



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ADRIANA DE MARQUES FREITAS

**ESTUDO SOBRE A PRESENÇA DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS NO MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO EM AMBIENTE URBANO E RURAL**

Londrina
2008

ADRIANA DE MARQUES FREITAS

**ESTUDO SOBRE A PRESENÇA DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS NO MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO EM AMBIENTE URBANO E RURAL**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci.

Londrina
2008

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F866e Freitas, Adriana de Marques.
Estudo sobre a presença de ácidos carboxílicos no material particulado atmosférico em ambiente urbano e rural / Adriana de Marques Freitas. – Londrina, 2008.
60f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Ácidos carboxílicos – Teses. 2. Química atmosférica – Teses. 3. Ar – Poluição – Teses. 4. Ecologia – Teses. I. Solci, Maria Cristina. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. III. Título.

CDU 54:577.4

ADRIANA DE MARQUES FREITAS

**ESTUDO SOBRE A PRESENÇA DE ÁCIDOS
CARBOXÍLICOS NO MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO EM AMBIENTE URBANO E RURAL**

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

Profa. Dra. Ilza Lobo

Londrina, 31 de março de 2008.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a DEUS, dádiva de amor, pois sem ele nada seria possível;

Ao meu amor FRANK, por todo apoio, amor, incentivo, compreensão, respeito e total confiança;

Aos meus pais ARLINDO e NATALINA, pelo carinho, proteção e pela minha herança: minha educação e meu caráter.

AGRADECIMENTOS

Á Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

Ao meu amor Frank, pelo seu incentivo, apoio, paciência, compreensão, por acreditar em mim, por me amar. Você é muito importante para meu sucesso neste trabalho.

A meus queridos pais Arlindo e Natalina, pela educação, base para minha vida e apoio nos meus estudos, agradeço por estarem sempre ao meu lado torcendo por mim, bem como a toda a minha família.

À minha orientadora, Maria Cristina Solci, pela amizade, compreensão, paciência, pelos ensinamentos, orientação e direcionamento deste trabalho.

Aos meus grandes amigos que sempre me incentivaram, agradeço pelo apoio e paciência, em especial aos amigos do coração, Andréia, Rosa, Mariete, Paulo e Silvia. Se hoje comemoro uma conquista, esta se deve à vocês também, que estiveram ao meu lado em todos os momentos.

Aos amigos do laboratório LACA, Marta, Carlos e Danilo pelo apoio e auxílio neste trabalho.

Ao amigo Jurandir Pinto, por sua disponibilidade, pela dedicação, suas informações e assistência.

A todos os professores do Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais.

Expresso ainda, minha profunda gratidão ao CNPQ e CAPES, pela concessão da bolsa de estudos e ajuda na compra dos materiais e reagentes químicos.

Aos professores e aos funcionários do Departamento de Química, obrigada pela dedicação e respeito.

À banca examinadora pelas valiosas sugestões e trabalho dedicado a avaliação do presente estudo.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para esta dissertação tornar-se realidade, o meu MUITO OBRIGADO.

“Jamais te desesperes, mesmo perante as mais sombrias aflições de sua vida, pois das nuvens mais negras cai água límpida e fecunda”.

(Provérbio Chinês)

FREITAS, A. M. **Estudo sobre a presença de ácidos carboxílicos no material particulado atmosférico em ambiente urbano e rural.** 2008. 73f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

RESUMO

Amostragens de material particulado (MP) atmosférico foram realizadas entre os meses de março e abril de 2007, simultaneamente em duas regiões de Londrina-Paraná, uma urbana (pátio do Museu Histórico) e outra rural (Fazenda Escola – UEL). O MP foi coletado usando o amostrador em cascata *Sioutas*, consistindo em quatro estágios de impactação seguido de um pós-filtro (fracionamento das partículas na faixa de 0,25 a 10µm de diâmetro aerodinâmico), em amostragens com duração de 12 horas. Os níveis de concentração do MP urbano foram superiores ao rural (12 a 32%, dependendo do estágio do impactador). Os resultados indicaram que a fração fina (MP_{2,5}) representou uma parcela significativa da massa do MP₁₀ (70 e 67% nos locais urbano e rural, respectivamente). Segundo a resolução CONAMA os resultados obtidos para a concentração de MP, estavam abaixo dos níveis legislados, portanto, aceitáveis para os dois locais estudados. Os ácidos carboxílicos presentes no MP atmosférico foram analisados por cromatografia iônica. Dos ácidos carboxílicos estudados neste trabalho, os ácidos dicarboxílicos (oxálico, succínico e malônico) estiveram presentes em maior concentração, contribuindo com 61% do total dos ácidos carboxílicos em MP₁₀ urbano e 54% rural. Esses resultados são característicos de regiões tipicamente urbanas onde são observadas maiores concentrações dos ácidos dicarboxílicos. Dentre eles, o ácido succínico foi a espécie mais abundante no MP. Sendo que, durante o período diurno no ambiente urbano, o ácido oxálico foi dominante. O ácido oxálico apresentou concentração significativamente maior (19 vezes) no ambiente urbano comparado ao rural. De acordo com a alta correlação do ácido oxálico com sulfato ($r=0,87$) e a razão observada entre Malônico/Succínico (0,69), foram sugeridas fontes de emissão da exaustão de veículos para o ácido oxálico no MP urbano. Além disso, a razão Acético/Fórmico confirmou as fontes primárias de emissão veicular, como principais fontes para os ácidos carboxílicos no MP urbano (1,79) e rural (1,34).

Palavras-chave: Material particulado atmosférico. Ácidos carboxílicos. Distribuição por tamanho. Ambiente urbano/rural.

FREITAS, A. M. **Study on the presence of acids carboxylics in the atmospheric particulate matter in atmosphere urban and rural.** 2008. 73f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – State University of Londrina, Londrina, 2008.

ABSTRACT

Samplings of atmospheric particulate matter (PM) were accomplished between the months of March and April of 2007, simultaneously in two areas of Londrina, an urban (Historical Museum) and other rural (Farm School-UEL). PM was collected using the impactor cascade *Sioutas*, consisting of four impaction stages, followed by an after-filter (division of the particles in the range from 0.25 to 10 μm of aerodynamic diameter), in samplings with duration of 12 hours. The levels of concentration of urban PM were larger than the rural (12 to 32%, depending on the stage of the impactor *Sioutas*). The results indicated that the fine fraction ($\text{PM}_{2.5}$) represented a significant portion of the mass of PM_{10} (70 and 67% in the urban and rural places, respectively). The precipitation and changes in the wind direction contributed in the variation of the concentration of PM in the sampling period. According to the CONAMA resolution the results obtained for the concentration of PM, they were below the legislated levels, therefore, acceptable to the two studied places. The carboxylics acids present in atmospheric PM were analyzed with a Sykam S1100 ion chromatograph. Of the carboxylics acids studied in this work, the dicarboxylics acids (oxalic, succinic and malonic) were present in larger concentration, contributing with 61% in urban PM_{10} and 54% rural. Characteristic result of areas typically urban where larger concentrations of the acids dicarboxylics are observed. Among them, the succinic acid was the most abundant species in PM. And, during daytime in the urban atmosphere, oxalic acid was dominant. Oxalic acid presented concentration significantly larger (19 times) in the urban atmosphere. In agreement with the high correlation of the oxalic acid with sulfate ($r=0.87$) and the ratio observed Malonic/Succinic (0.69), they were suggested sources of emission of the motor exhaust of vehicles for the oxalic acid in urban MP. Besides, the Acetic/Formic ratio confirmed the primary sources of emission as main sources for the carboxylics acids in urban PM (1.79), and for the rural (1.34).

Keywords: Atmospheric particulate matter. Carboxylic acids. Particulate size distributions. Site urban/rural.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/90 (CETESB, 2000).....	16
Tabela 2 – Padrões de qualidade do ar ($\mu\text{g m}^{-3}$) estabelecidos pela United States Environmental Protection Agency (US-EPA) e pela resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) n. 003, de junho de 1990.....	21
Tabela 3 – Parâmetros analíticos das espécies aniônicas analisadas por cromatografia de íons: tempo de retenção, limite de detecção, limite de quantificação e coeficiente de correlação ($n = 5$)	40
Tabela 4 – Concentração média (24 horas) em $\mu\text{g m}^{-3}$ do material particulado atmosférico no período de amostragem nos locais urbano e rural	42
Tabela 5 – Concentração média de MP_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$) e conjunto de dados meteorológicos no período de amostragem (diurno e noturno) nos locais urbano e rural	43
Tabela 6 – Concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) e faixas de concentração de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos no MP_{10} urbano e rural em Londrina.....	45
Tabela 7 – Concentrações médias de ácidos carboxílicos ($\mu\text{g m}^{-3}$) encontrados no MP_{10} em diferentes regiões do mundo.....	47
Tabela 8 – Concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos no MP_{10} diurno e noturno em ambiente urbano e rural na cidade de Londrina (média \pm S.D.)	48
Tabela 9 – Coeficientes de correlação entre ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos nos sítios de amostragem, urbano e rural. (Concentração média 24 horas).....	52
Tabela 10 – Frações de tamanho (μm) em que os ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos apresentaram o principal pico de concentração	52
Tabela 11 – Razão entre ácidos acético e fórmico (A/F) de diferentes fontes.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do número de partículas <i>versus</i> o tamanho (μm) em um típico ambiente urbano	18
Figura 2 – Regiões de alcance das partículas em função do tamanho no sistema respiratório.....	20
Figura 3 – Fórmula estrutural dos principais ácidos carboxílicos encontrados na atmosfera.....	27
Figura 4 – Representação da reação de formação de ácidos carboxílicos por oxidação das olefinas	29
Figura 5 – Representação da reação de formação de ácidos carboxílicos por oxidação de hidrocarbonetos aromáticos	29
Figura 6 – Locais de amostragem na cidade de Londrina, urbano (a) e rural (b).....	32
Figura 7 – Localização dos sítios de amostragem 1 (rural) e 2 (urbano) na cidade de Londrina-Paraná	33
Figura 8 – Localização do sítio 1 na Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina.....	33
Figura 9 – Amostrador em cascata – <i>Sioutas</i>	35
Figura 10 – Sistema de amostragem no Museu Histórico de Londrina (urbano) e na Fazenda Escola – UEL (rural).....	36
Figura 11 – Concentração média em $\mu\text{g m}^{-3}$ ($n = 5$), do MP nos estágios do impactador, nos ambientes urbano e rural em Londrina (março-abril, 2007). (Os valores em porcentagem representam a diferença entre as concentrações médias dos locais)	42
Figura 12 – Concentração média em $\mu\text{g m}^{-3}$ ($n = 5$) de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos presentes no MP_{10} urbano e rural em Londrina (março-abril, 2007)	46
Figura 13 – Variação individual dos ácidos carboxílicos no MP_{10} ($n = 5$). Comparação das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) individuais entre os períodos diurno (vermelho) e noturno (preto), no sítio urbano em Londrina (março-abril, 2007)	49

Figura 14 – Variação individual dos ácidos carboxílicos no MP ₁₀ (n = 4). Comparação das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) individuais entre os períodos diurno (vermelho) e noturno (preto), no sítio rural em Londrina (março-abril, 2007)	50
Figura 15 – Distribuição por tamanho de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos em ambiente urbano na cidade de Londrina	53
Figura 16 – Distribuição por tamanho de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos em ambiente rural na cidade de Londrina	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1. ASPECTOS GERAIS E OBJETIVOS.....	13
1.2 O AR E OS POLUENTES ATMOSFÉRICOS	14
1.3 MEIO AMBIENTE E LEGISLAÇÃO	15
1.4 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	16
1.4.1 Efeito do material particulado sobre a saúde	19
1.4.2 Influência das condições meteorológicas sobre o material particulado atmosférico	22
1.5 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE LONDRINA	23
1.5.1 Localização	23
1.5.2 Geologia, solos e vegetação	24
1.5.3 Aspectos climáticos	25
1.5.4 Aspectos sócio-culturais	25
1.6 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.....	26
1.7 METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NA ATMOSFERA	30
1.7.1 Procedimento de extração do material particulado	30
1.7.2 Abordagem analítica.....	30
2 PARTE EXPERIMENTAL	32
2.1 AMOSTRAGEM	32
2.1.1 Local da amostragem.....	32
2.1.2 Periodicidade.....	34
2.1.3 Amostrador – Impactador em cascata “Sioutas”	34
2.2 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	36
2.2.1 Análise gravimétrica	36
2.2.2 Procedimento de extração dos ácidos carboxílicos no material particulado.....	37
2.2.3 Soluções empregadas no procedimento analítico – Cromatografia iônica	38
2.2.4 Determinação cromatográfica dos ânions	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1 Concentração do material particulado atmosférico por análise gravimétrica.....	41

3.1.1 Material particulado inalável (MP ₁₀) e parâmetros meteorológicos	43
3.1.2 Material particulado atmosférico e Legislação	44
3.2 CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E ÂNIONS INORGÂNICOS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	44
3.2.1 Variações temporais dos ácidos carboxílicos no material particulado	47
3.2.2 Distribuição por tamanho, correlações e possíveis fontes de ácidos carboxílicos no material particulado atmosférico	51
3.2.3 Proporção relativa de fontes primárias e fontes secundárias	56
4 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS	60
ANEXOS	67
ANEXO A – Cromatogramas de padrões e amostra obtidos por cromatografia de íons	68
ANEXO B – Curvas analíticas de calibração para determinação cromatográfica dos ânions orgânicos e inorgânicos	70

1 INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS E OBJETIVOS

O estudo da atmosfera e dos fenômenos que nela ocorrem tem despertado crescente interesse nos últimos anos em diversas áreas da ciência.

O processo de urbanização, o aumento excessivo do uso de automóveis, a expansão da produção industrial e da geração de energia expõe os habitantes das cidades a níveis de poluição do ar que excedem os limites recomendados pela Organização Mundial da Saúde, causando danos à saúde da população.

A concentração dos poluentes presentes na atmosfera define o nível de qualidade do ar e determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos causados pela poluição sobre os receptores, que podem ser o homem, os animais, os materiais e as plantas. O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias poluentes presentes no ar. A variedade das substâncias que podem ser encontradas na atmosfera é muito grande, o que torna difícil a tarefa de estabelecer uma classificação.

A poluição do ar, provocada por veículos automotores leves e pesados, constitui um sério problema nos grandes centros urbanos, sendo que um país como o Brasil que possui uma frota veicular ampla e diferenciada, emite uma grande variedade de poluentes primários, que afetam a concentração de poluentes secundários (Pimentel e Arbilla, 1997).

O estudo de ácidos carboxílicos na atmosfera é de extrema importância. Esta é a função orgânica considerada predominante na atmosfera, por se apresentarem em diversos ambientes. São as principais espécies que aumentam os níveis de poluição do ar nos grandes centros urbanos, participam ativamente das reações químicas envolvidas no processo de *smog* fotoquímico e em concentrações elevadas, são prejudiciais à saúde humana podendo provocar irritação nos olhos e problemas respiratórios, e representam de 16 a 35% da acidez nas águas de chuva em ambientes urbanos e 65% em áreas remotas, contribuindo para a destruição de metais e ligas metálicas expostas ao ar (Souza e Carvalho, 2001).

É importante lembrar, que fatores meteorológicos (ventos, temperatura, umidade relativa, intensidade da radiação solar, percurso e altitude das nuvens, intensidade da chuva e tamanho das gotas, entre outras) são também muito importantes nos processos de transformação, dispersão e remoção de poluentes atmosféricos (Keuken, 1989).

O objetivo deste estudo foi adquirir informações sobre o nível de concentração de ácidos carboxílicos presentes no material particulado atmosférico, em atmosfera urbana e rural, na cidade de Londrina-Paraná, considerando simultaneamente a contribuição primária de fontes biogênicas e antrópicas e a formação secundária por reações de seus precursores.

1.2 O AR E OS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

A poluição atmosférica pode ser definida como qualquer condição atmosférica na qual substâncias estejam presentes no ar, em concentrações altas o suficiente, para produzirem efeitos mensuráveis e danosos em seres humanos, animais, plantas ou materiais (Gonçalves, 1997).

Na atmosfera podem estar presentes grande variedade de poluentes, que de início são classificados como:

- *Poluentes primários*: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão;
- *Poluentes secundários*: aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e constituintes naturais da atmosfera.

Os poluentes primários podem ser originados de fontes naturais ou decorrentes de atividades antrópicas que por sua vez podem ser classificadas como fontes estacionárias (indústrias em geral, vulcões) e móveis (veículos, aviões) (Souza, 1998).

Dentre as fontes de origem antrópica, os processos de queima de combustíveis fósseis tais como carvão, petróleo e derivados destacam-se pelo número de poluentes emitidos em concentração que afetam a saúde humana. Vale

ressaltar que emissões veiculares são consideradas as fontes antrópicas de maior impacto na poluição da atmosfera urbana (Souza, 1998).

1.3 MEIO AMBIENTE E LEGISLAÇÃO

Os padrões nacionais de qualidade do ar foram definidos pela portaria normativa nº. 348 de 14/03/1990 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente - (IBAMA) e de Recursos Naturais Renováveis e transformados na resolução CONAMA nº. 003, de 28 de junho de 1990.

A medição sistemática da qualidade do ar é restrita a um número de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos disponíveis para seu acompanhamento. O grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, adotados universalmente e que foram escolhidos em razão da frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos, são: material particulado (MP), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), oxidantes fotoquímicos, como o ozônio (O_3), e óxidos de nitrogênio (NO_x).

A Tabela 1 expõe a resolução 003/90 apresentando os valores dos padrões nacionais para particulado total em suspensão, particulado inalável, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono e ozônio.

O padrão primário estabelece o limite máximo tolerável para a saúde da população e secundário constitui o nível máximo desejado de concentração dos poluentes. Nas áreas urbanas aplicam-se somente padrões primários, os secundários são aplicados em áreas de preservação (Castanho, 2000).

Tabela 1 – Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/90 (CETESB, 2004).

POLUENTES	TEMPO DE AMOSTRAGEM	PADRAO PRIMÁRIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PADRAO SECUNDÁRIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MÉTODODE MEDIÇÃO
Partículas Totais em Suspensão	24 horas (1)	240	150	Amostrador de Grande Volume
	MGA (2)	80	60	
Dióxido de Enxofre	24 horas (1)	365	100	Pararosanilina
	MAA (3)	80	40	
Monóxido de Carbono	1 hora (1)	4000 (35 ppm)	40000 (35 ppm)	Infravermelho não dispersivo
	8 horas (1)	10000 (9 ppm)	10000 (9 ppm)	
Ozônio	1 hora (1)	160	160	Quimioluminescência
Fumaça	24 horas (1)	150	100	Refletância
	MAA (3)	60	40	
Partículas Inaláveis	24 horas (1)	150	150	Separação Inercial Filtração
	MAA (3)	50	50	
Dióxido de Nitrogênio	1 hora (1)	320	190	Quimioluminescência
	MAA (3)	100	100	

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

2 - Média geométrica anual.

3 - Média aritmética anual.

1.4 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Segundo Baird (2002), aerossol é o conjunto de particulados muito pequenos ($< 100\mu\text{m}$). Particuladas são partículas finas de sólidos ou líquidos que se encontram suspensas no ar, em geral invisíveis, individualmente, a olho nu. As menores partículas suspensas atingem cerca de $0,002\mu\text{m}$ (2nm) de tamanho, já que o comprimento das moléculas de gases típicos é de 0,1 a 1nm. O limite superior para as partículas suspensas corresponde a dimensões de cerca de $100\mu\text{m}$. As partículas individuais podem ser classificadas como grossas ou finas, dependendo de seu diâmetro ser maior ou menor que $2,5\mu\text{m}$, respectivamente.

É possível definir ainda o material particulado (MP) de acordo com seu tamanho em partículas finas ou respiráveis, quando a partícula é $< 2,5\mu\text{m}$ de diâmetro ($\text{MP}_{2,5}$) e partículas inaláveis, com diâmetro $< 10\mu\text{m}$ (MP_{10}), sendo que as partículas que possuem tamanho $2,5\text{-}10\mu\text{m}$ de diâmetro são consideradas inaláveis grossas (Baird, 2002).

Pelo fato de as partículas suspensas na atmosfera serem de distintas origens e composições, e terem sido formadas durante um período de

tempo em lugares ao acaso, existem uma larga distribuição nos tamanhos de partículas presentes em qualquer massa de ar.

Uma maneira de verificar a distribuição de tamanhos é representar graficamente o número de partículas que apresenta certo diâmetro *versus* o diâmetro, conforme ilustrado na Figura 1 para uma amostra típica de ar urbano. A escala logarítmica é usada para que os detalhes da distribuição de partículas de muitos tamanhos possam ser vistos claramente. Os picos na distribuição ocorrem nos diâmetros de 0,01, 0,1 e 1 μ m. As partículas de menor diâmetro na distribuição (pico em 0,01 μ m) são formadas pela condensação de vapores de poluentes produzidos por reações químicas, destas partículas diz-se constituírem o modo dos núcleos. A coagulação de tais partículas para formar partículas maiores dá lugar ao modo da distribuição de acumulação de valores intermediários (pico em 0,1 μ m). As partículas associadas à terceira distribuição, chamada de modo das partículas grossas, muito embora inclua algumas partículas finas e apresentam um pico em 1 μ m, são principalmente fuligem ou consistem de material produzido pela desintegração mecânica de partículas do solo, entre outras (Baird, 2002).

O modo das partículas grossas é geralmente constituído por partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos, como ressuspensão de poeira de solo por ventos, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais (Pandis et al., 1992).

Quanto à origem, essas partículas podem ser naturais ou antrópicas, sendo classificadas como inorgânicas e orgânicas. As partículas orgânicas são produzidas por combustão, esfoliação de materiais poliméricos, materiais biológicos 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 catálises por metais, podem sofrer várias transformações físico-químicas, tornando-se radicais livres e comprometendo seriamente a qualidade de vida na Terra (Manahan, 1994).

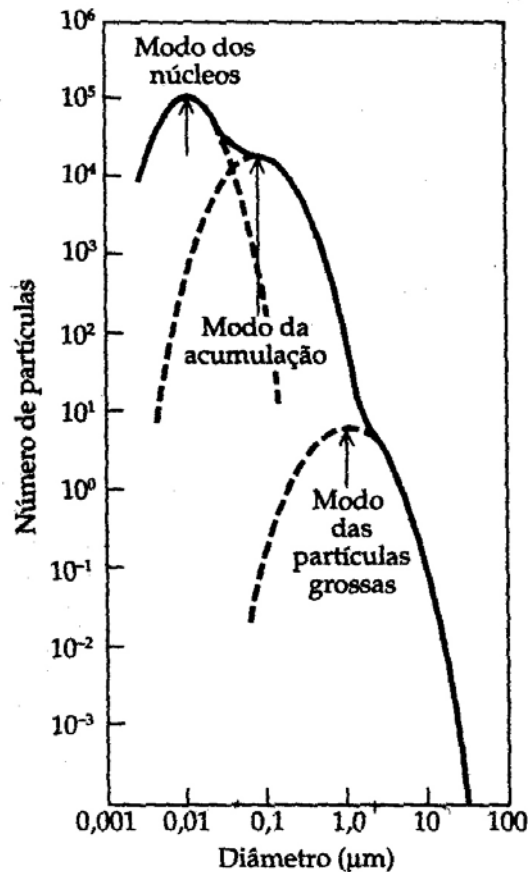


Figura 1 – Distribuição do número de partículas *versus* o tamanho (μm) em um típico ambiente urbano. (Fonte: reproduzida de K. T. Whitby. 1978. *The Physical Characteristics of Sulfate Aerosols. Atmospheric Environment* 12: 135-159).

As relações do material particulado com o meio ambiente são bastante complexas, e, para melhor descrever seu comportamento, é necessário, além de se determinar a sua concentração, é importante a determinação do tamanho e composição química, a fase e morfologia dessas partículas na atmosfera.

Essas partículas em suspensão no ar atmosférico espalham e absorvem radiação. O espalhamento da radiação solar por partículas de aerossol causa um dos efeitos mais imediatos da poluição do ar, que é degradação da visibilidade. Além disso, estas partículas atuam como núcleos de condensação para a formação de nuvens. O material particulado também participa ativamente dos mecanismos de remoção de sulfatos ou de nitratos da atmosfera, produzindo a chamada chuva ácida (Seinfeld, 1986).

O material particulado é resultado não apenas das emissões diretas de partículas (aerossol primário), mas também das reações que ocorrem na fase

gasosa seguida de condensação dos produtos (aerossol secundário) (Brimblecombe, 1986).

1.4.1 Efeito do material particulado sobre a saúde

O efeito do material particulado na saúde depende de vários fatores. Dentre eles os principais são a composição química, a concentração, o tempo de exposição, e, especialmente, o tamanho da partícula.

Estudos epidemiológicos apresentam o aumento da morbidade e mortalidade da população associados com concentração mínima de material particulado atmosférico, causando principalmente agravos em idosos e crianças, (Duchiade, 1992; Arbex et al., 2004).

No sistema respiratório, a trajetória da partícula inalada é função do tamanho, forma, densidade, higroscopia e carga elétrica da mesma. A Figura 2 mostra a relação entre o tamanho da partícula e profundidade de penetração no sistema respiratório. Partículas maiores que 10 μm são efetivamente filtradas pelo nariz e pela nasofaringe, onde essas grandes partículas ficam depositadas e podem ser vistas em expectorações e/ou saliva. Partículas menores que 10 μm de diâmetro (material particulado inalável – MP_{10}) penetram nas diversas regiões do pulmão, ficam retidas nas vias aéreas superiores e podem ser depositadas na árvore traqueobrônquica, agravando problemas como a asma em pessoas com deficiência respiratória. Por outro lado, as partículas menores que 2,5 μm de diâmetro são as mais perigosas para a saúde humana (material particulado fino – $\text{MP}_{2,5}$) pois depositam-se nos brônquios terminais e nos alvéolos, agravando problemas respiratórios e podendo causar mortes prematuras, (Castro et al., 2003).

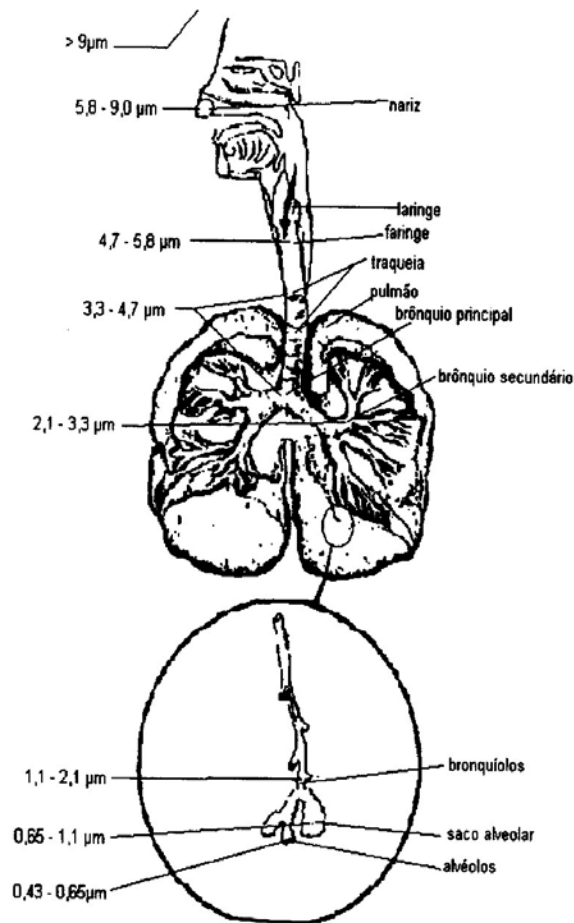


Figura 2 – Regiões de alcance das partículas em função do tamanho no sistema respiratório. (Fonte: HINDS, W. C. *Aerosol technology*. Properties, behavior and measurements of airborne particles. California. Ed. John Wiley & Sons. 1982).

A capacidade do material particulado fino de aumentar os efeitos fisiológicos dos gases presentes no ar é um dos aspectos mais graves da poluição do ar, no entanto também existe a possibilidade destes gases serem catalisados e transformados quimicamente em espécies mais danosas a saúde. Gases, como o dióxido de enxofre, por exemplo, são adsorvidos ao particulado apresentando efeitos mais danosos à saúde que a presença isolada de cada um deles (Derísio, 1992).

Assim, o perigo causado pela inalação de partículas depende não só da forma e tamanho como também da composição química e do lugar no qual elas foram depositadas no sistema respiratório, (Hinds, 1999).

Com base nos efeitos adversos causados à saúde humana a organização Mundial de saúde (World Health Organization), estabelece os padrões

de qualidade para concentração de partículas atmosféricas respiráveis ($< 2,5 \mu\text{m}$) e inaláveis ($< 10 \mu\text{m}$).

A resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº. 003 de 28 de junho de 1990 estabelece padrões de qualidade do ar para sete poluentes atmosféricos, dentre eles as partículas totais em suspensão e partículas inaláveis (MP_{10}). Os valores dos padrões de qualidade do ar para esses poluentes são idênticos aos estabelecidos pela EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Tabela 2). Entretanto, até a presente data, o CONAMA não tem estabelecido padrões de qualidade do ar para partículas inferiores a $2,5 \mu\text{m}$. Os padrões de MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ estabelecido, em 1998 e atualizados em 2006, pelo Governo Federal dos Estados Unidos – National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) estão disponíveis no site da EPA (EPA Office of Air Quality Planning and Standards, www.epa.gov/aircriteria.html).

Tabela 2 – Padrões de qualidade do ar ($\mu\text{g m}^{-3}$) estabelecidos pela United States Environmental Protection Agency (US-EPA) e pela resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) n. 003, de junho de 1990.

	US-EPA	CONAMA	
	Padrão Prim. E Sec.	Padrão Primário	Padrão Secundário
MP_{10}	$150 \mu\text{g m}^{-3}$ por 24 h*	$150 \mu\text{g m}^{-3}$ por 24 h* $50 \mu\text{g m}^{-3}$ anual	
$\text{MP}_{2,5}$ ($d < 2,5 \mu\text{m}$)	$15 \mu\text{g m}^{-3}$ anual $35 \mu\text{g m}^{-3}$ por 24h*	-	
PTS (material particulado total)	-	$240 \mu\text{g m}^{-3}$ por 24h* $80 \mu\text{g m}^{-3}$ anual	$150 \mu\text{g m}^{-3}$ por 24h* $60 \mu\text{g m}^{-3}$ anual

* Este valor não deve ser excedido mais de uma vez por ano.

Pode ser concluído, portanto, que para a avaliação da potencialidade sobre a saúde humana, torna-se fundamental não somente a avaliação da concentração de partículas no ambiente, mas também a sua distribuição granulométrica e a sua composição química.

1.4.2 Influência das condições meteorológicas sobre o material particulado atmosférico

A concentração do material particulado em uma determinada região está intimamente ligada com as condições meteorológicas observadas nessa área. Variáveis meteorológicas como ventos, chuvas e instabilidade do ar atuam de forma efetiva na qualidade do ar, determinando uma maior ou menor diluição das partículas, mesmo sendo mantidas as emissões.

Em estudos relacionados a programas de monitoramento da qualidade do ar, desenvolvidos pela CETESB – Companhia de Tecnologia de saneamento Ambiental do estado de São Paulo, são abordados parâmetros meteorológicos como dispersão, sistemas frontais, índice pluviométrico, térmicas, calma, umidade relativa do ar e a velocidade dos ventos, (CETESB, 2004).

A direção e a velocidade dos ventos, por exemplo, propiciam o transporte e a dispersão dos poluentes atmosféricos, identificam sua trajetória e alcances possíveis. O vento tem um efeito diluidor sobre as concentrações de poluentes, proporcional a sua velocidade horizontal. Assim como a velocidade dos ventos aumenta, o volume do ar em movimento lançado por uma fonte em um dado período de tempo também aumenta. Se a taxa de emissão é relativamente constante, ao dobrar-se a velocidade dos ventos diminuir-se-á pela metade a concentração do material particulado, pois a taxa de concentração é inversamente proporcional à velocidade dos ventos. Em situações de calma (velocidade do vento na superfície $< 0,5 \text{ ms}^{-1}$), ocorre a estagnação do ar, proporcionando um aumento nas concentrações de material particulado (FEEMA, 2004).

Os movimentos verticais de massas de ar dependem do perfil vertical da temperatura, isto é, da variação da temperatura com a altitude. O grau de instabilidade atmosférica é que determina a capacidade das partículas presentes no ar expandirem-se verticalmente. A estabilidade é determinada pela velocidade do vento e pelo gradiente térmico na vertical. Ausência de radiação solar, ausência de nuvens e ventos leves caracterizam um atmosfera estável. Céu nublado e ventos fortes caracterizam a condição neutra da atmosfera. As condições para a ocorrência de instabilidade atmosférica são as altas radiações solar e os ventos de baixa velocidade. Quanto mais estável a atmosfera, menor será a diluição e o transporte

do material particulado, contribuindo assim para a poluição do ar, (CETESB, 2004; Hussein et al., 2006).

A precipitação é outro fator que atua com muita eficiência na remoção das partículas presentes na atmosfera, em maior ou menor grau, dependendo da sua intensidade. A ocorrência de precipitação pluviométrica, além de ser um indicador de que a atmosfera está instável, promove a remoção dos mesmos, pois uma parcela significativa desses poluentes é incorporada à água da chuva. Além disso, o solo úmido evita que haja ressuspensão das partículas para a atmosfera.

1.5 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE LONDRINA

1.5.1 Localização

O município de Londrina tem área oficial de 1.715,897 Km², ocupando cerca de 1% da área total do Estado do Paraná. Encontra-se entre os paralelos 23°52'11" e 23°51'10" S e os meridianos 50°52'11" e 51°14'35" O. A linha imaginária do Trópico de Capricórnio (23°27' Lat. Sul) corta o município de Londrina em sua porção central, na altura da sede do distrito de Maravilha.

As altitudes do município decrescem de oeste para leste, pois o mesmo situa-se na macro vertente da margem esquerda da porção inferior da bacia hidrográfica do rio Tibagi. A variação altimétrica aproximada do relevo municipal vai de 750 m na Serra de Apucarana a oeste-sudoeste, até os 380 m nas proximidades do leito do rio Tibagi, a nordeste. A área urbana da sede administrativa do município distribui-se sobre um relevo que possui as cotas altimétricas mais elevadas a noroeste (fronteira Londrina – Cambé), atingindo uma altitude aproximada de 600 m; as porções menos elevadas são encontradas na porção sul-sudeste da área urbana, no vale do Ribeirão Esperança, onde as altitudes giram em torno de 450 m (Eller, 2000).

1.5.2 Geologia, solos e vegetação

Pertencendo ao Terceiro Planalto, a região Norte do Paraná caracteriza-se geologicamente por extensos lençóis de lavas vulcânicas da era mesozóica, com intrusões de rochas diabásicas, cujo relevo, na região do município de Londrina, apresenta um suave declive do oeste para leste (ao contrário da região como um todo, cuja inclinação é do leste para o oeste, em direção ao rio Paraná) (Mendes, 1993).

As rochas eruptivas básicas do terceiro planalto se decompõem em solos argilosos vermelhos muito coesos, conhecidos como terra roxa, ocupando o maior espaço do terceiro planalto. Resumindo, o terceiro planalto representa a região dos grandes derrames de lavas básicas do vulcanismo gondwânico do Pós-Triássico até o Eo-Cretáceo (Maack, 1981).

O solo fértil da terra roxa foi a grande expressão de atração e de encantamento para os colonizadores em direção à exploração do “ouro verde” através das grandes fazendas de café. As terras férteis que se estendem ao longo desta região, pelos espigões, vertentes e vales da margem esquerda do baixo curso do Rio Tibagi, são associações e relações de formas e conteúdos e de tempos naturais: o tempo geológico e o climático. São planaltos sustentados por rochas basálticas intemperizadas em espessos mantos de solos, drenados pelos inúmeros canais hídricos que formam a grande rede hidrográfica do Tibagi em direção ao Paranapanema (Eller, 2000).

Em relação à vegetação, é a mata pluvial tropical que predominava na região, uma vez que atualmente pouco restou da exuberante floresta que desbravada para dar lugar a uma dinâmica agropecuária. Esta vegetação natural pode ser ainda encontrada na Mata do Godoy e no Parque Arthur Thomas (Mendes, 1993).

1.5.3 Aspectos climáticos

Segundo as Cartas Climáticas do Estado do Paraná, sendo utilizada a série de dados do IAPAR até 1998, foram identificados dois tipos climáticos na cidade de Londrina, Cfa e Cfb. Cfa – Clima subtropical; temperatura média no mês mais frio inferior a 18°C (mesotérmico) e temperatura média no mês mais quente acima de 22°C, com verões quentes, geadas pouco freqüentes e tendência de concentração das chuvas nos meses de verão, contudo sem estação seca definida. Cfb – Clima temperado propriamente dito; temperatura média no mês mais frio abaixo de 18°C (mesotérmico), com verões frescos, temperatura média no mês mais quente abaixo de 22°C e sem estação seca definida.

De acordo com a classificação de Thornthwaite, que define o clima segundo índices de umidade, eficiência térmica e variações estacionais dos mesmos, Londrina tem, de acordo com a “grande média” do período 1958-1998, um clima úmido, mesotérmico, com pequena amplitude térmica anual, não chegando a apresentar deficiência hídrica no período de inverno. A predominância de ventos neste período foi do quadrante E (leste), com velocidade média em torno de 2,7 m/s (IAPAR, 1998).

1.5.4 Aspectos sócio-culturais

Londrina surgiu com o destino traçado para ser um centro de comércio, núcleo de passagem para centros maiores. Sua colonização fazia prever uma pequena cidade, onde a característica agrícola fosse predominante e cuja população, oriunda principalmente do Estado de São Paulo, tivesse sua grande oportunidade para desenvolver novas atividades e buscase sua ascensão econômica. Sua característica eminentemente agrícola a elevou à grande centro de influência para todo o Paraná e sul de São Paulo, fazendo destacar o perfil empreendedor da população que aqui se instalou formado por uma grande miscigenação étnica.

Fatos diversos, formados fundamentalmente por aspectos econômicos, decorrentes de fenômenos climáticos, geográficos, movimentos migratórios, além da conjuntura histórica nacional, acarretaram importantes mudanças no traçado esperado para o seu desenvolvimento.

Em sua história mais recente, abandonando sua grande tendência de centro de produção agrícola, em especial, o título de *Capital Mundial do Café*, Londrina se mostrou eficiente prestadora de serviços, assumindo também o papel de centro de comércio para atendimento a toda região.

Hoje, em franco desenvolvimento, é caracterizada também pela dicotomia rural/urbano, fator premente da necessidade de minimização de seus efeitos. Somem-se a isso, as conseqüências de seu caráter prestador de serviços, em especial na área de ensino e tecnologia, gerando um grande fluxo de população fluante e/ou em constante trânsito.

O recente crescimento de seu parque industrial vem se destacar como importante expectativa para a retomada do crescimento econômico e ampliação do papel do município estendendo-se ao Mercosul (Eller, 2000).

1.6 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

A ocorrência e a abundância dos ácidos carboxílicos no material particulado atmosférico dependem das condições meteorológicas e características do ambiente. Em regiões tipicamente urbanas foram detectadas concentrações elevadas dos ácidos dicarboxílicos (Kawamura e Ikushima, 1993; Sempère e Kawamura, 1994). Por outro lado no aerossol de áreas florestais e marinhas os ácidos monocarboxílicos são os ácidos majoritários (Andreae et al., 1988).

Entre as fontes de ácidos carboxílicos na atmosfera existem as fontes naturais e as fontes antrópicas. As principais fontes naturais de emissão são a biossíntese por bactérias, fungos, insetos (ácido fórmico); a vegetação, responsável por 25% a 45% dos ácidos carboxílicos (fórmico, acético e pirúvico); o pólen de plantas (sais de acetato e formiato); e os solos, que apesar de sabido sua contribuição são necessários maiores estudos para a especiação. Das contribuições antropogênicas, ou seja, as emissões artificiais provocadas pelo homem, as

principais fontes são a queima de biomassa e a queima de combustíveis, principalmente pela formação de ácido acético com o etanol como precursor (Souza e Carvalho, 2001).

Os ácidos com volatilidade baixa e peso molecular elevado são encontrados normalmente na fase particulada, como os ácidos dicarboxílicos (oxálico, succínico, entre outros) (Ludwig e Klemm, 1988).

De acordo com a maioria dos estudos, as fontes antropogênicas têm sido responsáveis pela emissão dos ácidos acético, fórmico, e dicarboxílicos (Lefer et al., 1988) e as fontes biogênicas dos ácidos fórmico e acético (Talbot et al., 1995). Estes mesmos ácidos que são originados por emissão direta das fontes também podem ser formados na atmosfera por reações de seus precursores.

Os ácidos monocarboxílicos com baixo peso molecular, como os ácidos acético e fórmico, podem estar presentes na fase particulada, porém em concentrações baixas. Vale ressaltar que estas espécies podem estar associadas às partículas na forma de sais e, em geral, suas concentrações são duas vezes menores em ordem de magnitude quando comparadas com a fase gasosa (Meng et al., 1995).

Os ácidos dicarboxílicos representam a maior fração dos ácidos orgânicos presentes no material particulado atmosférico. Dentre eles, o ácido oxálico tem sido a espécie majoritária e, em seguida, os ácidos succínico e malônico (Grosjean et al., 1978; Satsumabayashi et al., 1990; Sempéré e Kawamura, 1994; Limbeck e Puxbaum, 1999; Jacobson et al., 2000; Röhrle e Lammel, 2001; Wang et al., 2002).

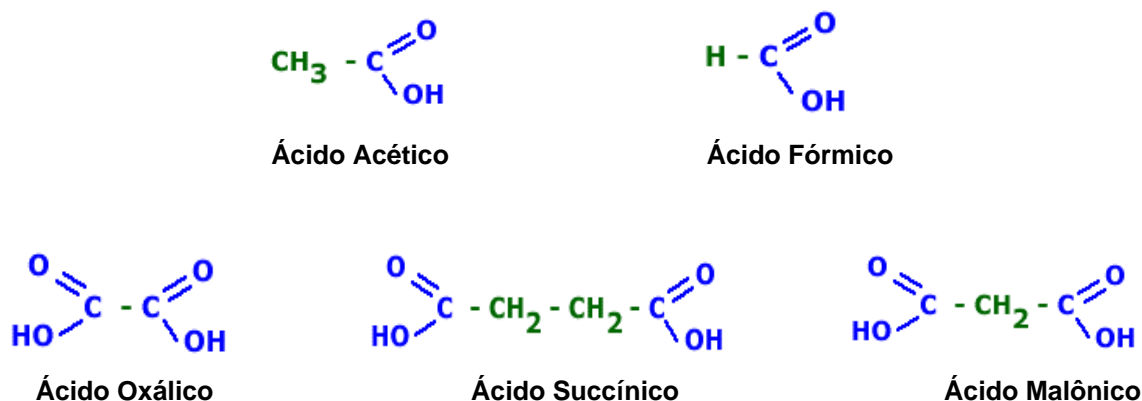


Figura 3 – Fórmula estrutural dos principais ácidos carboxílicos encontrados na atmosfera.

O estudo de ácidos carboxílicos na atmosfera é de extrema importância, esta é a função orgânica que predomina na atmosfera, são as principais espécies que aumentam os níveis de poluição do ar nos grandes centros urbanos e participam ativamente das reações químicas envolvidas no processo de smog fotoquímico. Encontrados em concentrações elevadas são prejudiciais à saúde humana podendo provocar irritação nos olhos e problemas respiratórios. Os ácidos orgânicos fracos podem contribuir com aproximadamente 40% e 60% na acidez em precipitação urbana (Fornaro e Gutz, 2003) e em áreas remotas (Galloway e Gaudry, 1984) respectivamente.

Os ácidos dicarboxílicos no particulado atmosférico receberam muita atenção recentemente pelo seu papel em afetar o clima global. Devido à forte propriedade hidrófila e higroscópica, os ácidos dicarboxílicos podem reduzir a tensão de superfície e afetar a formação de condensações de nuvem, e conseqüentemente afetarem o equilíbrio da radiação global (Cruz e Pandis, 1998; Facchini et al., 1999; Yu, 2000; Kerminen, 2001). Considerando que ácidos carboxílicos são altamente solúveis em água, eles podem modificar as propriedades higroscópicas de partículas atmosféricas, incluindo seu tamanho ambiente e atividade como núcleos de condensação de nuvem (Yu, 2000; Hara et al., 2002).

Dentre as várias fontes de ácidos carboxílicos, incluindo as emissões primárias de queima de combustíveis fósseis e a queima de biomassa (Kawamura e Ikushima, 1993; Chebbi e Carlier, 1996; Kawamura et al., 1996a, b; Limbeck e Puxbaum, 1999), como também formações *in-cloud* (Kerminen, 1997; Blando e Turpin, 2000). Apesar dos progressos em esclarecer estes tipos de fontes, a importância relativa destas, permanece mal entendida. E os caminhos de formação dos ácidos carboxílicos são pouco conhecidos.

Os mecanismos das reações químicas que conduzem à formação de ácidos carboxílicos na fase gasosa ou na superfície do aerossol têm sido estudados. As reações de oxidação de olefinas e hidrocarbonetos aromáticos são considerados os principais processos químicos responsáveis pela formação *in situ* dos ácidos carboxílicos na atmosfera (Finlayson e Pittis, 1986). A oxidação das olefinas é considerada o processo químico mais importante (Figura 4), onde alcenos sofrem oxidação por reação com o ozônio, formando a ozonida que se decompõe em aldeído e biradicais que podem isomerizar ou reagir com vapor de água formando ácidos carboxílicos. No processo de oxidação dos hidrocarbonetos aromáticos

(Figura 5), são oxidados através da adição de radicais OH^\cdot no anel aromático produzindo compostos intermediários que participam de reações com oxidantes fotoquímicos resultando em fenóis, aldeídos e ácidos carboxílicos.

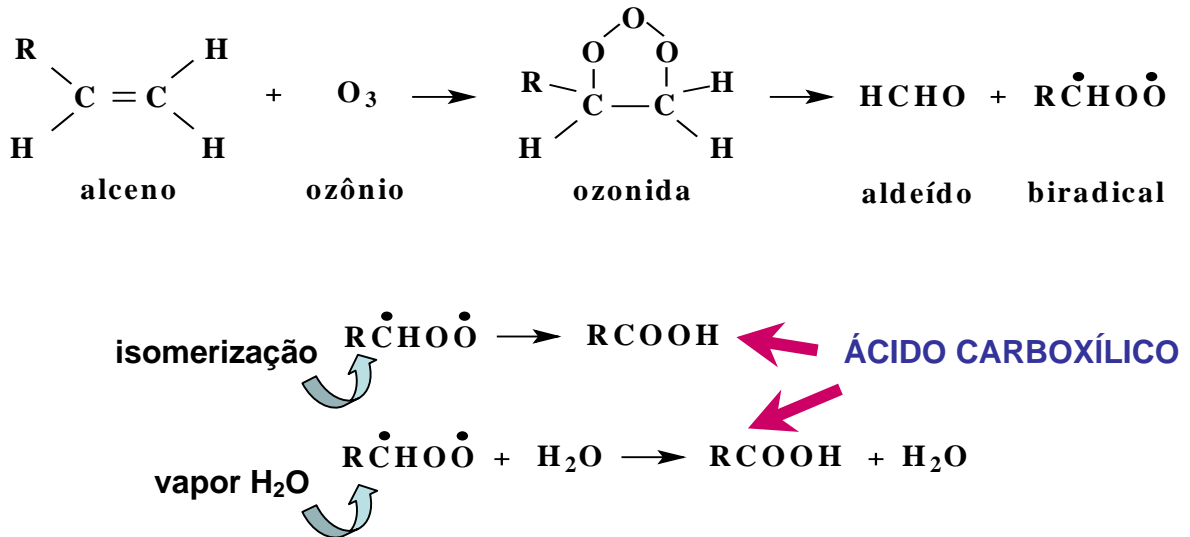


Figura 4 – Representação da reação de formação de ácidos carboxílicos por oxidação das olefinas.

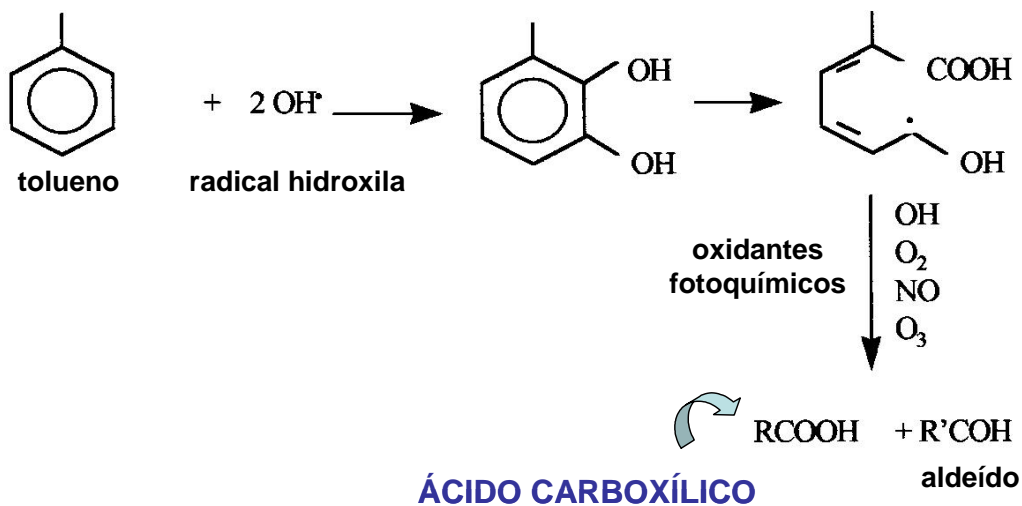


Figura 5 – Representação da reação de formação de ácidos carboxílicos por oxidação de hidrocarbonetos aromáticos.

1.7 METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NA ATMOSFERA

1.7.1 Procedimento de extração do material particulado

Membranas carregadas de material particulado atmosférico são normalmente submetidas à extração para solubilizar as espécies de interesse em solução e tornar possível a caracterização das mesmas. Os métodos mais comuns são extração por Soxhlet, ultra-som ou agitação mecânica. Baixo consumo de solventes e menor tempo são as vantagens da extração por ultra-som e agitação mecânica. Para a determinação de espécies iônicas em solução aquosa, a extração por ultra-som ou agitação mecânica é bastante adequada. Um estudo comparativo entre esses dois métodos de extração, realizado por Souza e Carvalho (1996) mostrou que o procedimento mais eficiente na extração das espécies de interesse foi por agitação mecânica.

A ação do ultra-som modifica a natureza dos ânions. A geração de novas espécies e a degradação e formação de ânions foram constatadas em vários tempos de exposição à irradiação ultrasônica. Como a integridade da amostra não é mantida, a extração por ultra-som não deve ser usada para análise de ânions presentes em material particulado atmosférico (Souza e Carvalho, 1996).

1.7.2 Abordagem analítica

A utilização de um método analítico para a análise de ácidos orgânicos e seus derivados depende dos compostos de interesse e da complexidade da amostra.

A cromatografia a gás tem sido uma das técnicas utilizadas na análise de ácidos carboxílicos (Chao et al.,1998). O emprego desta técnica requer a preparação de derivados voláteis destes compostos, os quais são obtidos por

reações com reagentes de derivação, tais como ter-butildimetilsilano, trimetilsilano, diazometano e pentafluorbenzina. A detecção dos derivados tem sido feita por detectores de ionização de chama ou espectrometria de massas.

Outra técnica utilizada para análise destas espécies tem sido a cromatografia a líquido acoplada a detector de fluorescência. Esta técnica também exige a derivação dos compostos de interesse. O reagente de derivação mais comumente utilizado para este fim tem sido o 4-metil-7-metoxicoumarin. Uma das vantagens destas duas técnicas cromatográficas é a possibilidade de determinar mono e dicarboxílicos de alta e baixa massa molar em única análise. Em contrapartida, o tempo longo de análise e as dificuldades de automação dos procedimentos de extração e derivação são as grandes desvantagens dessas técnicas.

A cromatografia de íons (CI) tem sido frequentemente utilizada para análise de espécies aniônicas inorgânicas e orgânicas presentes em amostras ambientais (Souza e Carvalho, 1996; Souza et al., 1999; Yao et al., 2003, 2004; Rocha et al., 2005; Hsieh et al., 2007; Wang et al., 2007). A detecção destas espécies é feita através da condutividade elétrica dos ânions provenientes dos ácidos orgânicos. Por ser uma técnica versátil, seletiva e de alta sensibilidade, tem sido a mais adequada e muitos trabalhos tem sido realizados sobre o desenvolvimento e otimização de condições cromatográficas para análise simultânea de vários ânions orgânicos e inorgânicos de interesse ambiental (Souza et al., 1998).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 AMOSTRAGEM

2.1.1 Local da amostragem

As dependências da Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina, considerada como uma região rural foi escolhida como local 1 (Figura 6 b). O pátio do Museu Histórico de Londrina localizado na região central da cidade foi selecionado como local 2 (Figura 6a).



Figura 6 – Locais de amostragem na cidade de Londrina, urbano (a) e rural (b).

Os locais selecionados para as amostragens apresentaram duas características principais (Figuras 7 e 8): 1) local aberto com menor trânsito de veículos e presença de vegetação, ou seja, local tipicamente rural e 2) local aberto com influência direta de emissão veicular mista, urbano.

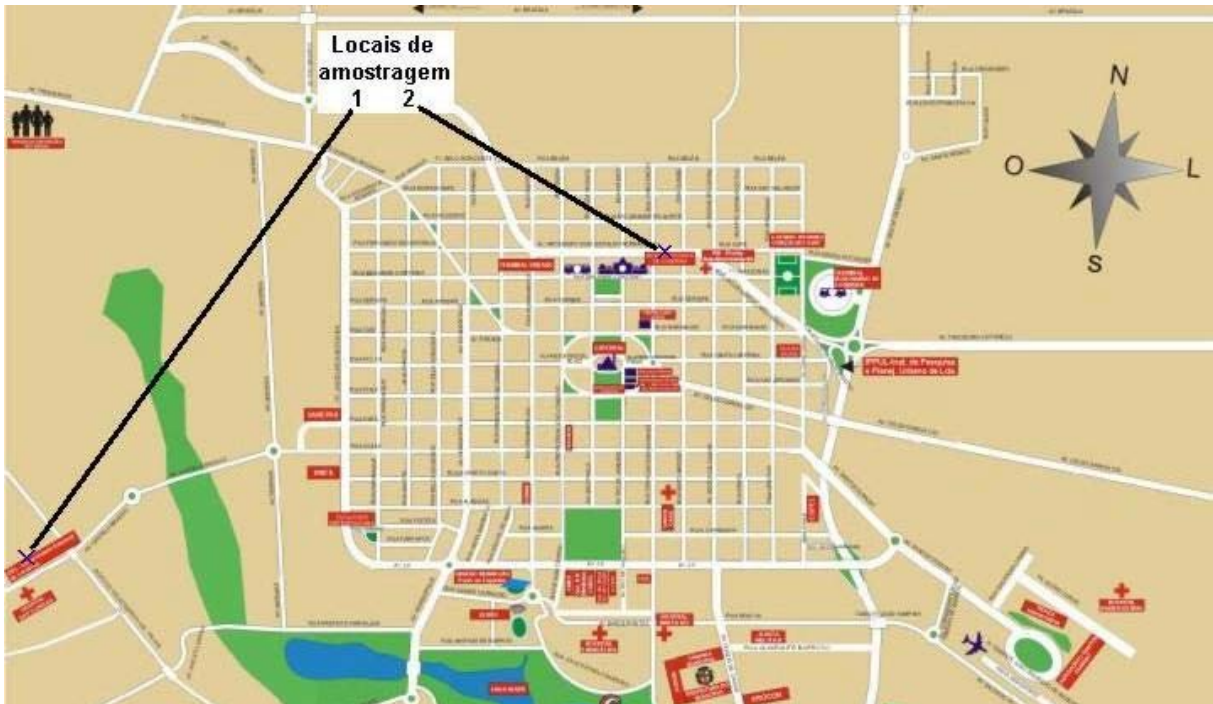


Figura 7 – Localização dos sítios de amostragem 1 (rural) e 2 (urbano) na cidade de Londrina-Paraná.

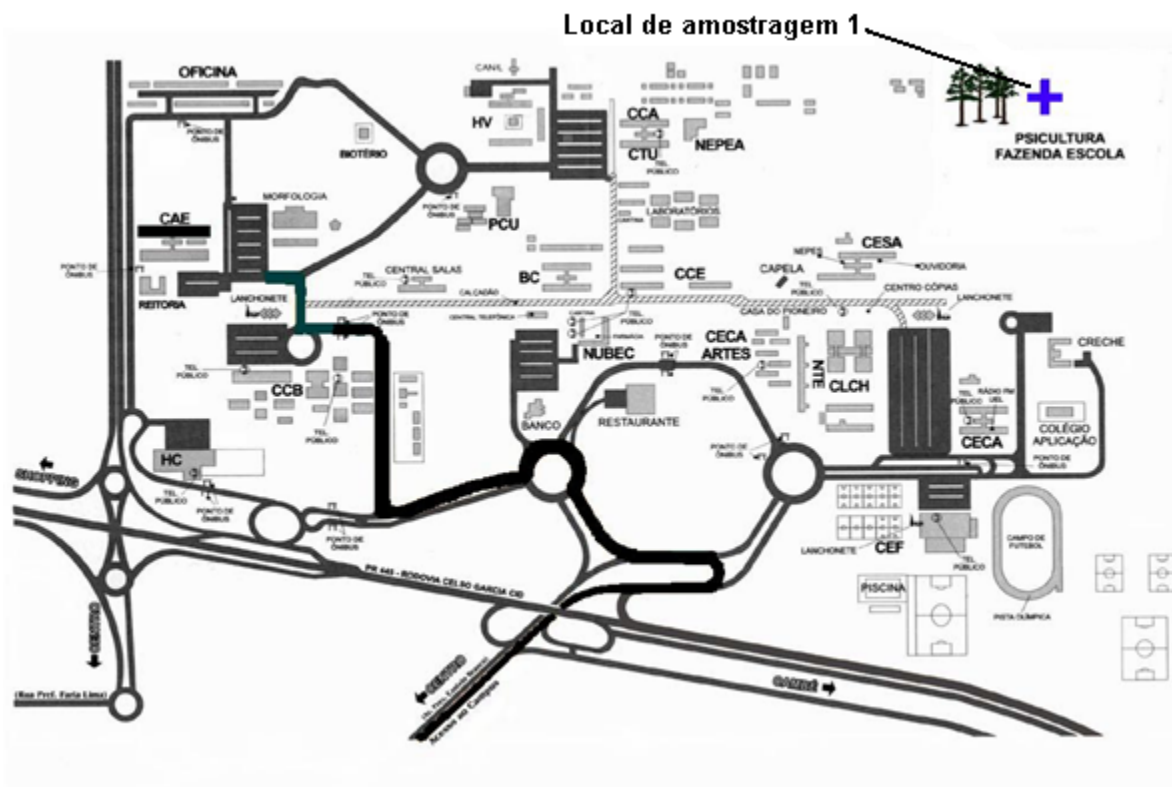


Figura 8 – Localização do sítio 1 na Fazenda Escola da Universidade Estadual de Londrina

2.1.2 Periodicidade

As amostragens de material particulado foram realizadas simultaneamente nos dois locais de amostragem, no período de 21/03 a 24/04/2007, mais especificamente nos dias, 21 e 29 do mês de março e dias 06, 16 e 24 do mês de abril, totalizando 20 amostragens. As amostragens tiveram duração de 12 horas, ou seja, realizadas nos períodos diurno e noturno, das 7:00 às 19:00 horas e das 19:00 às 7:00 horas.

2.1.3 Amostrador – Impactador em cascata “Sioutas”

Para a coleta do material particulado foi utilizado o impactador em cascata *Sioutas* (Figura 9). O impactador *Sioutas* é um amostrador miniaturizado consistindo em quatro estágios de impactação seguido de um pós-filtro. As partículas são separadas nos intervalos de diâmetros aerodinâmicos menores que 0,25; de 0,25 a 0,5; 0,5 a 1,0; 1,0 a 2,5 e de 2,5 a 10,0 μm (Misra et al., 2002).



Figura 9 – Amostrador em cascata – *Sioutas*.

O *Sioutas* foi conectado a uma bomba de vácuo, Diapump Fanem, modelo 089-CRL onde a vazão de ar é controlada por um orifício crítico, em 540 L/h, para coleta de material particulado em diferentes tamanhos de partículas.

O sistema de amostragem foi montado no Museu Histórico de Londrina e na Fazenda Escola – UEL conforme mostra a Figura 10.

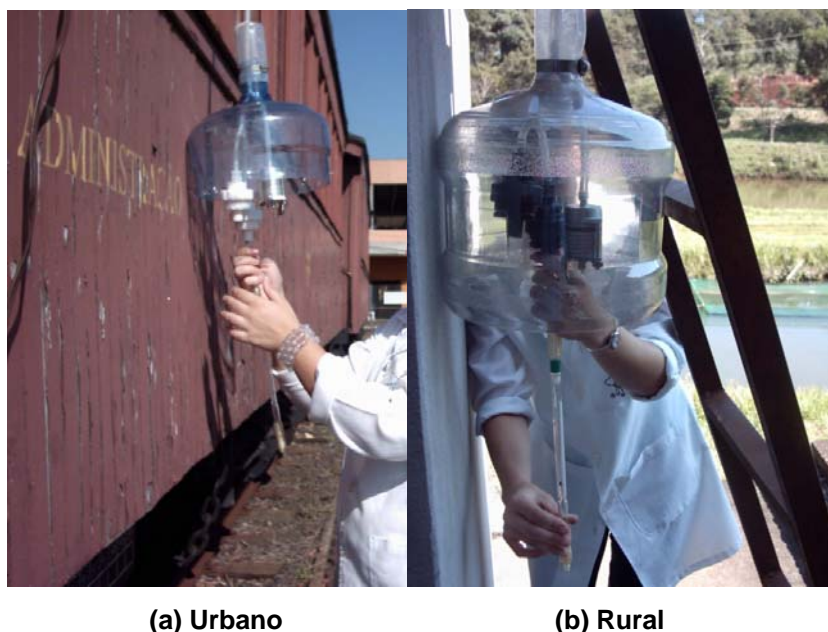


Figura 10 – Sistema de amostragem no Museu Histórico de Londrina (urbano) e na Fazenda Escola – UEL (rural).

Neste trabalho foram utilizadas membranas de Teflon de 25 e 37mm de diâmetro possuindo diâmetros de poro de 0,5 e 2,0 μ m, respectivamente, de acordo com a necessidade do impactador utilizado (*Sioutas*).

Após as coletas, as membranas foram armazenadas sob refrigeração (-10°C) para posterior análise gravimétrica, extração e análise cromatográfica iônica.

2.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

2.2.1 Análise gravimétrica

A massa do material particulado coletado nas membranas do amostrador foi determinada por análise gravimétrica. Na análise gravimétrica a massa da membrana é medida antes e após a amostragem, a diferença entre as medidas é devido ao material particulado depositado. Além disso, foi calculado o volume de ar amostrado, obtido multiplicando-se a quantidade de ar amostrado em

Litros pela quantidade de horas de amostragem. Assim a concentração do material particulado em $\mu\text{g m}^{-3}$ foi calculada.

Como a quantidade de material coletado é muito pequena, é necessário usar uma balança com sensibilidade para microgramas, capaz de quantificar a variação de massa de cada membrana. Neste estudo foi utilizada uma balança modelo AX 26 da Mettler Toledo, com 1 micrograma de resolução. Esta balança está instalada dentro de uma sala com temperatura ($24 \pm 3^\circ\text{C}$) e umidade ($30 \pm 2\%$) controladas. Antes de cada procedimento de amostragem, as membranas são pesadas individualmente e os valores anotados. Depois de finalizada a amostragem, o material volta para a sala de pesagens para entrar em equilíbrio com as condições do ambiente da sala. Os filtros são novamente pesados e, com isso, é registrada a diferença que corresponde ao material particulado amostrado. Desta massa é subtraída a massa dos brancos, utilizados como controle. Isto é feito a fim de eliminar qualquer ganho de massa devido à absorção de água ou contaminação no transporte e manuseio das membranas.

Após a pesagem, as membranas foram armazenadas em placas de acrílico (placas de *Petri*) e armazenadas em geladeira para posterior extração e análise cromatográfica.

2.2.2 Procedimento de extração dos ácidos carboxílicos no material particulado

No trabalho realizado por Souza e Carvalho (1996) foi verificado que o procedimento mais adequado para a extração das espécies de interesse foi por agitação mecânica.

As membranas contendo material particulado foram extraídas em tubos de reação *Eppendorf* (1,5 mL) utilizando 1mL de água deionizada sob agitação mecânica em 100 rpm (mesa agitadora Tecnal E140), durante 90 minutos, à temperatura ambiente. Os extratos foram armazenados em geladeira.

Anteriormente à análise cromatográfica, os extratos foram submetidos ao processo de centrifugação (centrífuga de bancada Excelsa-280H) em 10^3 rpm durante 10 min, para separação do extrato aquoso das partículas insolúveis.

2.2.3 Soluções empregadas no procedimento analítico – Cromatografia iônica

a) Eluente (NaOH 30,0 mmol L⁻¹)

- Solução estoque de NaOH 50%: 50,0 g de NaOH dissolvidos em água deionizada para 100 mL (solução saturada).
- Eluente: diluição de 1,5mL da solução estoque de NaOH 50%, em água deionizada para volume final de 1,00 L, transferindo-se para o frasco de borosilicato (reservatório do eluente do cromatógrafo). A solução foi sonicada por 15 minutos (Ultrasom Thornton modelo T 7).

b) Solução regenerante para coluna supressora (H₂SO₄, 12,5 mmol L⁻¹).

- Solução estoque de H₂SO₄ 0,25 mol L⁻¹: 13,3 mL de H₂SO₄ concentrado completando-se o volume para 1,00 L.
- Solução de H₂SO₄ 12,5 mmol L⁻¹: foi preparada por diluição de 50 mL da solução estoque com água deionizada para o volume de 1,00 L.

c) Solução-padrão dos ânions acetato, formiato, cloreto, succinato, malonato, nitrato, sulfato e oxalato em concentração variável.

- Foram utilizadas soluções padrão para cromatografia *Fluka* para os ânions, acetato, formiato, malonato e oxalato, da marca *Synth* para o succinato e *Sigma* para os ânions cloreto, nitrato e sulfato.
- Os padrões dos ânions estudados foram preparados na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Estes padrões 10^{-4} mol L⁻¹, foram diluídos nas concentrações de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 μ mol L⁻¹, e também a mistura padrão para a obtenção da curva de calibração. As misturas foram preparadas juntando uma quantidade de cada padrão de íon na concentração de 10^{-4} mol L⁻¹ e diluídas nas concentrações desejadas, ou seja, também nas concentrações de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 μ mol L⁻¹. Os padrões e as misturas foram preparados em tubos de reação *Eppendorf* com volume final de 1000 μ L.

2.2.4 Determinação cromatográfica dos ânions

A identificação e a quantificação dos ânions orgânicos e inorgânicos presentes nos extratos aquosos foram feitas com auxílio de soluções padrões. As curvas de calibração (ANEXO B) foram construídas individualmente para cada uma das espécies injetando a mistura dos padrões das espécies de interesse nas diferentes concentrações conhecidas, sendo que para a quantificação foram consideradas as áreas dos picos cromatográficos.

Para a separação e determinação dos ânions foi utilizado o cromatógrafo líquido Sykam (modelo S-1100), equipado com detector de condutividade, coluna de separação Dionex Ionpac AS11 (4 x 250 mm), pré-coluna Ionpac AG11 (4 x 50 mm) e sistema de supressão de íons utilizando uma micro-membrana supressora Dionex AMMS-II. Como eluente foi utilizada solução de NaOH 30,0 mmol L⁻¹ na vazão de 1,5 mL min⁻¹. Para a regeneração do sistema supressor foi utilizada solução de H₂SO₄ 12,5 mmol L⁻¹ na vazão de 2,0 mL min⁻¹. O regenerante foi transportado através de tubo de silicone e da bomba peristáltica (Ismatec S.A). Foi injetado o volume de 50 µL para os padrões e amostras. As colunas e cela de condutividade foram mantidas a 35°C. Os cromatogramas (ANEXO A) com as áreas e alturas dos picos foram obtidos através do registrador/integrador Sykam C-R6A Chromatopac, com velocidade do papel de 1,0 cm min⁻¹.

A vidraria usada exclusivamente para a análise cromatográfica foi lavada apenas com água deionizada (Deionizador USF ELGA).

Os padrões isolados dos ânions foram utilizados para obtenção de cromatogramas individuais e seus respectivos tempos de retenção. A identificação dos ânions nas amostras foi obtida por comparação dos tempos de retenção dos padrões. A quantificação de cada espécie iônica foi feita utilizando-se curvas de calibração de padrões de concentração conhecidas (áreas do pico cromatográfico x concentração em µmol L⁻¹).

O limite de detecção (LD) do método foi determinado considerando o limite de detecção analítico (método cromatográfico). O limite de detecção de um analito pode ser descrito como a concentração que fornece um sinal instrumental significativo diferente do sinal de fundo do equipamento ou ainda, do sinal do branco

(Miller e Miller, 1988). Definição referente ao limite de detecção analítico, o qual foi calculado como três vezes o desvio padrão ($3s$) dos sinais de fundo da linha de base dos cromatogramas obtidos através da injeção de soluções de padrões de cada espécie analisada.

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada. Essa fidelidade, na prática, é aceita como um coeficiente de variação de até 10% e uma exatidão de $\pm 10\%$. Pode também ser definida em relação ao ruído empregando-se o branco como referência, valores ao redor de $10s$, sendo s o desvio padrão do sinal gerado empregando-se um branco (Lanças, 2004).

Neste trabalho foi estabelecida a otimização das condições analíticas para a determinação e quantificação simultânea dos ânions de interesse por cromatografia de íons. Alguns parâmetros analíticos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros analíticos das espécies aniônicas analisadas por cromatografia de íons: tempo de retenção, limite de detecção, limite de quantificação e coeficiente de correlação ($n = 5$).

Espécie	Tempo de retenção (min)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Coeficiente de correlação (Valor da curva média)
Acetato	2,12	0,33	1,11	0,9995
Formiato	2,34	0,61	2,03	0,9993
Cloreto	3,67	0,89	2,99	0,9994
Succinato	5,93	0,48	1,61	0,9972
Malonato	6,87	0,22	0,72	0,9991
Nitrato	7,95	0,31	1,04	0,9961
Sulfato	9,06	0,29	0,97	0,9998
Oxalato	10,8	0,39	1,31	0,9982

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO POR ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Todas as amostras, nos dois locais de amostragem, mostraram coloração distinta de acordo com o estágio do impactador. Nos dois primeiros estágios ($>1,0$ a $10\mu\text{m}$) as partículas apresentaram coloração marrom, enquanto nos terceiro, quarto e quinto estágios ($< 1,0$ a $0,25$) a coloração foi cinza escuro. Resultado semelhante foi encontrado em estudo realizado na cidade de São Paulo (Rocha et al., 2005) onde essa diferença de coloração foi atribuída principalmente às emissões de processos de combustão de biomassa, portanto originadas por fontes antrópicas de emissão e de ressuspensão de solo, à coloração cinza escuro e marrom, respectivamente.

A Figura 11 apresenta a concentração média do material particulado inalável do período amostrado, em função do intervalo de tamanho das partículas nos estágios do impactador, nos ambientes urbano e rural. Em relação à distribuição das concentrações de MP nos diferentes estágios de impactação, verificou-se que as concentrações no primeiro e último estágios foram maiores para os dois locais.

Analisando a Figura 11 pode ser observada maior concentração do MP nas amostragens realizadas no local urbano. A concentração do MP urbano é maior que o rural (12 a 32% dependendo do estágio do impactador). Na fração de $0,5 - 1,0 \mu\text{m}$ o ambiente urbano apresentou 32% a mais da concentração de MP, enquanto na faixa de $2,5 - 10 \mu\text{m}$ apenas 12%.

Foi possível observar que a maior diferença entre os dois ambientes encontra-se nas frações do MP respirável, isto é, abaixo de $2,5 \mu\text{m}$ de diâmetro. Com base nas médias das concentrações do MP, obtidas pela soma dos estágios de impactação para MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ (Tabela 4). Os resultados indicaram que cerca de 30% da massa do material particulado inalável (MP_{10}) no sítio urbano é constituída de partículas grossas ($\text{MP}_{2,5-10}$) e o restante (70%) de partículas finas ($\text{MP}_{2,5}$). Para o sítio rural foi verificada uma contribuição pouco menor das partículas finas (67%).

Este resultado indica que a fração de partículas finas representa uma parcela significativa do particulado inalável nos dois locais, semelhante a centros urbanos e regiões com práticas de queima de biomassa (Castanho, 2000; Artaxo et al., 2002; Maenhaut et al., 2002; Artaxo et al., 2005).

Tabela 4 – Concentração média (24 horas) em $\mu\text{g m}^{-3}$ do material particulado atmosférico no período de amostragem nos locais urbano e rural.

Material particulado	Concentração média (média \pm S.D.)	
	Urbano	Rural
MP _{2,5-10}	7,34 \pm 1,73	6,49 \pm 0,94
MP _{2,5}	17,5 \pm 5,04	13,3 \pm 4,14
MP ₁₀	23,7 \pm 4,78	19,3 \pm 4,25

S.D. = Desvio padrão

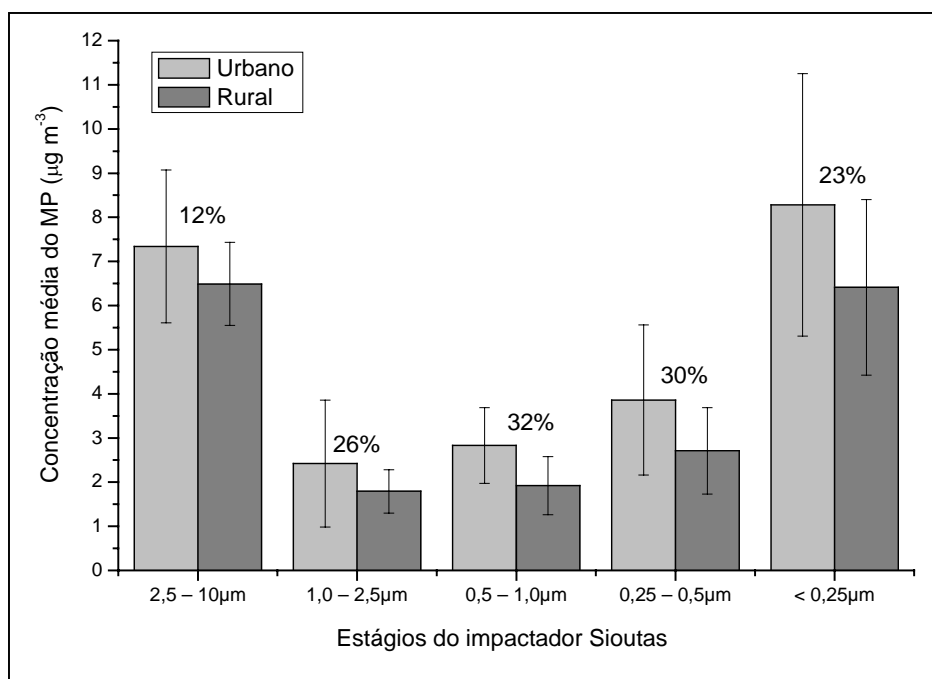


Figura 11 – Concentração média em $\mu\text{g m}^{-3}$ ($n = 5$), do material particulado nos estágios do impactador, nos ambientes urbano e rural em Londrina (março-abril, 2007). (Os valores em porcentagem representam a diferença entre as concentrações médias dos locais).

3.1.1 Material particulado inalável (MP₁₀) e parâmetros meteorológicos

A fim de examinar a dispersão do material particulado, foram relacionadas as concentrações em massa do MP₁₀ com o conjunto de dados meteorológicos (Tabela 5).

Conforme os dados da Tabela 5 foram verificados que nos dias 06 e 24/04, no período noturno, houve ocorrência de chuvas contribuindo com as menores concentrações do MP nos dois locais, em comparação aos outros dias e períodos de amostragem.

Tabela 5 – Concentração média de MP₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$) e conjunto de dados meteorológicos no período de amostragem (diurno e noturno) nos locais urbano e rural.

Dia da amostragem	MP ₁₀ urbano	MP ₁₀ rural	Precipitação pluv. (mm)	Direção do vento	Velocidade do vento (m/s)	Umidade relativa (%)
21/mar						
diurno	33,9	26,1	0,0	NO	1,6	65,9
noturno	23,4	33,9	0,0	O	1,9	74,1
29/mar						
diurno	26,9	26,2	0,0	L	2,0	61,4
noturno	19,7	18,5	0,0	SE	2,1	65,8
6/abr						
diurno	21,5	24,7	0,0	L	3,8	73,2
noturno	16,9	11,9	6,2	SE	1,9	84,3
16/abr						
diurno	38,6	25,5	0,0	L	1,7	77,7
noturno	21,9	20,7	0,0	SE	2,6	72,0
24/abr						
diurno	26,3	19,1	0,0	N/NE	1,9	77,7
noturno	19,5	5,49	18,2	S/SE	1,6	95,3

No dia 21/03 a direção do vento foi predominantemente NO e O para o período diurno e noturno respectivamente (Tabela 5), diferenciando dos outros dias de amostragem, onde a predominância das direções do vento foi de L e SE. Neste dia pode ser verificado que as concentrações de MP₁₀ representam o segundo valor mais alto nos períodos diurno e noturno.

Para as outras variações nas concentrações do material particulado não foi possível estimar uma relação entre a dispersão das concentrações com os

dados meteorológicos apenas, sugerindo que essas sejam provenientes de outras variáveis.

3.1.2 Material particulado atmosférico e Legislação

A resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº. 003 de 28 de junho de 1990 estabelece padrões de qualidade do ar para sete poluentes atmosféricos, dentre eles as partículas totais em suspensão e partículas inaláveis (MP₁₀). Os valores dos padrões de qualidade do ar para esses poluentes são idênticos aos estabelecidos pela EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Tabela 2). Entretanto, até a presente data, o CONAMA não tem estabelecido padrões de qualidade do ar para partículas inferiores a 2,5 µm. Os padrões de MP₁₀ e MP_{2,5} estabelecido, em 1998 e atualizados em 2006, pelo Governo Federal dos Estados Unidos – National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) estão disponíveis no site da EPA (EPA Office of Air Quality Planning and Standards, www.epa.gov/aircriteria.html).

Nas amostragens realizadas durante o período deste trabalho foi constatado que os valores de concentrações de partículas inaláveis (MP₁₀) nos locais estudados, foram abaixo dos valores legislados, portanto, considerados aceitáveis segundo a legislação.

3.2 CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E ÂNIONS INORGÂNICOS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

As faixas de concentração e concentrações médias dos ácidos mono- e dicarboxílicos (oxálico, malônico, succínico, fórmico, acético) e dos sais inorgânicos (cloreto, sulfato e nitrato) no MP₁₀ no Museu Histórico de Londrina e na Fazenda Escola – UEL estão apresentados na Tabela 6.

O ácido succínico foi a mais abundante das espécies, embora muito próximo ao ácido oxálico no sítio urbano. Os ácidos acético e fórmico foram

encontrados em menores concentrações quando comparados aos ácidos dicarboxílicos nos dois locais. O ácido oxálico apresentou concentração significativamente maior (19 vezes) no ambiente urbano (Museu) em relação ao rural (Figura 12 ,Tabela 6).

Na Fazenda (rural) ocorreu uma menor concentração dos ácidos dicarboxílicos comparada ao urbano.

Tabela 6 – Concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) e faixas de concentração de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos no MP_{10} urbano e rural em Londrina.

Nome	Molecular	Faixa de concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$		Concentração média em $\mu\text{g m}^{-3}$ (média \pm S.D.)	
		Urbano	Rural	Urbano	Rural
Acético	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	0,13 – 0,24	0,13 – 0,19	$0,21 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,02$
Fórmico	CH_2O_2	0,09 – 0,22	0,09 – 0,15	$0,15 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,03$
Succínico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	0,43 – 0,67	0,34 – 0,50	$0,59 \pm 0,10$	$0,46 \pm 0,06$
Malônico	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	0,29 – 0,46	0,21 – 0,30	$0,38 \pm 0,18$	$0,27 \pm 0,01$
Oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	0,52 – 0,65	0,02 – 0,03	$0,58 \pm 0,06$	$0,03 \pm 0,01$
Cloreto	Cl^-	0,04 – 0,29	0,05 – 0,15	$0,11 \pm 0,10$	$0,08 \pm 0,05$
Nitrato	NO_3^-	0,09 – 0,28	0,11 – 0,26	$0,21 \pm 0,11$	$0,23 \pm 0,11$
Sulfato	SO_4^{2-}	0,18 – 0,33	0,01 – 0,03	$0,26 \pm 0,07$	$0,02 \pm 0,01$

S.D. = Desvio padrão

Os ácidos dicarboxílicos contribuíram com 61% do total dos ácidos carboxílicos encontrados no MP_{10} urbano e 54% para o ambiente rural. Os ácidos monocarboxílicos representaram 14 e 20% do total dos ácidos carboxílicos encontrados no MP_{10} urbano e rural, respectivamente.

Quando analisados os ácidos carboxílicos individualmente em relação ao total dos ácidos carboxílicos, o ácido oxálico representou 23 e 2% em concentração no MP_{10} nos sítios urbano e rural, respectivamente, o succínico representou 23 e 33% e o malônico 15 e 19%, enquanto o ácido acético representou 8 e 13% e o fórmico 6 e 7% nos sítios urbano e rural, respectivamente.

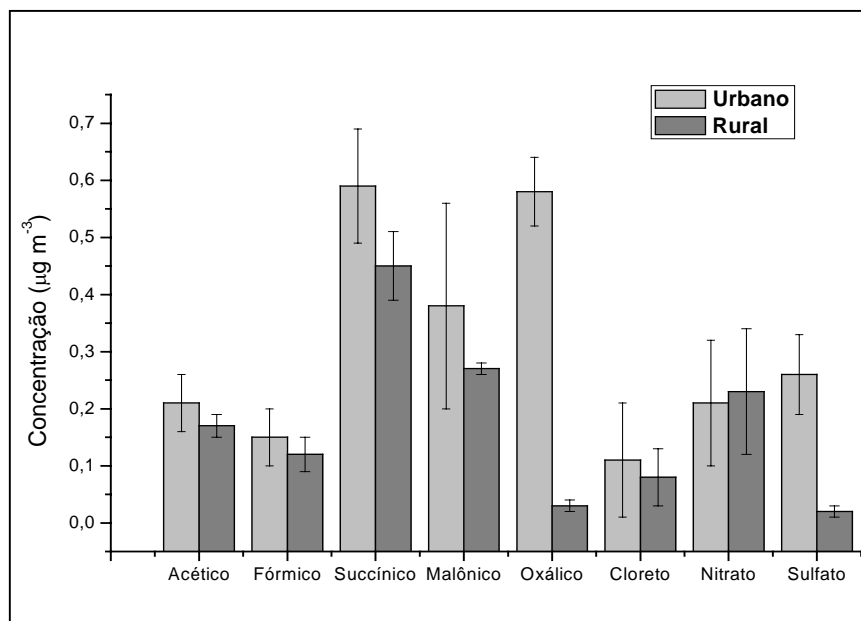


Figura 12 – Concentração média em $\mu\text{g m}^{-3}$ ($n = 5$), de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos presentes no MP_{10} urbano e rural em Londrina (março-abril, 2007).

De acordo com a literatura, em regiões tipicamente urbanas foram detectadas concentrações elevadas dos ácidos dicarboxílicos (Kawamura e Ikushima, 1993; Sempére e Kawamura, 1994). Por outro lado no particulado de áreas florestais e marinhas os ácidos monocarboxílicos são os ácidos majoritários (Andreae et al., 1988).

As concentrações médias dos ácidos carboxílicos encontradas no MP_{10} neste estudo foram comparadas com as concentrações encontradas em outras regiões do mundo (Tabela 7). As concentrações dos ácidos fórmico (0,15) e acético (0,21) em Londrina foram menores que em São Paulo (0,48 e 0,43, respectivamente), porém concentração semelhante à Nova York (0,19), foi encontrado para o ácido acético e semelhante à Nova York (0,16) e Beijing (0,15) para o ácido fórmico. Os ácidos succínico (0,59) e malônico (0,38) apresentaram concentração maior que todas as regiões comparadas. A concentração de ácido oxálico encontrada neste estudo (0,58) foi menor que a medida em São Paulo (1,14), porém maiores que em Beijing (0,37), Nova York (0,19) e Hong Kong (0,35).

Tabela 7 – Concentrações médias de ácidos carboxílicos ($\mu\text{g m}^{-3}$) encontrados no MP_{10} em diferentes regiões do mundo.

Região	Acético	Fórmico	Succínico	Malônico	Oxálico	Referência
Beijing, China (urbano)	0,08	0,15			0,37	Wang et al.(2007)
Hong Kong, China (urbano)			0,07	0,03	0,35	Yao et al.(2004)
São Paulo, Brasil (urbano)	0,43	0,48			1,14	Souza et al.(1999)
Amazônia, Brasil (florestal)	0,02	0,03				Andreae et al. (1988)
Nova York, USA (suburbano)	0,19	0,16	0,12	0,08	0,19	Khwaja (1995)
Nanjing, China (urbano)			0,19	0,13	0,68	Wang et al. (2002)
Londrina, Brasil (urbano)	0,21	0,15	0,59	0,38	0,58	Este estudo

Os ácidos com volatilidade baixa e massa molar elevada são encontrados normalmente na fase particulada, como os ácidos dicarboxílicos, oxálico, succínico, malônico (Ludwig e Klemm, 1988). Os monocarboxílicos com baixa massa molar, como os ácidos acético e fórmico, podem estar presentes na fase particulada, porém em concentrações baixas, geralmente duas vezes menores do que as concentrações dos ácidos na fase gasosa (Meng et al.,1995).

3.2.1 Variações temporais dos ácidos carboxílicos no material particulado

A variação individual dos ácidos carboxílicos durante os períodos diurno e noturno, para os locais de amostragem urbano e rural, presentes no material particulado inalável (MP_{10}) estão apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Durante o período de estudo, a concentração média diurna e noturna para as espécies analisadas estão apresentadas na Tabela 8. As concentrações dos ácidos carboxílicos foram maiores durante o dia. Este fato pode ser atribuído aos ácidos carboxílicos formados por reações fotoquímicas e/ou emitidos diretamente por combustíveis fósseis e processos de combustão de biomassa que acontece com mais frequência durante o dia.

No caso da amostragem no ambiente urbano, durante o período diurno, o ácido oxálico foi a espécie dominante dos ácidos carboxílicos analisados (Tabela 8), em seguida, os ácidos succínico e malônico.

Tabela 8 – Concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos no MP_{10} diurno e noturno em ambiente urbano e rural na cidade de Londrina (média \pm S.D.).

Espécies	Diurno		Noturno	
	Urbano	Rural	Urbano	Rural
Acético	0,22 \pm 0,07	0,18 \pm 0,03	0,21 \pm 0,03	0,16 \pm 0,01
Fórmico	0,16 \pm 0,06	0,14 \pm 0,04	0,14 \pm 0,03	0,09 \pm 0,02
Succínico	0,64 \pm 0,12	0,59 \pm 0,08	0,53 \pm 0,09	0,33 \pm 0,04
Malônico	0,42 \pm 0,24	0,31 \pm 0,09	0,35 \pm 0,12	0,23 \pm 0,03
Oxálico	0,70 \pm 0,05	0,05 \pm 0,01	0,46 \pm 0,09	0,02 \pm 0,01
Cloreto	0,15 \pm 0,12	0,07 \pm 0,05	0,10 \pm 0,06	0,09 \pm 0,05
Nitrato	0,20 \pm 0,11	0,21 \pm 0,17	0,22 \pm 0,11	0,19 \pm 0,04
Sulfato	0,38 \pm 0,23	0,02 \pm 0,01	0,18 \pm 0,17	0,02 \pm 0,01

S.D. = Desvio padrão

Dos ânions inorgânicos analisados (cloreto, nitrato e sulfato), o sulfato foi encontrado em maior concentração no MP atmosférico no ambiente urbano e em menor concentração no ambiente rural, comparado aos ânions nitrato e cloreto. Por outro lado, o nitrato foi encontrado no MP atmosférico, em maior concentração, no ambiente rural, comparado aos outros ânions.

Os resultados para o material particulado respirável ($\text{MP}_{2,5}$) foram semelhantes aos inaláveis (MP_{10}) podendo ser estimadas as mesmas discussões e conclusões para estes.

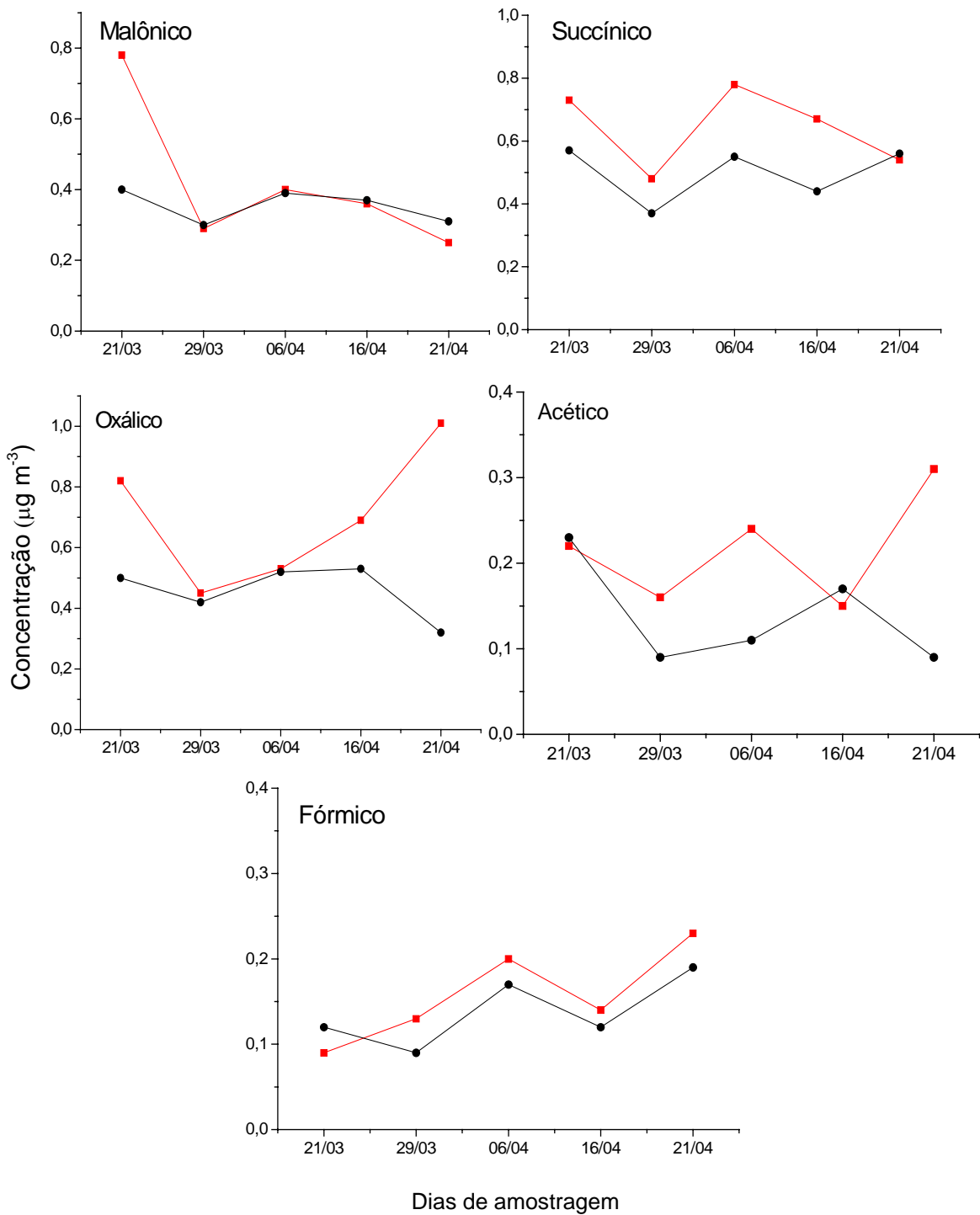


Figura 13 – Variação individual dos ácidos carboxílicos no MP_{10} ($n = 5$). Comparação das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) individuais entre os períodos diurno (vermelho) e noturno (preto), no sítio urbano em Londrina (março-abril, 2007).

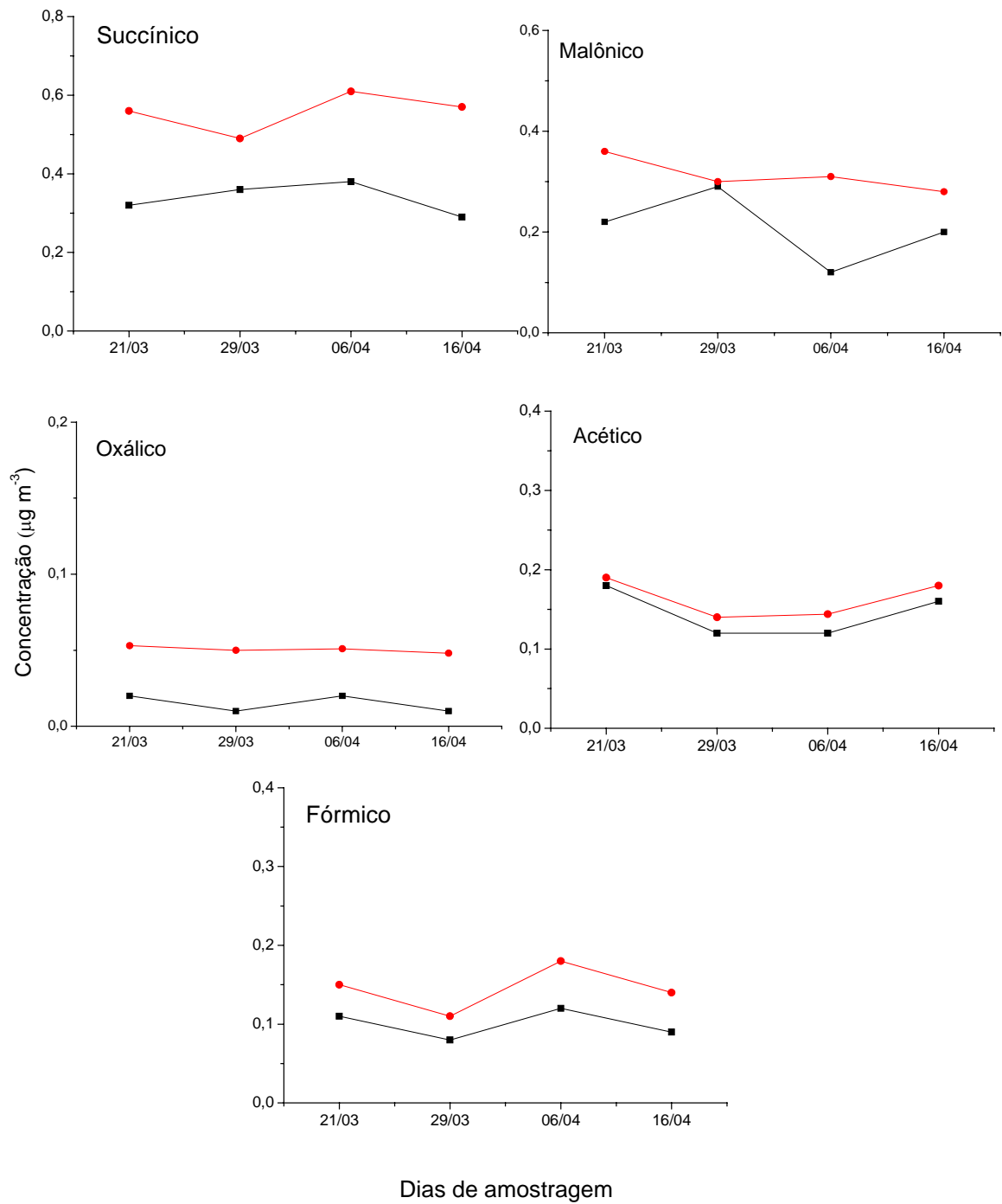


Figura 14 – Variação individual dos ácidos carboxílicos no MP₁₀ (n = 4). Comparação das concentrações (µg m⁻³) individuais entre os períodos diurno (vermelho) e noturno (preto), no sítio rural em Londrina (março-abril, 2007).

3.2.2 Distribuição por tamanho, correlações e possíveis fontes de ácidos carboxílicos no material particulado atmosférico

A distribuição por tamanho dos ácidos mono- e dicarboxílicos e dos ânions inorgânicos em ambiente urbano e rural são apresentados na Figura 15 e 16, respectivamente. Os valores das frações de tamanho em que foram obtidos os maiores picos de concentração para cada espécie investigada é apresentado na Tabela 10.

As espécies foram submetidas à análise de correlação e assim foi possível sugerir algumas fontes para os ácidos carboxílicos no material particulado (Souza et al., 1999). Os resultados foram apresentados na Tabela 9.

Foram propostos vários processos atmosféricos para explicar a observação de ácido oxálico no modo fino do material particulado. Estes incluem processos *in-cloud* (Blando e Turpin, 2000; Yao et al., 2002a), reações fotoquímicas na fase gasosa de hidrocarbonetos com oxidantes, seguido por condensação gás-partícula (Kawamura e Ikushima, 1993). Fontes potenciais de ácido oxálico também podem incluir emissões diretas da exaustão de veículos, atividade biogênica (Kawamura e Kaplan, 1987) e queima de biomassa (Narukawa et al., 1999; Yamasoe et al., 2000).

Emissão primária veicular foi sugerida como fonte principal de ácidos dicarboxílicos na atmosfera urbana de Los Angeles (Kawamura et al., 1987). Na realidade, a produção secundária de ácido oxálico na atmosfera ainda não foi bem investigada e a queima de biomassa e a combustão urbano/industrial foi sugerida como fonte de ácido oxálico atmosférico (Lefer et al., 1994).

Neste estudo, o principal pico de concentração do ácido oxálico e do sulfato ocorreu no modo de acumulação (0,25-0,5 μm) nos sítios urbano e rural (Tabela 10).

No sítio urbano o ácido oxálico foi altamente correlacionado com sulfato com coeficiente de correlação de 0,87, porém no ambiente rural houve pequena correlação entre eles ($r= 0,22$). Isto sugere que o ácido oxálico e o sulfato urbano foram originados de processos atmosféricos semelhantes e por outro lado, a baixa correlação entre sulfato e ácido oxálico no sítio rural indica que o ácido oxálico foi originado de fontes e/ou processos atmosféricos diferentes do sulfato.

Tabela 9 – Coeficientes de correlação entre ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos nos sítios de amostragem, urbano e rural. (Concentração média 24 horas).

	Acético	Fórmico	Succínico	Malônico	Oxálico	Cloreto	Nitrato
<i>Urbano</i>							
Fórmico	0,06						
Succínico	-0,06	-0,24					
Malônico	0,25	-0,29	0,67				
Oxálico	0,93	-0,14	0,11	0,42			
Cloreto	-0,31	-0,07	0,21	0,19	-0,18		
Nitrato	0,42	-0,06	0,36	0,88	0,47	-0,11	
Sulfato	0,73	-0,32	0,21	0,26	0,87	-0,13	0,19
<i>Rural</i>							
Fórmico	-0,49						
Succínico	-0,49	0,88					
Malônico	-0,41	0,11	0,51				
Oxálico	0,29	-0,14	-0,35	-0,42			
Cloreto	-0,32	0,71	0,83	0,58	-0,49		
Nitrato	0,01	0,35	0,09	-0,48	0,82	-0,27	
Sulfato	-0,4	0,67	0,32	-0,33	0,22	0,41	0,1

Tabela 10 – Frações de tamanho (μm) em que os ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos apresentaram o principal pico de concentração.

	Urbano	Rural
Acético	0,25; 0,5	0,25; 0,5
Fórmico	0,25; 0,5	1,0; 2,5
Succínico	0,5; 1,0	1,0
Malônico	1,0; 2,5	1,0; 2,5
Oxálico	0,25; 0,5	0,25
Cloreto	0,25; 2,5	0,25; 2,5
Nitrato	0,5; 2,5	0,25; 1,0
Sulfato	0,25; 0,5	0,25

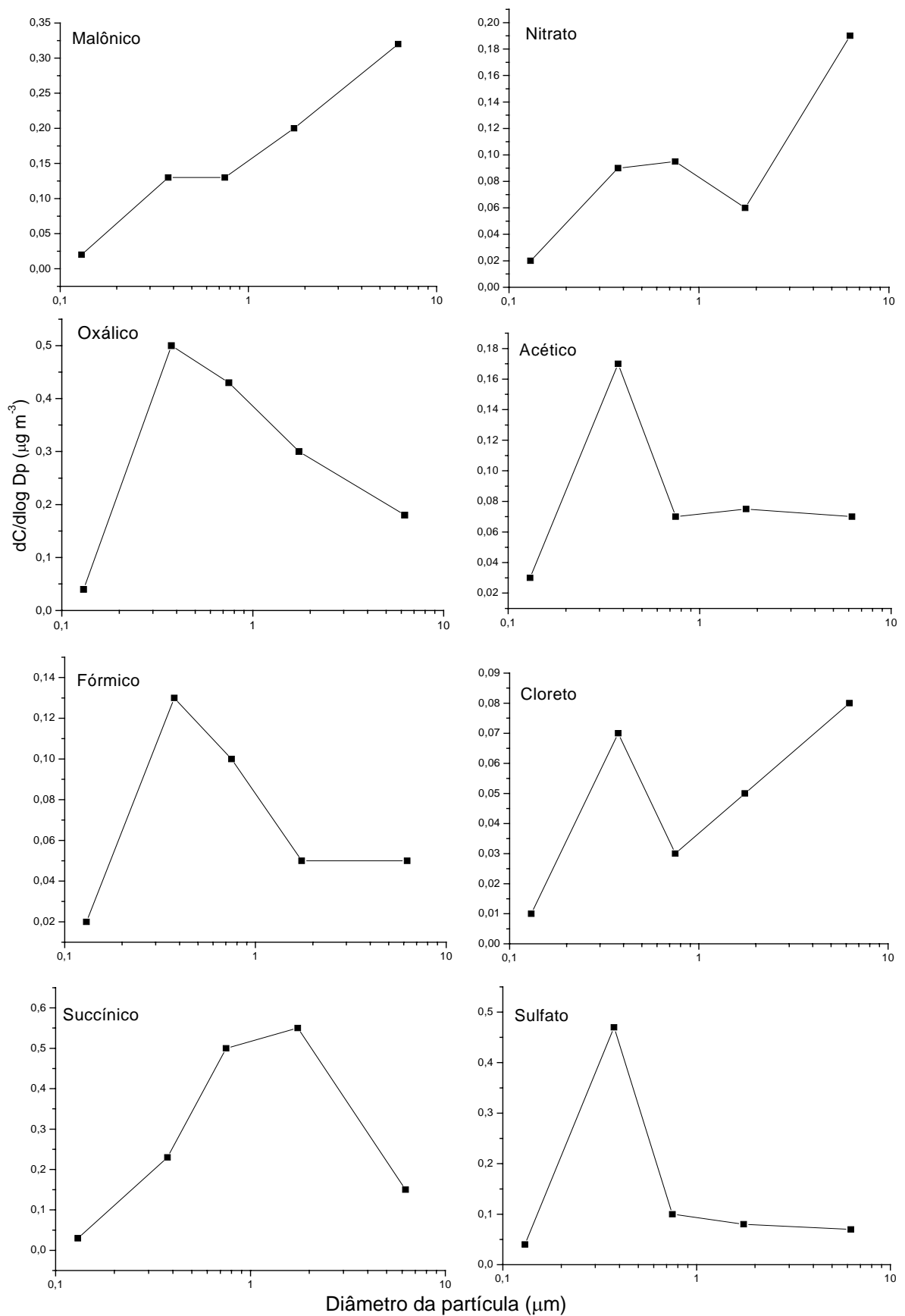


Figura 15 – Distribuição por tamanho de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos em ambiente urbano na cidade de Londrina.

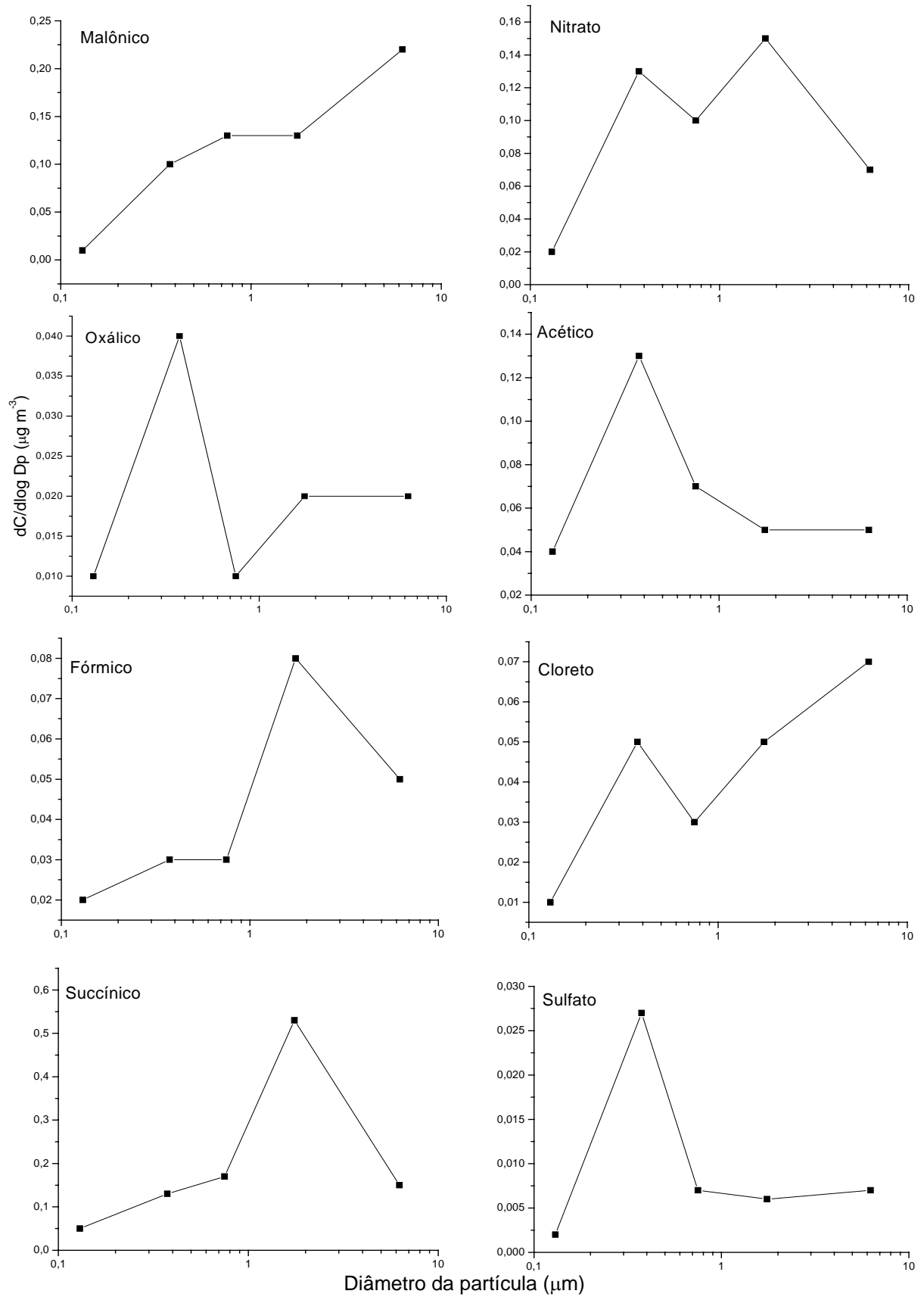


Figura 16 – Distribuição por tamanho de ácidos carboxílicos e ânions inorgânicos em ambiente rural na cidade de Londrina.

A razão das concentrações dos ácidos malônico/succínico, (M/S) em partículas atmosféricas é um indicador para diferenciar fontes primárias (de emissão veicular) de fontes secundárias (Yao et al., 2004; Wang et al., 2007). Uma razão maior que 3,0 indica que os ácidos dicarboxílicos foram originados de reações fotoquímicas associadas com valores elevados de oxidantes, atribuído como fonte destes ácidos dicarboxílicos as reações secundárias (Kawamura e Ikushima, 1993; Kawamura e Sakaguchi, 1999). Valores de M/S entre 0,3 e 0,5 indicam que a fonte de emissão destes ácidos está relacionada à origem por emissões veiculares (Kawamura e Kaplan, 1987; Wang et al., 2002; Yao et al., 2004).

De acordo com a alta correlação do ácido oxálico com sulfato ($r = 0,87$) e as razões observadas entre M/S no sítio urbano (0,69 bem menor que as de fontes secundárias de formação) (Yao et al., 2004), foi sugerido que as fontes de ácido oxálico e sulfato no material particulado foram de origem antrópica, ou seja, provenientes de emissões diretas da exaustão de veículos.

No modo de partículas grossas, a concentração de ácido oxálico foi menor que no modo de acumulação. Ácido oxálico é um subproduto de processos metabólicos de fungos no solo. Nos processos metabólicos de fungos, os ácidos succínico e malônico não são os precursores do ácido oxálico (Dutton e Evans, 1996). Conseqüentemente, a baixa correlação entre o ácido oxálico com ácido succínico, ácido malônico e sulfato no sítio rural (Tabela 9), sugere que a formação biológica de ácido oxálico seja uma explicação plausível para este local, além da possível contribuição de emissões diretas da exaustão de veículos, uma vez que apresentou uma razão M/S de 0,59 (menor que o encontrado para o ambiente urbano) que pode ser explicado devido à menor frota veicular no sítio rural.

O ácido acético mostrou correlação com o ácido oxálico e sulfato no sítio urbano, 0,93 e 0,73 respectivamente, verificando que fontes primárias de emissão, ou seja, de emissões diretas da exaustão de veículos, também poderiam ser responsáveis por este ácido presente no MP.

Assim como no estudo realizado em São Paulo (Souza et al., 1999) os ácidos fórmico e acético não mostraram correlação, portanto estes ácidos teriam sido originados de fontes diferentes, ou seja, o ácido fórmico presente no material particulado atmosférico não teria sido originado principalmente por exaustão veicular como o ácido acético.

A maior parte da concentração de ácido succínico esteve presente nas frações 0,5-1,0 μm , sendo que o principal pico de concentração foi em 1,0 μm nos dois locais de amostragem (Figura 15 e 16), portanto, a predominância foi no modo das partículas grossas. O mesmo ocorreu com ácido malônico, em que esteve presente em maior concentração nas frações 1,0-2,5 μm .

A distribuição por tamanho de cloreto e nitrato foi bimodal, com maiores concentrações no modo das partículas grossas, representando maior pico de concentração em 2,5 μm nos dois locais de amostragem para cloreto, 2,5 e 1,0 μm para os locais urbano e rural respectivamente para nitrato.

Neste estudo, o maior pico de concentração do nitrato está presente no modo de partículas grossas, semelhante aos ácidos succínico e malônico, pode ser sugerido que as mesmas fontes podem ser responsáveis por essas espécies presentes no material particulado (Hsieh et al., 2007).

Embora as distribuições por tamanho de ácidos carboxílicos no material particulado tenham sido relatadas em alguns estudos (Yao et al., 2002b; Carvalho et al., 2003; Müller et al., 2005), a relação entre estes e fatores meteorológicos não tem sido amplamente discutidos. Possíveis efeitos nas concentrações dos ácidos carboxílicos por distribuição de tamanho no MP devem ocorrer com as variações dos fatores meteorológicos. Portanto, pesquisas futuras entre a relação dos fatores meteorológicos com a razão das distribuições de tamanho de ácidos de carboxílicos em longo prazo precisam ser conduzidas.

3.2.3 Proporção relativa de fontes primárias e fontes secundárias

Foram sugeridas emissões primárias e transformações fotoquímicas como principais fontes de ácidos carboxílicos (Yu, 2000). Estudos indicam que o ácido fórmico é em grande parte proveniente de transformações secundárias (Wang et al., 2007).

Discussões prévias na Seção 3.2.2 indicaram que o ácido acético era principalmente proveniente de emissões primárias e que os ácidos fórmico e acético teriam sido originados por fontes diferentes de emissão. Assim, a razão de

ácido acético e ácido fórmico (A/F) foi utilizada como um indicador de emissões diretas (razão alta) e formação *in situ* por processos fotoquímicos (razão baixa). Para verificar esta suposição, foram selecionados valores de A/F de principais fontes de emissão primárias (A/F>1) incluindo, emissão veicular e queima de biomassa, e de fontes secundárias (A/F<1) informadas por estudos prévios (Wang et al., 2007). Os valores de A/F estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Razão entre ácidos acético e fórmico (A/F) de diferentes fontes.

Fontes	A/F	Referências
Fontes primárias	>1	
Queima de biomassa	2 – 10	Talbot et al. (1988)
	3 – 4	Hartmann et al. (1991)
Emissão veicular	1,75 – 2,38	Talbot et al. (1988)
	2,1 – 2,3	Grosjean (1992)
	1,79	Este estudo (urbano)
	1,34	Este estudo (rural)
Fontes secundárias	<1	
	0,71	Talbot et al. (1988)
		Wang et al. (2007)

A média da razão A/F obtida neste estudo foi de 1,79 e 1,34 para os sítios urbano e rural respectivamente, sugerindo a contribuição das fontes primárias nos dois locais de amostragem. Este resultado indicou que as fontes primárias de emissões veiculares foram as principais contribuintes dos ácidos carboxílicos no MP urbano e rural em Londrina (Tabela 11).

4 CONCLUSÃO

A concentração do material particulado inalável (MP_{10}) em Londrina ocorreu predominantemente nas amostras atmosféricas obtidas no ambiente urbano. Os níveis de concentração do MP urbano foram superiores ao ambiente rural (12 a 32%, dependendo do estágio do impactador em cascata).

Resultados neste estudo indicaram que cerca de 70 e 67% da massa do MP_{10} , nas amostragens urbana e rural, respectivamente, foi constituída de partículas finas ($MP_{2,5}$). Este resultado indicou que a fração fina representou uma parcela significativa do particulado inalável, correspondendo a resultados obtidos em centros urbanos e regiões com práticas de queima de biomassa.

Em relação aos dados meteorológicos, foi observado diminuição da concentração de MP devido a ocorrência de chuva. Além disso, a mudança na direção do vento sugere a influência de outras fontes de emissão, o que contribuiu para a variação da concentração do MP entre os dias de amostragens.

Segundo a resolução CONAMA os resultados apresentados neste trabalho para a concentração de MP atmosférico foram abaixo dos níveis legislados, portanto, considerados aceitáveis tanto no Museu Histórico de Londrina (urbano), quanto na Fazenda Escola – UEL (rural).

O ácido succínico no MP foi a mais abundante das espécies. Sendo que, durante o período diurno no ambiente urbano, o ácido oxálico foi a espécie dominante, seguido pelos ácidos succínico e malônico. O ácido oxálico apresentou concentração significativamente maior (19 vezes) no ambiente urbano. Os ácidos monocarboxílicos (acético e fórmico) foram encontrados em menores concentrações.

A amostragem no sítio rural revelou uma diminuição da concentração dos ácidos dicarboxílicos, onde houve menor contribuição de poluentes antropogênicos.

A fração dos ácidos dicarboxílicos determinadas neste estudo contribuiu com 61% em PM_{10} urbano e 54% rural. No caso dos monocarboxílicos representaram 14% no sítio urbano e 20% no rural. Resultado característico de regiões tipicamente urbanas onde foram observadas maiores concentrações dos dicarboxílicos.

As concentrações dos ácidos carboxílicos foram maiores durante o período diurno. Este fato foi atribuído aos ácidos carboxílicos formados por reações fotoquímicas e/ou emitidos diretamente por combustíveis fósseis e processos de combustão de biomassa que acontece com mais freqüência durante o dia.

De acordo com a alta correlação do ácido oxálico com sulfato ($r = 0,87$) e a razão observada entre M/S no sítio urbano (0,69), foram sugeridas fontes de emissões diretas da exaustão de veículos para o ácido oxálico e sulfato no MP urbano.

A baixa correlação entre o ácido oxálico com ácido succínico, ácido malônico e sulfato no sítio rural, sugeriu a formação biológica de ácido oxálico para este local. Além da possível contribuição de emissões diretas da exaustão de veículos, uma vez que apresentou uma razão M/S de 0,59.

O ácido acético mostrou alta correlação com o ácido oxálico (0,93) e sulfato (0,73) no sítio urbano, verificando que fontes de emissões diretas da exaustão de veículos, foram responsáveis por este ácido presente no MP.

Os ácidos fórmico e acético não mostraram alta correlação. Portanto, fontes de emissões independentes de exaustão veicular foram responsáveis pelo ácido fórmico no MP. Assim, a razão de ácido acético e ácido fórmico (A/F) foi usado como indicador de emissões diretas (razão alta) e formação *in situ* por processos fotoquímicos (razão baixa), ou seja, fontes primárias (>1) e secundárias (<1).

A média da razão A/F obtida neste estudo foi de 1,79 e 1,34 para os sítios urbano e rural respectivamente. Este resultado indicou que as fontes primárias de emissões veiculares foram as principais responsáveis pela contribuição dos ácidos carboxílicos no MP urbano e rural em Londrina.

REFERÊNCIAS

ANDREAE, M. O.; TALBOT, R.W.; ANDREAE, T.W.; HARRIS, R.C. Biomass-burning emissions and associated haze layers over Amazoni. **Geophysical Research**, v. 93, p.1509-1527, 1988.

ARBEX, M. A.; CANÇADO, J. E. D.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L. F.; SALDIVA, P. H. N. Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. **Jornal Bras. de pneumonia**, v.30 (2), 2004.

ARTAXO, P.; GATTI, L. V.; LEAL, A. M. C.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; LARA, L. L.; PAULIQUEVIS, T. M.; PROCÓPIO, A. S.; RIZZO, L. V. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazônica**, v.35, p. 185-196, 2005.

ARTAXO, P.; MARTINS, J. V.; YAMASOE, M. A.; PROCÓPIO, A. S.; PAULIQUEVIS, T. M.; ANDREAE, M. O.; GUYON, P.; GATTI, L. V.; LEAL, A. M. C. Physical and chemical properties of aerosol in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, v.107, p. 8081, 2002.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BLANDO, J.D.; TURPIN, B.J. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 1623-1632, 2000.

BRIMBLECOMBE, Peter. **Air Composition and Chemistry**. Crambridge: Cambridge University Press, 1986.

CARVALHO, A.; PIO, C.; SANTOS, C. Water-soluble hydroxylated organic compounds in German and Finnish aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 1775–1783, 2003.

CASTANHO, A.D.A. **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**. São Paulo, 2000. 131p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

CASTRO, H. A.; GOUVEIA, N.; CEJUDO, J. A. E. Questões meteorológicas para a investigação dos efeitos da poluição do ar na saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 6, 2003.

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. Diretoria e engenharia, tecnologia e qualidade ambiental. Departamento de tecnologia do ar. Divisão de tecnologia de avaliação da qualidade do ar. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo**. Estado de São Paulo, 2004.

CHAO, C. J.; CHARLES, M. J.; SEXTON, K.; JEFFRIES, H. E. Analysis of airborne carboxylic acids and phenols as their pentafluorobenzyl derivatives: Gas chromatography/ion trap mass spectrometry with a novel chemical ionization reagent, PFBOH, **Environmental Science and Technology**, v. 32, p.299-309, 1998.

CHEBBI, A.; CARLIER, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. **Atmospheric Environment**, v. 30 (24), p. 4233-4249, 1996.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). Resolução nº. 003 de junho de 1990. 4 th ed., Brasília.

CRUZ, C.N.; PANDIS, S.N. The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol. **Journal of Geophysical Research**, v. 103, p. 13111–13123, 1998.

DERÍSIO, J.C. **Introdução ao controle ambiental**. São Paulo: CETESB, 201p, 1992.

DUCHIADE, M. P. Poluição do ar e doenças respiratórias: uma revisão. **Caderno de Saúde Pública**, v. 8, p. 311-330, 1992.

DUTTON, M.V.; EVANS, C.S. Oxalate production by fungi: its role in pathogenicity and ecology in the soil environment. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 42, p. 881–895, 1996.

ELLER, C. C. **Atlas do município de Londrina**. Londrina: Diretoria de Tecnologia da Informação – DTI, 89 p, 2000.

FACCHINI, M.C.; MIRCEA, M.; FUZZI, S.; CHARLSON, R.J. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. **Nature**, v. 401, p. 257–259, 1999.

FEEMA. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. **Relatório anual da qualidade do ar – 2003**. Rio de Janeiro, 2004.

FINLAYSON-PITTIS, B. J.; PITTS, J. N. **Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques**. Wiley, New York, 1986.

FORNARO, A.; GUTZ, I.G.R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2. Contribution of formic and acetic acids. **Atmospheric Environment**, v. 37, 117–128, 2003.

GALLOWAY, J. N.; GAUDRY, A. The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean. **Atmospheric Environment**, v.18, p. 2649–2656, 1984.

GONÇALVES, F. L. T. **Uma análise dos processos de remoção de poluentes atmosféricos por gotas de chuva**. 1997. 246 p. Tese (Doutorado em Meteorologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

GROSJEAN, D.; CAUWENBERGHE, K. V.; SCHMID, J. P.; KELLY, P. E.; PITTS, J. N. Identification of C₂ – C₁₀ aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. **Environmental Science Technology**, v. 12, p. 313-316, 1978.

GROSJEAN, D. Formic and acetic acids: emissions, atmospheric formation and dry deposition at two southern California locations. **Atmospheric Environment**, v. 26A, p. 3279–3286, 1992.

GROSJEAN, D. Organic acids in southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in-situ formation and removal processes. **Environmental Science and Technology**, v. 23, p.1504–1506, 1989.

HARA, K.; OSADA, K.; MATSUNAGA, K.; SAKAI, T.; IWASAKA, Y.; FURUYA, K. Concentration trends and mixing states of particulate oxalate in Arctic boundary layer in winter/spring. **Journal of Geophysical Research**, v.107, AAC 12/1–AAC 12/14, 2002.

HARTMANN, W.R.; SANTANA, M.; HERMOSO, M.; ANDREAE, M.O.; SANHUEZA, E. Diurnal cycles of formic and acetic acids in the northern part of Guyana shield, Venezuela. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.13, p. 63–72, 1991.

HINDS, W. C. **Aerosol technology: Properties, behavior and measurements of airborne particles**. California. Ed. John Wiley & Sons, 1982.

HINDS, W.C. **Aerosol technology: properties, behavior, and measurements of airborne particles**. 2.ed, New York: John Wiley & Sons, 1999.

HSIEH, L. Y.; KUO, S. C.; CHEN, C. L.; TSAI, Y. I. Origin of low-molecular-weight dicarboxylic acids and their concentration and size distribution variation in suburban aerosol. **Atmospheric Environment**, v.41, p. 6648-6661, 2007.

HUANG, X.F. Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM_{2.5} in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 2819–2827, 2005.

HUSSEIN, T.; KARPPINEN, A.; KUKKONEN, J.; HARKONEN, J.; AALTO, P. P.; HAMERI, K.; KERMINEN V. M.; KULMALA, M. Meteorological dependence of size-fractionated number concentrations of urban aerosol particles. **Environmental Pollution**, v. 40, p. 1427-1440, 2006.

IAPAR – Instituto Agrônômico do Estado do Paraná. **Cartas Climáticas do Estado do Paraná**. Londrina, IAPAR. 49p. ilust. IAPAR, Documento,18, 1998.

JACOBSON, M.C.; HANSON, H.C.; NOONE, K.J.; CHARLSON, R.J. Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. **Reviews of Geophysics**, v. 38, p. 267–294, 2000.

KAWAMURA, K.; KASUKABE, H.; BARRIE, L. A. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations. **Atmospheric Environment**, v.30, p. 1709–1722, 1996a.

KAWAMURA, K.; SEMPÉRÉ, R.; IMAI, Y.; FUJII, Y.; HAYASHI, M. Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols. **Journal of Geophysical Research**, v.101, p.18721–18728, 1996b.

KAWAMURA, K.; IKUSHIMA, K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. **Environmental Science Technology**, v. 27, p. 2227-2233, 1993.

KAWAMURA, K.; KAPLAN, I. R. Motor Exhaust Emissions as a Primary Source for Dicarboxylic Acids in Los Angeles Ambient. **Environmental Science Technology**, v. 21, p. 105, 1987.

KAWAMURA, K.; SAKAGUCHI, F. Molecular distribution of water soluble carboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. **Journal of Geophysical Research**, v.104, p. 3501–3509, 1999.

KERMINEN, V.M. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production. **Journal of Geophysical Research**, v. 106, p. 17321–17333, 2001.

KERMINEN, V.M. The effects of particle chemical character and atmospheric processes on particle hygroscopic properties. **Journal of Aerosol Science**, v. 28, p. 121–132, 1997.

KEUKEN, M. P. **The determination of acid deposition related compounds in the lower atmosphere**. Amsterdam, 1989. Tese (Doutorado) - Vrije Universiteit te Amsterdam.

KHWAJA, H.A. Atmospheric concentration of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. **Atmospheric Environment**, v.29, p. 127–139, 1995.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Rima, p.9-20, 2004.

LEFER, B. L.; TALBOT, R. W.; HARRIS, C. R.; BRADSHAW, S. T.; SANDHOLM, S. T.; OLSON, J. O.; SACHSE, G. W.; COLLINS, J.; SHIPHAM, M. A.; BLAKE, D. R.; KLEMM, K. I.; KLEMM, O.; GORZELSKA, K.; BARRICK, J. Enhancement of acidic gases in biomass burning. **Atmospheric Environment**, v. 22, p. 1011, 1988.

LEFER, B. L.; TALBOT, R.W.; HARRISS, R.C.; BRADSHAW, J.D.; SANDHOLM, S.T.; OLSON, J.O.; SACHSE, C. J.; SHIPHAM, M.A.; BLAKE, D.R.; KLEMM, K.I.; KLEMM, O.; GORZELSKA, K.; BARRICK, J. Enhancement of acidic gases in biomass burning impacted air masses over Canada. **Journal of Geophysical Research**, v. 99, p. 1721-1737, 1994.

LIMBECK, A.; PUXBAUM, H. Organic acids in continental background aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 33, p.1847–1852, 1999.

LUDWING, J.; KLEMM, O. Organic acids in different size classes of atmospheric particulate matter, **Tellus Ser. B**, v. 40, p. 340-347, 1988.

MAACK, R. **Geografia física do Estado do Paraná**. 2. Ed. Rio de Janeiro: J. Olympio, 1981. 450 p.

MAENHAUT, W.; JIMÉNEZ, M. T. F.; RAJTA, I.; ARTAXO, P. Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v. 189, p. 243-248, 2002.

MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. 6.ed. Boca Raton: CRC Press, p. 843, 1994.

MENDES, J. T. G. **Londrina: Diagnósticos e Caminhos**. Curitiba – PR: Intellectus – Consultoria Agroecônômica, p.203, 1993.

MENG, Z.; SEINFELD, J. H.; SAXENA, P. Time scales to achieve atmospheric gas-aerosol equilibrium for volatile species. **Aerosol Science Technology**, v. 23, p. 561, 1995.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for analytical chemistry**. John Wiley & Sons, p. 115-120, 1988.

MISRA, C.; SINGH M.; SHEN, S.; SIOUTAS, C.; HALL, P. M. Development and evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS). **Journal of Aerosol Science**, v. 33, p. 1027–1047, 2002.

MÜLLER K.; VAN PINXTEREN, D.; PLEWKA, A.; SVRCINA, B.; KRAMBERGER, H.; HOFMANN, D.; BACHMANN, K.; HERRMANN, H. Aerosol characterisation at the FEBUKO upwind station Goldlauter (II): detailed organic chemical characterization. **Atmospheric Environment**, v.39, p.4219–4231, 2005.

NARUKAWA, M.; KAWAMURA, K.; TAKEUCHI, N.; NAKAJIMA, T. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires. **Geophysical Research Letters**, v. 26, p. 3101–3104, 1999.

PANDIS, S. N.; HARLEY, R. A.; CASS, G. R.; SEINFELD, J. H. Secondary organic aerosol formation and transport. **Atmospheric Environment**, v. 26A, p. 2269-2282, 1992.

PIMENTEL A. S.; ARBILLA G. Simulação de química da atmosfera poluída por automóveis movidos a álcool. **Química Nova**, v. 20, 1997.

ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. **Environmental Science & Technology**, v.39, p.5293-5301, 2005.

RÖHRL, A.; LAMMEL, G. Low-molecular dicarboxylic acids and glyoxylic acid: seasonal and air mass characteristics. **Environmental Science and Technology**, v.35, p. 95–101, 2001.

SATSUMABAYASHI, H.; KURITA, H.; YOKOUCHI, Y.; UEDA, H. Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long-range transport in central Japan. **Atmospheric Environment**, v. 24, p.1443-1450, 1990.

SEINFELD, J. H. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. John Wiley, New York, 1986.

SEMPÉRÉ, R.; KAWAMURA, K. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 28, p. 449-459, 1994.

SERVANT, J.; KOUADIO, G.; CROS, B.; DELMAS, R. Carboxylic monoacids in the air of Mayombe forest (Congo): role of the forest as source or sink. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 12, p. 367–380, 1991.

SOUZA, S. R. **Ácidos carboxílicos na atmosfera de São Paulo. Um estudo analítico e ambiental**, São Paulo (Tese de doutorado – Instituto de Química da Universidade de São Paulo), 1998.

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Determinação de ácidos carboxílicos na atmosfera urbana de São Paulo. Uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v.20, p.245-251, 1996.

SOUZA, S.R.; VASCONCELLOS, P.C.; CARVALHO, L.R.F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: winter measurements in São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 2563–2574, 1999.

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Origem e Implicações dos Ácidos Carboxílicos na Atmosfera. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p.60-67, 2001.

TALBOT, R. W.; BEECHER, K.M.; HARRIS, R.C.; COFER, R.W. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid latitude temperate site. **Journal of Geophysical Research**, v. 93, p. 1638–1652, 1988.

TALBOT, R. W.; ANDREAE, M.O.; BERRESHEIM, H.; JACOB, D.J.; BEECHER, K.M. Sources and sinks of formic, acetic and pyruvic acids over central Amazonia: 2. Wet deposition. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, p. 16799–16811, 1990.

TALBOT, R. W.; MOSHER, B. W.; HEIKES, B.C.; JACOB, D.J.; MUNGER, J. W.; DAUCE, B. C.; KEENE, W. C.; MANBE, J. R.; ARTZ, R. S. Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the eastern United States during Shenandoah Cloud and Photochemistry Experiment. **Journal Geophysical**, v. 100, p. 9335-9343, 1995.

WANG, Y.; ZHUANG, G.; CHEN, S.; AN, Z.; ZHENG, A. Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China. **Atmospheric Research**, v. 84, p. 169-181, 2007.

WANG, G.; NIU, S.; LIU, C.; WANG, L. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, v. 36, p.1941–1950, 2002.

WHITBY K. T. The Physical Characteristics of Sulfate Aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 12, p.135-159,1978.

YAMASOE, M. A.; ARTAXO, P.; MIGUEL, A. H.; ALLEN, A. G. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon basin: water-soluble species and trace elements. **Atmospheric Environment**, v. 34, p.1641–1653, 2000.

YAO, X.; FANG, M.; CHAN, C.K.; HO, K.F.; LEE, S.C. Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 963–970, 2004.

YAO, X.; LAU, A. P.S.; FANG, M.; CHAN, C. K.; HU, M. Formation and size distribution characteristics of ionic species in atmospheric particulate matter in Beijing, China: (2) dicarboxylic acids. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3001–3007, 2003.

YAO, X. H.; FANG, M.; CHAN, C. K. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2099–2107, 2002b.

YAO, X.; CHAN, C. K.; FANG, M.; CADLE, S.; CHAN, T.; MULAWA, P.; HE, K.; YE, B. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 4223–4234, 2002a.

YU, S.C. Role of organic acids formic, acetic, pyruvic and oxalic in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review. **Atmospheric Research**, v. 53, p.185–217, 2000.

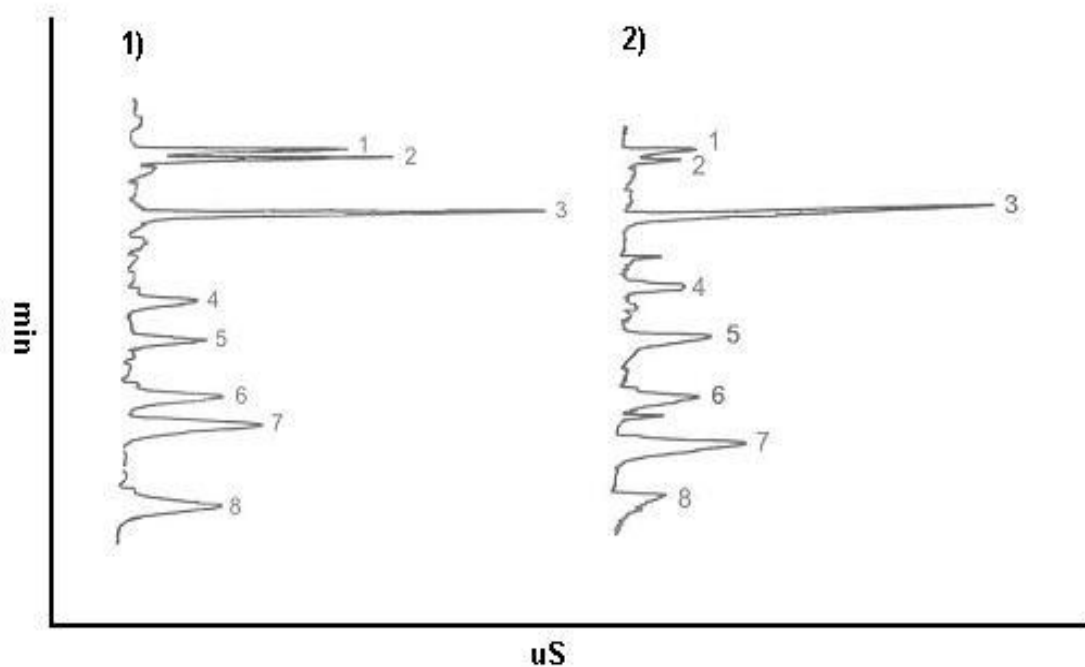
ANEXOS

ANEXO A
Cromatogramas de padrões e amostra obtidos por cromatografia
de íons

ANEXO A – Cromatogramas de padrões e amostra obtidos por cromatografia de íons

DETERMINAÇÃO DE ÍONS – CLAE (Troca iônica)

Cromatógrafo SYCAM S1100. Coluna Dionex Ionpac AS11 (4 x 250mm), pré-coluna Dionex Ionpac AG11 (4 x 50mm), e micro-membrana supressora Dionex AMMS-II. Eluente: NaOH 30mM, 1,5 mL min⁻¹; Sistema de supressão de íons: H₂SO₄ 12,5 mM, 2,0 mL min⁻¹.

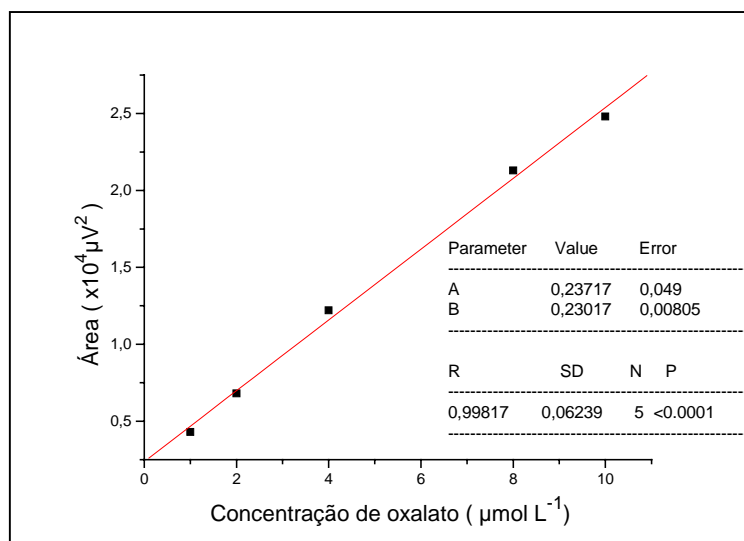
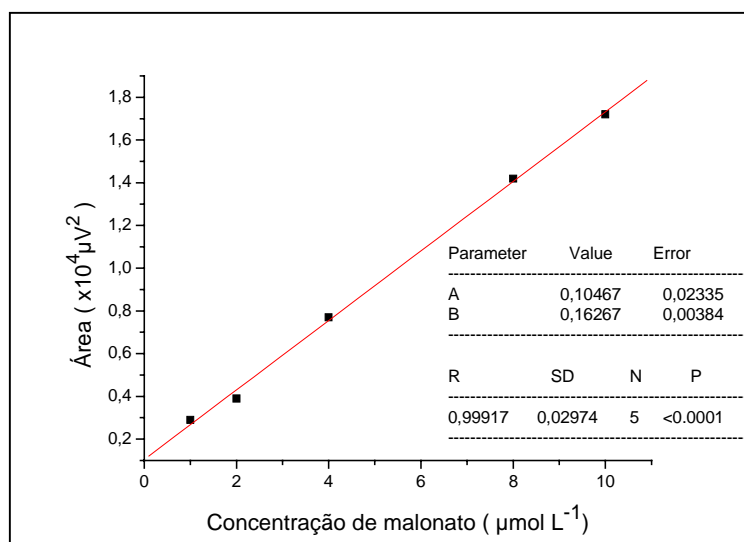
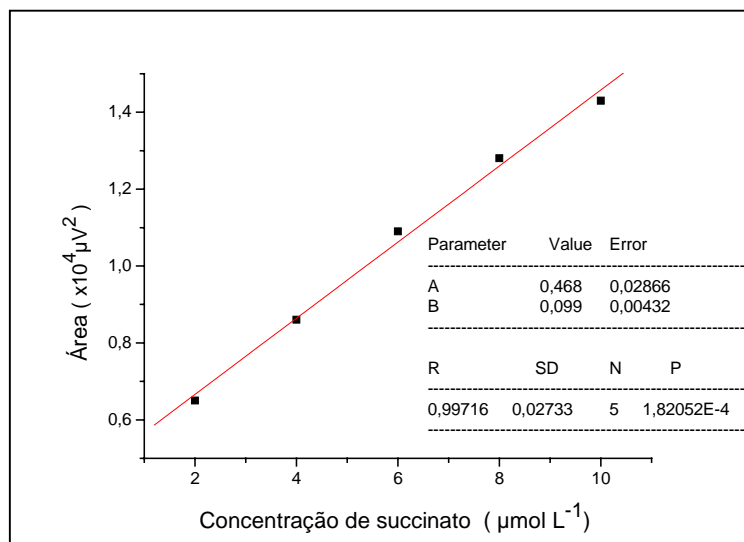


Cromatogramas de: **1)** Padrão de ânions: (1) Acetato: 2,12 min; (2) Formiato: 2,34 min; (3) Cloreto: 3,67 min; (4) Succinato: 5,93 min; (5) Malonato: 6,87 min; (6) Nitrato: 7,95 min; (7) Sulfato: 9,06 min; (8) Oxalato: 10,8 min. **2)** Amostra

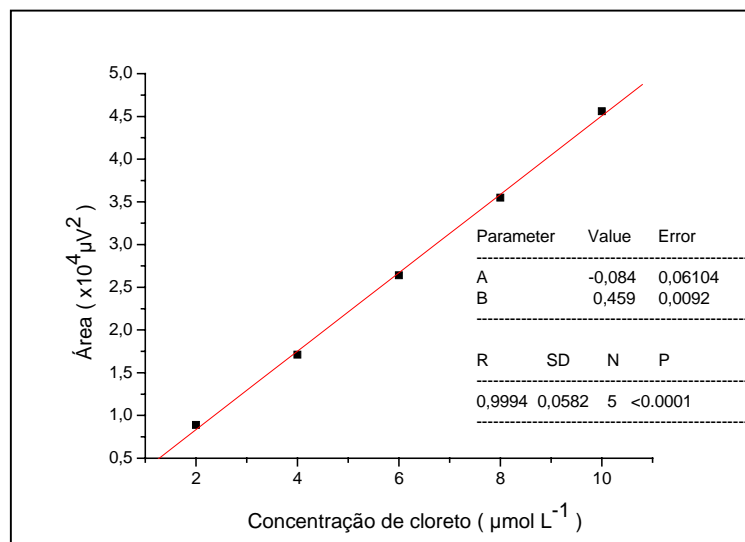
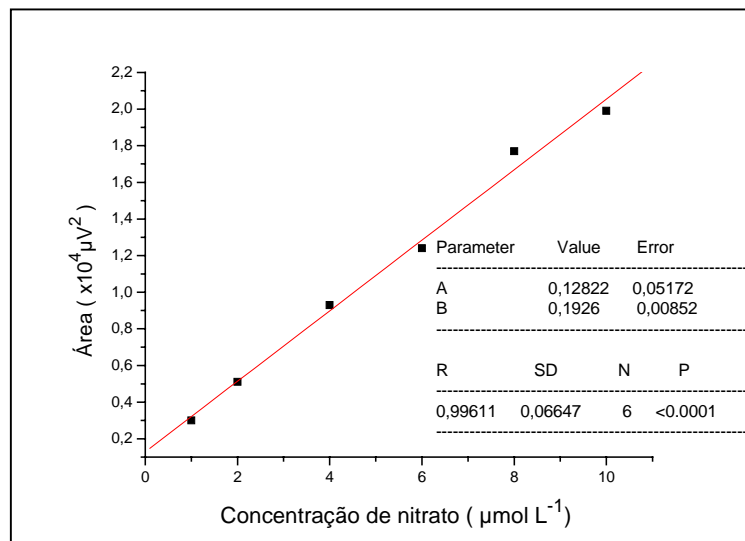
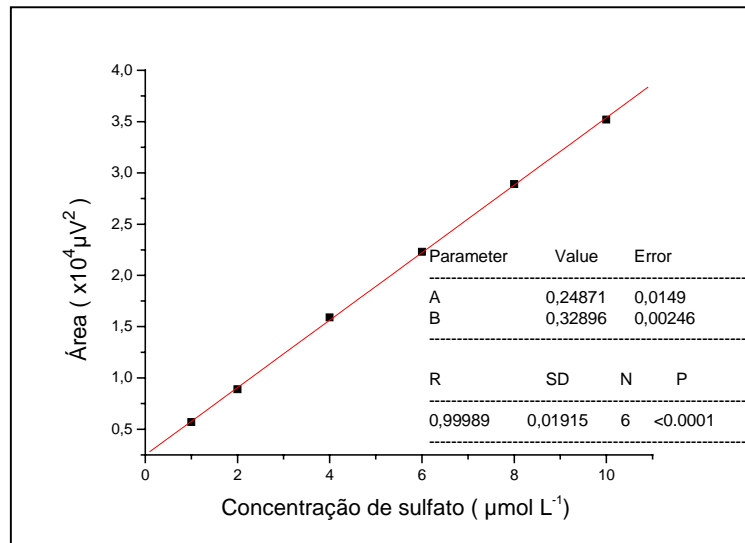
ANEXO B

**Curvas analíticas de calibração para determinação cromatográfica
dos ânions orgânicos e inorgânicos**

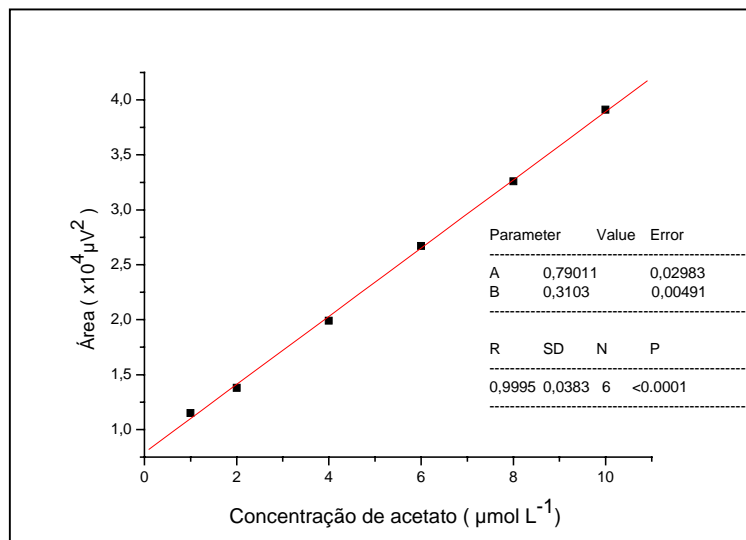
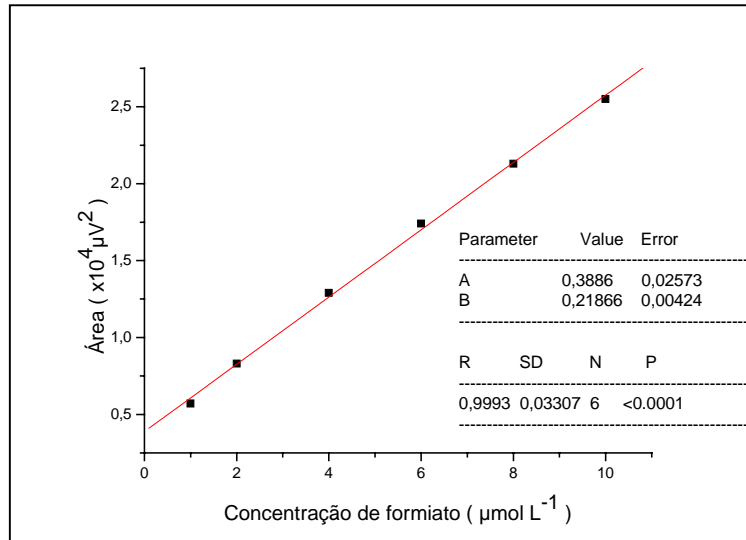
ANEXO B – Curvas analíticas de calibração para determinação cromatográfica dos ânions orgânicos e inorgânicos



Curva analítica de calibração para a determinação cromatográfica de oxalato ($r=0,996$), malonato ($r=0,999$) e succinato ($r=0,997$).



Curva analítica de calibração para a determinação cromatográfica de cloreto ($r=0,999$), nitrato ($r=0,996$) e sulfato ($r=0,999$).



Curva analítica de calibração para a determinação cromatográfica de formiato ($r=0,999$) e acetato ($r=0,999$).