Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Caracterização Parcial do Material Particulado Atmosférico na Região de Paulínia Usando o Modelo de Receptores

Dissertação de Mestrado

Edna dos Santos Almeida

Orientador : Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Campinas, dezembro de 2000

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BC
N.º CHAMADA: T/UNICAMP AL64c
V. Ex. 44773
TOMBO BC/ 39201
PROC. 16-
C [ ] D [X]
PREÇO R$ 11,00
DATA 21/06/01
N.º CPD

CM00157481-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

AL64c

Almeida, Edna dos Santos
Caracterização parcial do material particulado atmosférico na região de Paulínia usando o modelo de receptores / Edna dos Santos Almeida. -- Campinas, SP: [s.n], 2000.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Particulado atmosférico. 2. Metais de terras raras. 3. Modelo de receptores. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III.Título.

À toda minha família, em

especial à minha mãe,

dedico este trabalho

AGRADECIMENTOS

- Aos amigos do LQA/GIA Cristina, Pedro, Andrea, Fernanda, Fagoni, Marta, Gislaine, Carlos, Celeste, Isadora, Gilberto, Gilmar, Ismael, Emerson, Fernando, Xaolin, e em especial Roberta, Patrícia, Cláudia, Pilar e Márcia, pela amizade e convivência neste período.
- Àos meus amigos Glauce, Joice, Andrea, Cris, Telma, Ane, Miyuki, Hans, Elton, Sandra, João, Fabiana, Carina, Conrado, Alexander, Lú, Barata, Pedrinha, Marcelo, Herbst, Ralpho,....., pela amizade e confiança.
- Ao Wilson F. Jardim pela oportunidade oferecida,
- Ao Tuca e ao Zezzi pelas dicas e conselhos,
- Aos funcionários do IQ pelo suporte técnico ao trabalho,
- Ao Instituto de Química da Unicamp,
- À Capes pela concessão da bolsa.

RESUMO

Caracterização parcial do material particulado atmosférico na Região de Paulínia usando o modelo de receptores

Neste trabalho foi avaliada a contribuição das unidades de craqueamento catalítico da Replan -Refinaria de Petróleo de Paulínia- no material particulado atmosférico na área de influência desta fonte emissora usando o modelo de corpo receptor. As unidades catalíticas de craqueamento U220 e U220A liberam para a atmosfera um catalisador à base de alumina e óxidos de terras raras, que contribuem para o aumento na concentração do material particulado atmosférico. Pelo mecanismo de deposição, seca e/ou úmida, este pode atingir os corpos aquáticos, podendo se concentrar no sedimento. As etapas deste trabalho envolveram primeiramente a caracterização das amostras do catalisador emitido pela fonte. Foi determinada a concentração dos metais de terras raras La, Nd, Gd, Pr e Sm nas partículas do catalisador. Em relação ao tamanho médio das partículas do catalisador, tem-se que estas contribuem muito pouco para a fração de material particulado inalável. Coletores passivos com diâmetro de 0,055m^2 foram usados na avaliação da deposição de material particulado atmosférico (MPA). Mediante a análise gravimétrica obteve-se as taxas de deposição de MPA, que foram 36,7 g $ano^{-1}m^{-2}$ à 1,5 km da fonte e 17,3 g $ano^{-1}m^{-2}$ à cerca de 12 km da fonte na direção prevalescente do vento. Os mesmos metais de terras raras determinados no catalisador foram analisados no MPA e, usando o método do elemento traçador, o mais simples dos métodos para estimar o impacto de fontes individuais através dos modelos de receptores, foi possível estimar a contribuição do catalisador no MPA. Considerando cada um dos metais estudados como traçadores obteve-se resultados de contribuição que variam em até cerca de 1 ordem de magnitude; optou-se então por trabalhar com a mediana dos valores encontrados, obtendo-se assim uma contribuição da fonte emissora no MPA de 7,4 % e 8,2 % à 1,5 km e à 12 km da fonte, respectivamente, que são valores significativos e revelam o mesmo padrão de deposição nos dois locais de amostragem. Foram coletados perfis de sedimento de três lagos na região. Observou-se para o sedimento do Lago da Replan que os metais La, Nd e Gd de um nível basal em torno de 35, 35 e 7 mg/kg, respectivamente, aumentou para 45, 47 e 17 mg/kg, apresentando um perfil relativamente decrescente com a profundidade, que sugere um aumento da deposição recente desses metais devido à atividade antrópica em questão.

ABSTRACT

Partial caracterization of atmospheric particulate matter in the region of Paulínia using the receptor model

The aim of this work was to study the contribution of the catalytic craker unit from Replan – Petrol Refinery of Paulínia – in the atmospheric particulate matter in the area of influence around this source using the receptor model. The catalytic craker units U220 and U220A release large amounts of an alumina and rare earth oxides based catalyst to the atmosphere, contributing to na increase in the concentration of atmospheric particulate matter. Through the process of dry and/or wet deposition, this material reach the aquatic system depositing in the sediment. This work involves the caracterizarion of the catalyst samples emitted from the source. Concentration of the rare earth elements La, Nd, Gd, Pr and Sm was determined in the particles of the catalyst. Passive colectors with 0.055 m^2 diameter were used in the evaluation of total deposition of atmospheric particulate matter (APM), by means of gravimetric analysis, yielding values of 36.7 g $year^{-1}m^{-2}$ at 1.6 km from the source and 17.3 g $year^{-1}m^{-2}$ at 12 km fom the source, downwind. Rare earth elements were analysed in APM and used as base to the element tracer method, to estimate the impact of these individual sources. Considering each one of the metals as a tracer, results varied around one order of magnitude. However, when using the median value, a contribution to APM from the emitting source was 7,4 % and 8,2 % at 1.6 km from source and 12 km from source. Sediment profiles from three lakes in the region were collect and analysed. It was observed in the sediment from the Replan, La, Nd and Gd, normally found at level around 35, 35 and 7 $mgkg^{-1}$, respectively, increased to 45, 47 and 17 $mgkg^{-1}$, suggesting na increase in the recent deposition of these metals due to the craker units.-

Edna dos Santos Almeida

R. Florêncio Bernardes, 612, Pq.do Sol, Guaratinguetá, SP
SP – CEP 12518.170, Fone: (0xx12) 5253593
Email : edna-almeida@uol.com.br

Área de atuação : Química Analítica

Formacão Acadêmica

- Mestrado em Química Analítica pelo Instituto de Química da Unicamp sob a orientação do Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, Grupo de Química Ambiental, concluído em dezembro de 2000.
- Bacharelado em Química Tecnológica pelo Instituto de Química de Araraquara Universidade Estadual Paulista – UNESP, concluído em julho / 97.

Atividades Profissionais

- Estágiária na indústria Nestlé Comercial e Industrial – Fábrica de Araraquara realizando atividades referentes ao Controle de Qualidade junto ao Laboratório Central e aos Laboratórios de Linha de Produção (1997).
- Professora responsável pela disciplina Laboratório de Química do Curso de Nutrição da CEETEPS, unidade ETE "Anna de Oliveira Ferraz " em Araraquara, (1996 -1997).
- Estágiária no Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química, UNESP, realizando estudos fitoquímicos (1996).
- Consultoria sobre Esterilização por Óxido de Etileno para Emprodequi – Emresa Júnior do Instituto de Química da UNESP (1995).

ÍNDICE

1. Introdução 1
1.1. Modelo de receptores 6
1.2. Material particulado atmosférico 9
1.3. Sedimento lacustre 11
1.4. Os metais de terras raras 12
2. Objetivos 16
3. Área de estudo 17
4. Parte Experimental 25
4.1. Caracterização do catalisador 25
4.2. Análise de sedimento 26
4.2.1. Coleta do sedimento 26
4.2.2. Secagem do sedimento 27
4.2.3. Lixiviação da amostra de acordo com o método 3050b da EPA 27
4.3. Análise do material particulado 29
4.3.1. Coletor passivo de material particulado total 30
5. Resultados e discussões 31
5.1. Caracterização do catalisador 31
5.2. Material particulado 37
5.3. Sedimento 42
6. Considerações finais 52
7. Perspectivas futuras 54
8. Referências bibliográficas 55
ANEXO I : Parâmetros da Qualidade do ar e Índice da Qualidade do ar 59
ANEXO I : Parâmetros da Qualidade do Ar Monitorados em Paulínia no ano de 1999 63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 : Mapa da área de estudo destacando o uso e a ocupação do solo. 21
Figura 2 : Rosa dos ventos para o ano de 1999 válida para a área de influência da Replan..... 23
Figura 3 : Coletor passivo de material particulado atmosférico..... 30
Figura 4 : Fotos de microscopia eletrônica do catalisador virgem..... 35
Figura 5: Fotos de microscopia eletrônica do catalisador emitido..... 36
Figura 6 : Distribuição vertical de Gd, La, Pr e Nd no sedimento do Lago da Replan..... 43
Figura 7: Distribuição vertical de Sm no sedimento do Lago da Replan..... 44
Figura 8: Distribuição vertical de Pb no sedimento do Lago da Replan..... 44
Figura 9 : Distribuição vertical de Gd, La e Nd no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 1..... 46
Figura 10: Distribuição vertical de Gd, La e Nd no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 2..... 47
Figura 11: Distribuição vertical de Gd, La e Nd no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 3..... 47
Figura 12: Distribuição vertical de Sm no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis 48
Figura 13: Distribuição vertical de Pb no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 1..... 48
Figura 14 Distribuição vertical de Pb no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 2..... 49
Figura 15: Distribuição vertical de Gd, La e Nd no sedimento do Lago Rio das Pedras..... 49
Figura 16: Distribuição vertical de Pb no sedimento do Lago Rio das Pedras 50
Figura 17 : Distribuição vertical de Gd, La e Nd no sedimento da Represa de Barra Bonita..... 50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 : Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera..... 2
Tabela 2 : Os metais de terras raras..... 13
Tabela 3 : Concentrações de metais de terras raras em algumas amostras ambientais..... 15
Tabela 4 : Distribuição e freqüência relativa da direção do vento em Paulínia..... 22
Tabela 5 : Distribuição do Índice Diário de Qualidade do Ar – Paulínia..... 24
Tabela 6 :Descrição dos pontos de coleta de sedimento..... 26
Tabela 7 : Localização dos pontos de coleta de material particulado atmosférico..... 30
Tabela 8: Dados obtidos por ED-XRF para a amostra de catalisador virgem 31
Tabela 9 : Concentração dos metais de terras raras no catalisador virgem determinado por via úmida..... 32
Tabela 10 : Concentração dos metais de terras raras no catalisador emitido determinado por via úmida..... 33
Tabela 11 :Dados da análise elementar para as amostras de catalisador 34
Tabela 12 : Dados referentes à amostragem do MPA..... 37
Tabela 13 : Concentração dos terras raras encontrados no material particulado..... 39
Tabela 14 : Dados resultantes da aplicação do método do traçador quimico para a amostra de MPA – Replan..... 41
Tabela 15 : Dados resultantes da aplicação do método do traçador quimico para a amostra de MPA – Replan..... 41
Tabela 16 : Concentrações de alguns elementos de terras raras em diversos sistemas..... 51
Tabela 17 : Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA n^0 3 de 28/06/90)..... 60
Tabela 18 : Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Resolução CONAMA n^0 3 de 28/06/90)..... 61

Tabela 19 : Estrutura do Índice da Qualidade do Ar..... 62
Tabela 15 : Concentrações diárias obtidas em Paulínia no período de 27/07/1999 a 18/11/1999..... 63

1. Introdução

Frente à crescente preocupação com a qualidade do ar e com os efeitos deletérios causados por emissões atmosféricas, principalmente as geradas por atividades industriais localizadas nas proximidades de centros densamente urbanizados, tem havido um grande interesse, por parte de órgãos fiscalizadores como a Cetesb em São Paulo e pelas próprias empresas, em se estimar a influência de fontes emissoras potencialmente poluidoras sobre o ambiente atmosférico.

Os poluentes gerados por fontes emissoras podem afetar uma variedade muito grande de receptores, como por exemplo seres humanos, animais, plantas, solos, ecossistemas aquáticos e outros. O sistema pode ser visualizado da seguinte maneira :

A tabela 1 mostra um quadro geral dos principais poluentes indicadores da qualidade do ar. A legislação brasileira (ver ANEXO I) estabeleceu vários parâmetros para a avaliação da qualidade do ar como a concentração de material particulado total suspenso (PTS), partículas inaláveis, SO_2, CO, NO_x e O_3, bem como a a utilização de Índices da Qualidade do Ar.

TABELA 1 – Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera
Fonte : Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 1999.

Poluente	Características	Fontes Principais	Efeitos gerais sobre a saúde	Efeitos gerais ao meio ambiente
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensos no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 100 micra.	Processos industriais, veículos motorizados (exaustão), poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol marinho e solo.	Quanto menor o tamanho da partícula, maior o efeito à saúde. Causam efeitos significativos em pessoas com doença pulmonar, asma e bronquite.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Partículas Inaláveis (MP10) e Fumaça	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensos no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 10 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos automotores), aerossol secundário (formado na atmosfera).	Aumento de atendimentos hospitalares e mortes prematuras.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Dióxido de Enxofre (SO_2)	Gás incolor, com forte odor, semelhante ao gás produzido na queima de palitos de fósforos. Pode ser transformado a SO_3, que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H_2SO_4. É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, polpa e papel.	Desconforto na respiração, doenças respiratórias, agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares existentes.Pessoas com asma, doenças crônicas de coração e pulmão são mais sensíveis ao SO_2.	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação : folhas e colheitas
Dióxido de Nitrogênio (NO_2)	Gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar a formação de ácido nítrico, nitratos (o qual contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações.	Aumento da sensibilidade à asma e à processos bronquite, abaixar a resistência às infecções respiratórias.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
Monóxido de Carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e insípido.	Combustão incompleta em veículos automotores.	Altos níveis de CO estão associados a prejuízo dos reflexos, da capacidade de estimar intervalos de tempo, no aprendizado, de trabalho e visual.	
Ozônio (O_3)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Não é emitido diretamente à atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Irritação nos olhos e vias respiratórias, diminuição da capacidade pulmonar. Exposição a altas concentrações pode resultar em sensações de aperto no peito, tosse e chiado na respiração. O O_3 tem sido associado ao aumento de admissões hospitalares.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas; plantas ornamentais.

Quando se determina a concentração de um determinado poluente na atmosfera, mede-se o grau de exposição dos receptores como resultado final do processo de lançamento deste poluente e suas interações com a atmosfera (do ponto de vista físico, a diluição, e, do ponto de vista químico, as reações químicas). O resultado de tais eventos é que define a qualidade do ar.

Há duas maneiras de se avaliar o impacto de fontes emissoras de poluentes :

(a) através de modelos orientados na fonte de emissão, os chamados modelos de dispersão atmosférica,

(b) através de modelos orientados nos sítios receptores desta fonte, os chamados modelos de receptores.

O modelo de dispersão é uma descrição matemática para o fenômeno de transporte e dispersão de poluentes na atmosfera, o qual é quantificado em função do inventário de emissões e dos parâmetros metereológicos (como velocidade do vento, turbulência atmosférica, temperatura, humidade e pressão relativa) durante um período de tempo determinado. Um inventário de emissões é um estudo das fontes industriais que visa identificar, qualificar e quantificar todos os compostos que estão ou estarão sendo lançados para a atmosfera.

Em geral, para predizer o impacto da fonte sobre o receptor, o modelo de dispersão assume que S_J , a contribuição da fonte específica J sobre o receptor, é função da ordem de emissão, E_J, e do fator de dispersão D_J (Henry *et ali*, 1984), então :

$$S_J = E_J D_J$$

Para modelar a dispersão atmosférica e estimar D_J e E_J são empregados algoritmos matemáticos, sendo que muitos destes são desenvolvidos pela USEPA (a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos).

O "*Guideline on Air Quality Models*", produzido pela USEPA, aborda os métodos de modelagem de dispersão usados para estimar as concentrações de poluentes no meio ambiente, bem como as recomendações e limitações de uso para cada caso específico. Para todos os casos, o modelo aplicado em uma dada situação deve ser o mais representativo possível das condições de transporte atmosférico, dispersão e transformações químicas na área de interesse, e os desvios devem ser cuidadosamente documentados e justificados.

Os procedimentos de modelagem da qualidade do ar discutidos neste guia da USEPA são classificados em : gaussiano, numérico e físico; dentro dessas classes, um grande número de algoritmos computacionais estão disponíveis. O ISC ("Industrial Source Complex"), por exemplo, é um modelo gaussiano de regime permanente que pode ser usado para calcular a concentração de poluentes não reativos de uma grande variedade de fontes associadas num complexo de fontes industriais em áreas urbanas ou rurais.

Os modelos orientados na fonte são ferramentas particularmente úteis quando o objetivo é estudar impactos futuros sobre o meio ambiente, ou seja, quando não se dispõe de antemão de dados relativos ao receptor ou , ainda, quando a análise de determinados poluentes não é possível.

Os modelos orientados no receptor, a partir de características medidas no receptor e de informações sobre as fontes, fornecem relações empíricas entre os

este receptor e as fontes de emissão, que são usadas para avaliar a contribuição destas fontes no ambiente.

Os modelos de receptores têm sido revisados e bastante empregados devido ao interesse em se estudar a influência de emissões quando não se dispõe de uma gama de dados necessários ao estudos de dispersão, (Cooper e Watson,1980, Kleinman *et alii*, 1980, Gordon, 1980, Henry *et alii*, 1984, Schauer *et alii*, 1996, Moro *et alii*, 1997, Harrison. *et alii*, 1997, Seigneur *et alii*, 1999).

O intuito deste trabalho é avaliar a contribuição das emissões provenientes das unidades de craqueamento catalítico da Refinaria de Petróleo de Paulínia, a Replan, no particulado atmosférico fazendo uso do modelo de corpo receptor.

As unidades de craqueamento catalítico do gasóleo U-220 e U-220A utilizam um catalisador à base de alumina e óxido de terras raras, e liberam para a atmosfera uma quantidade apreciável deste (em torno de 5 t/dia), sendo que a U220 opera desde 1973 e a U220A desde 1993.

Para se ter uma estimativa da deposição ao longo do tempo decorrido desde o início de operação destas unidades, foi também estudado os perfis do sedimento de alguns lagos da região, pois, considerando sistemas lacustres sem perturbações de quaisquer natureza, estes funcionam como um arquivo histórico do aporte no sistema num determinado intervalo de tempo.

1.1. Modelo de Receptores

Os princípios fundamentais do modelo de receptores são que a massa da partícula se conserva, ou seja, que as partículas mantêm sua integridade físico-química entre a fonte emissora e o receptor, e que análise do balanço de massa pode ser usada para qualificar e quantificar as fontes que contribuem para o material particulado na atmosfera. Para tal, o modelo de corpo receptor usualmente requer dados sobre a composição química tanto do material particulado quanto das possíveis fontes.

Para os estudos de impacto das fontes emissoras são empregados o método do balanço de massa químico e as técnicas de análise multivariada.

O método do balanço de massa químico (CMB, do inglês "Chemical Mass Balance") assume que a massa do aerossol é conservada e existem p fontes emitindo uma massa M_J de particulados. A massa de uma espécie química específica na amostra de particulado coletado, m_i, é dada por :

$$m_i = \sum_{J=1}^{P} M_{iJ} = \sum_{J=1}^{P} F_{iJ} M_J \quad (1)$$

onde M_{iJ} é a massa do elemento i da fonte J e F_{iJ} é a fração em massa da espécie química i da fonte J coletada no receptor. Dividindo ambos os lados da equação (1) pela massa total de particulado coletada no receptor , segue que :

$$C_{ii} = \sum_{J=1}^{P} F_{iJ} S_J \quad (2)$$

onde C_i é a concentração do componente i medido no receptor e S_j é a contribuicão da fonte. Esta é a equação base do modelo do balanço químico de massa (Cooper e Watson, 1980).

Se existem p fontes e se $p \leq n$ (n = número de espécies químicas), um conjunto de n equações simultâneas existem. A contribuição da fonte S_j pode ser determinada pelos métodos :

1. dos mínimos quadrados ordinários;
2. dos mínimos quadrados de variância efetiva;
3. de programação linear;
4. de regressão 'ridge';
5. do elemento traçador.

Com excessão deste último, tais métodos oferecem um tratamento estatístico refinado para resolver as n equações do tipo da equação (2) (Henry *et alii*, 1984)

O método do traçador químico é o mais simples e é um caso particular do CMB, somente pode ser aplicado se :

1. Uma determinada fonte emissora possue uma característica única que não é comum a nenhuma outra fonte,
2. Se este elemento traçador mantém sua integridade entre a fonte e o receptor e,
3. Se a concentração deste traçador pode ser medida segura e precisamente no receptor e é proveniente de uma fonte conhecida.

Em termos práticos, considera-se que a fração em massa do traçador na amostra de particulado coletado é proveniente unicamente de uma fonte conhecida.

Nem sempre estas condições podem ser conseguidas na prática, ou seja, nem sempre é possível correlacionar uma propriedade do receptor com um único tipo de fonte, o que limita este método.

Partindo da premissa de que os metais de terras raras provêm unicamente do catalisador emitido pela Replan, pode-se usar este método para resolver a contribuição desta fonte.

Quando informações sobre a fonte não são conhecidas ou não são seguramente quantificadas, os métodos multivariados podem ser aplicados. A idéia básica destes métodos é usar a variabilidade dos parâmetros medidos em um grande número de amostras por um determinado período de tempo para produzir um perfil das fontes, ou seja, fatores que podem ser interpretados como indicadores de uma categoria de fontes específica. Para que estes indicadores possam ser interpretados seguramente é necessário que o pesquisador tenha uma idéia geral da composição das possíveis fontes.

Uma vez que os métodos multivariados dependem da variabilidade em um conjunto de dados, os mesmos estão sujeitos à variabilidades de ordem metereológica, no entanto, são hábeis para detectar classes de fontes emissoras, fontes individuais ou isoladas e eventos não usuais (Henry *et alii*, 1984).

Dentre os métodos de análise multivariadas existentes, o mais fácil de usar e empregado é a análise dos componentes principais (PCA), no entanto, este fornece uma informação qualitativa (Seigneur *et alii*, 1999).

São também empregados o métodos de análise de fatores, o método de regressão linear múltipla (RLM), o método de reconhecimento de padrões, o método TTFA (do inglês 'target transformation factor analysis').

Os métodos multivariados são ferramentas úteis aplicáveis em estudos da qualidade do ar em ambientes urbanos extremamente industrializados, que possuem inúmeras fontes emissoras de poluentes, onde mesmo que fosse possível quantificar todas as fontes existentes, geraria um sistema de equações muito complexo quando aplicado o CMB.

1.2. Material particulado atmosférico

Em se tratando de estudos relacionados com poluição atmosférica, um dos parâmetros mais importantes é o material particulado atmosférico, ou aerossol atmosférico, ou seja, as partículas que ficam em suspensão na atmosfera.

O material particulado atmosférico (MPA) é composto de uma grande variedade de compostos, orgânicos e inorgânicos, provenientes de fontes naturais e/ou antrópica.

O MPA pode ser diferenciado não só pela sua composição química mas também pelo tamanho e morfologia das partículas que o compõe. Estas propriedades são importantes na determinação dos efeitos na atmosfera e na

saúde humana; por exemplo, os efeitos nocivos ao homem estão relacionados com as partículas inaláveis e dependem da região do trato respiratório onde ocorrem as deposições e da composição química da partícula, sendo que partículas menores penetram mais profundamente, podendo até atingir os alvéolos pulmonares (De Martines, 1997).

Com relação ao tamanho da partícula, que é um dos mais importantes parâmetros que afetam o transporte, a deposição e dispersão no meio ambiente, o aerossol atmosférico pode ser classificado como material particulado total suspenso (PTS ou TSP, do inglês "total suspended particulate"), partículas com diâmetro arerodinâmico igual ou menor que 10 μm (MP10 ou PM_{10}) e igual ou menor que 2,5 μm ($MP_{2,5}$ ou $PM_{2,5}$), sendo consideradas partículas inaláveis as PM_{10} e $PM_{2,5}$.

As fontes de material particulado podem ser classificadas como primárias ou secundárias. Aerossóis primários são aqueles emitidos na forma de partículas diretamente da fonte de emissão, tais como poeiras trazidas pelos ventos ou partículas oriundas de chaminés. Já os aressóis secundários referem-se às partículas produzidas *'in situ'* na atmosfera por reações químicas (De Martines, 1997).

O MPA inorgânico secundário consiste basicamente de compostos de nitrato e sulfato, formados por oxidação do SO_2 e $(NO)_x$, e a fração orgânica é formada por oxidação fotoquímica do compostos orgânicos voláteis (Seigneir *et alii*, 1999).

1.3. Sedimento lacustre

Pelo mecanismo de deposição atmosférica, precipitação seca e/ou úmida, o material particulado atinge, dentre outros receptores, os corpos aquáticos na área de influência da fonte emissora.

Considerando o sedimento como sendo o compartimento que reflete todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático, a sua composição pode ser um indicador de contaminação antrópica.

O sedimento é composto por uma mistura complexa de fragmentos de minerais resultantes do intemperismo de rochas, materiais biológicos e substâncias orgânicas; cada um desses componentes possui concentrações características de traços de metais, que se acumulam no sedimento podendo atingir concentrações mais elevadas (*Zhang et alii, 1998*).

Entretanto, a simples presença de metais não é indicativo de contaminação, pois deve-se levar em conta, em termos de toxicidade, a biodisponibilidade e o nível basal do metal em questão (*Mclean e Bledsoe, 1992*).

Devido ao seu potencial tóxico, à sua capacidade de bioacumulação e à sua persitência no sistema, a presença de metais, ainda que a nível de traço, deve ser avaliada criteriosamente.

No caso de sistemas lacustres, sem perturbações de correntezas e sendo a deposição atmosférica a fonte de possíveis contaminantes, as partículas sedimentadas que estão na camada superficial do sedimento são continuamente recobertas por camadas subsequentes deste, então cada camada de sedimento

representa um arquivo das condições ambientais correspondente a um certo período de tempo (*Von Gunter et alii, 1997*).

Neste caso, quando se coletam testemunhos desses lagos pode-se ter um histórico da contaminação através da distribuição vertical da concentração do metal.

Para que se possa inferir sobre a idade de uma camada de sedimento e calcular as taxas de sedimentação na coluna dágua é necessário recorrer aos estudos de datação com radionuclídeos, como por exemplo o ^{210}Pb, um radionuclídeo que permite datar sedimentos de até 100-150 anos de idade (Moss, 1980).

1.4.Os metais de terras raras

Os chamados metais de terras raras ou elementos de terras raras (TR) compreendem um grupo de 15 elementos (Tabela 2) do lantânio ao lutécio, que exibem geralmente comportamento químico similar. Devido às suas configurações eletrônicas , estes elementos formam íon trivalentes, com excessão de Ce^{4+} e Eu^{2+}, sob condições apropriadas oxidantes e redutoras.

Atualmente, os elementos de terras raras estão se tornando cada vez mais importantes tecnologicamente. Compostos de samário, praseodímio e cério são usados como materiais magnéticos; lantânio e ítrio são usados no preparo de supercondutores. Alguns terras raras são usados como catalisadores em reações químicas ou são necessários para a produção de cristais para laser (*Market e De Li*, 1991).

Tabela 2 : Os metais de terras raras

TR	Símbolo	N.o Atômico	Nº oxidação
Lantânio	La	57	3+
Cério	Ce	58	4+,3+
Praseodímio	Pr	59	3+
Neodímio	Nd	60	3+
Promécio	Pm	61	3+
Samário	Sm	62	3+
Európio	Eu	63	2+,3+
Gadolíneo	Gd	64	3+
Térbio	Tb	65	3+
Disprósio	Dy	66	3+
Hólmio	Ho	67	3+
Érbio	Er	68	3+
Túlio	Tm	69	3+
Itérbio	Yb	70	3+
Lutécio	Lu	71	3+

Helmers (*1996*) atribuiu a alta concentração de Ce, La e Nd, dentre outros elementos, encontrada em amostras de capim das redondezas de uma estrada à emissão de catalisadores automotivos .

Compostos de Gd são aplicados como agentes de contraste na revelação da imagem de ressonância magnética do trato digestivo e do crânio desde 1988, sendo lançados no efluente de hospitais na Alemanha (*Kümmerer e Helmers, 2000*).

Na China, país abundante nas fontes naturais de terras raras, compostos de tais elementos têm sido empregados como fertilizantes em áreas agrícolas, sendo reconhecida a sua habilidade em aumentar a produção e melhorar a qualidade da colheita, além de serem usados nas indústria (*Xinde et alii, 2000; Yang et alii, 1999*).

A pesquisa em relação à toxidez dos metais de terras raras é recente e escassa. Boer *et alii* (1996), utilizando os valores obtidos para as doses limite por

ingestão destes metais em estudos com ratos e considerando uma pessoa de 70 kg que ingere 2 L de água por dia, determinou que a concentração máxima em água potável admissível é 10,5 μg/L para Gd e Tm e 1050 μg/L para Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Lu.

Entretanto, ainda há muito que se estudar sobre as implicações toxicológicas dos metais de terras raras em seres humanos, quer esta contaminação ocorra por ingestão ou por via respiratória.

Em contraste com o nome pelo qual são conhecidos, os metais de terras raras são abundantes em solos, especialmente quando o conteúdo de argila nestes solos são altos (Boer *et ali*, 1996). Estes metais também podem ser encontrados em sedimento, águas naturais e plantas, conforme mostra a Tabela 3. Entretanto, os estudos que tratam da determinação de terras raras em amostras de interesse ambiental são relativamente raros, principalmente os relacionados com particulado atmosférico.

TABELA 3 – Concentrações de metais de terras raras em algumas amostras ambientais

Matriz	METAIS DE TERRAS RARAS							Referência
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	
Água do Rio Yangtze/China	3,5 μgL^{-1}	6,8 μgL^{-1}	-	3,4 μgL^{-1}	0,57 μgL^{-1}	0,15 μgL^{-1}	-	Zhang *et alii*, 1998
Água do Rio Meuse/Holanda	228 ηgL^{-1}	356 ηgL^{-1}	50 ηgL^{-1}	225 ηgL^{-1}	45 ηgL^{-1}	45 ηgL^{-1}	72 ηgL^{-1}	Boer *et alii*, 1996
Água do Rio Rhine/ Holanda	513 ηgL^{-1}	673 ηgL^{-1}	105 ηgL^{-1}	345 ηgL^{-1}	73 ηgL^{-1}	18 ηgL^{-1}	141 ηgL^{-1}	Boer *et alii*, 1996
Sedimento do Rio Chaligar/India	10,30 $mgkg^{-1}$	19,13 $mgkg^{-1}$	2,43 $mgkg^{-1}$	9,21 $mgkg^{-1}$	1,96 $mgkg^{-1}$	0,43 $mgkg^{-1}$	2,45 $mgkg^{-1}$	Hariraran e Nambiar, 1998
Sedimento do Yantze River /China	47 $mgkg^{-1}$	91 $mgkg^{-1}$	-	42 $mgkg^{-1}$	6,4 $mgkg^{-1}$	1,07 $mgkg^{-1}$	-	Zhang *et alii*, 1998
Sedimento do Upper Manso River/Argentina	21,8 $mgkg^{-1}$	44,5 $mgkg^{-1}$	29,1 $mgkg^{-1}$	-	5,74 $mgkg^{-1}$	1,60 $mgkg^{-1}$	-	Ross *et alii*, 1995
Particulado suspenso do Rio Yangtze/China	45 $mgkg^{-1}$	88 $mgkg^{-1}$	-	43 $mgkg^{-1}$	6,2 $mgkg^{-1}$	1,38 $mgkg^{-1}$		Zhang *et alii*, 1998
Particulado suspenso Upper Manso River/Argentina	24,1 $mgkg^{-1}$	47,8 $mgkg^{-1}$	23,1 $mgkg^{-1}$	-	5,98 $mgkg^{-1}$	1,59 $mgkg^{-1}$	-	Ross *et alii*, 1995
Solo de uma reserva natural/ Alemanha	3,41 $mgkg^{-1}$	6,65 $mgkg^{-1}$	0,75 $mgkg^{-1}$	2,8 $mgkg^{-1}$	0,51 $mgkg^{-1}$	0,14 $mgkg^{-1}$	0,68 $mgkg^{-1}$	Market e De Li, 1991
Solo de uma floresta/Suíça	17,8 $mgkg^{-1}$	36,1 $mgkg^{-1}$	-	15,0 $mgkg^{-1}$	2,82 $mgkg^{-1}$	0,51 $mgkg^{-1}$	-	Wyttenbach *et alii*, 1996
Árvores de uma floresta/Suíça	78,2 $\mu g\ kg$	60,2 $\mu g\ kg$	-	52,9 $\mu g\ kg$	13,1 $\mu g\ kg$	2,96 $\mu g\ kg$	-	Wyttenbach *et alii*, 1996
Concentrações basais em plantas de uma reserva natural/ Alemanha	0,15-0,25 $mgkg^{-1}$	0,25-0,55 $mgkg^{-1}$	0,030-0,060 $mgkg^{-1}$	0,1-o,25 $mgkg^{-1}$	0,02-0,04 $mgkg^{-1}$	0,005-0,015 $mgkg^{-1}$	0,030-0,060 $mgkg^{-1}$	Market e De Li, 1991
Ar/ Rússia	16-42 mgm^{-3}	23- 57 mgm^{-3}	-	-	1,2-3,2 mgm^{-3}	1-3 mgm^{-3}	-	Gorbunov *et alii*, 1993
Poeira / Rússia	10,4-27,3 $mgkg^{-1}$	13-37 $mgkg^{-1}$	-	-	1,5-3,2 $mgkg^{-1}$	0,6-1,4 $mgkg^{-1}$	-	Gorbunov *et alii*, 1993

2.Objetivos

Os objetivos deste trabalho envolvem a caracterização da fonte emissora de poluentes, as unidadades catalíticas U220 e U220 da Replan, no sentido de avaliar sua contribuição no material particulado atmosférico na área de influência destas fontes e desagregrar tal contribuição das diversas fontes emissoras da região.

Para o desenvolvimento deste estudo foram seguidas as seguintes etapas :

- A caraterização do catalisador virgem e do catalisador emitido nas unidades catalíticas, fornecidos pela própria Replan.
- Coletar o material particulado atmosférico usando um coletor passivo, bem como o sedimento de alguns sistemas lacustres da região.
- Determinar os mesmos metais de terras raras encontrados no catalisador nas amostras ambientais coletadas.
- Usando o método do traçador químico, estimar a deposição e a contribuição do catalisador no material particulado.
- Avaliar criticamente o uso deste método no caso em estudo.

3. Área de Estudo

A área de estudo abrange o município de Paulínia e entornos, que fazem parte da região de Campinas.

A partir da década de 70, o processo de industrialização na região foi intensificado, e hoje Paulínia conta com um distrito industrial que possui diversas indústrias, sendo a maioria do setor químico e petroquímico, como por exemplo :

- ✓ Refinaria de Petróleo de Petrobrás - Replan,
- ✓ Bann Química,
- ✓ Du Pont,
- ✓ Hércules,
- ✓ Oxigênio do Brasil,
- ✓ Rhodia, Rhodia-Ster e Rhodiaco,
- ✓ Shell ,
- ✓ Zeneca,
- ✓ Scaufer,
- ✓ Air Liquide Brasil,
- ✓ Betel,
- ✓ J. Bresler,
- ✓ Orsa S/A - Papel, Papelão e Embalagem,
- ✓ Companhias Distribuidoras de GLP.

A implantação deste polo industrial nesta região deveu-se a diversos fatores, tais como :

- proximidade de grandes centros consumidores : a região de Campinas é densamente povoada e está a 100 km de São Paulo e a 180 km de Santos, duas áreas de altas concentrações populacionais.
- facilidade de escoamento de produtos : o acesso rodoviário à Paulínia dá-se pela Rodovia SP-330 e SP-348, estando estas interligadas ao complexo rodoviário Anhanguera-Bandeirantes, à Santos Dumont e à Dom Pedro I, que conectam o município à São Paulo, ao interior do Estado e à Via Dutra (acesso ao Vale do Paraíba e ao Rio de Janeiro), respectivamente. Além disso, a cerca de 35 km de Paulínia localiza-se o Aeroporto Internacional de Viracopos, o maior centro de cargas do país.
- existência de mão-de-obra especilizada : o contingente de profissionais altamente capacitados deve-se à existência de grandes instituições de pesquisa e desenvolvimento tecnológico, como as universidades UNICAMP (a segunda mais importante universidade pública do Estado), PUC-Campinas e UNIP, podendo-se destacar ainda vários institutos governamentais, como o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da Telebrás, a Fundação Centro Tecnológico para Informática (CTI), o Instituto Tecnológico de Alimentos (ITAL), o Instituto Agronômico de Campinas (IAC) e o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

A Replan foi implantada em maio de 1972 e atraiu novas indústrias para a região. Inicialmente tal refinaria iniciou suas atividades contando com uma torre de destilação e uma unidade de craqueamento para o processamento do petróleo. Atualmente conta com duas torres de destilação, duas unidades de craqueamento

catalítico e uma unidade de coque, que processam diariamente 56 milhões de litros de petróleo por dia, o que representa 22 % de todo petróleo processado em todo Brasil.

Esta refinaria produz diariamente 13 milhões de litros de gasolina e 21 milhões de litros de óleo diesel, além de outros derivados do petróleo como GLP, querosene, aguarraz, nafta, enxofre do petróleo e coque.

Alguns derivados do petróleo são usados como matéria-prima em indústrias petroquímicas, ou como fonte de energia, como é o caso do coque. É a partir do craqueamento da nafta que são gerados eteno e propeno, prinicipais insumos da petroquímica, e, a partir destes, são fabricados plásticos, fibras, borrachas e outros materiais.

A valorização da região deve-se ainda à implantação do projeto do gasoduto Brasil-Bolívia (GASBOL) e à construção de uma usina termelétrica dentro da área de propriedade da Replan o que possibilitará uma oferta de energia que atrairá novas indústrias.

A primeira etapa do GASBOL foi inaugurada em fevereiro de 1999, disponibilizando inicialmente 8 milhões de m^3 de gás natural por dia, oferta esta que deverá atingir 16 milhões de m^3 por dia até o oitavo ano do contrato.

Já está em discussão uma parceria entre a Petrobrás e a OPP-Petroquímica para a construção de um complexo petroquímico em Paulínia, já estando prevista a edificação de uma unidade produtora de polipropileno (plástico usado em carros e eletroeletrônicos).

já estando prevista a edificação de uma unidade produtora de polipropileno (plástico usado em carros e eletroeletrônicos).

O centro urbano de Paulínia está localizado à sudoeste do distrito industrial, e distante, em linha reta, cerca de 3,5 km deste distrito, com uma população de aproximadamente 44 mil habitantes. À noroeste está o município de Cosmópolis, distante 12 km, com cerca de 15 mil habitantes. Na figura 1 está representada a localização geográfica da região com os respectivos usos e ocupação do solo.

Considerando como receptores discretos as localidades como vilas, bairros e cidades, ou seja, locais onde existam pessoas, pode-se identificar quatro pontos mais vulneráveis em relação à Replan (Jaako Pöyry Engenharia, EIA-RIMA, 1999):

- o centro urbano de Paulínia, à sudoeste,
- Cosmópolis, à noroeste,
- o bairro João Aranha, à oeste, distante 3,5 km,
- a Vila Lutécia, à sudeste, distante 6,7 km.

Estes locais, dependendo da direção e velocidade do vento, e, portanto, da capacidade de dispersão do ar, poderão ser atingidos pelas emissões oriundas da Replan e de outras indústrias do distrito.

A região de Paulínia possue um clima bastante peculiar no que se refere à dispersão turbulenta do ar quando comparada com outras regiões do Estado de São Paulo, por não ocorrer a presença de topografia complexa na área de influência da Replan, o que pode favorecer uma condição permanente de boa dispersão de poluentes (Jaako Pöyry Engenharia, EIA-RIMA, 1999).

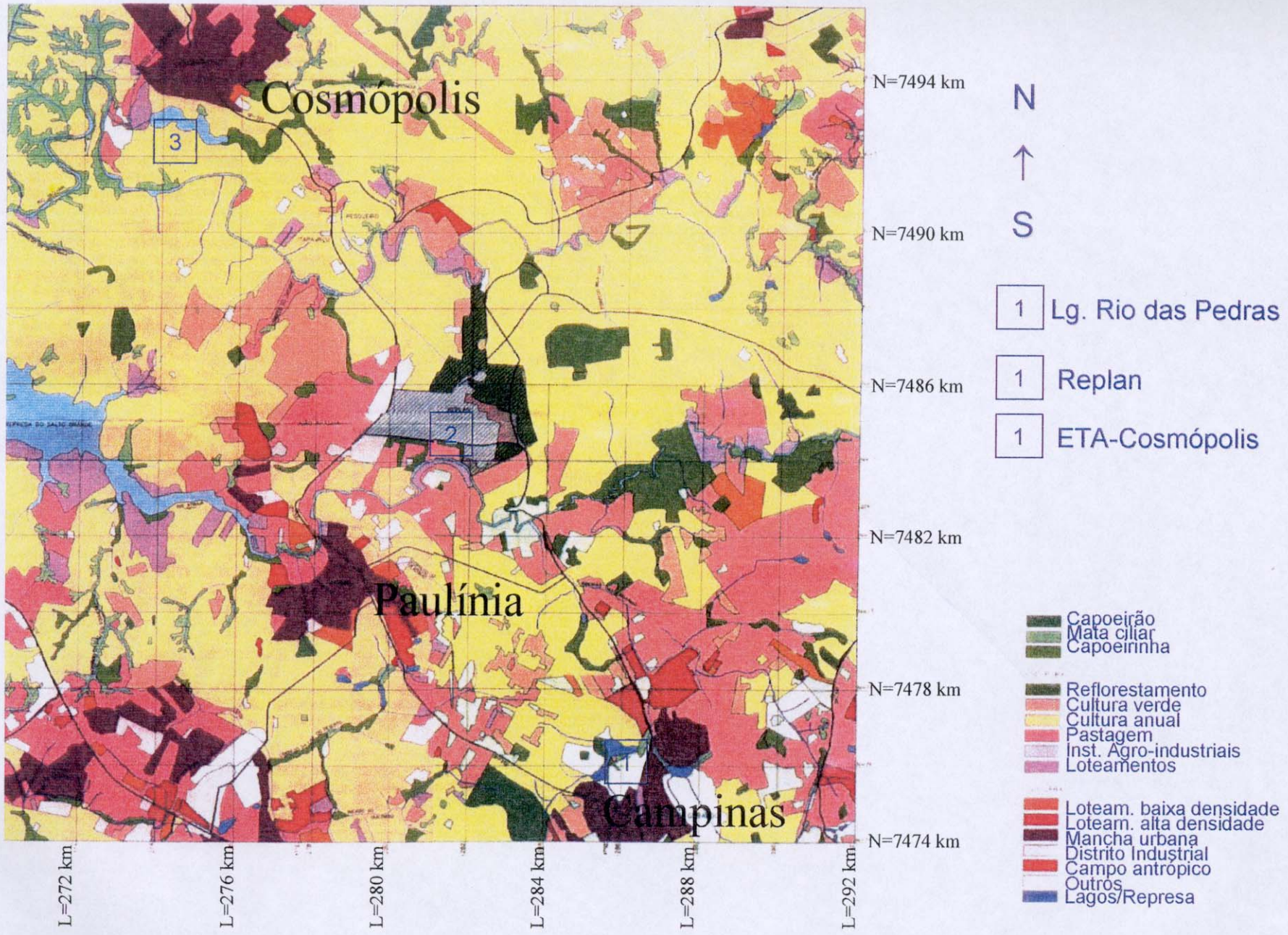


Figura 1 : Mapa da área de estudo, destacando os usos e ocupação do solo.
Fonte : EIA-RIMA/Jaako Pöyry, 1999.

A dispersão atmosférica é função de um conjunto de parâmetros metereológicos que atuam simultâneamente no sentido de transportar, dispersar e concentrar os níveis de poluição em uma dada região, sendo que a velocidade e direção do vento um fenômeno de grande importância.

Dados metereológicos indicam que a predominância da direção do vento na área de estudo é a de sudeste, conforme ilustrado na tabela 4 e confirmado pela rosa dos ventos (figura 2), que é a representação gráfica da velocidade e da direção dos ventos associada à frequência de sua ocorrência. Entretanto, outras direções, assim como momentos de calmaria, são também igualmente importante.

Tabela 4 : Distribuição da porcentagem de freqüência relativa da direção do vento em Paulínia

Mês	N	NE	L	SE	S	SO	O	NO
Jan	18,1	13,5	7,8	23,8	8,8	5,9	4,5	10,3
Fev	15,2	11,6	10,2	27,5	7,7	3,9	3,4	11,3
Mar	13,6	10,7	8,9	32,9	13,4	4,4	2,6	8,6
Abr	11,6	8,5	7,9	36,6	9,5	5,2	4,6	11,4
Subtotal	**14,6**	**11,1**	**8,7**	**30,1**	**9,9**	**4,9**	**3,7**	**10,4**
Mai	10,4	10,0	8,3	33,3	10,5	5,1	4,5	7,8
Jun	13,1	12,1	8,3	25,6	10,2	4,2	4,5	6.4
Jul	13,9	12,6	8,9	32,1	4,0	4,6	4,6	7,6
Ago	13,8	7,1	7,3	36,9	11,9	4,4	2,8	5,2
Subtotal	**12,7**	**10,5**	**8,2**	**32,0**	**9,2**	**4,5**	**4,1**	**6,8**
Set	9,3	87,9	8,7	35,3	13,0	5,3	4,6	7,4
Out	10,7	9,6	9,4	35,7	14,0	5,2	3,4	6,8
Nov	11,9	9,8	8,4	33,2	13,9	5,4	4,3	8,1
Dez	12,0	12,4	9,3	27,3	11,5	5,3	3,5	8,3
Subtotal	**11,0**	**10,2**	**9,0**	**32,9**	**13,1**	**5,3**	4,0	**7,7**
Média	**12,8**	**10,6**	**8,6**	**31,7**	**10,7**	**4,9**	**3,9**	**8,3**

Fonte : Estação metereológica do IAC/Campinas, 1994, e da Replan, dados publicados no Relatório da Jaako Pöyry Engenharia, EIA-RIMA, 1999).

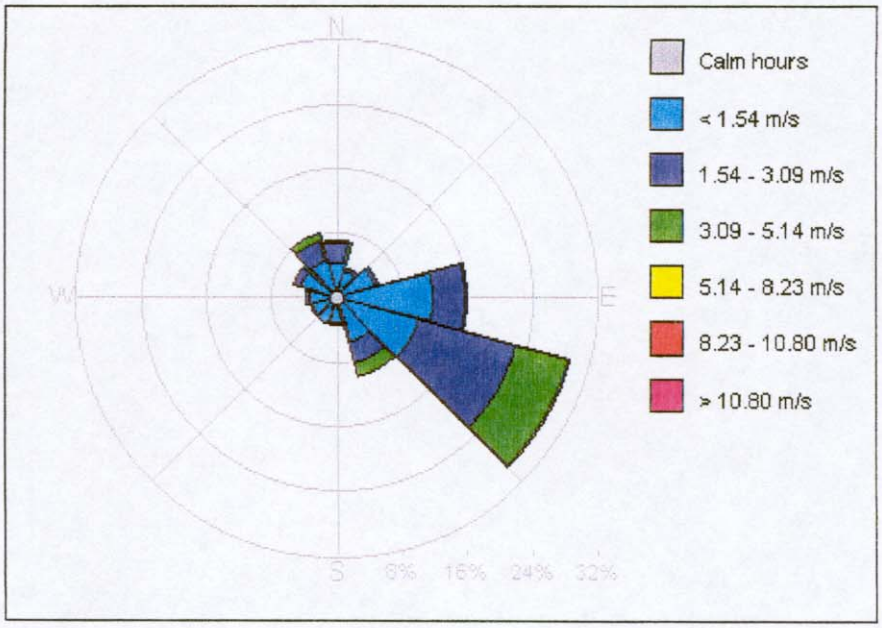


Figura 2: Rosa dos ventos para o ano de 1999 válida para a área de influência da Replan . Fonte : FEQ-Unicamp

Levando-se em conta somente a direção prevalescente do vento tem-se que o receptor discreto mais vulnerável seria Cosmópolis por se encontrar situada no setor noroeste (Jaako Pöyry Engenharia, EIA-RIMA, 1999).

Devido à preocupação com a qualidade do ar na região de Paulínia, a CETESB instalou uma estação móvel da Rede Telemétrica localizada no pátio do Centro Municipal de Ensino Profissionalizante de Paulínia, na Avenida Brasil, na área urbana do município. Nesta estação foram monitorados os parâmetros PI (partículas inaláveis), CO, NO_x, SO_2, O_3, direção e velocidade do vento e umidade relativa do ar. Na tabela 19 (ANEXO I) encontram-se os valores encontrados para os parâmetros da qualidade do ar no período de 27/07/1999 a 18/11/1999.

Além desta estação de monitoramento, a CETESB mantêm um plantão permanente para reclamações da população quanto a possíveis odores provenientes do distrito industrial.

Segundo dados publicados no Relatório de Avaliação da Qualidade do ar em Paulínia/SP pela CETESB, para o ano de 1999 os poluentes medidos apresentaram valores de concentração significativamente abaixo dos padrões da qualidade do ar, com exceção dos parâmetros PI e O_3, conforme ilustrado na tabela de distribuição do Índice Diário de Qualidade do Ar. No caso de PI, o padrão diário foi ultrapassado em nove dias de monitoramento e, além disso, no dia 22/08 atingiu o valor de 248 $\mu g/m^3$ (ver ANEXO II), quase atingindo o nível de Atenção, que é de 250 $\mu g/m^3$. Quanto ao O_3, o padrão foi excedido em 8 dias, atingindo inclusive a qualidade Má, pois em 5 dias o nível de Atenção foi ultrapassado.

Tabela 5 : Distribuição do Índice Diário de Qualidade do Ar – Paulínia.
Dados publicados no Relatório de Avaliação da Qualidade do ar em Paulínia -SP.

Poluente	Total dias	Boa dias	%	Regular dias	%	Inadequada dias	%	Má dias	%
PI	85	43	50	33	39	9	11	0	0
SO_2	94	94	100	0	0	0	0	0	0
O_3	104	28	27	68	68	3	3	5	5
CO (8 horas)	110	110	100	0	0	0	0	0	0

Quando correlacionado os dias em que houve reclamações da população relativas a odor com a velocidade do vento no período de junho a agosto de 1998, verfificou-se que tais reclamações ocorreram, na maioria das vezes, em dias de vento fraco, caracterizando como origem de todos os odores as fontes do distrito industrial.

4. Parte Experimental

4.1. Caracterização do Catalisador

Uma amostra do catalisador fornecida pela própria Replan foi analisada no Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X marca Espectral, modelo Tracor 5000, para determinação da composição de tais amostras. Este tipo de análise determina os constituintes maiores, sem a necessidade de pré-tratamento da amostra.

Essa mesma amostra foi lixiviada e analisada segundo o procedimento empregado para as amostras de sedimento, descrita no ítem 4.2.3 . Fez-se um teste de recuperação para avaliar a metodologia aplicada.

Foi também realizada a análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Jeol, modelo JSM-T300 para se avaliar o tamanho e a morfologia das partículas. Como a imagem no MEV é obtida através de condução de elétrons e a amostra não é condutora, esta teve que ser metalizada com carbono num Metalizador Balzers, modelo MED-020.

A amostra de catalisador também foi avaliada no Analisador Elementar, marca Perkin Elmer, modelo 2400 para determinações de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

4.2. Análise do sedimento

4.2.1. Coleta do sedimento

Perfis de sedimento foram coletados até a profundidade de aproximadamente 30 cm em vários pontos dos Lago da Replan, da ETA-Cosmópolis, do Rio das Pedras e de Barra Bonita, com coletor de sedimento. Ao se retirar o sedimento do coletor, fatiou-se a cada 2 cm, sendo cada fração colocada em embalagens de plástico com fecho tipo Ziploc. As amostras foram acondicionadas termicamente a aproximadamente 4 ^{0}C, trazidas para o laboratório e armazenados em geladeira. No mesmo lago foram coletados no mínimo em 3 pontos distintos, e cada fatia foi misturada de forma de ter-se amostras representativas do lago. Somente para a represa da ETA-Cosmópolis foi analisado cada ponto individualmente, por ser este um lago relativamente grande e ter ocorrido dragagem do sedimento no ponto de captação de água.

Foram analisados perfis do sedimento de 4 sistemas lacustres, 3 deles nas proximidades da fonte emissora de catalisador e uma outra relativamente distante, conforme tabela a seguir.

Tabela 6 : Descrição dos pontos de coleta de sedimento

Lago / Represa	Localização geográfica	Breve descrição de sua localização
Replan	-	Dentro da propriedade da Replan, que fica na Rodovia Paulínia - Cosmópolis
ETA	S 22^{0} 39' - W 47^{0} 12'	Em Cosmópolis, próximo á Replan e Rodovia Paulínia - Cosmópolis
Rio das Pedras	S 22^{0} 48' W 47^{0} 04'	Em Barão Geraldo - Campinas, na Fazenda Rio das Pedras
Barra Bonita	S 22^{0} 31' W 48^{0} 32'	Em Barra Bonita, situada na região central do Estado de São Paulo.

4.2.2 . Secagem do sedimento

Amostras representativas de sedimento foram secas em estufa a aproximadamente 50^{0}C por 24 horas e maceradas para homogeneização.

4.2.3. Lixiviação da amostra de acordo com o método 3050b da EPA

Todas as vidrarias utilizadas, como erlenmeyers de 125 mL, vidros de relógio, balões volumétricos de 100 mL e funis analíticos, foram previamente descontaminadas em banho de ácido nítrico 10 % e lavados exaustivamente com H_2O ultrapura (MilliQ ou similar).

Os reagentes usados na lixiviação, $HN0_3$ concentrado (Synth), HCl concentrado (Synth) e H_2O_2 30 % v/v (Nuclear), foram de grau P.A..

Para proceder a lixiviação da amostra, pesou-se com exatidão uma quantidade de aproximadamente 1-2 g desta, adicionou-se 5 mL de água ultrapura, 5 ml de HNO_3 e aqueceu-se utilizando chapas de aquecimento por 15 minutos sem ebulição a uma temperatura de aproximadamente 95 ^{0}C.

Após decorridos os 15 minutos, interrompeu-se o aquecimento e deixou-se a amostra resfriar até a temperatura ambiente. Adicionou-se então mais 5 ml de HNO_3, e aqueceu-se novamente por 30 minutos sem ebulição a aproximadamente 95 ^{0}C. Esta etapa foi repetida até que a aparência da amostra não se alterasse e não houvesse mais formação de vapor marron (NO_2), que indica a oxidação da amostra pelo HNO_3. Deixou-se a amostra sob aquecimento a 95 ^{0}C sem ebulição por mais duas horas.

Após a amostra resfriar até a temperatura ambiente, adicionou-se 3 mL de H_2O_2 cuidadosamente e aqueceu-se para iniciar a reação com o H_2O_2. Repetiu-se este passo com alíquotas de 1 mL de H_2O_2 até que a efervescência fosse mínima e não mudasse a aparência da amostra. Não se deve adicionar mais de 10 mL de H_2O_2. Deixou-se a amostra sob aquecimento a 95 ^{0}C por mais duas horas e, após esta ter sido resfriada, adicionou-se 10 mL de HCl e aqueceu-se por 15 minutos a 95 ^{0}C por mais duas horas.

Após a amostra ter esfriado, filtrou-se através do filtro de papel Whatman n° 41 coletando-se em balão volumétrico de 100 mL, lavou-se o papel de filtro com 5 mL de HCl e H_2O ultrapura a 95 ^{0}C e completou-se o volume.

Deve-se resaltar que durante todo o tempo manteve-se o vidro de relógio tampando o erlenmeyer.

As determinações foram então realizadas no espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (do inglês ICP-AES), da marca Perkin Elmer Optima 3000 DV, seguindo as especificações para cada metal de acordo com o fabricante, nas seguintes condições de operação :

- Potência (RF) : 13 kW ;
- no plasma : 15 L/min;
- Vazão de gás nitrogênio auxiliar : 0,5 L/min;
- Vazão de gás argônio no nebulizador : 0,80 L/min;
- Vazão de nebulização : 1,0 mL/min.

4.3. Análise de material particulado

Para a análise do material particulado utilizou-se o mesmo procedimento descrito no item 4.2.3 para lixiviação e análise do sedimento.

4.3.1. Coletor passivo de material particulado total

O coletor passivo de material particulado de deposição atmosférica total foi construído a partir de galões de água de 20 L (feito de policarbonato) no Laboratório de Química Ambiental, que funcionam como um funil receptor passivo, estes foram previamente lavados e descontaminados com ácido nítrico 10 % v/v, sendo que o material particulado coletado em um frasco descontaminado e tarado, conforme ilustra a figura 3. O coletor foi posicionado a 1,5 m do solo, em um suporte feito com tubos de PVC.

Os locais de coleta foram escolhidos estrategicamente visando ter-se maior representatividade da influência da fonte emissora, a unidade catalítica U220 e U220A, respeitando as condições atmosféricas locais. Foi colocado um coletor na área de propriedade da Replan e um outro na estação de tratamento de água (ETA) de Cosmópolis, que fica nas proximidades da Replan. Os pontos de coleta são georeferenciados, conforme a tabela 7.

Tabela 7 : Localização dos pontos de coleta de material particulado atmosférico

Ponto de Coleta	Localização	Altitude	Distância aproximada da fonte emissora
Coletor 1 - Replan	**S** $22^0 44'$ **W** $47^0 07'$	657 m	1,6 km
Coletor 3 - ETA	**S** $22^0 39'$ **W** $47^0 11'$	524 m	12 km

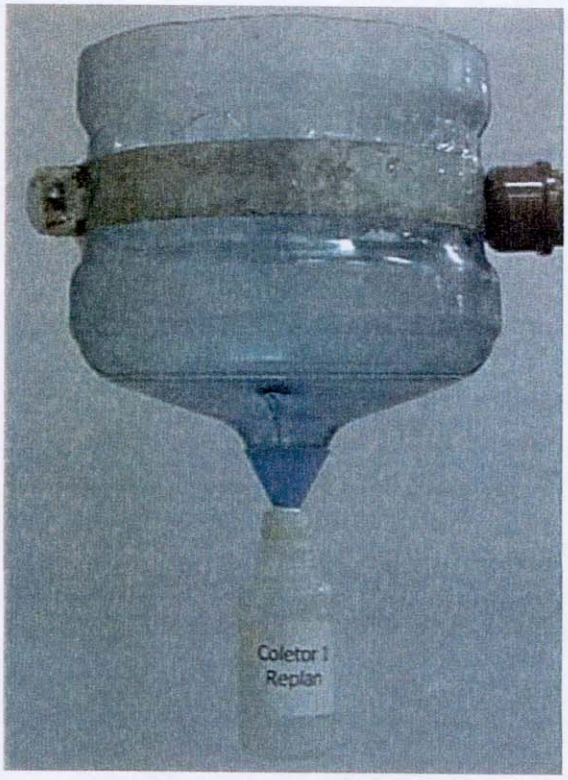


Figura 3: Coletor passivo de material particulado total

5. Resultados e Discussões

5.1. Caracterização do catalisador

Uma amostra de catalisador virgem usado nas unidades catalíticas, que ainda não foi processada, fornecida pela própria Replan, foi analisada por fluorescência de raio X, os resultados se encontram-se na tabela 8.

Tabela 8. Dados obtidos por ED-XRF para a amostra de catalisador virgem

Constituintes	% de óxidos normalizados a 100%
Na_2O	0,39
Al_2O_3	32,70
SiO_3	60,30
P_2O_5	1,41
SO_3	1,28
TiO_2	0,47
FeO_3	0,85
La_2O_3	1,50
$Ce\ O_3$	0,38
$Pr_2\ O_3$	0,14
$Nd_2\ O_3$	0,55
$Gd_2\ O_3$	0,01

A mesma amostra foi lixiviada e analisada para determinação de alguns metais de terras raras segundo a metodologia 3050b da EPA (já descrita no capítulo anterior), ou seja, por via úmida. O resultado se encontra na tabela 9.

Tabela 9 : Concentração dos metais de terras raras do catalisador virgem determinado por via úmida

Terras Raras	Concentração $mgkg^{-1}$
Gadolíneo	84
Neodímio	3554
Samário	53
Praseodímio	1195
Lantânio	9687

Para o catalisador virgem os valores normalizados encontrados por fluorescência de raio X diferem dos valores encontrados por lixiviação e análise no ICP-AES, pois neste último caso mede-se a concentração passível de ser lixiviada e os resultados da análise por ED-XRF expressa os constituintes em % de óxidos. Nota-se que o elemento Pr não foi detectado por EDXRF, no entanto foi determinado por ICP-AES, o que pode ser justificado se levarmos em conta que o método de fluorescência não está sendo sensível o suficiente para detectar e quantificar seguramente estes metais na amostra.

Coletou-se uma amostra do catalisador processado e que é emitido diretamente para a atmosfera (aqui denominado 'catalisador emitido'). Esta amostra foi também lixiviada e analisada da mesma forma que o catalisador virgem. Foi realizado um teste de recuperação que consistiu em adicionar certas quantidades de padrão dos metais terras raras para uma concentração final conhecida, compondõ assim uma amostra com catalisador; esta passou pelo mesmo processo de lixiviação 3050b da EPA usado na abertura das outras matrizes estudadas e análise no ICP-AES. Comparando com os obtidos na pela

análise com os valores de concentrações esperados, obteve-se a % de recuperação do 'spike'. Os valores encontram-se na tabela 10.

O intuito de fazer tal teste foi verificar se está havendo perdas durante o tratamento da amostra, pois este procedimento é realizado sob aquecimento durante várias horas. Pode-se notar pelos valores da tabela 10 que a recuperação do 'spike' foi satisfatória para todos os metais. Para o caso de Pr, a percentagem recuperada de 111 pode ser justicada levando-se em conta os erros associados à leitura no ICP-AES.

Quando se compara os valores mostrados nas tabelas 9 e 10, nota-se que para o catalisador emitido as concentrações dos metais determinados, com exceção do gadolíneo, são bem menores, o que pode levar a crer que há possibilidade de perda desses metais durante o processamento na unidade catalítica.

Tabela 10 : Concentração dos metais de terras raras do catalisador emitido determinado por via úmida

Terras Raras	Concentração $mgkg^{-1}$	% de recuperação
Gadolíneo	101	88
Neodímio	327	93
Samário	7	92
Praseodímio	429	111
Lantânio	7685	96

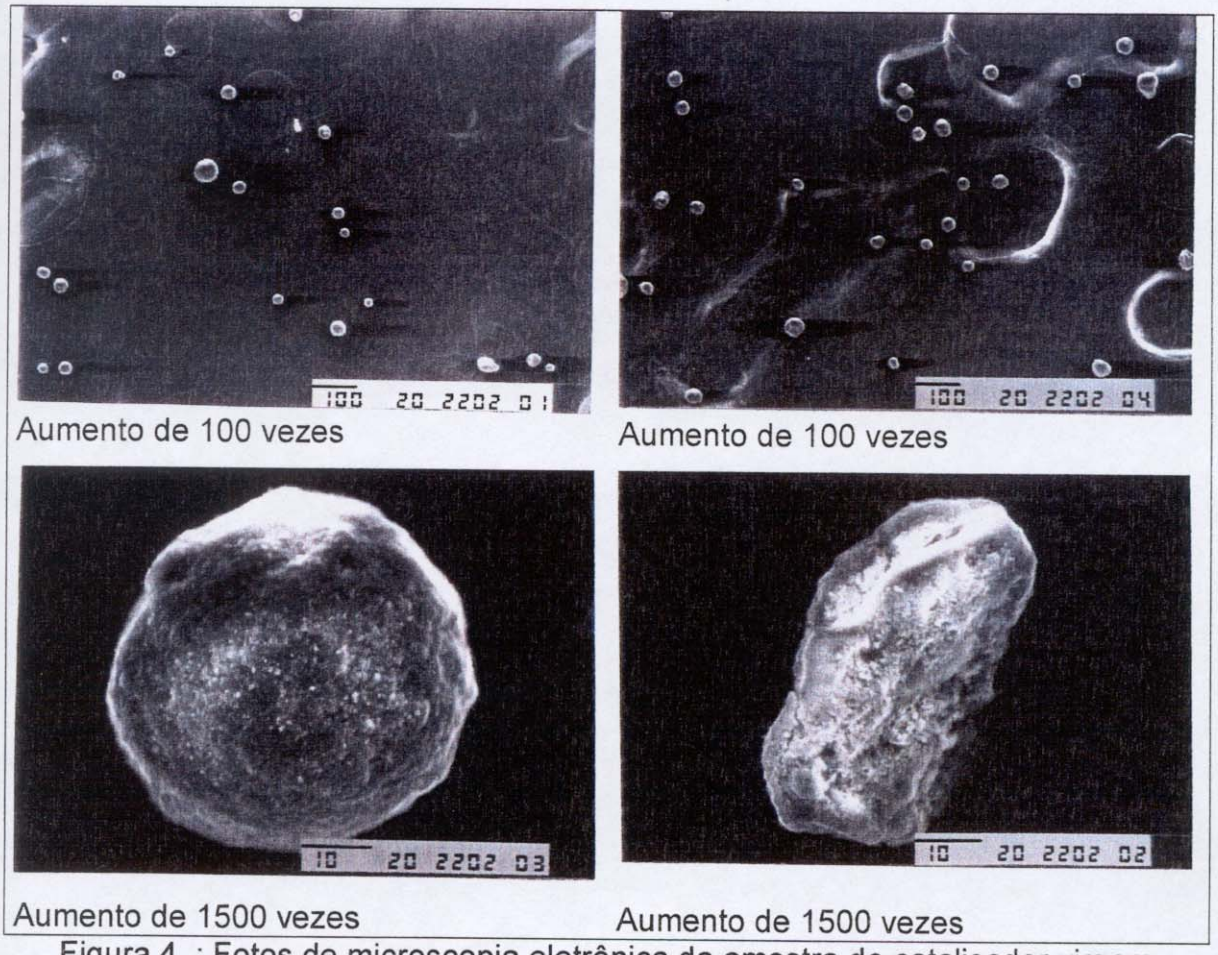
No tocante ao aspecto, o catalisador virgem difere do emitido. O primeiro apresenta-se com coloração branco amarelado, tornando cinzento após o uso. Para verificar se o catalisador incorporava compostos orgânicos durante o

processo de craqueamento, foi feita uma análise de C, N e H das duas amostras no Analisador Elementar. Pelos dados apresentados na tabela 11 verifica-se que a percentagen de C não se altera significativamente, no entanto, as percentagens de N e H diminuem cerca de 10 vezes, o que pode indicar que houve alguma alteração na amostra.

Tabela 11 : Dados da Análise Elementar para as amostras de catalisador.

Amostra	% de C	% de H	% de N
Catalisador Virgem	0,21	2,22	1,19
Catalisador emitido	0,20	0,21	0,13

A título de comparação do tamanho e da morfologia das amostras de catalisador virgem e emitido, estas foram submetidas à analise no MEV, conforme pode ser visto nas figuras 4 e 5.



Aumento de 100 vezes

Aumento de 100 vezes

Aumento de 1500 vezes

Aumento de 1500 vezes

Figura 4 : Fotos de microscopia eletrônica da amostra de catalisador virgem

Analisando-se as fotos pode-se notar que :

- Há evidências de que o tamanho médio das partículas aumenta após o processamento, o que sugere que as partículas se aglomeram formando partículas maiores,
- As partículas do catalisador emitido aqui visualizadas são maiores que 10 μm, o que leva a crer que elas contribuem muito pouco para a fração de partículas inaláveis.

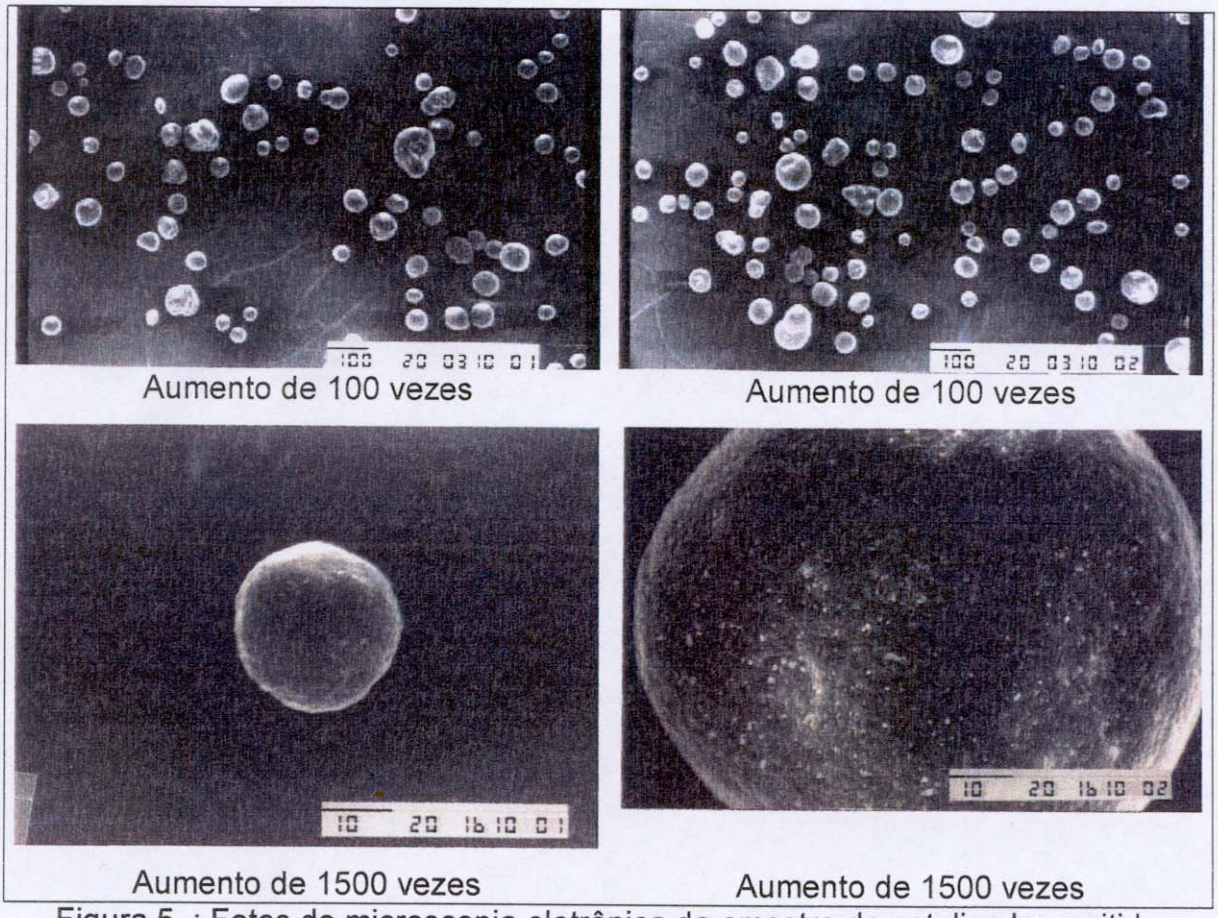


Figura 5 : Fotos de microscopia eletrônica da amostra de catalisador emitido

5.2. Material Particulado

A tabela 12 apresenta os dados referentes à amostragem passiva do material particulado. Através de análise gravimétrica, considerando a área do coletor e o tempo de coleta, calculou-se a taxa de deposição anual para cada uma dos pontos de coleta.

Tabela 12 : Dados referentes à amostragem do MPA

Amostra	MPA1- Replan	MPA2-ETA/Cosmópolis
Período de amostragem	51 dias	51 dias
Massa de amostra	282,5 mg	133,0 mg
Área do coletor	0,055 m^2	0,055 m^2
Deposição anual	36,8 g ano^{-1} m^{-2}	17,3 g ano^{-1} m^{-2}

Pode-se notar que a pouco mais de 12 km do distrito industrial de Paulínia , no ponto de coleta da ETA/Cosmópolis, deposita-se aproximadamente a metade de particulado em relação ao quanto é depositado no ponto de coleta da Replan, no coração do distrito industrial.

Cereced *et alii.* (2000), trabalhando com coletores de deposição total passiva em um sítio de amostragem localizado em uma região de intenso tráfego veicular (cerca de 70.000 carros/dia) em Valparaiso/Chile, obteve uma média de 175 g ano^{-1} m^{-2}, valor este cerca de 5 e 10 vezes maiores do que os encontrados nos sítios de amostragem da Replan e da ETA/Cosmópolis, respectivamente. Cabe ressaltar aqui que ambos estão às margens da SP-330, bem como próximas de outras fontes emissoras de particulado.

Já em Rio Grande/RS, região portuária com um considerável parque industrial, foi estimado um fluxo que varia de 31,4 a 1901,5 g m^{-2} ano^{-1} de material particulado, no entanto, os estudos feitos no local revelaram que a principal fonte de particulado para a atmosfera é o arraste eólico de partículas da superfície do solo, conforme Vanz (2000).

O coletor passivo empregado amostrou em um intervalo de tempo relativamente grande, onde ocorreram distintas condições atmosféricas, como chuvas, ventos, calmaria, etc., ou seja, foi representativo das condições atmosféricas locais neste período. É importante ressaltar que o período de coleta foi na época de inverno, ocasião de maior frequência de estiagem, menor velocidade do vento e temperaturas mais amenas, o que pode desfavorecer a dispersão atmosférica.

Para a amostragem de material particulado total suspenso, a legislação (ver ANEXO I) estabelece o uso de amostradores de grande volume (os chamados Hi-vol) que coletam partículas sobre um filtro, geralmente feito de fibra de vidro, com o auxílio de bombas de sucção de ar. Este amostrador de material particulado atmosférico é do tipo "ativo" e alguns modelos são capazes de selecionar a faixa de tamanho das partículas, podendo ser empregado para a coleta de PM_{10} e $PM_{2,5}$,.

O Hi-vol coleta, geralmente, em intervalos de 24 horas, e fornece os resultados em $\mu g/m^3$, ou seja, mede a concentração de determinado parâmetro no ar e não a deposição total, que é o mecanismo natural de remoção de partículas da atmosfera.

Já os coletores de amostragem passiva fornecem dados sobre a deposição atmosférica de determinado analito sobre os receptores. Neste trabalho considerou-se que toda a massa de particulado encontrada é resultante da deposição total, que é a soma da contribuição da precipitação úmida (quando as partículas na atmosfera são capturadas por gotículas de chuva) e da deposição seca.

A tabela 13 mostra os dados de concentração dos metais de terras rara na amostra de MPA coletada.

Tabela 13 : Concentração dos metais de terras raras (TR) encontrados no material particulado

	MPA 1 - Replan		MPA 2 - ETA Cosmópolis	
Elemento	m_{TR} (µg)*	[TR] µg/g	m_{TR} (µg)*	[TR] µg/g
Sm	0,455	1,61	0,234	1,76
Gd	4,004	14,20	2,067	15,54
Pr	4,472	15,86	2,327	17,50
Nd	6,799	24,10	3,523	26,75
La	59,280	210,21	18,720	140,49

* massa do elemento encontrada na amostra de MPA lixiviada

Partindo da premissa de que as terras raras encontrados no material particulado são provenientes da emissão das unidades de craqueamento catalítico da Replan, e que cada um dos terras raras determinados satisfazem as condições para serem considerados elementos traçadores da fonte, podemos admitir para o caso do Sm, que :

1 kg de catalisador ------- 7 mg de Sm

x de catalisador ------- 0,455 μg de Sm

x = 65,9 mg de catalisador

Considerando o tempo de coleta e a área do coletor :

$$\frac{65,9 \text{ mg de cat. } 365 \text{ dias}}{51 \text{ dias } 0,055 \text{ m}^2 \text{ 1ano}} = 8,6 \text{ g de cat ano}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

Levando-se em conta a deposição total de MPA para a amostra coletada na Replan, tem-se que ;

36,7 g ano^{-1} m^{-2}de MPA --------- 100 %

8,6 g de catalisador.dia^{-1} m^{-2} --------- x

x = 23,4 %

Este mesmo raciocínio foi usado para os demais metais de terras raras para avaliar se havia concordância entre os cálculos, que também servem para comprovar ou refutar a hipótese de que qualquer um dos elementos de TR podem ser usados como traçadores.

Os resultados considerando cada um dos metais de terras raras como traçador estão expressos na tabela 14 e 15.

Pode-se observar que os dados das tabelas 14 e 15 são concordantes em relação às percentagens de catalisador na deposição do MPA, no entanto, os resultados para uma mesma amostra de material particulado considerando-se cada uma dos TR como traçadores, são diferentes.

Tabela 14 : Dados resultantes da aplicação do método do traçador quimico para a amostra de MPA - Replan

TR Traçador	Catalisador mg	Deposição mg cat.ano^{-1}.m^{-2}	% de catalisador na deposição do MPA
Sm	65,9	8,6	23,4
Gd	39,5	5,1	14,0
Pr	10,4	1,4	3,7
Nd	20,8	2,7	7,4
La	3,4	0,4	1,2

Tabela 15: Dados resultantes da aplicação do método do traçador químico para a amostra de MPA - ETA/Cosmópolis

TR Traçador	Catalisador mg	Deposição mg cat./ano.m^2	% de catalisador na deposição do MPA
Sm	33,9	4,4	25,6
Gd	20,4	2,7	15,4
Pr	5,4	0,7	4,1
Nd	10,8	1,4	8,2
La	7,8	1,0	2,7

Pode-se notar que a maior discrepância está nos valores encontrados quando se considera Sm e La como traçadores. Como não é possível afirmar, no atual estágio deste trabalho, se as discrepâncias encontradas são devidas a erros de ordem analítica, ou se há outras fontes ou mecanismos de remoção destes metais que não podem ser desconsideradas optou-se por se trabalhar com a mediana da porcentagem de catalisador que se deposita. Assim obteve-se para o MPA da Replan 7,4% e para o da ETA/Cosmópolis 8,2%, ou seja, tem-se

aproximadamente o mesmo comportamento, a mesma concentração de terras raras em ambas as amostras analisadas.

Notou-se que a aplicação do método de receptores para cada um dos metais de terras raras estudados gerou dados que variam até em torno de uma ordem de magnitude, no entanto, estes servem para confirmar que tem-se o mesmo padrão de deposição tanto no receptor a 1,6 km da fonte em questão quanto a 12 km desta.

5.3. Sedimentos

Os mesmos elementos de terras raras determinados no catalisador foram determinados nos sedimentos do Lago da Replan, do Lago da ETA/Cosmópolis, do Lago Rio das Pedras e da Represa de Barra Bonita, conforme já mencionado na parte experimental.

Na ETA/Cosmópolis foi coletado e analisado cada ponto individualmente, isto porque este lago é relativamente grande, possuindo diversas profundidades e pontos de maior acúmulo de tudo que aporta o sistema e é passível de ser arrastado pelas águas.

A análise do sedimento de Barra Bonita para os metais estudados procedeu-se a título de comparação de valores chamados de níveis naturais, pois este encontra-se muito distante de qualquer fonte antrópica emissora de terras raras.

Realizou-se também a análise de Pb nos perfis do sedimento para se pudesse ter uma idéia da estratificação do sedimento com o tempo. O Pb

geralmente apresenta um perfil de concentração característico, com pico de aumento de concentração em meados da década de 60 (Von Gunter *et alii*, 1997). No Brasil, o barramento do Pb na gasolina, que ocorreu na década de 70, serve como excelente indicador temporal para avaliar a integridade de perfis de sedimento.

Os gráficos a seguir mostram os perfis de distribuição da concentração dos metais estudados em relação à profundidade do perfil de sedimento coletado.

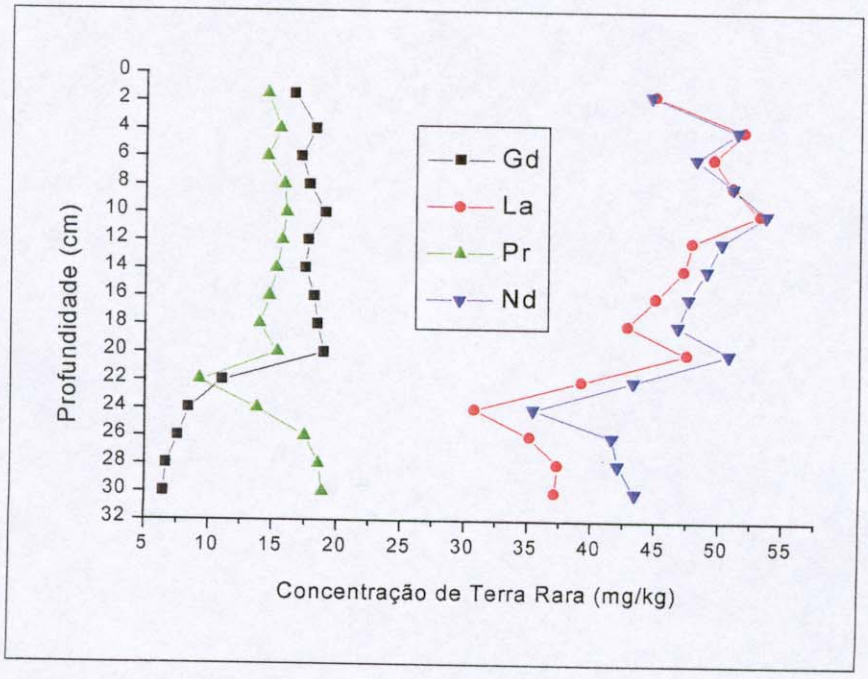


Figura 6 : Distribuição vertical de Gd, La, Pr e Nd no sedimento do Lago da Replan

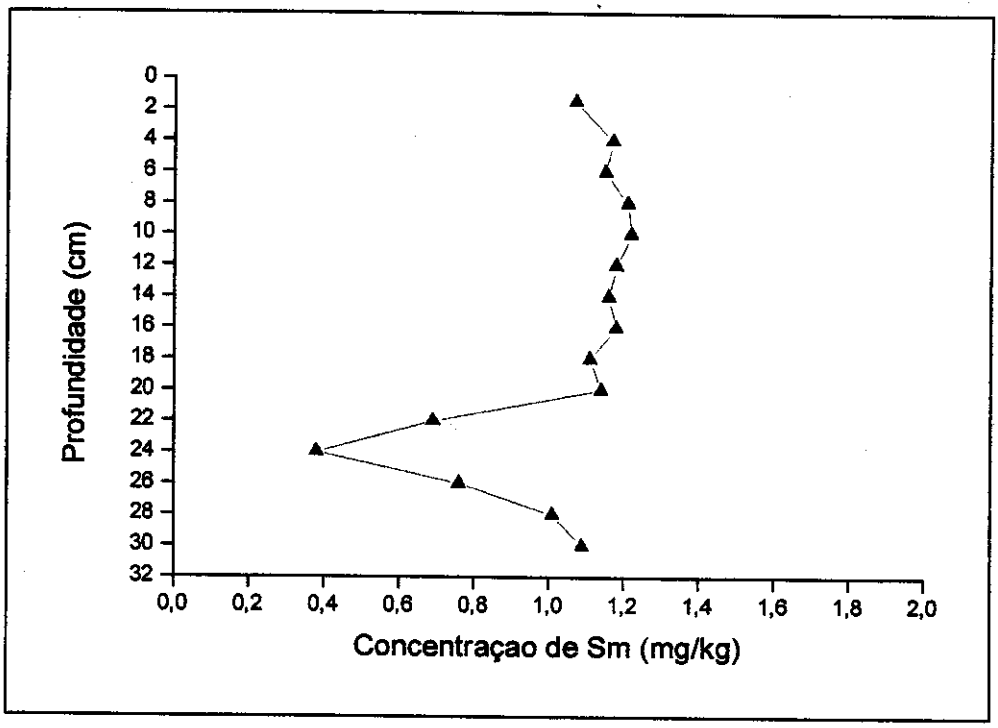


Figura 7 :Distribuição vertical de Sm no sedimento do Lago da Replan

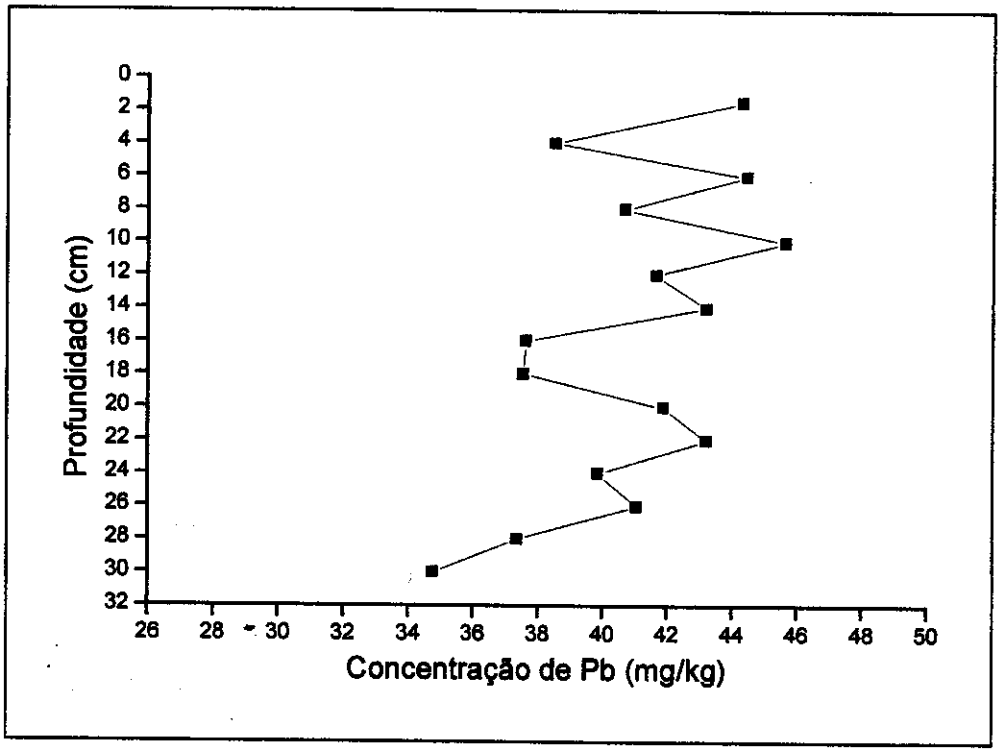


Figura 8 : Distribuição vertical de Pb no sedimento do Lago da Replan

Analisando os gráficos obtidos para o sedimento da Replan, sistema lacustre mais próximo à fonte emissora, observa-se que para os elementos La, Gd e Nd tem-se um perfil decrescente em relação á profundidade, o que sugere um aumento da concentração desses metais relacionado com as atividades industriais.

Em relação ao perfil de Pb, o perfil definido esperado para um lago sem perturbações não foi verificado em nenhum dos sistemas lacustres estudados (ver figuras 8, 13, 14 e 16).

Em relação aos perfis do Lago da ETA-Cosmópolis (figuras 9 a 14), pode-se observar que os perfis dos três pontos analisados são semelhantes e não diferem significativamente nos valores concentração dos metais analisados. Os perfis não definidos podem ser devidos ao fato de que no ponto onde é feito a captação de água da ETA houve dragagem do sedimento (nos pontos coletados a profundidade era em torno de 4m e no ponto de captação mais de 25 m), o que pode ter mudado as condições de sedimentação neste lago.

Para o caso do Lago do Rio das Pedras, que não se encontra na direção predominante do vento na região de estudo, e da Represa de Barra Bonita, que está fora da influência da fonte emissora em questão, pode-se dizer que os valores encontrados são de fontes naturais, resultante de processos como intemperismo de rochas que possuem em sua composição terras raras.

Para que se pudesse inferir sobre qual porcentagem encontrada seria natural e/ou antrópica seria necessário um estudo da formação geológica de cada

localidade, e para inferir sobre qual seria a taxa de sedimentação e a idade de cada camada do sedimento, seria necessário um estudo de datação do sedimento, o que não foi possível de ser realizado neste trabalho.

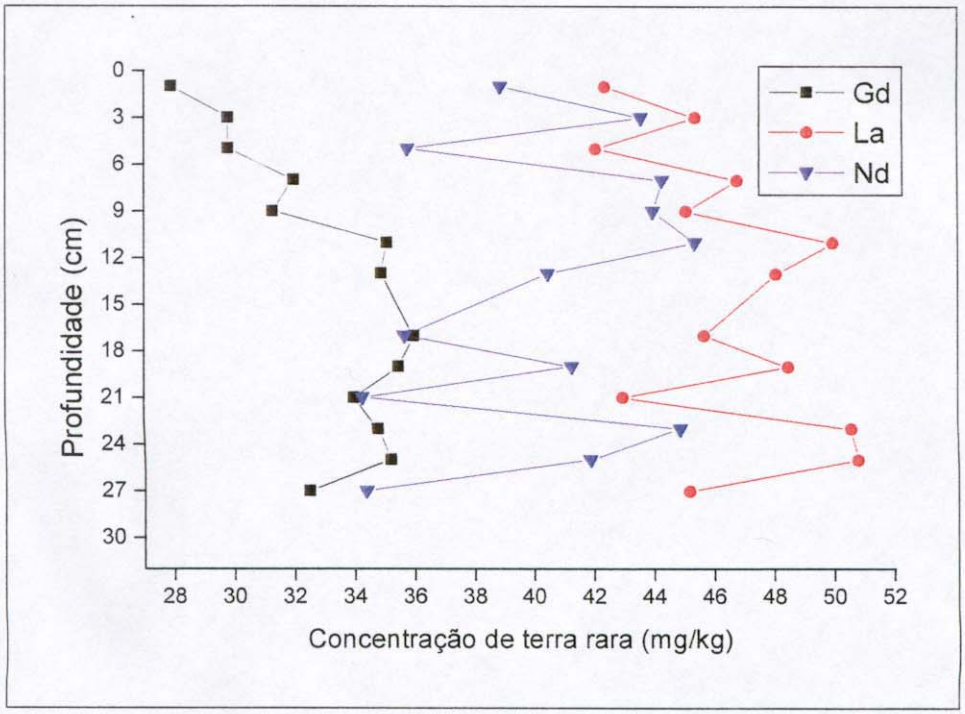


Figura 9 : Distribuição vertical de Gd, La e Gd no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 1

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

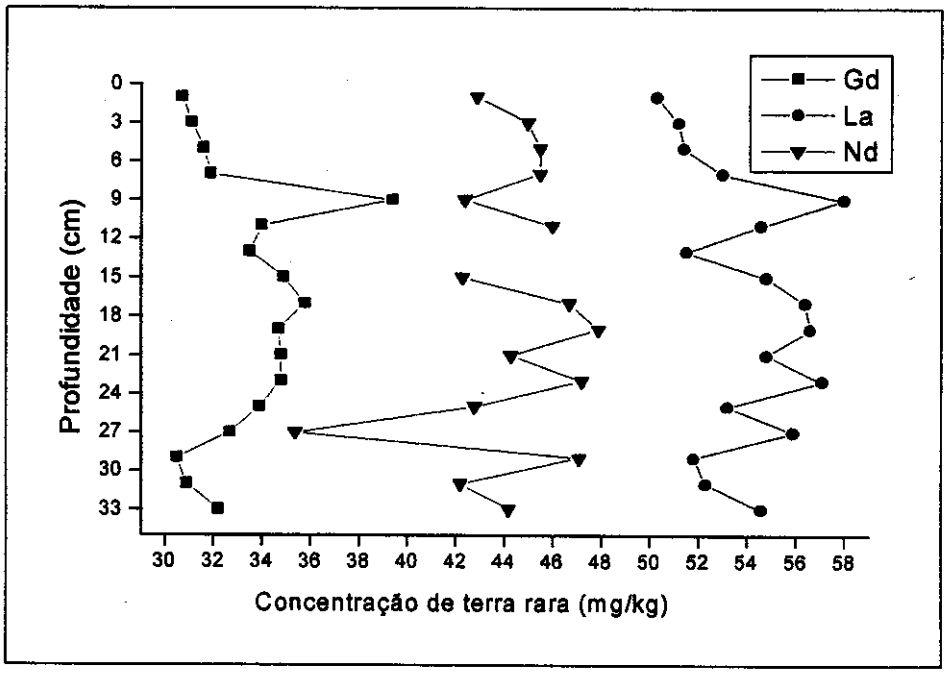


Figura 10 : Distribuição vertical de Gd, La e Gd no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 2

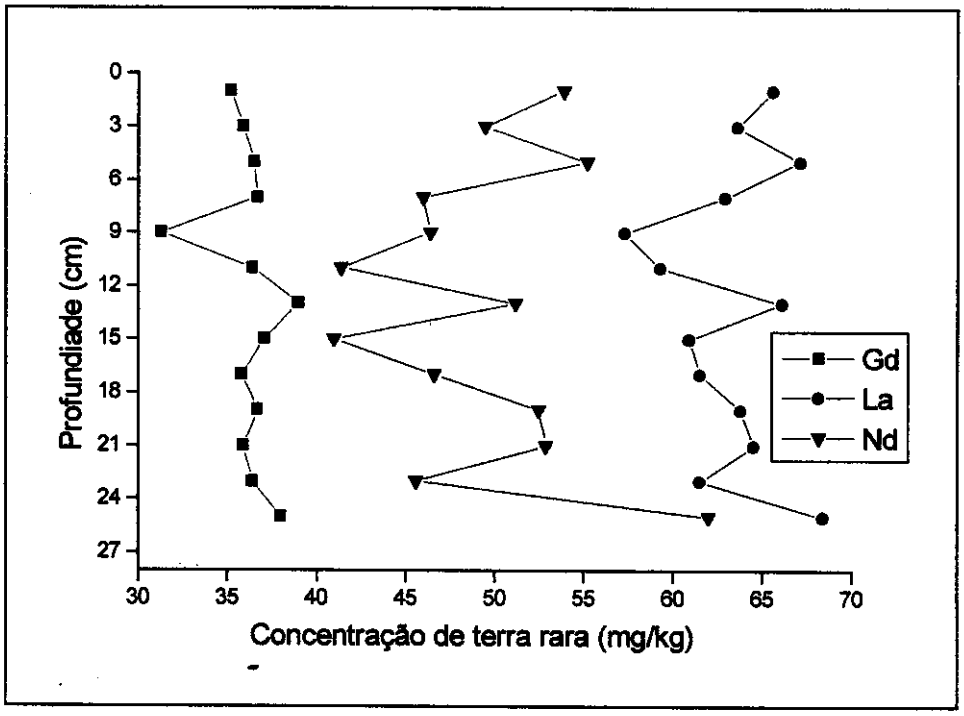


Figura 11 : Distribuição vertical de Gd, La e Gd no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 3

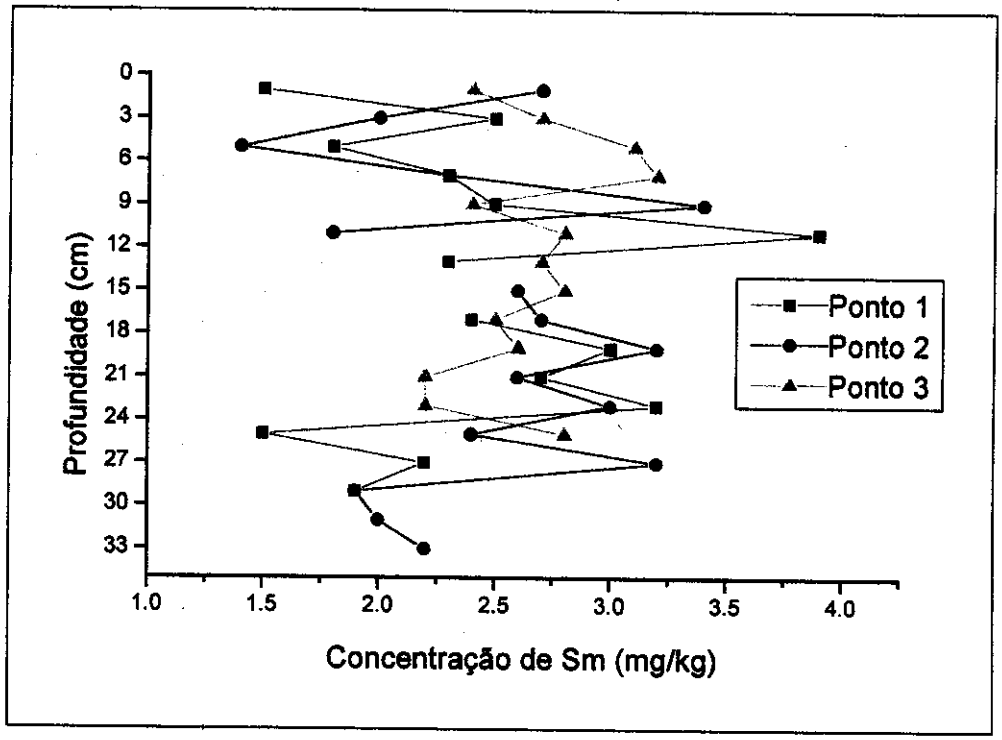


Figura 12 :Distribuição vertical de Sm no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis

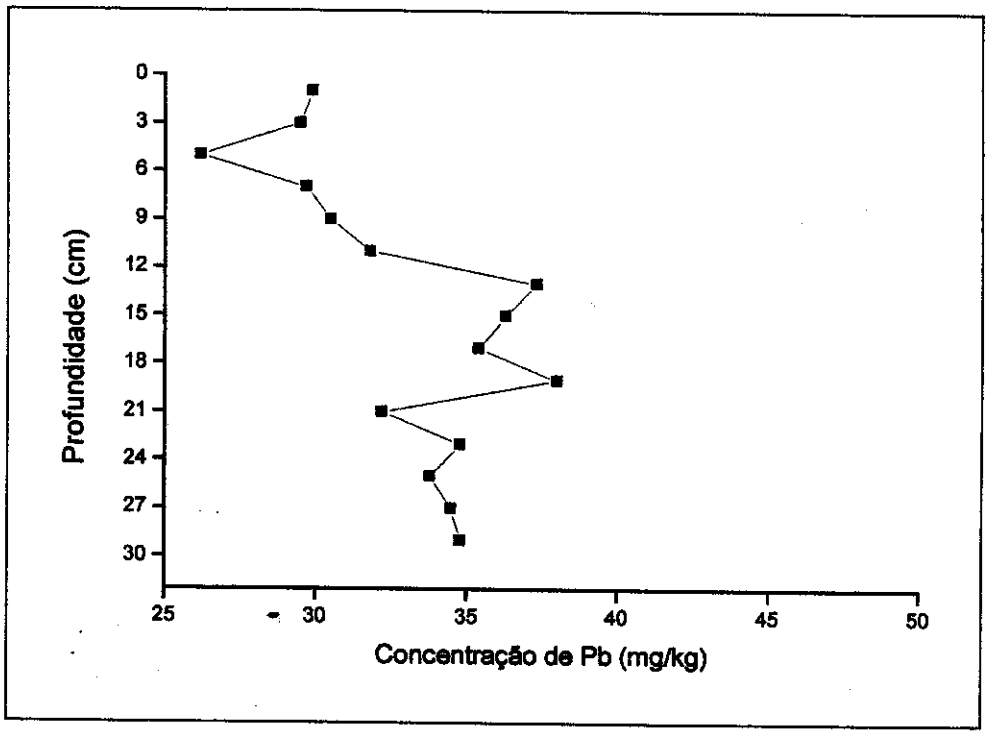


Figura 13: Distribuição vertical de Pb no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 1

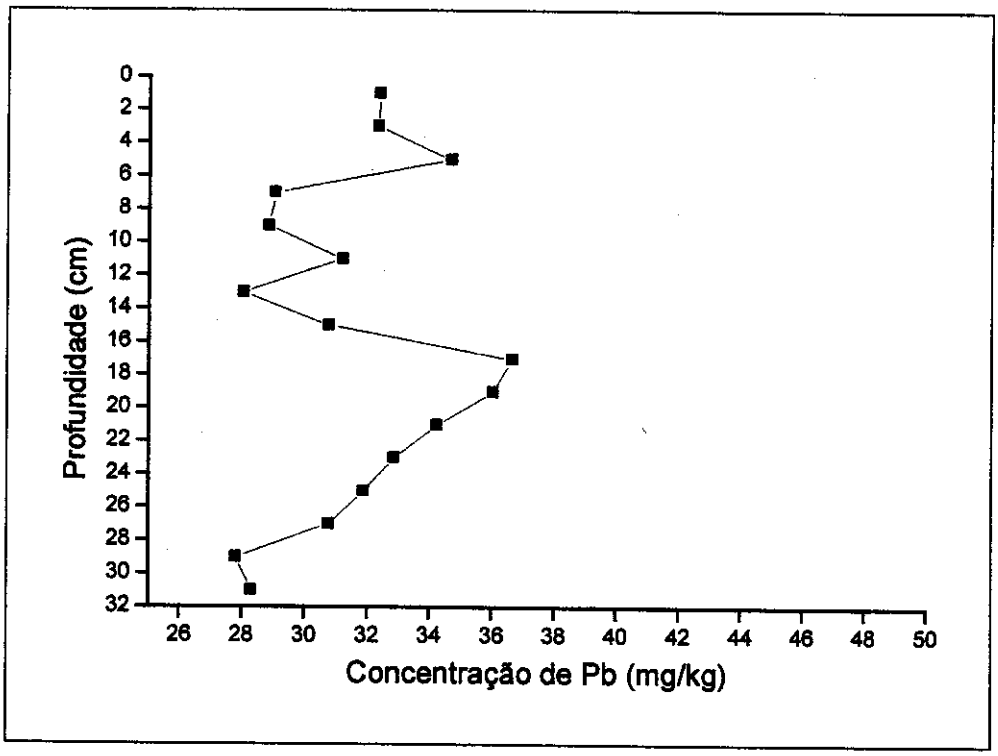


Figura 14 :Distribuição vertical de Pb no sedimento do Lago da ETA/Cosmópolis – Ponto 2

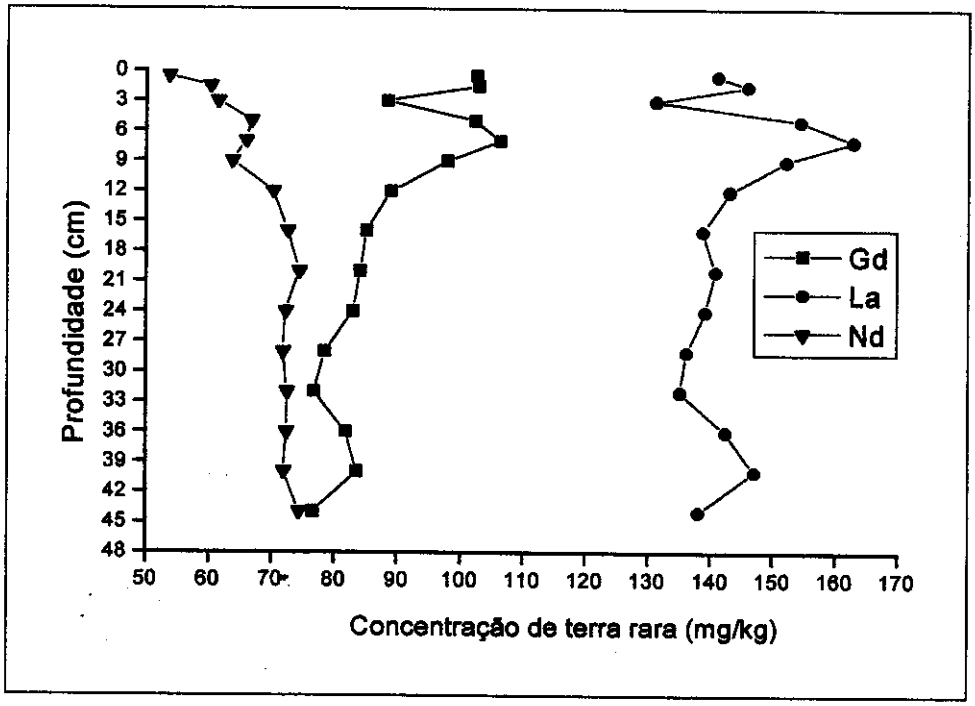


Figura 15 :Distribuição vertical de Gd, La e Gd no sedimento do Lago Rio das Pedras

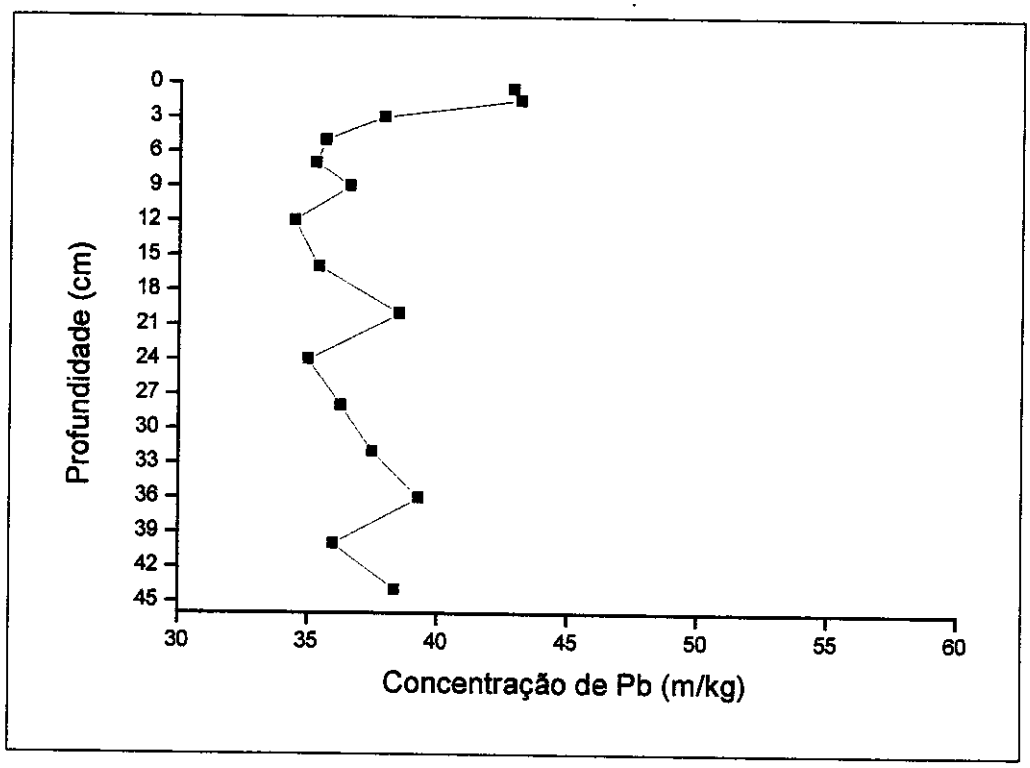


Figura 16 :Distribuição vertical Pb no sedimento do Lago Rio das Pedras

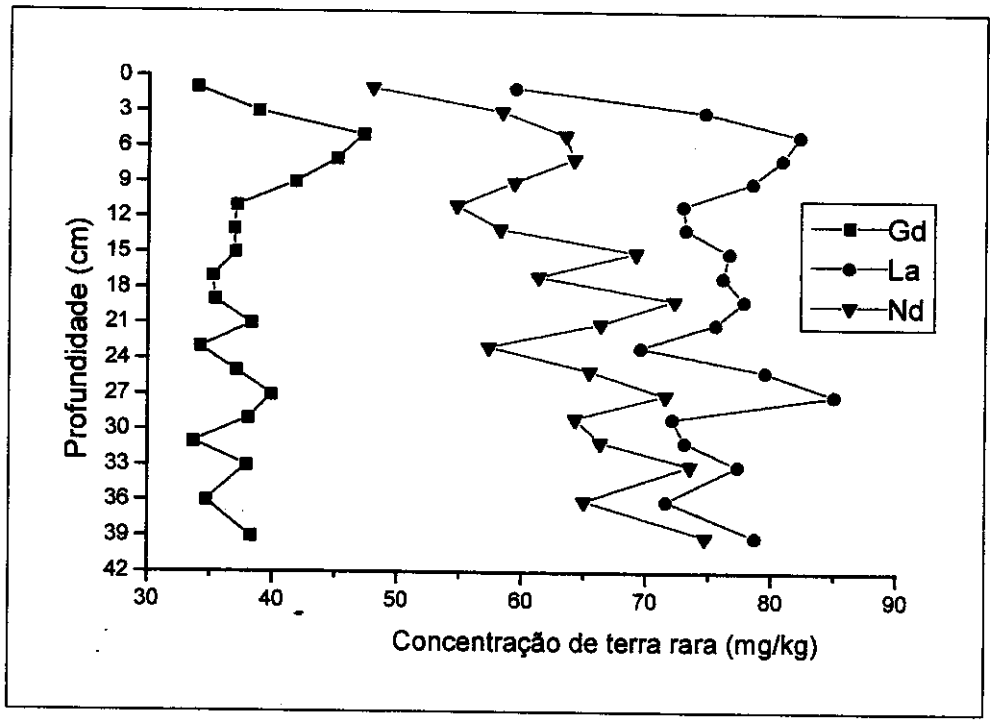


Figura 17 : Distribuição vertical de Gd, La e Gd no sedimento da Represa de Barra Bonita

A título de comparação, foram compilados na tabela 16 os valores de concentração dos metais de terras raras encontrados no sedimento dos sistemas estudados e de outros ambientes aquáticos.

Tabela 16: Concentrações de alguns elementos de terras raras em sedimento de diversos sistemas

Local	Gd $mgKg^{-1}$	Nd $mgKg^{-1}$	Sm $mgKg^{-1}$	Pr $mgKg^{-1}$	La $mgKg^{-1}$	Fonte
Lg. da Replan	6,5– 9,0	35,4–53,6	0,38-1,22	9,28-18,89	30,8-53,1	**este trabalho**
Lg. Rio das Pedras	76,8-106,3	53,7-74,5	-	15,1-19,6	131,2-154,4	**este trabalho**
Barra Bonita	33,9-47,2	47,9-74,7	-	-	59,4-82,2	**este trabalho**
Rio Yangtze	-	42	6,4	-	47	Zhang *et alii*.1998
Rio Yellow	-	35,4	6,4	-	33,8	Zhang *et alii*.1998
Rio Szkarpawa	3,70	19,9	3,99	19,9	21,3	Szefer *et alii*,1999
Laguna Vistula	5,6	30,9	6,04	30,9	32,3	Szefer *et alii*,1999
Rio Chaligar	2,45	9,21	1,96	2,43	10,30	Hariraran e Nambiar, 1998

Segundo Zhang *et alii*, (*1998*), as concentrações encontradas nos rios Yangtze e Yellow são devidos às suas respectivas abundâncias na crosta terrestre do local. Pelos dados da tabela observa-se que no rio Chaligar tais concentrações são bem menores que nos outros sistemas estudados. Pode-se notar ainda uma uma certa variabilidade nos valores de concentração nos diversos sistemas, o que sugere que em cada local tem um nível basal diferente.

6. Considerações Finais

Este estudo preliminar está contribuindo para o inventário da concentração dos metais de terras raras tanto da bacia atmosférica quanto hidrográfica da região de Paulínia-Cosmópolis, uma região pouco estudada.

Os metais de terras raras determinados nas partículas de catalisador também foram detectados nas matrizes ambientais estudadas, o material particulado atmosférico e o sedimento lacustre. Em relação ao tamanho médio das partículas do catalisador emitido, inferidas neste trabalho com o auxílio da microscopia eletrônica, notou-se que estas contribuem muito pouco para a fração de material particulado inalável.

Utilizando um coletor passivo obteve-se que a taxa de deposição à 1,55 km das unidades catalíticas da Replan foi 36,7 g $ano^{-1}m^{-2}$ e à 12 km, na direção prevalescente do vento, foi 17,3 g $ano^{-1}m^{-2}$, ou seja, a quantidade de particulado que se deposita em Cosmópolis é aproximadamente a metade da que se deposita na área dentro do complexo da Replan, o que indica um mecanismo de diluição atmosférica.

Tendo em vista que cada um dos metais de terras raras considerados traçadores da fonte emissora em questão forneceram porcentagens de contribuição do catalisador no material particulado atmosférico que variaram em até uma ordem de magnitude, adotou-se a mediana destas porcentagens.

Para a estação de amostragem situada a 1,6 km da fonte obteve-se uma mediana de contribuição das unidades catalíticas no material particulado de 7,4 % e a 12 km na direção prevalescente do vento 8,2%, que são valores significativos.

Em relação aos perfis de sedimento observou-se que estes nem sempre são claramente definidos, mas dão uma idéia do que ocorreu ao sistema ao longo de determinado período de tempo. No caso do sedimento do lago da Replan, observou-se para os elementos La, Nd e Gd um perfil relativamente decrescente com a profundidade, que pode estar relacionado com o aumento do aporte devido às emissões do catalisador.

7. Perspectivas Futuras

Uma vez que a bacia atmosférica em questão é pouco estudada, tem-se uma gama muito grande de trabalhos que poderão ser desenvolvidos nesta região tendo em vista a elucidação de como e quanto as fontes antrópicas estão influenciando e influenciarão na qualidade do ar ambiente.

As perspectivas de trabalhos nesta região, que também podem e devem ser estendidas para outros centros industrial urbanizados, seriam por exemplo :

- estabelecer uma metodologia para estimar as taxas de deposição de diversos poluentes em PM_{10} e $PM_{2,5}$.
- amostragens em períodos representativos de variações sazonais,
- construir um coletor passivo de material particulado que permita diferenciar precipitação seca de úmida, e também possíveis influências sobre ecossistemas aquáticos.

8. Referências bibliográficas

- Boer, J. L. M., Verweij, W., Van der Velde-Koerts, T. e Mennes, W., Levels of rare earth elements in dutch drinking water and its sources. Determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and toxicological implications. A pilot study, *Water Reseach, V. 30, 190, 1996.*
- Cereced, F., Llanos , A. L., Matus, M., Arancibia, A., Paasisalo, A., Dessarollo y optiización de metodos de muestreo para la validación de colectores pasivos de deposición total destinados a la especiación de contaminantes inorganicos y organicos en muestras atmosfericas, V Encuentro de Quimica Analítica y Ambiental, octubre / 2000, Chile.
- CETESB : *http://www.cetesb.sp.gov.br/.*
- Cooper, J. A. e Watson, J. G., Receptor Oriented Methods of air particulate source apportionment, *J. of the Air Pollut. Control Associat., V. 30, Nº 10, 1116, 1980.*
- De Martines, B.S., Caracterização química e biológica das partículas respiráveis (PM10) do material particulado atmosférico coletado num sítio urbano da cidade de São Paulo, Tese de Doutorado IQ-USP, 1997.
- Environmental Protection Agency : *http://www.epa.gov/.*
- Gorbunov , A.V., Onischenko, T. L., Gundorina, S. F., Frontasyena, M. V., Peculiarities of rare earth element distribution in environmental objects, *J. of Radional. and Nuclear Chem. : Articles, V. 167, Nº 2, 399, 1993.*
- Gordon, G. E., Receptor models, *Environ. Sc. Technol., V. 14, Nº 7, 792, 1980.*

- Harrison, R. M., Smith, D. J. T., Pio, C. A. e L. M., Comparative receptor modelling study of airbone particulate pollutants in Birmingham (United Kingdon), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan), *Atmospheric Environ., V. 31, Nº 20, 3309, 1997.*
- Hariraran, G. N. e Nambiar,C.G., Rare earth Element Geochemistry of modern detrital sediments from Chaliyar River, NorHen Kerala, *J. Geological Society of India, V. 52, 213, 1998.*
- Helmers, E., Elements accompanying platinum emitted from automobile catalysts, *Chemosphere, V. 39, Nº 3, 405, 1996.*
- Henry, R. C., Lewis, C. W., Hopke, P. K. e Williamson, H. J., Review of receptor model Fundamentals, *Atmospheric Environ., V. 18, Nº 8, 1507, 1984*
- Jaako Pöyry Engenharia, EIA – RIMA Estudo de Impacto Ambiental – Relatório de Impacto Ambiental, Companhia Termelétrica do Planalto Paulista, Paulínia/SP, 1999.
- Kleinman, M., Pasternack, B. S., Eisenburg M. e Kneip, T. J., Identifying and estimating the relative importance of sources of airbone particulates, *Environ. Sc. Technol., V. 14, Nº 1, 63, 1980.*
- Kümmerer , k. e Helmers, E., Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment, *Environ. Sc. Technol., V. 34, Nº 4, 573, 2000.*
- Markert, B. e De Li, Z. , Natural background concentrations of rare earth elements in a forest ecosystem, *The Sc. of Total Environ., V. 103, 27, 1991.*
- McLean, J.E. and Bledsoe, B.E., Behavior of metals in soils, Ground Water Issue, *EPA/540/S-92/018, october, 1992.*

- Ministério do Meio Ambiente : *http://www.mma.gov.br*
- Moro, G., Lasani, M., Rigamonti, N., Consentino, U. e Pitea, D., Critical review of the receptor model based on target tranformation factor analysis, *Chemosphere, V. 35, Nº 8, 1847, 1997.*
- Moss, B., Ecology of freshwaters, Blackwell Scientic Publications, 1980.
- Petrobrás : *http: //www.petrobras.com.br.*
- Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 1999, CETESB, São Paulo, 2000.
- Relatório da Qualidade do Ar em Paulínia/SP – julho a novembro de 1999, CETESB, São Paulo, 2000.
- Ross, G. R., Guevara, S. R. e Arribére, M. A , Rare earth geochemistry in sediments of the Upper Manso River, Río Negro, Argentina, *Earth and Planetary Science Letters, 133, 47, 1995.*
- Schauer, J. J., Rodge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. e Cass, G. R., Source apportionment of airbone particulate matter using organica compounds as tracers, *Atmospheric Environ., V. 30, Nº 22, 3837, 1996.*
- Seigneur, C., Prasad, P., Hopke, P. k. e Grosjean, D., Modelling atmosferic particulate matter, *Environ. Sc. Technol., V. 33, Fev. 1, 80A, 1999.*
- Szefer, P., Glasby, G. P., Stüben, D., Kusak, A., Geldon, J., Neumann, T. e Warzocha, J., Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments form the polish sector of the Vistula Lagoon, *Chemosphere, V. 39, Nº 15, 2785, 1999.*

- Yang, X., Yin, D., Sun, H., Wang, X., Dai., L, Chen, Y. e Cao, M., Distribution and biodisponibility of rare earth elementos in aquatic microcosm, *Chemosphere, V. 39, Nº 14, 2443, 1999.*
- Xinde, C., Xiarong, W., Guiwen, Z., Assesment and bioavailability of rare earth element in soil by chemical fractionation and multiple regression analysis, *Chemosphere, V. 40, 23, 1999.*
- Zhang, C., Wang, L. e Zhang, S., Geochemistry of rare earth elements in the maintrean of the Yangtze River, China, *Applied Geochem., V. 13, Nº 4, 451, 1998.*
- Von Gunter, H.R., Sturn, M. e Moser, R. N., 200-Year record of metal in Lake sediments and natural background, *Environ.l Sc. & Technol., V. 31, Nº 8, 2193, 1997.*
- Vanz, A ., Comunicação pessoal, 2000.
- Wyttenbach , A., Tobler, L., Furrer, V., The concentration of rare earth elements in plants and in soil adjacent, *J. of Radionalytical and Nuclear Chemistry, V. 204, Nº 2, 401, 1996.*
- Zhang, C., Wang, L. e Zhang, S., Geochemistry of rare earth elements in the maintrean of the Yangtze River, China, *Applied Geochem., V. 13, Nº 4, 451, 1998.*

ANEXO I : Padrões da Qualidade do Ar e Índice da Qualidade do Ar

Um padrão da qualidade do ar define legalmente o limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde e do bem estar da população. A definição destes padrões apoiou-se nos valores estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e pela Organização Mundial de Saúde (OMS), fundamentados em estudos científicos dos efeitos produzidos pelos poluentes, para um dado tempo de exposição, e são fixados em níveis que possam propriciar uma margem de segurança adequada.

Através da Portaria Normativa n° 348 de 14/03/90 o IBAMA estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar e os respectivos métodos de referência. Os padrões estabelecidos através desta portaria foram submetidos ao CONAMA em 28/06/90 e tranformados em Resolução CONAMA nº 03/90.

Os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 03/90 estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar - os padrões primários (concentrações de poluentes que, se ultrapassada, pode afetar a saúde da população) e os padrões secundários (concentrações de poluentes abaixo dos quais se prevê o mínimo de efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como mínimo dano à flora e à fauna) - e os os respectivos métodos de referência. A mesma resolução estabelece ainda os critérios agudos de poluição do ar.

TABELA 17 : Padrões nacionais de qualidade do ar
(Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90)

	AMOSTRAGEM	PRIMÁRIO $\mu g/m^3$	SECUNDÁRIOμ $\mu g/m^3$	MEDIÇÃO
partículas totais em suspensão PTS	24 horas[A] MGA[B]	240 80	150 60	amostrador de grandes volumes
Partículas inaláveis PI ou MP10	24 horas[A] MAA[C]	150 50	150 50	separação inercial/filtração
Fumaça	24 horas[A] MAA[C]	150 60	100 40	refletância
dióxido de enxofre SO_2	24 horas[A] MAA[C]	365 80	100 40	pararosanilina
Dióxido de nitrogênio NO_X	1 hora[A] MAA[C]	320 100	190 100	quimiluminescência
Monóxido de carbono CO	1 hora[A] 8 horas[A]	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	infravermelho não dispersivo
Ozônio O_3	1 hora[A]	160	160	quimiluminescência

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

(B) Média geométrica anual.

(C) Média aritmética anual.

TABELA 18 : Critérios para episódios agudos de poluição do ar
(Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90)

PARÂMETROS	NÍVEIS		
	ATENÇÃO	ALERTA	EMERGÊNCIA
PTS ($\mu g/m^3$) – 24 h	375	625	875
Partículas inaláveis ($\mu g/m^3$) – 24 h	250	420	500
Fumaça ($\mu g/m^3$) – 24 h	250	420	500
SO_2 ($\mu g/m^3$) – 24 h	800	1600	2100
PTS x SO_2 (($\mu g/m^3$)($\mu g/m^3$)) – 24 h	65.000	261.000	393.000
NO_X ($\mu g/m^3$) – 1 h	1130	2260	3000
CO (ppm) – 8 h	15	30	40
O_3 ($\mu g/m^3$) – 1h	400 *	800	1000*

*O nível de atenção declarado pela CETESB, com base na Legislação Estadual, é mais restritivo para este poluente (200 $\mu g/m^3$), e menos rigorosa para o nível de emergência (1200 $\mu g/m^3$).

Na tabela 17 da página anterior são apresentados os padrões nacionais de qualidade do ar, e na tabela 18 são apresentados os critérios para episódios agudos de poluição do ar.

Para simplificar o processo de divulgação dos dados da qualidade do ar utiliza-se um Índice de Qualidade do Ar. A estrutura deste índice comtempla, conforme a Resolução CONAMA n° 3 de 28/06/90, os seguintes parâmetros : SO_2, PTS, PI, fumaça, CO, O_3, e NO_x.

O Índice de Qualidade do Ar é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão 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 da qualidade do ar. Para cada poluente medido é calculado um índice. Para efeito de divulgação é utilizado o índice mais elevado, isto é, a qualidade do ar de uma estação de monitoramento é determinada pelo pior caso. Este índice, em uso pela CETESB, foi concebido com base no "PSI – Pollutant Standart Index", desenvolvido pela USEPA com a finalidade de padronizar a divulgação da qualidade do ar pelos meios de comunicação.

Depois de calculado o valor índice, o ar recebe uma qualificação, feita confome a tabela 19. Assim, a ultrapassagem do padrão da qualidade do ar é identificada pela qualidade inadequada (índice maior que 100).

Tabela 19 : Estrutura do Índice de Qualidade do Ar

ÍNDICE	QUALIDADE DO AR	SIGNIFICADO
0 - 50	Boa	Abaixo do padrão anual *
51 – 100	Regular	Abaixo do padrão primário
101 – 199	Inadequada	Acima do padrãp primário
200 – 299	Má	Acima do nível de atenção
300 – 399	Péssima	Acima do nível de alerta
> 400	Crítica	Acima do nível de emergência

* para O_3 e CO : índices abaixo da metade do padrão anual

ANEXO II : Parâmetros da Qualidade do Ar monitorados em Paulínia no ano de 1999.

Na tabela 20 estão apresentadas os valores encontrados para os parâmetros da qualidade do ar medidos pela estação móvel da CETESB na campanha realizada entre 27 de julho e 18 de novembro de 1999.

Tabela 20 : Concentrações diárias obtidas em Paulínia no período de 27/07/1999 a 18/11/1999. Dados publicados no Relatório de Avaliação da Qualidade do ar em Paulínia -SP.

	PI	SO_2	O_3		CO_2	
Data	Média diária $\mu g / m^3$	Média diária $\mu g / m^3$	Máxima diária $\mu g / m^3$	Hora	Máx. de 8 horas $\mu g / m^3$	Hora
27/07/99	-	-	94	16:00	2,6	24:00
29/07/99	-	-	89	17:00	1,4	23:00
30/07/99	-	-	91	16:00	2,6	24:00
31/07/99	-	6	50	14:00	2,8	02:00
01/08/99	-	13	110	15:00	0,9	24:00
02/08/99	-	22	118	15:00	1,7	24:00
03/08/99	-	9	118	14:00	1,9	02:00
04/08/99	-	9	99	15:00	0,8	01:00
05/08/99	-	19	99	15:00	1,7	24:00
06/08/99	-	24	100	15:00	1,7	01:00
08/08/99	-	-	113	16:00	3,8	01:00
09/08/99	-	-	112	16:00	1,8	24:00
10/08/99	-	21	211	13:00	2,2	24:00
11/08/99	-	23	251	12:00	2,5	02:00
12/08/99	-	21	130	17:00	3,1	24:00
13/08/99	-	35	147	16:00	3,2	01:00
14/08/99	-	5	41	13:00	3,3	01:00
15/08/99	-	0	54	17:00	0,5	01:00
16/08/99	-	4	53	15:00	0,4	20:00
17/08/99	-	3	62	15:00	0,6	24:00
18/08/99	-	12	79	16:00	0,8	24:00
19/08/99	-	12	95	14:00	1,3	20:00
20/08/99	178	10	95	17:00	1,1	24:00
21/08/99	167	8	75	14:00	1,7	24:00
22/08/99	248	22	94	17:00	2,1	03:00
23/08/99	184	15	140	15:00	1,3	01:00
24/08/99	106	15	98	15:00	0,9	01:00
25/08/99	118	18	96	14:00	0,9	01:00

Tabela 19 : Continuação

	PI	SO_2	O_3		CO_2	
Data	Média diária $\mu g / m^3$	Média diária $\mu g / m^3$	Máxima diária $\mu g / m^3$	Hora	Máx. de 8 horas $\mu g / m^3$	Hora
26/08/99	145	25	109	17:00	1,9	01:00
27/08/99	164	27	111	13:00	2,2	02:00
28/08/99	124	23	122	16:00	1,9	02:00
29/08/99	200	27	163	14:00	2,7	04:00
30/08/99	214	32	284	12:00	2,6	02:00
04/09/99	166	29	219	11:00	2,1	02:00
05/09/99	141	8	159	16:00	1,9	02:00
06/09/99	149	28	135	16:00	1,9	01:00
07/09/99	125	18	127	17:00	1,8	02:00
08/09/99	176	20	95	12:00	2,1	23:00
09/09/99	45	8	63	16:00	2,1	01:00
10/09/99	27	4	55	15:00	1,0	01:00
11/09/99	28	2	60	14:00	0,6	01:00
12/09/99	26	3	35	17:00	1,2	24:00
13/09/99	52	6	-	-	1,2	01:00
14/09/99	69	-	-	-	1,3	02:00
15/09/99	39	-	-	-	1,0	01:00
16/09/99	45	-	-	-	0,9	01:00
17/09/99	50	7	77	15:00	0,6	20:00
18/09/99	63	21	125	17:00	0,9	24:00
19/09/99	48	9	116	16:00	0,9	01:00
20/09/99	63	9	114	16:00	0,8	23:00
21/09/99	69	14	125	16:00	1,0	24:00
22/09/99	61	3	128	14:00	1,0	01:00
23/09/99	38	2	101	14:00	0,7	01:00
24/09/99	43	6	60	15:00	0,6	01:00
25/09/99	46	20	106	15:00	0,9	24:00
26/09/99	57	15	124	16:00	1,4	24:00
27/09/99	75	12	128	14:00	1,6	02:00
28/09/99	93	33	156	14:00	2,2	24:00
28/09/99	98	21	133	13:00	2,3	02:00
30/09/99	49	6	142	16:00	1,3	24:00
01/10/99	100	22	133	15:00	2,4	24:00
02/10/99	94	14	120	13:00	2,5	01:00
03/10/99	26	1	58	14:00	0,7	01:00
04/10/99	24	2	42	04:00	0,8	20:00
05/10/99	37	11	56	16:00	0,8	20:00
06/10/99	58	16	131	16:00	0,9	24:00
07/10/99	62	19	115	17:00	1,1	24:00
08/10/99	50	8	79	17:00	1,1	01:00
09/10/99	35	8	113	15:00	1,0	01:00
10/10/99	28	5	100	17:00	0,8	01:00
11/10/99	40	9	118	16:00	0,6	22:00
12/10/99	50	6	127	17:00	0,7	23:00
13/10/99	74	13	141	18:00	1,3	24:00
14/10/99	105	34	206	16:00	1,7	03:00
15/10/99	135	16	151	16:00	2,2	24:00

Tabela 19 : Continuação

	PI	SO_2	O_3		CO_2	
Data	Média diária $\mu g / m^3$	Média diária $\mu g / m^3$	Máxima diária $\mu g / m^3$	Hora	Máx. de 8 horas $\mu g / m^3$	Hora
16/10/99	123	17	137	15:00	2,3	01:00
17/10/99	63	14	59	01:00	1,2	01:00
18/10/99	61	6	109	15:00	1,1	14:00
19/10/99	40	-	75	17:00	0,7	20:00
20/10/99	39	-	111	18:00	0,8	23:00
21/10/99	65	13	118	16:00	0,8	24:00
22/10/99	47	6	147	17:00	0,8	24:00
23/10/99	36	8	109	17:00	0,8	01:00
24/10/99	37	7	116	15:00	0,6	01:00
25/10/99	44	8	79	16:00	0,7	20:00
26/10/99	40	11	55	14:00	0,9	24:00
27/10/99	37	26	85	14:00	0,8	01:00
28/10/99	45	25	117	18:00	0,8	12:00
29/10/99	52	20	162	16:00	0,7	24:00
30/10/99	49	11	118	17:00	0,6	01:00
31/10/99	33	8	69	18:00	0,4	01:00
01/11/99	34	7	107	17:00	0,6	23:00
02/11/99	41	11	80	18:00	1,0	24:00
03/11/99	77	16	105	17:00	1,1	03:00
04/11/99	66	12	108	17:00	1,0	01:00
05/11/99	42	6	52	15:00	0,8	03:00
06/11/99	34	4	118	17:00	0,8	24:00
07/11/99	51	16	125	16:00	0,8	01:00
08/11/99	-	23	81	17:00	0,8	24:00
09/11/99	-	35	57	15:00	0,9	13:00
10/11/99	22	30	44	15:00	0,5	01:00
11/11/99	30	37	61	17:00	0,4	24:00
12/11/99	28	-	-	-	0,6	24:00
13/11/99	30	-	65	17:00	0,7	24:00
14/11/99	24	-	109	18:00	0,9	03:00
15/11/99	21	-	66	16:00	0,4	22:00
16/11/99	38	-	99	17:00	0,5	20:00
17/11/99	42	7	174	19:00	0,5	23:00
18/11/99	45	15	129	17:00	0,5	24:00
Média	**72**	**14**	**108**		**1,3**	
Máxima	**248**	**37**	**284**		**3,8**	
Mínima	**21**	**0**	**35**		**0,4**	