalizada para os componentes presentes detectados, retirando-se os interferentes presentes na matriz. Assim os resultados mostrados nas tabelas não representam a concentração real dos elementos, servem para fins comparativos para diferenciar partículas de composições diferentes oriundas de diferentes fontes de poluição. Pela Tabela A.2 que apresenta a composição da partícula apresentada na Figura A.5 pode-se observar que a partícula “1” de formato esférico apresenta uma composição rica em Na e S, assim como outras partículas de formato esférico 1F e 3F na Figura A.10. As rodovias que passam nas proximidades de Paulínia possuem um alto fluxo de veículos pesados utilizados para escoamento da produção das indústrias instaladas nessa cidade. À aproximadamente 3 km, a NE do local de amostragem encontra-se uma rodovia de tráfego moderado (SP332), usada principalmente para transporte de produtos da refinaria (TRESMONDI, 2003). Emitindo partículas na atmosfera devido o processo de combustão incompleta dos combustíveis.

O alto fluxo de veículos pesados proporciona a emissão de uma grande quantidade de partículas inaláveis suspensas no ar, juntamente com a queima de combustíveis fósseis de veículos automotores que circulam dentro de Paulínia e também devido à queima de óleo combustível nas indústrias que possuem altos teores de enxofre. A emissão de partículas esféricas ricas em S também pode se dar pelas queimadas nas colheitas de cana-de-açúcar, pois há plantações de cana-de-açúcar no município de Paulínia. As partículas de formato irregular possuem diferentes texturas e são maiores que 2,5 μm como “2”, “4” e 2G são ricas em Na, Al, K, Ca, Ti e Fe, elementos esses, que estão presentes principalmente nos solos e nas frações grossas como relatam MIRANDA (2001) e LOPES (2003), sendo provavelmente oriundas de ressuspensão do solo. A partícula 1G possui um formato irregular peculiar, e também indicou a presença de V, elementos como V e Ni estão presentes em óleos combustíveis que são queimados nas caldeiras das indústrias presentes nessa cidade (NEGRI, 2002).

Ao se comparar as composições obtidas em diferentes regiões da partícula presente nas Figuras A.6 e A.7, foi possível observar que as diferentes regiões apresentaram os mesmos elementos, porém em diferentes proporções. Essa partícula é composta por Na, Al, K, Ca, Ti

Apêndice

e Fe, elementos provenientes de ressuspensão do solo. Essa diferença de composição pode se dar através de uma distribuição não uniforme de diferentes óxidos desses metais presentes no solo, ou devido à possível formação de um aglomerado de diferentes partículas presentes no solo.

Tabela A.1: Composições das partículas e de diferentes regiões de uma mesma partícula presentes na fibra de quartzo da amostra em 17/11/2002, Figuras A.5 a A.8.

| ELEMENTO | MICROFIBRA DE QUARTZO | | | |
|----------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Partícula 1* | Partícula 2* | Partícula 3* | Partícula 4* |
| Na | 52,92 | 14,01 | 15,11 | 22,44 |
| P | | | | |
| Al | | 64,46 | 31,19 | 54,64 |
| Si | | | | |
| S | 47,54 | | | 8,80 |
| K | | 11,04 | 26,28 | 1,26 |
| Ca | | 2,36 | 23,63 | 2,33 |
| Ti | | 0,87 | 0,65 | 1,19 |
| V | | | | |
| Fe | | 7,25 | 3,14 | 9,35 |

*Concentração em % mássica normalizada das partículas

Tabela A.2: Composições das partículas e de diferentes regiões de uma mesma partícula presentes na fração grossa presente no filtro de Teflon da amostra da data de 17/11/2002, Figura A.9.

| ELEMENTO | FRAÇÃO GROSSA DO FILTRO DE TEFLON | |
|----------|-----------------------------------|---------------|
| | Partícula 1G* | Partícula 2G* |
| Na | | 0,01< |
| P | | |
| Al | 24,15 | 26,64 |
| Si | 55,75 | 46,81 |
| S | | |
| K | | 15,64 |
| Ca | | 1,98 |
| Ti | 0,00 | 0,70 |
| V | 20,10 | |
| Fe | | 8,22 |
| Cu | | |
| Ni | | |
| Br | | 0,01< |

*Concentração em % mássica normalizada das partículas

Apêndice

A partícula presente na Figura A.11 foi analisada nas diferentes regiões 6F e 6Fi, os resultados de composição se apresentaram semelhantes sendo que a diferença consistiu na presença do elemento Na na região 6Fi. Contudo, é possível que o programa para análise dos espectros não tenha detectado o pico de Na que estava sobreposto com pico de outro elemento. Isso foi acusado no relatório impresso pelo equipamento. Tendo isso em vista, é possível que essa partícula apresente uma composição uniforme.

As partículas 1F e 3F apresentaram a composição muito semelhante, como é mostrado na Tabela A.3, sendo essas ricas em Na, Si, K e S. Isso mostra que elas são provenientes da mesma fonte, possivelmente partículas de combustão. Os elementos que apresentaram composição <0,01, foram elementos que estiveram abaixo do limite de detecção do instrumento, ou que podem ser ruídos, portanto não se pode concluir algo a respeito dos mesmos.

Tabela A.3: Composições das partículas e de diferentes regiões de uma mesma partícula presentes na fração fina do filtro de Teflon da amostra da data de 17/11/2002, Figuras A.10 e A.11.

| ELEMENTO | FRAÇÃO FINA DO FILTRO DE TEFLON | | | | | | |
|----------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1F* | 2F* | 3F* | 4F* | 5F* | 6F* | 6Fi* |
| Na | 62,19 | <0,01 | 61,09 | 66,84 | 10,15 | <0,01 | 2,18 |
| P | | | | 24,15 | | | |
| Al | <0,01 | | <0,01 | | 33,46 | 28,91 | 35,61 |
| Si | 9,39 | 26,05 | 9,83 | <0,01 | 45,46 | 44,44 | 46,52 |
| S | 9,79 | | 10,02 | 4,01 | 1,64 | <0,01 | |
| K | 18,63 | 45,79 | 19,05 | | 1,76 | 20,17 | 6,17 |
| Ca | | | | | 0,61 | | |
| Ti | <0,01 | | <0,01 | | 0,70 | <0,01 | |
| V | <0,01 | | <0,01 | | | | |
| Fe | <0,01 | <0,01 | <0,01 | | 6,22 | 6,48 | 9,52 |
| Cu | <0,01 | | <0,01 | 5,00 | <0,01 | | |
| Ni | | <0,01 | | | | | |

*composição em % mássica normalizada da partícula

Baseando-se nas análises realizadas, as partículas de formato irregular são ricas principalmente em Na, Al, Si, Ca, Ti e Fe e são provenientes de ressuspensão do solo. Outras

Apêndice

partículas de formatos irregulares também podem ser formadas pela aglomeração de outras partículas ou por partículas oriundas de atividades industriais como foi observado na partícula 1G. Confirmando resultados obtidos por MIRANDA et al., 2002, além desse tipo de partículas, podem-se encontrar partículas biogênicas como polens, esporos e fragmentos de plantas e animais, como foi observado na Figura A.4.

Os resultados de micronanálises obtidos pelo MEV-EDX forneceram resultados de composição semi-quantitativos identificando elementos com número atômico maiores que 11, sendo que as análises realizadas para partículas individualmente, foram normalizadas para os elementos que estavam presentes, retirando aqueles elementos interferentes provenientes da matriz dos filtros. Apesar destes resultados não serem quantitativos, foi possível avaliar as diferentes fontes de geração do MP₁₀ de acordo com as diferentes composições dos diferentes tipos de partícula, uma vez que a composição de cada partícula está associada ao seu formato, como foi observado nos resultados apresentados.

Conclui-se através dos resultados apresentados que as principais fontes geradoras do material particulado inalável presente na atmosfera do bairro João Aranha em Paulínia é proveniente de ressuspensão do solo e fontes de combustão.

➤ **Apêndice B: Data de coleta das amostras analisadas por ED-XRF**

Tabela B-1: Data das amostras analisadas pela técnica de Fluorescência de raios X por dispersão de energia

| Amostra | Data | Amostra | Data |
|---------|----------|---------|----------|
| 1. | 11/07/02 | 48. | 01/01/03 |
| 2. | 20/07/02 | 49. | 04/01/03 |
| 3. | 23/07/02 | 50. | 07/01/03 |
| 4. | 26/07/02 | 51. | 13/01/03 |
| 5. | 29/07/02 | 52. | 16/01/03 |
| 6. | 01/08/02 | 53. | 19/01/03 |
| 7. | 04/08/02 | 54. | 22/01/03 |
| 8. | 07/08/02 | 55. | 25/01/03 |
| 9. | 10/08/02 | 56. | 28/01/03 |
| 10. | 13/08/02 | 57. | 31/01/03 |
| 11. | 16/08/02 | 58. | 03/02/03 |
| 12. | 19/08/02 | 59. | 06/02/03 |
| 13. | 22/08/02 | 60. | 09/02/03 |
| 14. | 25/08/02 | 61. | 12/02/03 |
| 15. | 28/08/02 | 62. | 15/02/03 |
| 16. | 31/08/02 | 63. | 18/02/03 |
| 17. | 03/09/02 | 64. | 21/02/03 |
| 18. | 06/09/02 | 65. | 24/02/03 |
| 19. | 12/09/02 | 66. | 27/02/03 |
| 20. | 03/10/02 | 67. | 02/03/03 |
| 21. | 06/10/02 | 68. | 05/03/03 |
| 22. | 09/10/02 | 69. | 08/03/03 |
| 23. | 12/10/02 | 70. | 11/03/03 |
| 24. | 15/10/02 | 71. | 14/03/03 |
| 25. | 18/10/02 | 72. | 17/03/03 |
| 26. | 21/10/02 | 73. | 20/03/03 |
| 27. | 24/10/02 | 74. | 23/03/03 |
| 28. | 27/10/02 | 75. | 26/03/03 |
| 29. | 30/10/02 | 76. | 29/03/03 |
| 30. | 02/11/02 | 77. | 01/04/03 |
| 31. | 05/11/02 | 78. | 04/04/03 |
| 32. | 08/11/02 | 79. | 07/04/03 |
| 33. | 11/11/02 | 80. | 10/04/03 |
| 34. | 14/11/02 | 81. | 13/04/03 |
| 35. | 20/11/02 | 82. | 16/04/03 |
| 36. | 23/11/02 | 83. | 19/04/03 |
| 37. | 26/11/02 | 84. | 22/04/03 |
| 38. | 29/11/02 | 85. | 25/04/03 |
| 39. | 02/12/02 | 86. | 28/04/03 |
| 40. | 05/12/02 | 87. | 01/05/03 |
| 41. | 08/12/02 | 88. | 04/05/03 |
| 42. | 11/12/02 | 89. | 07/05/03 |
| 43. | 14/12/02 | 90. | 10/05/03 |
| 44. | 17/12/02 | 91. | 13/05/03 |
| 45. | 20/12/02 | 92. | 16/05/03 |
| 46. | 23/12/02 | 93. | 19/05/03 |
| 47. | 26/12/02 | | |

Apêndice

➤ Apêndice C: Cronograma de amostragens utilizado

Primeiro ciclo:

2002

| Junho/Julho | Agosto | Setembro | Outubro | Novembro | Dezembro |
|-------------|--------|----------|---------|----------|----------|
| 29/06 | 04 | 03 | 03 | 02 | 02 |
| 05/07 | 10 | 09 | 09 | 08 | 08 |
| 17 | 16 | 15 | 15 | 14 | 14 |
| 23 | 22 | 21 | 21 | 20 | 20 |
| 29 | 28 | 27 | 27 | 26 | 26 |

2003

| Janeiro | Fevereiro | Março | Abril | Maió | Junho |
|---------|-----------|-------|-------|------|-------|
| 01 | 06 | 02 | 07 | 01 | 06 |
| 07 | 12 | 08 | 13 | 07 | 12 |
| 13 | 18 | 14 | 19 | 13 | 18 |
| 19 | 24 | 20 | 25 | 19 | 24 |
| 25 | | 26 | | 25 | |
| 31 | | | | 31 | |

Segundo ciclo:

2002

| Julho | Agosto | Setembro | Outubro | Novembro | Dezembro |
|-------|--------|----------|---------|----------|----------|
| 02 | 01 | 06 | 06 | 05 | 05 |
| 08 | 07 | 12 | 12 | 11 | 11 |
| 14 | 13 | 18 | 18 | 17 | 17 |
| 20 | 19 | 24 | 24 | 23 | 23 |
| 26 | 25 | 30 | 30 | 29 | 29 |
| | 31 | | | | |

2003

| Janeiro | Fevereiro | Março | Abril | Maió | Junho |
|---------|-----------|-------|-------|------|-------|
| 04 | 03 | 05 | 04 | 04 | 03 |
| 10 | 09 | 11 | 10 | 10 | 09 |
| 16 | 15 | 17 | 16 | 16 | 15 |
| 22 | 21 | 23 | 22 | 22 | 21 |
| 28 | 27 | 29 | 28 | 28 | |