



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FLAVIA AUGUSTA MARQUEZINI

**CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO (MP_{1,0} E MP_{2,5}) QUANTO AO CONTEÚDO
IÔNICO INORGÂNICO EM AMBIENTES ABERTO E
FECHADO**

FLAVIA AUGUSTA MARQUEZINI

**CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO (MP1,0 E MP2,5) QUANTO AO CONTEÚDO
IÔNICO INORGÂNICO EM AMBIENTES ABERTO E
FECHADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Solci.

Londrina
2012

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M357c Marquezini, Flavia Augusta.

Caracterização do material particulado atmosférico (MP_{1,0} e MP_{2,5}) quanto ao conteúdo iônico inorgânico em ambientes aberto e fechado / Flavia Augusta Marquezini. – Londrina, 2012.

61 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Química atmosférica – Teses. 2. Íons – Concentração – Teses. 3. Ânions – Análise cromatográfica – Teses. 4. Ar – Qualidade – Normas – Teses. 5. Ar – Poluição – Teses. I. Solci, Maria Cristina. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54:577.4

FLÁVIA AUGUSTA MARQUEZINI

**CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO
(MP_{1,0} E MP_{2,5}) QUANTO AO CONTEÚDO IÔNICO INORGÂNICO EM
AMBIENTES ABERTO E FECHADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Solci
UEL – Londrina - PR

Prof^a. Dr^a. Leila Droprinchinski Martins
UTFR – Londrina – PR

Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley
UEL – Londrina – PR

Londrina, 2 de outubro de 2012.

Dedico este trabalho, em primeiro lugar, a Deus, pois sem ele nada seria possível;
Aos meus pais, amigos e todos que de muitas formas me incentivaram e ajudaram na concretização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e coragem durante toda a caminhada.

Aos meus pais, Luiz e Elizabeth, pelo incentivo, pelo apoio incondicional, pela paciência e por acreditar em mim.

Ao meu irmão e minha cunhada, Luiz Estevão e Erika, pelo amparo, pela moradia, durante todo o tempo que precisei.

À minha orientadora, Maria Cristina Solci, pela compreensão, pelo direcionamento e pelos ensinamentos.

Aos meus amigos do LACA, Jurandir, Fábio, Ismael, Priscila, Bruno, Eduardo e Lourenço, que sempre me auxiliaram, sempre estavam dispostos a me ajudar e, se comemoro esta conquista, deve-se muito a vocês.

Aos demais amigos que conquistei nesse período, Danilo, Jeseke e Camila, pelo carinho, pelo convívio e pela companhia sempre agradável.

Aos técnicos, especialmente ao Nelson, pela disponibilidade constante em me ajudar e auxiliar.

A todos os professores do Programa de Mestrado em Química.

Agradeço à Fundação Araucária, pela bolsa concedida durante todo o período do mestrado.

À banca examinadora, pelas valiosas sugestões e dicas.

E a todos que, de alguma forma, direta ou indiretamente, me auxiliaram, tornando esse trabalho uma realidade, muito obrigada.

MARQUEZINI, F.A. **Caracterização de íons inorgânicos no material particulado atmosférico (MP_{1,0} e MP_{2,5}) em ambientes aberto e fechado.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

RESUMO

Amostras de material particulado atmosférico fino (MP_{2,5} e MP_{1,0}) foram coletadas em Londrina/PR e Assis/SP e analisadas com o objetivo de investigar a correlação existente entre espécies iônicas solúveis provenientes de fontes antrópicas (nitrato e sulfato). Íons secundários como cloreto, nitrato e sulfato foram medidos utilizando a cromatografia de íons. As razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ foram determinadas para os locais amostrados. No ambiente fechado impactado por frota veicular utilizando etanol/gasolina, a razão $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ foi >1 para MP_{1,0} e MP_{2,5} indicando a assinatura das emissões veiculares atuais. Razões $< 1,0$ foram obtidas para o MP_{1,0} em Londrina e em Assis sugerindo a contribuição de fontes estacionárias. Os dados obtidos nos locais abertos em Londrina e Assis mostraram que cloreto, nitrato e sulfato podem ter mecanismos de formação ou remoção distintos dependendo da fração de tamanho do MPA. O cálculo das razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ e das correlações entre as espécies no MPA secundário foram coerentes, mostrando que a ferramenta $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ pode ser aplicada para inferir sobre fontes de contaminantes atmosféricos e contribuindo para futuras discussões sobre nova regulamentação de padrões de qualidade do ar.

Palavras-chave: Material particulado. Íons inorgânicos. Razão nitrato/sulfato. Assinatura de emissões.

MARQUEZINI, F.A. **Characterization of inorganic ions in airborne particulate matter (PM_{1,0} and PM_{2,5}) in open and closed environments.** Dissertation (Master's degree in Chemist) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

ABSTRACT

Atmospheric fine particulate samples (PM_{1,0} and PM_{2,5}) were collected in Londrina/PR and Assis/SP and analysed with the objective to investigate the correlation of soluble ionic species from anthropogenic sources (nitrate and sulfate). Secondary ions such as chloride, sulphate and nitrate were measured using ion chromatography. The mass ratios $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ were determined for the sampled locations. In indoor environment impacted by vehicular fleet using ethanol/gasoline, the ratios $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ was > 1 to PM_{1,0} and PM_{2,5} indicating the current vehicular emission signature. Mass rate < 1 were obtained for MP_{1,0} in Londrina and Assis suggesting the contribution of stationary sources. The data obtained from open locations in Londrina and Assis showed that chloride, nitrate and sulfate could have distinct formation or removal mechanisms depending on the size fraction of the fine PM. The ratios $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ and correlations species in the secondary fine PM are consistent, showing that the mass ratios can be applied to infer about atmospheric contaminant sources and contributing to future discussions on new air quality standard legislation.

Keywords: Particulate matter. Inorganic ions. Reason nitrate. Sulfate emissions signature

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Esquema sobre propriedades e mecanismos de formação e remoção de partículas na atmosfera..... | 14 |
| Figura 2 - Alcance do material particulado em função do tamanho no sistema respiratório..... | 18 |
| Figura 3 - Localização dos locais de amostragem em Londrina | 27 |
| Figura 4 - Localização do local de amostragem em Assis | 28 |
| Figura 5 - Ciclones $PM_{1,0}$ e $PM_{2,5}$ | 30 |
| Figura 6 - Perfil das concentrações de cloreto, nitrato e sulfato no $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ na entrada do Campus da UEL (2011)..... | 37 |
| Figura 7 - Perfil das concentrações de cloreto, nitrato e sulfato no $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ em Assis..... | 38 |
| Figura 8 - Perfil das concentrações de cloreto, nitrato e sulfato no $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ no estacionamento comercial de Londrina..... | 39 |
| Figura 9 - Perfil das concentrações de cloreto, nitrato e sulfato no $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ em área residencial, Londrina | 40 |
| Figura 10 - Correlação entre nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ no estacionamento fechado, Londrina (2012)..... | 43 |
| Figura 11 - Correlação entre sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ no estacionamento fechado, Londrina (2012)..... | 44 |
| Figura 12 - Correlação entre sulfato e nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $MP_{2,5}$ no estacionamento fechado, Londrina (2012)..... | 44 |
| Figura 13 - Correlação entre sulfato e nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $MP_{1,0}$ no estacionamento fechado, Londrina (2012)..... | 45 |
| Figura 14 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $MP_{1,0}$ em Londrina, Campus da UEL (2011)..... | 46 |
| Figura 15 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $MP_{2,5}$ em Londrina, Campus da UEL (2011)..... | 46 |
| Figura 16 - Correlação entre nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ no Campus da UEL (2011)..... | 47 |
| Figura 17 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $MP_{1,0}$ em Assis (2011)..... | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 18 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $\text{MP}_{2,5}$ em Assis (2011) | 48 |
| Figura 19 - Correlação do nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ em Assis (2011) | 48 |
| Figura 20 - Correlação do sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ em Assis (2011) | 48 |
| Figura 21 - Correlação do nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ residencial (2012) | 49 |
| Figura 22 - Correlação do sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ residencial (2012) | 49 |
| Figura 23 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $\text{MP}_{1,0}$ residencial (2012)..... | 50 |
| Figura 24 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $\text{MP}_{2,5}$ residencial (2012)..... | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Condições meteorológicas em Londrina/PR e em Assis/SP durante o período de amostragem | 29 |
| Tabela 2 - Parâmetros analíticos das espécies aniônicas..... | 33 |
| Tabela 3 - Intervalo e concentração iônica média ^a ($\mu\text{g m}^{-3}$) no MPA nas frações $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ em Londrina e Assis (2011 e 2012)..... | 36 |
| Tabela 4 - Razões entre as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de nitrato e sulfato nos $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ em Assis e Londrina | 41 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 1.1 | O MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO | 12 |
| 1.2 | COMPOSIÇÃO IÔNICA DO MATERIAL PARTICULADO OBJETIVO..... | 18 |
| 1.3 | OBJETO | 22 |
| 2 | CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM | 23 |
| 2.1 | LONDRINA..... | 23 |
| 2.2 | ASSIS..... | 24 |
| 3 | METODOLOGIA DA AMOSTRAGEM | 25 |
| 3.1 | PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DOS CICLONES | 25 |
| 3.2 | PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO..... | 25 |
| 3.3 | TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A DETERMINAÇÃO DOS ÍONS..... | 26 |
| 4 | PARTE EXPERIMENTAL | 27 |
| 4.1 | AMOSTRAGEM..... | 27 |
| 4.1.1 | Periodicidade | 28 |
| 4.1.2 | Caracterização dos Períodos de Coleta | 28 |
| 4.1.3 | Amostradores..... | 30 |
| 4.2 | DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS | 30 |
| 4.2.1 | Procedimento de Extração Determinação Cromatográfica dos Ânions | 30 |
| 4.2.2 | Parâmetros Analíticos..... | 31 |
| 4.2.3 | Cálculo das concentrações iônicas no MPA | 32 |
| 4.2.4 | Cálculo das Concentrações Iônicas no MPA ($\mu\text{g m}^{-3}$)..... | 33 |
| 4.2.5 | Soluções Empregadas nos Procedimentos Analíticos Para as Determinações por Cromatografia de Íons com Supressão de Condutividade..... | 33 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 5.1 | CLORETO, NITRATO E SULFATO NO MPA | 35 |
| 5.2 | IDENTIFICAÇÃO DE FONTES: ANÁLISE DAS RAZÕES $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ | 41 |
| 5.3 | CORRELAÇÃO ENTRE ÂNION E O MPA | 43 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.3.1 | Ambiente Fechado - Assinatura das Emissões..... | 43 |
| 5.3.2 | Correlação Entre Nitrato e Sulfato nos Ambientes Abertos | 45 |
| | CONCLUSÕES | 51 |
| | REFERENCIAS | 52 |
| | ANEXOS | 56 |
| | ANEXO A - Regulamentação do limite de partículas finas em diversas regiões do planeta | 57 |
| | ANEXO B - Cromatogramas de padrões e amostra obtidos por cromatografia de íons | 58 |
| | ANEXO C - Curvas analíticas de calibração para a determinação cromatográfica dos ânions | 59 |
| | ANEXO D - Concentração dos íons Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻ nas frações MP _{1,0} e MP _{2,5} durante as campanhas realizadas em Assis/SP e Londrina/PR | 61 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 O MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

A atmosfera terrestre não é uma simples mistura de gases. Além das nuvens e das precipitações, a atmosfera terrestre consiste em uma matriz heterogênea contendo em mistura, gases, pequenas partículas sólidas e pequenas gotículas. Cada metro cúbico de ar contém um grande número de partículas suspensas podendo ter diâmetros na ordem de frações de micrômetro.

O material particulado atmosférico (MPA) pode ser denominado de aerossol, no entanto o termo é melhor empregado quando aplicado a uma mistura multifásica de sólidos e líquidos dispersos em um gás. Sendo assim é denominado material particulado (MP) as partículas sólidas ou líquidas presentes na atmosfera (WAYNE, 1991).

O MPA pode ser constituído de uma grande variedade de espécies de materiais derivados de fontes naturais ou antrópicas como fumaça, fuligem, minerais, poeiras de solo e partículas de origem biogênica como pólen e esporos. Muitas dessas partículas são visíveis como poeiras, cinzas e fumaças. Outras, por sua vez, não o são, mas não deixam de ser significativas para o ambiente (BRASSEUR *et al*, 1999 ; BAIRD, 2002; ROCHA *et al*, 2009).

Na atmosfera ocorre também a presença de nuvens que são compostas por gotas de 10 a 100 micrômetros de diâmetro. Nuvens e o MPA não são entidades separadas, desde que as nuvens dependem da existência das partículas para sua formação e as nuvens podem reevaporar-se liberando núcleos particulados (Hobbs, 2000).

Ainda segundo Hobbs (2000) o material particulado atmosférico tem fundamental importância por diversas razões:

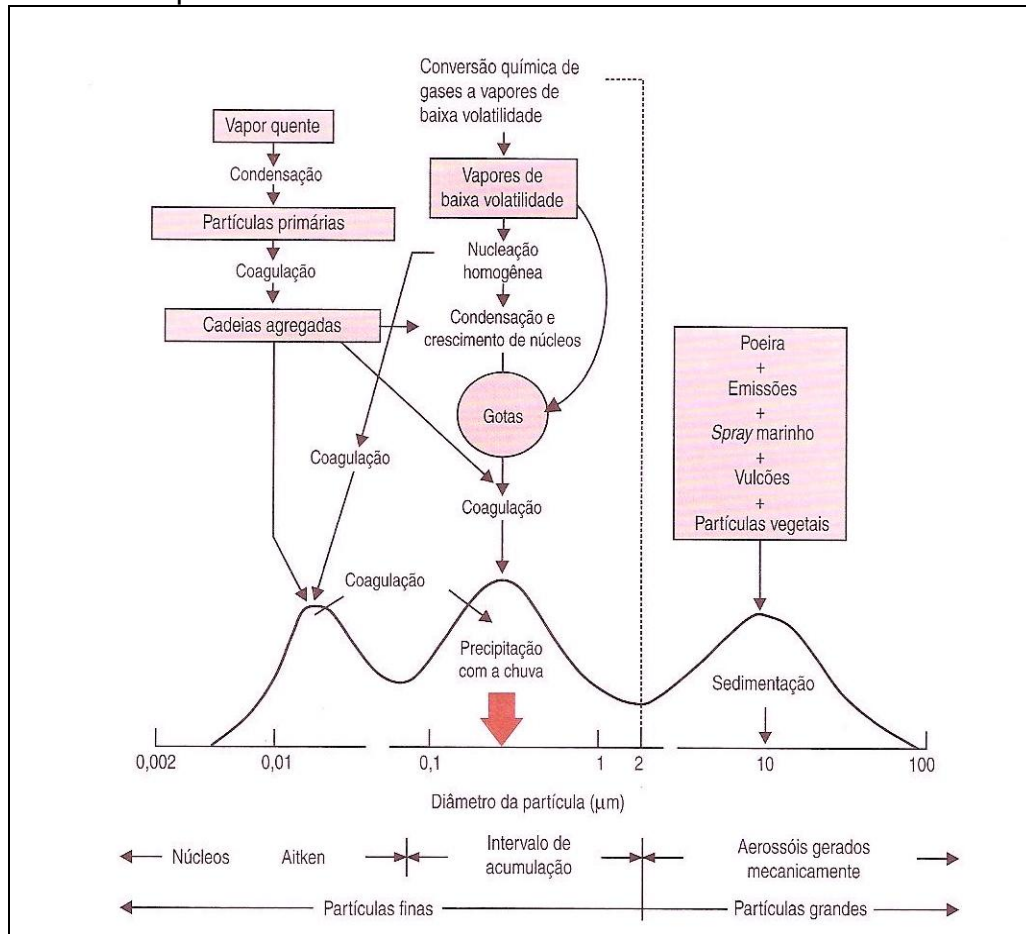
- Servem para o transporte de material não volátil de um lugar para outro. Um exemplo interessante é o transporte de minerais da crosta terrestre contendo ferro para o mundo oceânico, servindo de nutrientes para os organismos marinhos;
- Afetam as propriedades óticas da atmosfera terrestre. As partículas presente na atmosfera espalham a luz em diferentes

direções. Partículas com diâmetros entre 0,1 e 1,0 μm causam grandes efeitos na visibilidade, pois seus diâmetros são comparáveis aos comprimentos de onda da radiação visível, sendo que cada partícula atua como um ponto emitindo luz visível. A presença das partículas torna possível o espetáculo de um por do sol como também afeta o clima do planeta alterando a quantidade de luz solar que penetra a atmosfera;

- As partículas atuam como núcleos de condensação para a formação de névoas e nuvens. Partículas de tamanho entre 0,1 e 10 μm servem como núcleos onde ocorre a condensação do vapor de água culminando na formação de nuvens. É interessante salientar que a presença do MPA está diretamente ligada à quantidade de chuva em determinada região. O MPA é essencial à formação de nuvens, invariavelmente favorecendo o processo; no entanto, nem sempre resulta em maior quantidade de chuva. Ocorre que, quando há um grande número de núcleos de condensação, o vapor de água da atmosfera se divide entre os vários núcleos dificultando seu crescimento em quantidade suficiente para formar a chuva. Resulta então que a poluição por MPA pode aumentar ou reduzir a quantidade de chuva de uma determinada região, isto é, dependerá da quantidade de vapor de água disponível;
- Afeta o transporte atmosférico de muitas espécies pois gases e partículas depositam-se na superfície terrestre em diferentes velocidades;
- Tem um significativo efeito nas reações químicas que ocorrem na atmosfera;

O MPA tem seus aspectos físicos e químicos. Dois atributos físicos importantes estão relacionados às suas concentração e distribuição por tamanho e pode ser classificado conforme seu diâmetro aerodinâmico médio. A Figura 1 apresenta o esquema sobre as propriedades e os mecanismos de formação e remoção de partículas na atmosfera. Foi idealizado e sugerido por Whitby e Candrell (1976) e adaptado por Basseur (1999) e Rocha (2009).

Figura 1 - Esquema sobre propriedades e mecanismos de formação e remoção de partículas na atmosfera



Fonte: ROCHA *et al*, 2009.

A distribuição é dividida em grupos. As partículas menores que 2,5 μm em diâmetro são classificadas como finas e as partículas maiores que 2,5 μm são denominadas fração grossa. As classificações como finas e grossas formam dois grupos bem distintos. Os grupos se diferenciam devido a suas fontes, por estarem sujeitos a distintos processos de remoção da atmosfera, por terem propriedades óticas e composição químicas diferentes e por atuarem de forma diferenciada no sistema respiratório (US EPA, 2011).

Nesta figura, a área abaixo das curvas é proporcional ao número de partículas. As partículas finas podem ser subdivididas em dois modos (ou moda): **nucleação** ou *Aitken*, no qual incluem as partículas menores (diâmetro < 0,1 μm) e o modo de **acumulação** com partículas com diâmetro entre 0,1 e 2,5 μm .

As partículas do modo de **nucleação** são formadas por condensação de vapor quente proveniente de combustão ou de reação entre

moléculas de gases. Elas são instáveis e tendem a agregar-se a outras partículas. Como a probabilidade do choque entre duas partículas pequenas é menor do que entre partículas pequenas e grandes, a tendência é que as partículas do modo de **nucleação** venham a se agregar sobre partículas do modo de **acumulação**.

As partículas do modo de **acumulação** possuem composição química diversa, resultado da incorporação de partículas de diferentes origens. Estas partículas, devido ao seu tamanho, têm um tempo de residência longo na atmosfera, variando de dias até semanas. Por este fato, ocorre que estas partículas podem deslocar-se por longas distâncias na atmosfera a partir do ponto em que foram formadas.

O MPA grosso é gerado por processos mecânicos, como a varredura ou escovação pelos ventos. Seu intervalo de tamanho é maior que 2,5 μm de diâmetro e devido sua tendência em depositar-se não muito distante da fonte de emissão, tem seu tempo de residência na atmosfera relativamente curto (BAIRD, 2002).

As fontes de emissão do MP para a atmosfera podem ter origem natural ou antrópica (MANAHAN, 1994; BAIRD, 2002; ROCHA *et al*, 2009). As fontes naturais incluem:

- As atividades vulcânicas;
- O vento sobre as superfícies terrestres que suspende o material sólido;
- A varredura ou escovação sobre os oceanos, que transporta pequenas gotículas de água conhecido como *spray* marinho;
- As fontes biogênicas como a vegetação que é grande emissora de MP e de seus precursores, como compostos orgânicos voláteis que reagem na atmosfera formando partículas;
- Os vírus e as bactérias também são considerados como MP atmosférico.

As fontes antrópicas, geradas pelas diversas atividades humanas, incluem:

- Processos de combustão;
- Processos industriais;

- Frota veicular através do escape dos automóveis e da ressuspensão de poeiras em estradas asfaltadas ou não;
- Construções;
- Manejo do solo, entre outras.

O MPA pode ainda ser classificado como inorgânico ou orgânico. O MP orgânico pode ser produzido por combustão, materiais biológicos e transformações químicas em diferentes processos e são os mais preocupantes, pois em contato com a atmosfera podem sofrer várias transformações, através de processos fotoquímicos ou de catálises tornando-se radicais livres e comprometendo a qualidade de vida (MANAHAN, 1994).

Uma distinção fundamental entre as frações fina e grossa do MPA está no mecanismo de formação que o produz. Os processos mecânicos (antrópico e natural) produzem partículas relativamente grandes no modo grosso. São exemplos o *spray* marinho, as poeiras e cinzas em suspensão, cinzas vulcânicas, partículas decorrentes do desgaste de pneus e freios (BAIRD, 2002, QUEIROZ, 2007).

A composição química da fração grossa reflete suas fontes; é comumente detectada a presença de elementos da crosta (Fe, Ca, Si, Al, etc.) e de espécies marinhas (Na, Cl, etc.) (HARRISON e MORA, 1996).

As partículas produzidas mecanicamente são exemplos de emissões primárias, isto é, o MPA que foi emitido diretamente para a atmosfera. Aquele que é formado na atmosfera através de transformações químicas e físicas é chamado de MP secundário. Como exemplos, encontram-se os sulfatos: uma fonte industrial que emitiu gases contendo enxofre, que foram quimicamente convertidos às espécies condensadas e que são incorporadas ao MPA. Este processo é conhecido como conversão gás-partícula e é o mecanismo no qual o MPA atua como sorvedouro nos ciclos químicos de importantes gases traços na atmosfera.

O MPA pode ser removido da atmosfera por processos secos e úmidos. As deposições úmidas ocorrem através da incorporação ou arraste do MPA pelos hidrometeoros. Estes processos envolvem as nuvens e as precipitações. Os processos de remoção por via seca incluem a coagulação de partículas, a sedimentação e impactação sobre superfícies. A coagulação atua como sorvedouro

de MP < 1 μm e como fonte de MP grosso. A sedimentação ocorre devido à força gravitacional da Terra (HOBBS, 2000).

Fatores meteorológicos (vento, temperatura, intensidade de chuva, intensidade de radiação solar, entre outras) são muito importantes nos processos de transformação, dispersão e remoção de poluentes atmosféricos (KEUKEN, 1989).

O MPA pode ainda ser classificado como partículas inaláveis grossas que apresentam diâmetro médio no intervalo de 2,5 a 10 μm . As partículas finas ou respiráveis apresentam tamanho inferior a 2,5 μm . O MPA de tamanhos inferiores são recentemente denominados de partículas quase-ultrafinas ($\text{MP}_{0,25}$) e ultrafinas ($\text{MP}_{0,1}$) (MINGUILLÓN *et al*, 2008).

Dependendo da composição química do material particulado, da sua concentração, do seu tamanho e do tempo de exposição, seus efeitos podem levar a diversos males à saúde. Dentre alguns efeitos estão:

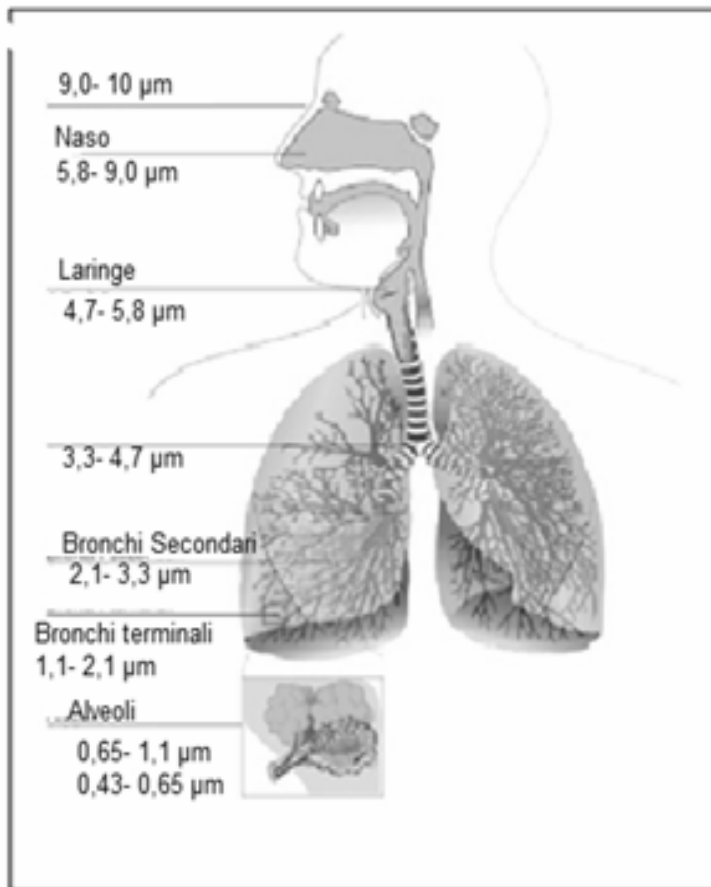
- Irritação dos olhos;
- Irritação das vias respiratórias;
- Redução da capacidade pulmonar;
- Problemas crônicos do trato respiratório.

Através da respiração, as partículas menores que 10 μm ficam retidas nas vias aéreas superiores e podem se depositar na árvore traqueobrônquica. As menores que 2,5 μm depositam-se no brônquio terminal e nos alvéolos. Este comportamento pode causar inflamações que debilitam o sistema respiratório. Os efeitos são mais notados em crianças, idosos e pessoas que sofrem de doenças respiratórias (CASTANHO, 1999 ; CASTRO *et al*, 2003).

As partículas ultrafinas ($D_p < 0,1 \mu\text{m}$; $\text{MP}_{0,1}$) penetram profundamente no região alveolar do sistema respiratório e estudos toxicológicos sugerem que alguns efeitos adversos estão associados mais fortemente às partículas ultrafinas do que às partículas finas ou grossas (LI *et al*, 2003).

A Figura 2 mostra a relação entre o tamanho da partícula e a capacidade de sua penetração no sistema respiratório humano.

Figura 2 - Alcance do material particulado em função do tamanho no sistema respiratório



Fonte: HINDS, 1999.

A legislação brasileira não estabelece um valor limite de concentração atmosférica para o $MP_{2,5}$. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da resolução n° 003 de 28 de junho de 1990 fixou padrões apenas para as partículas totais em suspensão (PTS) e partículas inaláveis com diâmetro menor ou igual a $10 \mu m$ (MP_{10}). Lee (2010) realizou um estudo em que descreveu as principais regulamentações existentes nas diversas regiões do planeta referentes a limites de concentração de partículas finas na atmosfera. (ANEXO A).

1.2 COMPOSIÇÃO IÔNICA DO MPA

Espécies iônicas são importantes componentes da fração fina do MPA e comumente incluem sulfato, nitrato e amônio. Sulfato e nitrato, derivados dos ácidos sulfúrico e nítrico, respectivamente, são os produtos finais dos processos de

oxidação nos ciclos atmosféricos dos compostos de enxofre e nitrogênio (LAI *et al.*, 2007).

Diversos estudos relatam a presença de íons sulfato, nitrato e cloreto, entre outras espécies solúveis em água, devido à importância dos compostos inorgânicos secundários no MPA.

Terzi *et al.* (2010) estudaram na Grécia (tráfego urbano e industrial) a composição química do MP_{10} durante o inverno, notando que a maioria dos componentes (entre eles Cl^- , NO_3^- , Na^+ , K^+) estavam em elevada concentração naquela estação. Ao contrário, o íon sulfato (SO_4^{2-}) apresentava maior concentração no verão, sugerindo formação fotoquímica.

Yao *et al.* (2002) realizaram um estudo em Xangai e Pequim na China para caracterizar as espécies iônicas no $PM_{2,5}$, em ambos os lugares as espécies predominantes nesta fração foram os íons: sulfato, nitrato e amônio. Em Xangai, a concentração de sulfato foi de 46% e a de nitrato foi de 18% da massa total dos íons. Emissões de SO_2 foram uma importante fonte de sulfato de $MP_{2,5}$. A diferença de proporção entre SO_4^{2-}/SO_2 , em massa, foi observado tanto no verão como no inverno, inferindo-se, que a oxidação em fase gasosa de SO_2 desempenha um menor papel na formação de sulfato.

Em Pequim, a concentração de sulfato e nitrato, respectivamente, foi de 44 e 25%. As emissões de SO_2 foram uma fonte importante de $MP_{2,5}$ no inverno, assim, a concentração SO_4^{2-} foi correlacionada com a de SO_2 ambiente. A baixa proporção SO_4^{2-}/SO_2 , durante o inverno, sugere que a oxidação em fase gasosa de SO_2 foi uma importante rota de formação de sulfato. No verão, no entanto, a proporção foi muito mais elevada.

Wang *et al.* (2006) em estudo realizado também em Xangai focaram as partículas totais em suspensão (PTS) e $MP_{2,5}$. Foi avaliada a composição iônica, a variação temporal e as fontes de emissão com o foco no mecanismo de formação das espécies secundárias inorgânicos, sulfato e nitrato. O íon sulfato foi o mais abundante entre todas aquelas espécies, tanto em PTS e $MP_{2,5}$. O nitrato foi o segundo mais elevado nas duas frações estudadas. A formação de nitrato foi em grande parte a partir de reações fotoquímicas dos gases na estação fria e de reação heterogênea na estação quente, enquanto que a formação de sulfato pode ser a partir de reações heterogêneas ocorrendo em todo o ano.

Minguillón *et al.* (2008) identificaram e quantificaram $MP_{2,5}$ e $MP_{0,25}$ em Los Angeles com o objetivo de relacionar a mortalidade e a morbidade com as partículas mais finas em relação às mais grossas. O estudo foi realizado em um porto, sendo o mais movimentado dos EUA. Os níveis de material particulado foram relativamente elevados nesta área, dado que é afetada por fontes múltiplas. Em termos de MP total, fontes veiculares junto com poeira da estrada contribuem com 54% da massa, enquanto a contribuição por navios foi inferior a 5% da massa total de PM fino. Os resultados indicaram que, embora as emissões de navios fossem significativas, as emissões de partículas naquela área foram dominadas por fontes veiculares.

Cheung *et al.* (2011) estudaram as características sazonais e espaciais, bem como a composição química da fração grossa (2,5 -10 μm) em diferentes áreas (urbana, semi-rural, deserto). Foram analisados: carbono elementar e carbono orgânico, íons inorgânicos solúveis em água, e metais totais e elementos. Cinco categorias foram usadas para reconstruir MP em massa : materiais da crosta terrestre e outros microminerais, matéria orgânica, carbono elementar, o sal marinho e íons secundários. No geral, os materiais da crosta e microminerais foram a categoria mais abundante, correspondendo a uma média de 47,5 % do total em massa. Íons secundários (sulfato, nitrato e amônio) e matéria orgânica também contribuíram significativamente em frações em massa de cerca de 22,6% e 19,7 %, respectivamente. Em particular, partículas de nitrato de responsável por cerca de 17,2 % de do total. Carbono elementar foi o componente menos significativo representando menos de 2 % da massa total entre os locais. Partículas de sal marinho foram mais prevalentes na primavera e verão (12,7%), devido ao vento predominante sudoeste forte nesse período.

Lin *et al.* (2007) investigaram os íons solúveis em água (particularmente nas frações nano ($MP_{0,01-0,056}$) e ultrafina ($MP_{0,01-0,1}$) em ambiente urbano e rural. Foram estudados os íons nitrato, sulfato e amônio. Foi observada maior concentração de nitrato no modo ultrafino que no modo grosso. Os resultados mostraram que as nanopartículas e as grossas exibiram a mais elevada (16,3%) e mais baixa (8,37%) de nitrato em massa, respectivamente. A massa de NO_3^- foi maior do que a de SO_4^{2-} em todas as frações em local de tráfego. Todos os aerossóis secundários exibiram distribuições trimodais. Os aerossóis em partículas

ultrafinas coletadas no local rural apresentaram distribuições modo Aitken indicando sua origem local.

Outros estudos mostraram a distribuição de sulfato e nitrato com predominância no modo das partículas ultrafinas (0,1-1,0 μm). O cloreto foi encontrado predominantemente no modo das partículas grossas (YAO *et al*, 2002; TSAI e CHEN, 2006; LIN *et al*, 2007).

Freitas e Solci (2009) realizaram a caracterização do MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ além da distribuição por tamanho do cloreto, nitrato e sulfato em Londrina-PR em área urbana e rural. Foi observado que a concentração do material particulado na área urbana foi maior em todas as faixas de tamanho e 70% em massa do MP nas amostragens urbanas e rurais foi constituída por partículas finas. Em relação ao tamanho dos íons, notou-se que cloreto e nitrato aparecem em maior concentração na fração grossa, no ambiente urbano. Este perfil foi observado também em relação ao cloreto em ambiente rural. O nitrato foi predominante na fração fina, no ambiente rural, devido a emissões do solo e da queima de biomassa. Já o sulfato, nos dois ambientes, apresentou maior concentração no modo fino, característico dos processos de conversão gás-partícula.

Nas últimas décadas, foi intensificado o interesse em relação ao papel do MPA. A típica composição química do MP fino na baixa atmosfera é principalmente composta de íons inorgânicos solúveis. O MPA inorgânico secundário é resultado de processos atmosféricos que envolvem os poluentes primários que por sua vez dependem das emissões e das condições meteorológica. Fontes de emissão apresentam diferenças acentuadas em função de sua localização e meteorologia de forma não ser recomendável a extrapolação de conclusões obtidas em regiões distintas (Revuelta *et al.*, 2012). Assim, a caracterização do MPA secundário em determinada região é necessária, pois são evidentes as diferenças no comportamento atmosférico do MP em função das emissões locais, que adicionalmente auxiliam na caracterização das atividades regionais, seu desenvolvimento econômico e urbanização.

1.3 OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi investigar os níveis de concentração dos íons nitrato e sulfato no material particulado atmosférico nas frações $MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$ em diferentes sítios e suas correlações. Como a metodologia empregada possibilita a determinação do íon cloreto, este também foi analisado.

A caracterização de espécies iônicas pode fornecer informações únicas sobre fontes e sobre a química atmosférica que poderá ser útil para compor bases de dados para a região, para estudos de acidez de chuvas e da poluição atmosférica.

2 CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM

2.1 LONDRINA

Está situada entre 23°08'47" e 23°55'46" de Latitude Sul e entre 50°52'23" e 51°19'11" a Oeste de Greenwich, ocupando 809 km², cerca de 1% da área total do Estado do Paraná. A zona urbana de Londrina é de 164,33 Km² e a zona de expansão urbana é de 80,68 Km², totalizando 245,01 Km². A altitude da área central da cidade é de 608 m (na Catedral Metropolitana). (DADOS GEOGRÁFICOS, disponível em <http://www1.londrina.pr.gov.br/>, acesso em agosto de 2012).

O solo da região é de origem basáltica, entretanto, conforme a sua localização, em topografia mais plana e acidentada, apresenta tipos de solos diferentes, conseqüentemente, de fertilidade variável.

O melhor solo de Londrina, e um dos mais férteis do mundo estão na região setentrional do município, que se caracteriza por uma topografia mais plana. Aí, predominam os solos Terra Roxa Estruturada Eutrófica, Latossolo Roxo Eutrófico e, em menor quantidade, o Brunizen Vermelho e o Litólico Eutrófico. Aos primeiros, só se comparam os famosos Chernozem (solos negros) da Ucrânia. (ELLER, 2000).

Segundo as cartas climáticas do Estado do Paraná, sendo utilizada a série de dados do IAPAR, até 1998, foram identificados dois tipos climáticos: Cfa e Cfb, que são descritos a seguir:

- 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 frequentes 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.

Região essencialmente agrícola, beneficiada por regime pluviométrico distribuído durante todo o ano, sendo raros os períodos de grande estiagem ou chuva prolongada. Segundo o IAPAR, os meses mais chuvosos são: janeiro, julho e dezembro, e junho, setembro e agosto, os mais secos.

2.2 ASSIS

Localiza-se no oeste do estado de São Paulo à 22° 39' 42" latitude sul e à 50° 24' 44" longitude oeste. Está a uma altitude de 546 metros acima do nível do mar. Com a população em torno de 98 mil habitantes ocupa área de 462 Km² e se distâcia 430 km da capital paulista. Por estar localizada na zona tropical e devido a sua localização, as chuvas estão concentradas no verão, de dezembro a março, e o inverno é seco.

O clima é sub-tropical úmido, com temperatura média anual de 21,5°C. Os meses de mais chuvas são: dezembro, janeiro e fevereiro e os de menos chuvas são: abril, julho e agosto. O solo é, predominantemente, do tipo latossolo roxo, que são derivados de rochas básicas (basaltos e diabásicas). A textura é predominantemente argilosa. Os solos desta classe apresentam grande importância agrícola, situando-se geralmente em relevo plano e suave ondulado, são profundos, porosos, bem permeáveis e de fácil preparo. (IBGE, disponível em <http://www.ibge.gov.br/>, acesso em agosto de 2012).

3 METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

3.1 PRINCÍPIO DO FUNCIONAMENTO DOS CICLONES

A separação de MPA por força centrífuga é uma variação do processo de coleta inercial no qual as partículas são removidas do fluxo de ar através da força centrífuga criada pelo movimento do MP rapidamente através de um caminho circular. Os amostradores do tipo ciclone são versões miniaturas dos ciclones de tamanho grande utilizado para limpeza de ar. Os ciclones da Figura 5 são formados de partes fixas e projetados de modo que o ar aspirado através dele se move em um canal circular ou helicoidal com raio de tamanho decrescente, aumentando assim sua eficiência de coleta de pequenas partículas.

Quando o fluxo de gás passa através do ciclone, as partículas são separadas no seu interior devido à força centrífuga criada, pois na superfície da parede a velocidade do gás se aproxima de zero. Na maioria dos amostradores tipo ciclone, as partículas aderem à parede ou caem em um coletor abaixo da câmara do ciclone. No fluxo de ar sugado, seguem as partículas de menor tamanho que podem ser recolhidas em meio apropriado, como um filtro ou membrana de material e porosidade específicos. A eficiência de coleta dos ciclones depende da vazão empregada (US- EPA, 2011).

3.2 PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

Após a coleta do MPA os filtros devem ser tratados de modo a retirar o material depositado para análise. Os métodos mais utilizados são a extração Soxhlet, a sonicação ou a agitação mecânica. Devido ao baixo consumo de solvente e menor tempo de extração, os métodos usando a sonicação ou agitação mecânica são mais vantajosos. Carvalho *et al* (1995) concluíram que a utilização do ultra-som modifica a natureza dos ânions podendo ocorrer a formação de novas espécies e a degradação e formação de novos ânions.

Souza e Carvalho (1996), utilizando a agitação mecânica, avaliaram a recuperação das espécies aniônicas em tempo de agitação diferentes. Em média, as espécies foram recuperadas em aproximadamente 60% durante os primeiros 15 minutos de agitação. Observaram que para o nitrato, sulfato e cloreto, o tempo de

agitação é independente à eficiência da extração, mas em relação a ânions orgânicos e ao nitrito, este tempo influencia a solubilização. Também avaliaram a estabilidade dos extratos durante o armazenamento em geladeira durante 15, 30 e 90 dias após a coleta. Observaram que houve manutenção da concentração de sulfato, diminuição da concentração de nitrito, durante os 90 dias de armazenamento. Já o cloreto apresentou um determinado aumento e outros ânions orgânicos tiveram aumentos significativos, como por exemplo, o acetato que aumentou cerca de 100 vezes.

Esta variação pode ser explicada por uma possível atividade biológica. Sendo assim, para a análise de ânions, recomenda-se armazená-las, em geladeira, por no máximo 30 dias.

3.3 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A DETERMINAÇÃO DOS ÍONS

Para a determinação quantitativa dos ânions presentes no material particulado, a cromatografia de íons é uma técnica muito eficiente e tem sido frequentemente utilizada (Freitas e Solci, 2009; Carvalho *et al*, 1995; Souza e Carvalho, 1996; Zhou e Guo, 2000; Talebi e Abedi, 2005; Lai *et al*, 2007; Terzi *et al*, 2010. Outras técnicas podem ser empregadas, como a espectrofotometria ou a eletroquímica, no entanto estão sujeitas a interferências de outras espécies, o tempo para a análise é maior e utilizam maior volume de amostra. Estas inconveniências não são observadas no método cromatográfico (ZHOU e GUO, 2000).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 AMOSTRAGEM

Em Londrina foram realizadas amostragens em três sítios:

1) Entrada do Campus da Universidade Estadual de Londrina: próximo à rodovia Celso Garcia Cid, local aberto com influência direta de emissão veicular mista leve e pesada (automóveis, ônibus, caminhões, motocicletas);

2) No interior do estacionamento de um supermercado: às margens da rodovia BR 369 (Avenida Tiradentes): local fechado, com influência direta de emissão veicular mista leve (automóveis, caminhonetes e motocicletas);

3) Em área residencial, às margens do aterro do lago Igapó: local aberto com influência direta de emissão veicular mista leve (automóveis, caminhonetes e motocicletas).

Em Assis, as amostragens foram realizadas na entrada principal da Fundação Educacional do Município de Assis (FEMA), próximo à Rodoviária Interestadual e a alguns metros da principal via veicular de acesso à cidade, local com influência de emissão mista leve e pesada.

As Figuras 3 e 4 mostram os locais de amostragem em Londrina (ambientes abertos) e Assis, respectivamente.

Figura 3 - Localização dos locais de amostragem em Londrina.



Figura 4 - Localização do local de amostragem em Assis.



4.1.1 Periodicidade

As amostragens foram realizadas em períodos diferentes: na Universidade Estadual de Londrina no período de 30/08 a 05/09/2011; no estacionamento no período de 12 a 16/07/2012 e em área residencial, entre os dias 21 e 23/08/2012. Em Assis, as amostragens ocorreram no período de 26/09 a 02/10/2011. As coletas tiveram duração de 24 horas, exceto a realizada no estacionamento com duração de 12 horas, devido ao fechamento do local às 22 horas e consequente ausência de emissão significativa de MPA.

4.1.2 Caracterização dos Períodos de Coleta

Na Tabela 1, são apresentadas as condições meteorológicas durante o período de cada coleta em Londrina/PR e em Assis/SP.

Tabela 1 - Condições meteorológicas em Londrina/PR e Assis/SP segundo IAPAR/PR e INMET/SP, setembro de 2012)
Londrina/PR

| Local da amostragem: UEL | | | | |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| Data | T máx (°C) | T mín (°C) | Prec (mm) | u.r. (%) |
| 30/ago/11 | 33 | 18 | 0 | 67 |
| 31/ago/11 | 26 | 18 | 2 | 56 |
| 01/set/11 | 24 | 8 | 0 | 52 |
| 02/set/11 | 22 | 9 | 0 | 51 |
| 03/set/11 | 26 | 6 | 0 | 48 |
| 04/set/11 | 30 | 11 | 0 | 39 |
| 05/set/11 | 34 | 13 | 0 | 37 |

| Local da amostragem: estacionamento | | | | |
|--|----|----|-----|----|
| 12/jul/12 | 25 | 15 | 2,2 | 87 |
| 13/jul/12 | 24 | 14 | 0,2 | 87 |
| 14/jul/12 | 20 | 12 | 0,2 | 91 |
| 15/jul/12 | 23 | 10 | 0,2 | 84 |
| 16/jul/12 | 26 | 11 | 0,1 | 82 |

| Local de amostragem: área residencial | | | | |
|--|----|----|---|----|
| 21/ago/12 | 29 | 14 | 0 | 49 |
| 22/ago/12 | 29 | 15 | 0 | 44 |
| 23/ago/12 | 29 | 15 | 0 | 37 |

| Assis/SP | | | | |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| Local de amostragem: FEMA | | | | |
| Dia | T máx (°C) | T mín (°C) | Prec (mm) | u.r. (%) |
| 26/set/11 | 29 | 10 | 0 | 58 |
| 27/set/11 | 32 | 14 | 0 | 50 |
| 28/set/11 | 32 | 15 | 0 | 44 |
| 29/set/11 | 34 | 15 | 0 | 38 |
| 30/set/11 | 37 | 18 | 0 | 34 |
| 1/out/11 | 36 | 19 | 0 | 48 |
| 2/out/11 | 25 | 19 | 0,2 | 83 |

tmáx (°C) = temperatura máxima

tmin (°C) = temperatura mínima

prec (mm) = precipitação

u.r. (%) = média umidade relativa

A média da umidade relativa refere-se ao dia anterior.

4.1.3 Amostradores

Para a coleta do material particulado foram utilizados amostradores do tipo ciclone (URG) que utilizam a força centrífuga para a captura do material particulado $<1,0$ e $< 2,5$ μm (Figura 5). Para comportar o meio coletor (filtros e membranas) foram confeccionados porta-filtros em Teflon[®] com rosca ajustada aos ciclones. O conjunto foi conectado à bomba de vácuo (Dia-Pump/Fanem) e a vazão mantida constante em $16,7 \text{ L min}^{-1}$ por meio de orifício crítico. A vazão foi controlada com o uso de um rotâmetro de esfera (Fischer & Porter). Foram utilizadas membranas em Teflon[®] (SKC) (para todas as coletas em Londrina) e filtros em celulose (SKC) (para a coleta em Assis) nas dimensões de 47 mm de diâmetro e porosidade de $0,5 \mu\text{m}$.

Figura 5 – Foto do conjunto de ciclones e porta-filtros.



4.2 DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS

4.2.1 Procedimento de Extração

O material particulado foi retirado dos filtros utilizando 3,5 ml de água deionizada para a extração sob agitação mecânica em 100 rpm (Tecnal E140) durante 90 minutos à temperatura ambiente. O volume dos extratos foram

completados para 5 ml e centrifugados a 10^3 rpm (Excelsea-280H) durante 10 minutos para a separação das partículas insolúveis. Os sobrenadantes foram conservados sob refrigeração até a determinação cromatográfica que ocorreu um dia após a coleta. O mesmo procedimento foi realizado para investigação de brancos de laboratório e de campo. Brancos de campo são os filtros que são levados a campo, não utilizados, armazenados e conferidos quanto a conteúdo iônico. Valores de concentração dos analitos em estudo obtidos nos brancos de campo são então subtraídos dos valores encontrados nas amostras. (FREITAS E SOLCI, 2009).

4.2.2 Determinação Cromatográfica dos Ânions

Para a análise dos ânions Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- utilizou-se a técnica de cromatografia de troca iônica que se baseia no mecanismo de troca e supressão de íons com detecção condutométrica. Foi utilizado o cromatógrafo a líquido Sykam (modelo S-1100), equipado com detector de condutividade, usando coluna de separação Dionex Ionpac AS11 (4 x 250mm), pré-coluna Dionex Ionpac AG11(4 x 50mm) e sistema de supressão de íons utilizando uma micro-membrana supressora Dionex AMMS-II. Foi utilizado como eluente a solução de NaOH $14,0 \text{ mmol L}^{-1}$ na vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. Para o sistema supressor utilizou-se a solução de H_2SO_4 $12,5 \text{ mmol L}^{-1}$ na vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. O regenerante foi transportado através de tubo de silicone e de bomba peristáltica (ISMATEC S.A.). Foi injetado o volume de $50 \mu\text{L}$ para os padrões e para as amostras. As colunas e cela de condutividade foram mantidas a 35°C . Os cromatogramas com as áreas e alturas dos picos foram obtidos através do registrador/integrador Sykam CR6A Chromatopac, com velocidade do papel de $1,0 \text{ cm min}^{-1}$. A vidraria usada exclusivamente para a análise cromatográfica foi lavada exaustivamente com água deionizada com a resistividade de 18 MW cm^{-1} (ou $0,5 \mu\text{S}$) (Deionizador USF ELGA) (FREITAS e SOLCI, 2009).

Para a determinação dos ânions no material particulado, foram preparados inicialmente os padrões isolados (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e obtidos os cromatogramas individuais com seus respectivos tempos de retenção. Os padrões foram misturados e utilizando as mesmas condições cromatográficas foram verificados os tempos de retenção dos ânions em mistura. Assim, a identificação dos

ânions do material coletado foi realizada através da comparação dos tempos de retenção desses padrões.

No ANEXO B são apresentados os cromatogramas de padrões dos ânions e de uma amostra.

As curvas de calibração dos analitos foram obtidas empregando soluções diluídas nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os experimentos foram feitos em triplicata. (ANEXO C)

4.2.3 Parâmetros Analíticos

O limite de detecção (LD) do método foi determinado considerando o limite de detecção analítico. Segundo Miller e Miller (1988), o limite de detecção de um analito pode ser descrito como a concentração que fornece um sinal instrumental significativamente diferente do sinal de fundo do equipamento ou ainda, do sinal do branco.

Ribani *et al* (2004) citam que existem três maneiras para se determinar o limite de detecção e o método da relação sinal-ruído é aplicado somente em procedimentos que mostram o ruído da linha de base. Para determinar esta relação, é feita uma comparação entre a medição dos sinais de amostras com concentrações baixas e conhecidas do composto de interesse e um branco. E assim, é estabelecida uma concentração mínima em que a substância pode ser detectada. A relação sinal-ruído aceitas como estimativas do limite de detecção podem ser 3:1 ou 2:1.

Considerando o citado, o LD foi calculado como três vezes o desvio padrão 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) é definido como a menor quantidade de um analito que pode ser quantificado com exatidão e com certa fidelidade. Essa fidelidade, na prática, é aceitável como o coeficiente de variação de até 10% e exatidão de $\pm 10\%$. Também pode ser definido em relação ao ruído do equipamento, empregando-se como referência o branco e valores ao redor de 10 s, sendo s o desvio padrão do sinal (LANÇAS, 2004).

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros analíticos das determinações das espécies aniônicas analisadas por cromatografia de íons: tempo de retenção, limite de detecção, limite de quantificação e coeficiente de correlação.

Tabela 2 - Parâmetros analíticos das espécies aniônicas.

| Espécie | Tempo de retenção (min) | LD ($\mu\text{mol l}^{-1}$) | LQ ($\mu\text{mol l}^{-1}$) | R (valor da curva média) |
|---------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Cloreto | 3,42 | 0,90 | 2,99 | 0,999 |
| Nitrato | 6,93 | 0,30 | 1,06 | 0,997 |
| Sulfato | 8,14 | 0,32 | 0,99 | 0,994 |

4.2.4 Cálculo das Concentrações Iônicas no MPA ($\mu\text{g m}^{-3}$)

As concentrações das espécies nas frações 1,0 e 2,5 do MPA foram obtidas calculando-se inicialmente a massa do íon no volume de extração e a seguir no volume total de ar amostrado. Este cálculo foi feito usando a equação abaixo:

$$\text{Conc. } (\mu\text{g m}^{-3}) = [\text{amostra}]_{\mu\text{mol.L}^{-1}} - [\text{branco}]_{\mu\text{mol.L}^{-1}} \times \text{MM} \times \text{diluição}/1000 / (\text{volume total de ar coletado})$$

Volume total de ar coletado: tempo de amostragem (h) x vazão (L h^{-1})

4.2.5 Soluções Empregadas nos Procedimentos Analíticos Para as Determinações por Cromatografia de Íons com Supressão de Condutividade

a) eluente ($\text{NaOH } 14,0 \text{ mmol L}^{-1}$)

- **solução estoque de NaOH 50%:** 50,0 g de NaOH (PA- Biotec) dissolvidos em água deionizada para 100 mL (solução saturada).
- **eluente:** diluição de 1200 μL 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 12 minutos (Ultrassom Thornton modelo T 7).

b) solução regenerante para coluna supressora (H_2SO_4 12,5 mmol L⁻¹)

- **solução estoque de H_2SO_4 0,25 mol L⁻¹:** 13,3 mL de H_2SO_4 (Biotec) concentrado completando-se o volume para 1,00 L.
- **solução de H_2SO_4 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 íons nitrito, nitrato e sulfato, concentração variável

- soluções-estoque individuais: KCl (Vetec), NaNO_3 (Vetec) e Na_2SO_4 (Biotec) 0,10 mol L⁻¹ foram preparadas por dissolução, em água deionizada, das massas adequadas dos seus respectivos sais previamente dessecados a 120°C em estufa durante 2 horas.
- padrões diluídos foram obtidos na concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ dos respectivos ânions.
- a mistura padrão para a obtenção da curva de calibração foi preparada por adição de 50 μL de cada solução padrão 0,10 mol L⁻¹ para o volume final de 50 mL com água deionizada.
- padrões diluídos para análise cromatográfica foram obtidos no intervalo de concentração de 2 a 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ preparados em tubos de reação *Eppendorf* com volume final de 1000 μL .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CLORETO, NITRATO E SULFATO NO MPA

Ao longo das quatro campanhas foram obtidas 44 amostras e 7 brancos de campo. A Tabela 3 apresenta os intervalos de concentração e as concentrações médias dos íons cloreto, nitrato e sulfato presentes nas frações $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ do material particulado atmosférico obtidas durante as campanhas em Londrina e Assis. Os dados completos estão apresentados na tabela no ANEXO D.

Em Assis, a concentração iônica total no $MP_{1,0}$ e no $MP_{2,5}$ correspondeu a 48 e 52%, respectivamente. Os íons cloreto, nitrato e sulfato contribuíram com 10, 44 e 46% da massa total analisada, respectivamente. Na fração $< 2,5 \mu m$, a contribuição de cada íon foi de 13% do cloreto, 47% do nitrato e 40% do sulfato.

Em Londrina, os resultados obtidos na UEL mostraram que os ânions analisados contribuíram com 56% no $MP_{1,0}$ e 44% no $MP_{2,5}$. Comparativamente foram encontrados 11% de cloreto, 23% de nitrato e 66% de sulfato na fração $< 1,0 \mu m$ e na fração $< 2,5 \mu m$ a contribuição individual foi de 37% de cloreto, 35% de nitrato e 28% de sulfato.

No local residencial, em Londrina, a contribuição iônica no $MP_{1,0}$ foi de 39% enquanto que no $MP_{2,5}$ foi de 61%. Individualmente na fração $< 1,0 \mu m$ os íons representaram 13% de cloreto, 27% de nitrato e 60% de sulfato. Na fração $< 2,5 \mu m$, os íons representaram 21% de cloreto, 33% de nitrato e 46% de sulfato.

Já no estacionamento fechado do estabelecimento comercial em Londrina, no $MP_{1,0}$ a contribuição iônica foi de 35% e no $MP_{2,5}$ foi de 65%. Os íons cloreto, nitrato e sulfato contribuíram com 26, 44 e 30% na massa total analisada, respectivamente. Na fração $< 2,5 \mu m$, a contribuição de cada íon foi de 19% do cloreto, 51% do nitrato e 30% do sulfato.

Das quatro campanhas realizadas, somente durante a amostragem feita no estacionamento ocorreu precipitação em todos os dias.

Para comparação entre as médias de duas amostras independentes, foi aplicado o teste F (BARROS NETO *et al.*, 2007) onde são combinadas duas variâncias amostrais em uma única estimativa conjunta.

Tabela 3 – Intervalo e concentração iônica média^a ($\mu\text{g m}^{-3}$) no MPA nas frações $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ em Londrina e Assis (2011 e 2012).

| LOCAL | MP (μm) | CLORETO | NITRATO | SULFATO |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Londrina (UEL) | 1,0 | 0,03 – 0,11 (0,05 \pm 0,046) | 0,03 – 0,25 (0,10 \pm 0,093) | 0,07 – 0,95 (0,29 \pm 0,31) |
| | 2,5 | n.d. – 0,82 (0,20 \pm 0,29) | 0,07 – 0,45 (0,19 \pm 0,12) | 0,08 – 0,41 (0,15 \pm 0,11) |
| Assis (FEMA) | 1,0 | 0,12 – 0,27 (0,18 \pm 0,04) | 0,38 – 1,29 (0,79 \pm 0,28) | 0,58 – 1,1 (0,84 \pm 0,21) |
| | 2,5 | 0,12 – 0,44 (0,26 \pm 0,10) | 0,39 – 1,48 (0,93 \pm 0,38) | 0,20 – 1,08 (0,78 \pm 0,31) |
| Londrina (estacionamento) | 1,0 | 0,04 – 0,81 (0,24 \pm 0,324) | 0,03 – 1,62 (0,4 \pm 0,68) | 0,11 – 0,39 (0,27 \pm 0,11) |
| | 2,5 | n.d. – 0,51 (0,32 \pm 0,20) | 0,10 – 3,06 (0,87 \pm 1,25) | 0,32 – 0,62 (0,52 \pm 0,12) |
| Londrina (residencial) | 1,0 | 0,01 – 0,02 (0,02 \pm 0,002) | 0,02 – 0,06 (0,04 \pm 0,01) | 0,07 – 0,13 (0,09 \pm 0,03) |
| | 2,5 | 0,04 – 0,06 (0,05 \pm 0,009) | 0,06 – 0,10 (0,08 \pm 0,02) | 0,08 – 0,16 (0,11 \pm 0,03) |

^a valores médios \pm desvio padrão)
n.d = não determinado; abaixo do LQ do método

Analisando aos pares as concentrações iônicas nas duas frações de tamanho do MPA observou-se que não houve diferenças significativas entre seus valores. No entanto, algumas considerações podem ser apontadas através do perfil das concentrações.

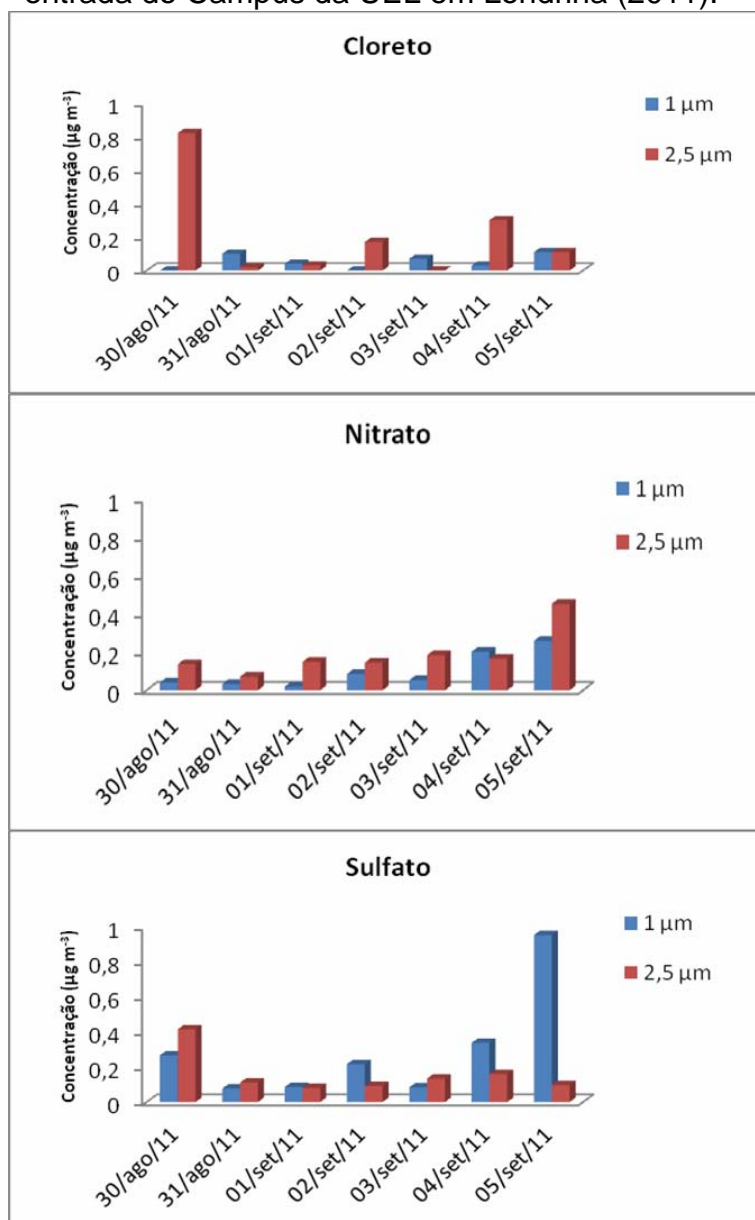
As Figuras a seguir apresentam o perfil comparativo das concentrações dos íons nas duas frações de tamanho do MPA. A Figura 6 mostra os dados de Londrina/UEL.

Maiores concentrações de cloreto apareceram no $MP_{2,5}$. Normalmente o cloreto é mais encontrado no modo de partículas grossas (MP_{10}). As de menor diâmetro podem ser emitidas durante processo de combustão (lixo ou biomassa) (FREITAS e SOLCI, 2009).

Em Assis, o perfil do nitrato mostra predominância na fração $MP_{2,5}$ enquanto o sulfato predomina na fração $MP_{1,0}$. Nitrato e sulfato tem origem antrópica, principalmente proveniente da queima de combustível em veículos (WANG *et al*, 2002; YAO *et al*, 2004).

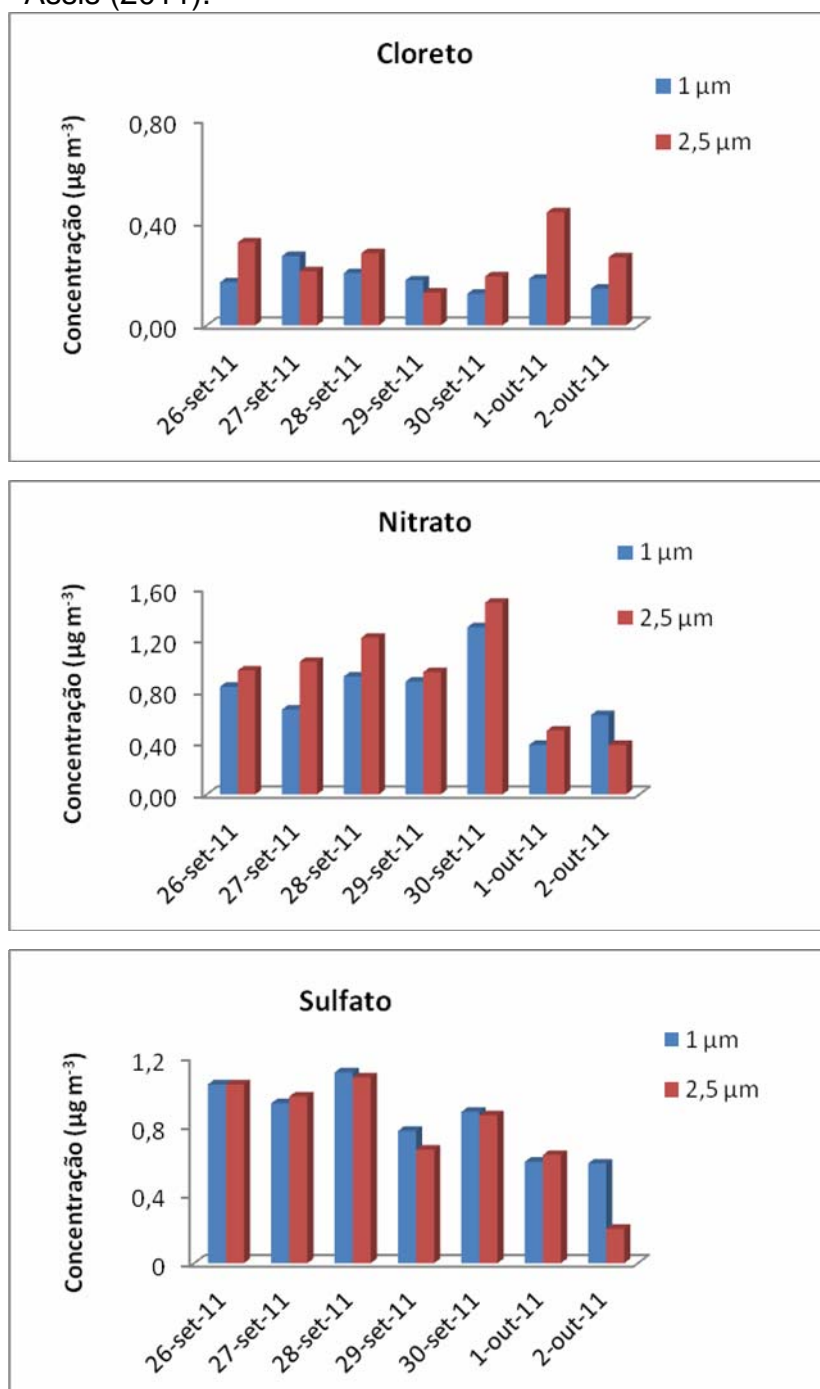
A Figura 7 apresenta o perfil das concentrações dos íons em Assis.

Figura 6 - Perfil das concentrações de cloreto, nitrato e sulfato no $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ na entrada do Campus da UEL em Londrina (2011).



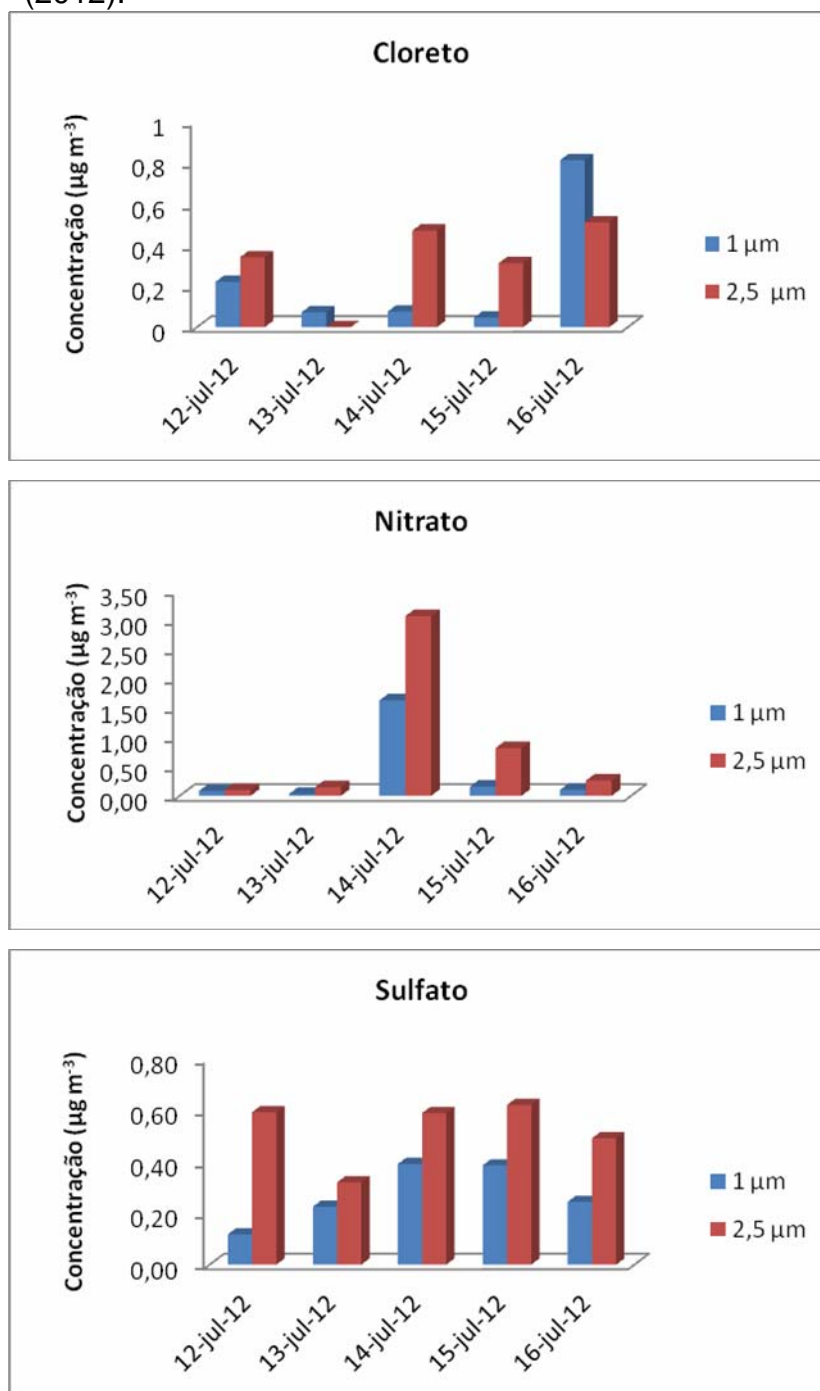
Na UEL, cloreto e nitrato predominaram no $MP_{2,5}$. Considerando o perfil do sulfato observa-se uma distribuição entre as duas frações.

Figura 7 – Perfil das concentrações de cloreto, nitrato e sulfato no $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ em Assis (2011).



Na Figura 8 é apresentado o perfil das concentrações dos íons no estacionamento fechado e na Figura 9 na área residencial, ambos em Londrina.

Figura 8 - Perfil das concentrações de cloreto, nitrato e sulfato no MP_{1,0} e MP_{2,5} no estacionamento fechado de estabelecimento comercial em Londrina (2012).

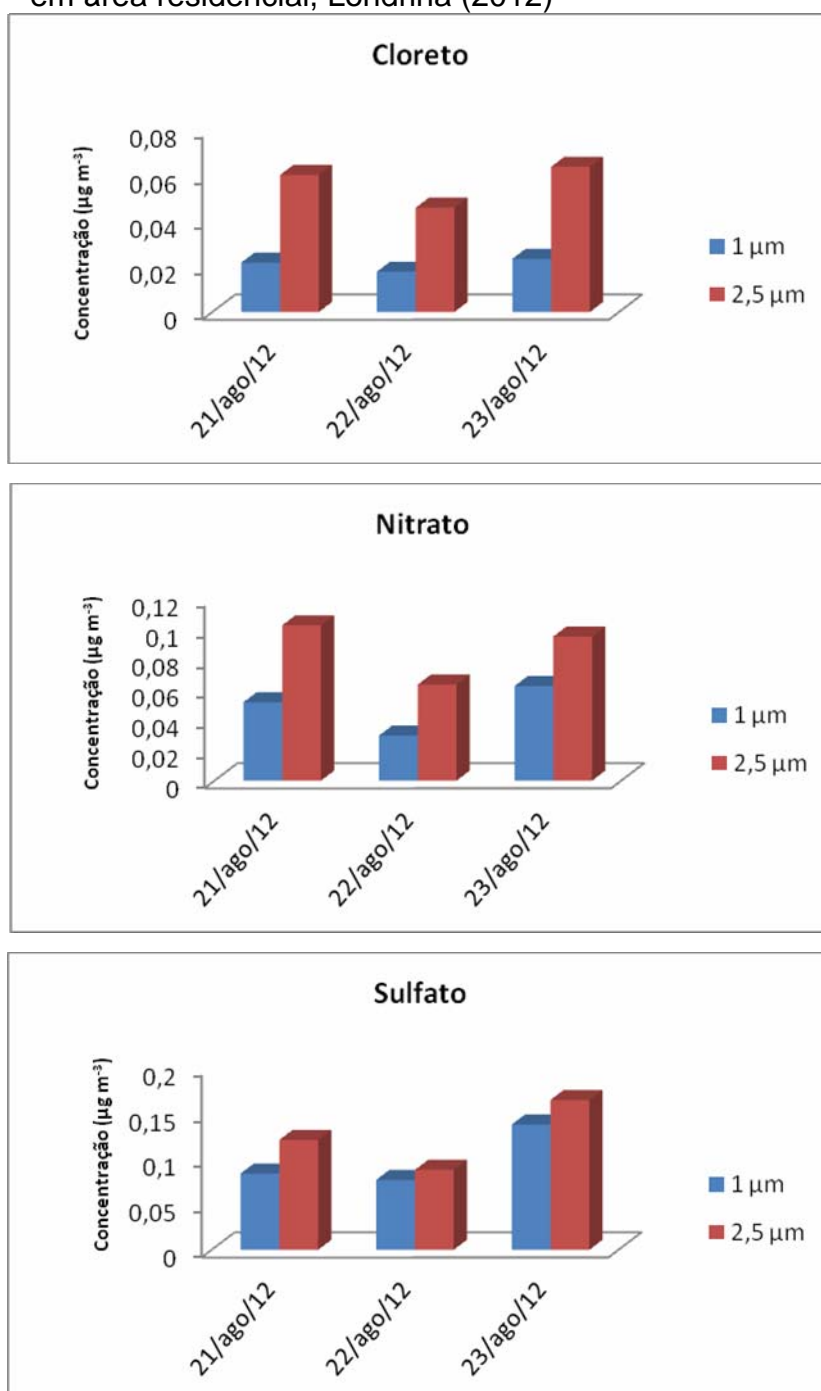


No ambiente fechado, onde as fontes são identificadas, cloreto, nitrato e sulfato apresentam o perfil diário com predominância no MP_{2,5}. São fontes neste local, principalmente as emissões provenientes dos processos de combustão em veículos leves, em baixa velocidade. Consideram-se ainda as emissões que ocorrem durante a ignição a frio nos veículos e as motocicletas. Este ambiente pode

ser considerado como assinatura das emissões para MP fino de motores a etanol e gasolina/etanol.

Apesar do pequeno número de amostras na área residencial, observa-se na Figura 9 a predominância dos componentes inorgânicos secundários no $MP_{2,5}$.

Figura 9 – Perfil das concentrações de cloreto, nitrato e sulfato no $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ em área residencial, Londrina (2012)



5.2 IDENTIFICAÇÃO DE FONTES: ANÁLISE DAS RAZÕES $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$

Vários estudos demonstraram que a razão entre as massas de nitrato e sulfato ($\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$) podem ser utilizadas para avaliar a contribuição de fontes móveis e estacionárias de enxofre e nitrogênio na atmosfera (XU *et al.*, 2012; LAI *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2006; YAO *et al.*, 2002). Observou-se que quanto maior a razão das concentrações de $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ houve predominância das fontes móveis sobre as fontes estacionárias de emissão de poluentes. (Arimoto *et al.*, 1996). A Tabela 4 apresenta os valores das razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ calculadas para os $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ nos diferentes ambientes amostrados.

Tabela 4 - Razões entre as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de nitrato e sulfato nos $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ em Assis e Londrina (ambientes abertos e fechado).

| Local | Data | $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ | |
|-------------------------|----------|----------------------------------|-------------------|
| | | $\text{MP}_{1,0}$ | $\text{MP}_{2,5}$ |
| Aberto (Assis) | 26/09/11 | 0,80 | 0,92 |
| | 27/09/11 | 0,71 | 1,06 |
| | 28/09/11 | 0,82 | 1,13 |
| | 29/09/11 | 1,14 | 1,43 |
| | 30/09/11 | 1,47 | 1,73 |
| | 01/10/11 | 0,65 | 0,79 |
| | 02/10/11 | 1,06 | 1,92 |
| Aberto (Londrina) | 30/08/11 | 0,15 | 0,33 |
| | 31/08/11 | 0,43 | 0,64 |
| | 01/09/11 | 0,22 | 1,83 |
| | 02/09/11 | 0,39 | 1,57 |
| | 03/09/11 | 0,63 | 1,37 |
| | 04/09/11 | 0,60 | 1,03 |
| | 05/09/11 | 0,27 | 4,65 |
| Aberto (Residencial) | 21/08/12 | 0,62 | 0,85 |
| | 22/08/12 | 0,39 | 0,72 |
| | 23/08/12 | 0,45 | 0,58 |
| Fechado | 12/07/12 | 0,72 | 0,17 |
| | 13/07/12 | 0,16 | 0,46 |
| | 14/07/12 | 4,17 | 4,93 |
| | 15/07/12 | 0,41 | 1,31 |
| | 16/07/12 | 0,42 | 0,53 |

Em Assis, as razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ no $\text{MP}_{1,0}$ variaram de 0,65 a 1,47 mostrando a mistura de fontes veiculares e estacionárias. Neste contexto vale ressaltar que emissões provenientes de veículos movidos a diesel também são fontes de MP fino contendo sulfato. As razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ no $\text{MP}_{2,5}$ variaram entre 0,70 a 1,92 predominando as razões maiores que a unidade nos dias de semana. Estes valores mostram que a frota veicular é uma das responsáveis pela emissão do MPA nesta fração de tamanho.

Em Londrina, as amostras obtidas no Campus da UEL mostram a incidência maior de fontes estacionárias na fração $\text{MP}_{1,0}$ pois as razões encontraram-se no intervalo de 0,15 a 0,63 mostrando a predominância do sulfato neste tamanho de partículas. Já na fração $\text{MP}_{2,5}$ foram obtidos os valores de 0,33 a 4,65 sendo 90% correspondente a valores superiores a 1. Neste caso, pode-se considerar que no sítio de amostragem em Londrina prevalecem as fontes veiculares com emissões de óxidos de nitrogênio e consequente formação do nitrato particulado. O local situa-se na entrada do Campus Universitário com intenso fluxo de veículos leves, motocicletas e ônibus periódicos além da proximidade da rodovia estadual.

No sítio residencial em Londrina, todas as razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ com valores inferiores à unidade inferem que as fontes estacionárias são então mais significativas. Ocorre que neste local, as emissões veiculares são mais baixas devido ao baixo fluxo veicular e ainda, podem haver emissões de enxofre devido à fontes clandestinas de esgoto pois o local é muito próximo à um fundo de vale onde corre um pequeno curso de água.

Os resultados obtidos das amostras do ambiente fechado, isto é, o estacionamento comercial, mostra através das razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ que 70% dos dados foram abaixo da unidade, exceto para a quarta-feira (dia 14/06/2012) onde houve um expressivo aumento na razão $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$. Supõem-se que sendo o ambiente com pouca luz solar, reações fotoquímicas para formação de poluentes secundários não sejam expressivas neste contexto. As emissões devem ocorrer diretamente do cano de escape e da poeira resuspensa pelo tráfego dos veículos.

5.3 Correlação Entre Cada Ânion e o MPA

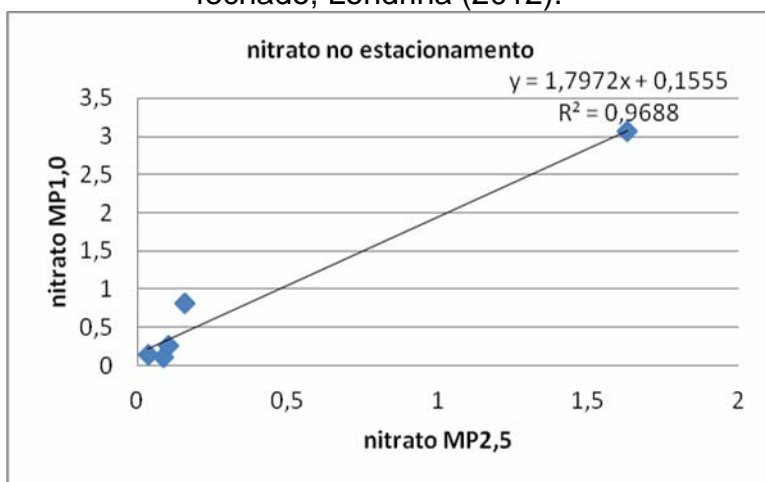
A comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato nos MPA 1,0 e 2,5 foi realizada através do cálculo das correlações entre as diferentes espécies. Correlações significantes entre as espécies no MP podem indicar (a) fontes semelhantes e/ou (b) semelhante geração e/ou mecanismos de remoção e/ou (c) transporte atmosférico similar (KOULOURI *et al.*, 2008).

5.3.1 Ambiente Fechado – Assinatura das Emissões

Como já foi relatado, no estacionamento fechado do estabelecimento comercial em Londrina, a maior contribuição iônica foi no MP_{2,5} (65%) e com 51% do nitrato.

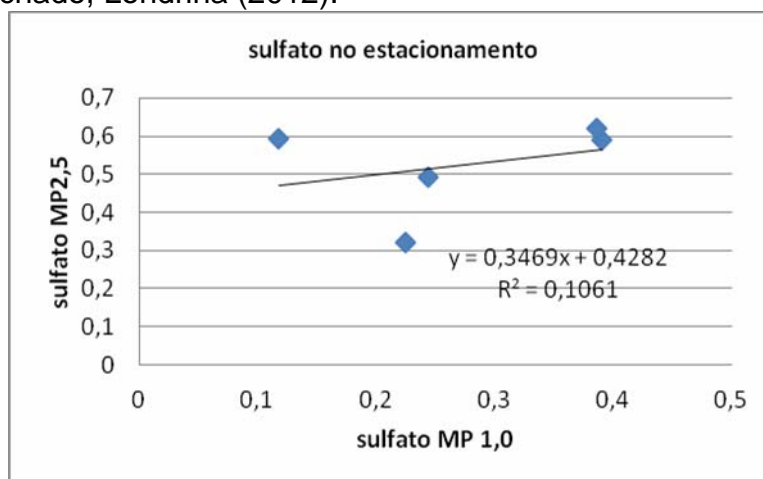
A Figura 10 mostra a correlação entre o nitrato nas duas frações de tamanho no estacionamento em Londrina. O coeficiente de correlação foi 0,968 mostrando que o nitrato presente em ambas frações tem a mesma origem. Como a origem é a combustão veicular, infere-se que o processo de formação do MPA é no modo de acumulação durante a queima de combustíveis leves, como etanol, gasolina/etanol.

Figura 10 - Correlação entre nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos MP_{1,0} e MP_{2,5} no estacionamento fechado, Londrina (2012).



A Figura 11 mostra a correlação do sulfato nas frações do MPA. O coeficiente de correlação calculado foi de 0,106 mostrando que a fonte de sulfato no MP_{1,0} difere da fonte de MP_{2,5}.

Figura 11 - Correlação entre sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos MP_{1,0} e MP_{2,5} no estacionamento fechado, Londrina (2012).



Nas Figuras 12 e 13 foram correlacionados nitrato e sulfato no MP_{2,5} e MP_{1,0} no estacionamento. Como pode ser observado, os coeficientes de correlação foram de 0,164 e 0,364 mostrando mais uma vez que as fontes dos MPA secundários são distintas.

Figura 12 - Correlação entre sulfato e nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no MP_{2,5} no estacionamento fechado, Londrina (2012).

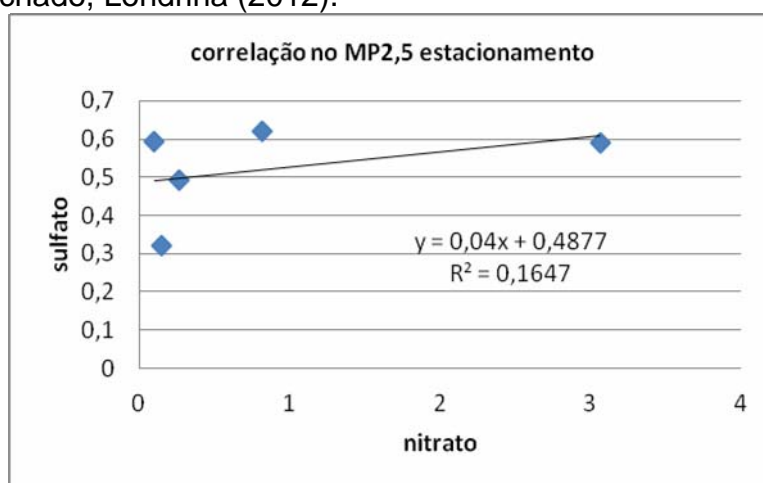
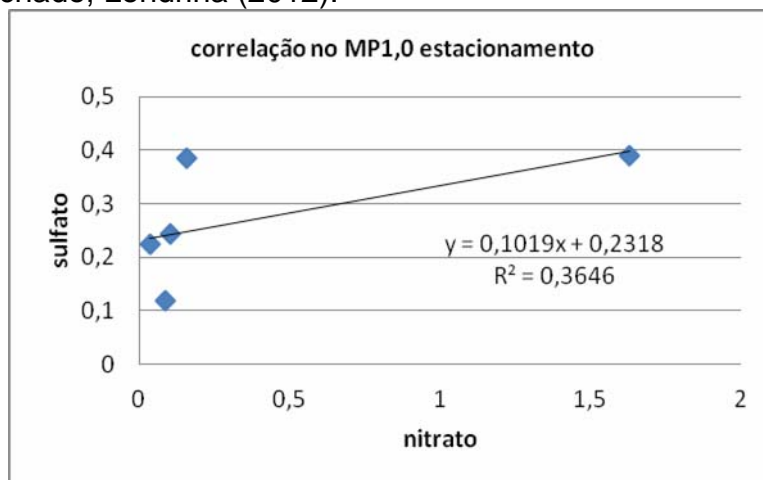


Figura 13 - Correlação entre sulfato e nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $\text{MP}_{1,0}$ no estacionamento fechado, Londrina (2012).

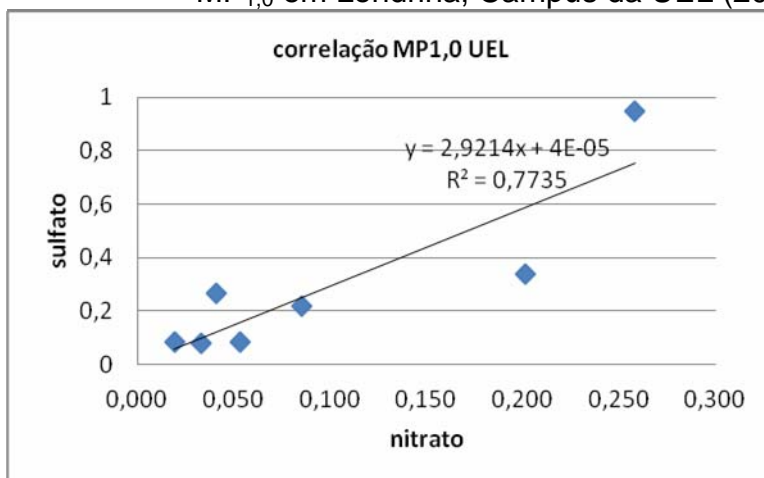


Baseado nestes dados pode-se inferir que a fonte para a origem do sulfato é distinta da do nitrato. Como o nitrato tem procedência no processo de combustão da frota veicular leve, o MPA secundário contendo sulfato pode ter sua origem fora deste ambiente, sendo, por exemplo, transportado através dos pneus para o interior do local e ocorrendo a resuspensão de poeiras do solo para o ar ambiente e ainda através da ventilação do exterior para o interior.

5.3.2 Correlação Entre Nitrato e Sulfato nos Ambientes Abertos

A Figura 14 mostra o gráfico de correlação entre os íons nitrato e sulfato no $\text{MP}_{1,0}$ obtidos nas amostras do Campus da UEL. Observa-se que há correlação entre os íons ($r = 0,73$) que pode indicar a mesma fonte para os MPA secundários, ou semelhantes processos de formação, como conversão g-p (gás para partícula). Da mesma forma esta relação razoavelmente mostrada pelo modelo linear sugere inclusive a possibilidade de processos de remoção e de transporte atmosféricos similares.

Figura 14 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $\text{MP}_{1,0}$ em Londrina, Campus da UEL (2011).



Na Figura 15, é apresentada a comparação entre nitrato e sulfato no $\text{MP}_{2,5}$ na UEL, onde observa-se que não houve correlação. Os processos de formação/remoção do MPA secundário se diferem para o nitrato e sulfato nesta faixa de tamanho. A origem do nitrato pode ser da frota veicular tanto no $\text{MP}_{1,0}$ como no $\text{MP}_{2,5}$ como mostra a correlação na Figura 16.

Figura 15 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $\text{MP}_{2,5}$ em Londrina, Campus da UEL (2011).

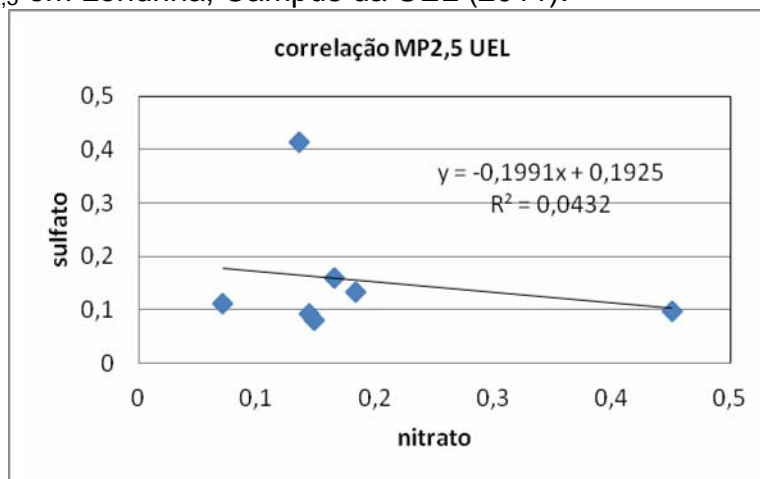
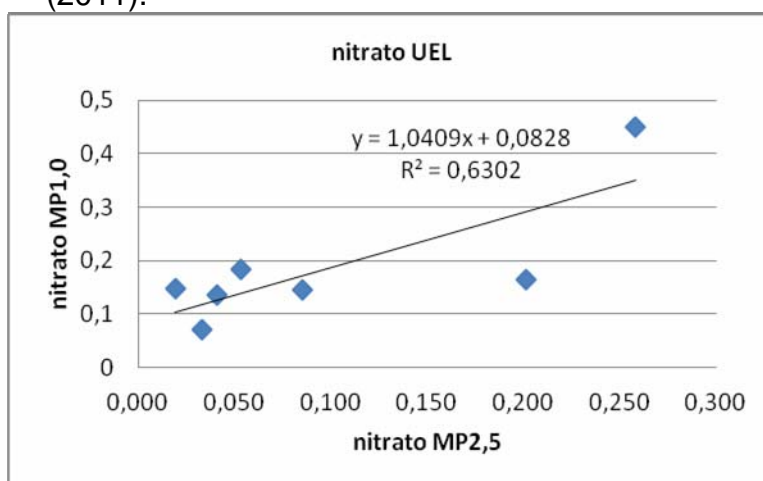


Figura 16 - Correlação entre nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ no Campus da UEL (2011).



Para os dados de Assis, as comparações são apresentadas nas Figuras 17, 18, 19 e 20.

Figura 17 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $\text{MP}_{1,0}$ em Assis (2011).

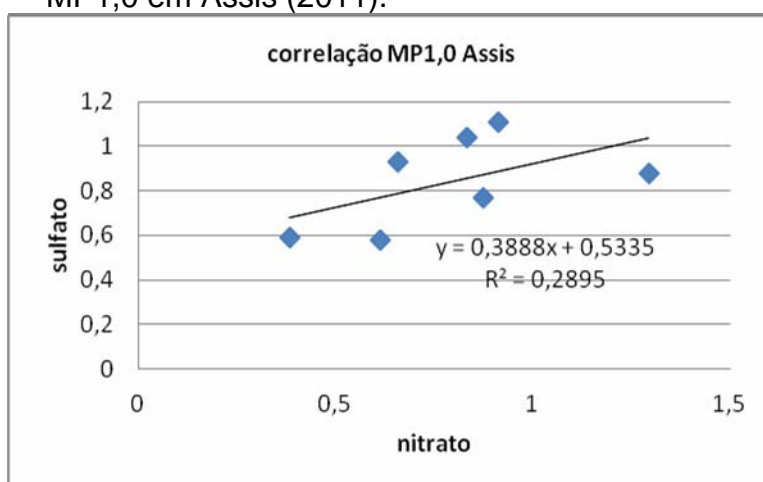


Figura 18 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no $\text{MP}_{2,5}$ em Assis (2011).

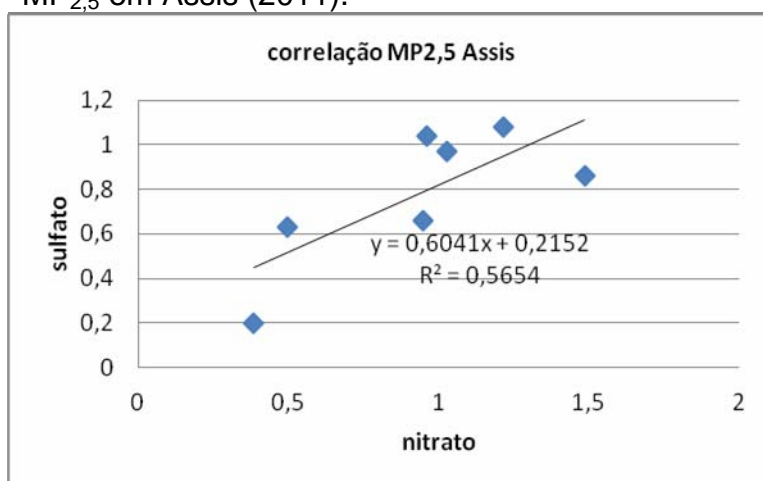


Figura 19 - Correlação do nitrato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ em Assis (2011).

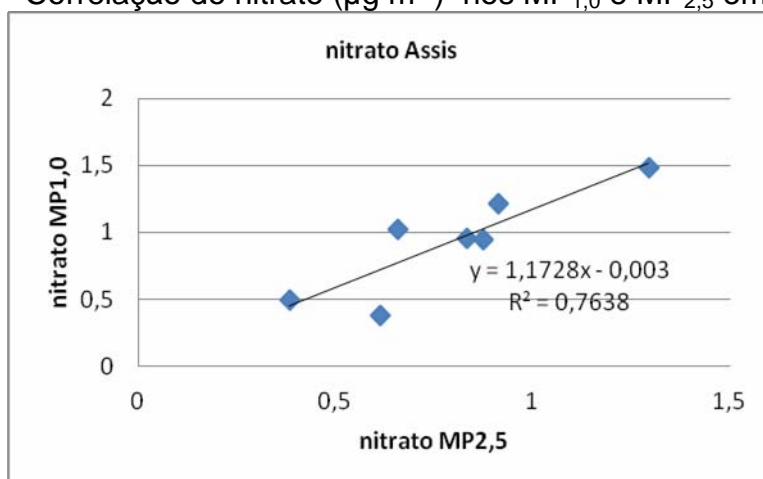
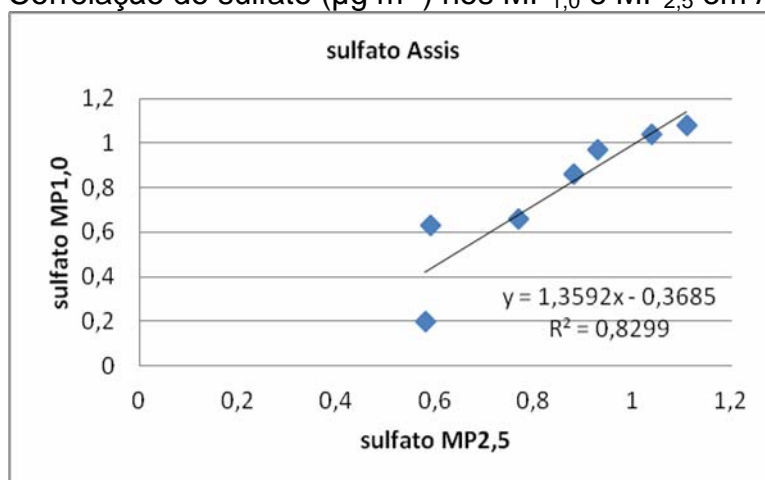


Figura 20 - Correlação do sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ em Assis (2011).



Os resultados mostram através das boas correlações entre todos os ânions e as frações estudadas (nitrito $R^2 = 0,763$ e sulfato $R^2 = 0,829$) que ocorrem processos de formação/remoção distintos.

Os resultados de Assis mostram ainda que para o $MP_{2,5}$ há uma tendência no modelo linear de correlação para o nitrito e sulfato que apesar de terem origem distintas podem estar sendo removidos semelhantemente.

Apesar da pequena quantidade de amostras obtidas no ambiente residencial, a análise das correlações iônicas oferece informação interessante. As Figuras 21 e 22 apresentam as correlações lineares entre os íons estudados nos $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$. Observa-se boa correlação entre os ânions e as faixas de tamanho do MPA estudadas: nitrito $R^2 = 0,765$ e sulfato $R^2 = 0,891$. Os resultados indicam que a origem ou remoção dos MPA secundários nas frações são semelhantes.

Figura 21 - Correlação do nitrito ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ residencial (2012).

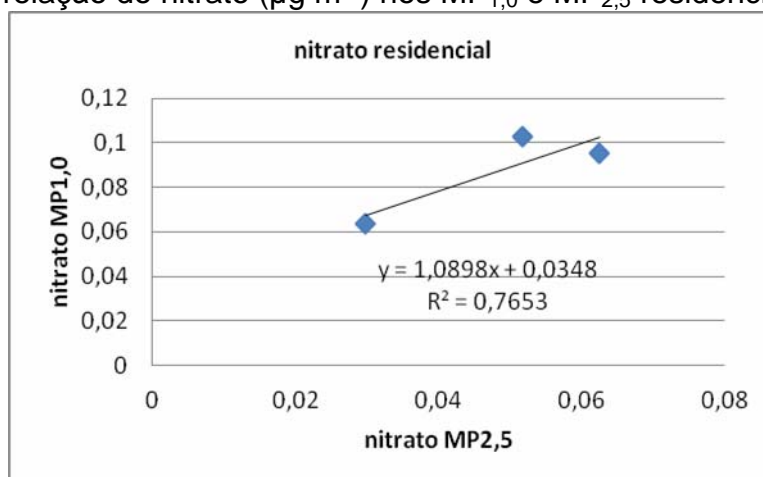
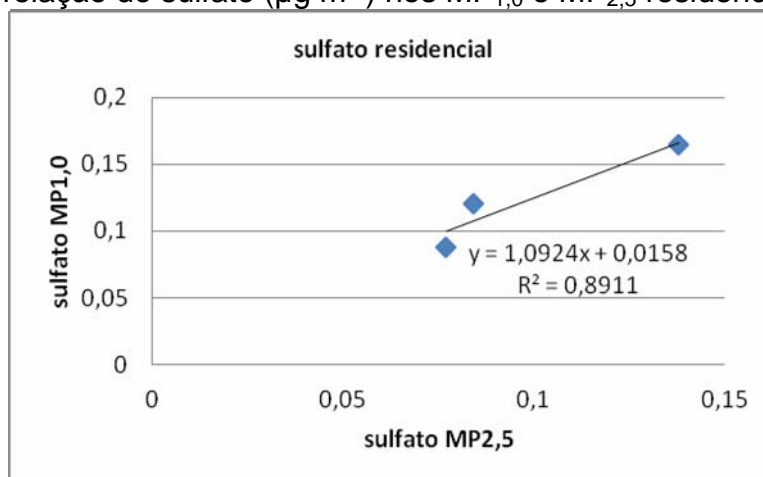


Figura 22 - Correlação do sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) nos $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ residencial (2012).



No entanto, conforme Figuras 23 e 24, nas comparações entre as duas espécies, nitrato e sulfato nos MP_{1,0} e MP_{2,5} apontam uma mesma tendência. De acordo com os resultados da Tabela 3, as razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ foram 0,44 para o MP_{1,0} e 0,72 para o MP_{2,5} indicando que fontes estacionárias são preferenciais às fontes móveis. O local residencial é menos impactado por emissões veiculares, mas possui vegetação abundante e corpos de águas pluviais visíveis.

Figura 23 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no MP_{1,0} residencial (2012).

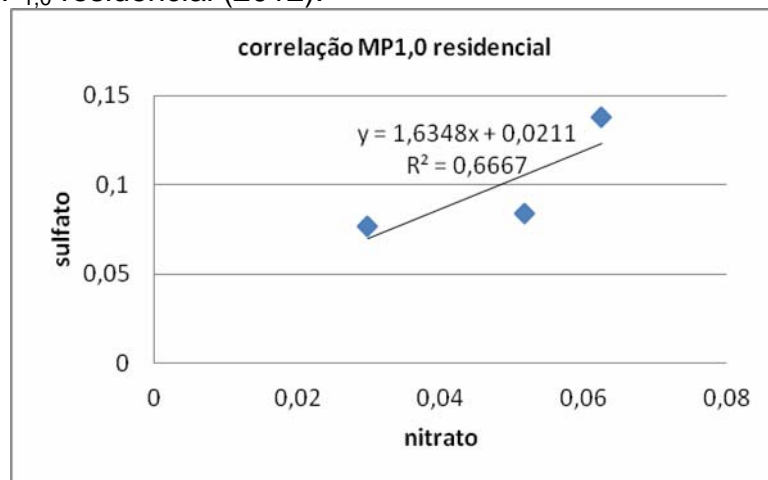
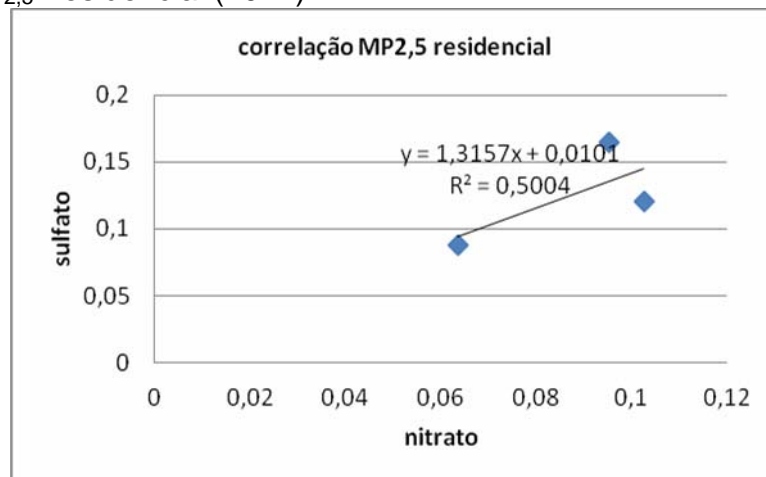


Figura 24 - Comparação entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\mu\text{g m}^{-3}$) no MP_{2,5} residencial (2012).



CONCLUSÕES

Amostras de MP foram coletadas em Londrina/PR e Assis/SP e analisadas com o objetivo de investigar a correlação existente entre espécies iônicas solúveis provenientes de fontes antrópicas (nitrato e sulfato). O estudo focou especificamente o MPA nas frações de 2,5 e 1,0 μm .

Considerando as razões inferiores que 1,0 para o $\text{MP}_{1,0}$ em Londrina e em Assis, pode-se sugerir que foram as fontes fixas responsáveis pela emissão de material particulado fino. No $\text{MP}_{2,5}$ onde os valores das razões encontrados foram superiores a 1, sugere-se a contribuição proveniente de queima de combustíveis pela frota veicular.

Resultado obtido no local fechado mostrou a assinatura para emissões da frota veicular de veículos leves (etanol + gasolina) com razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ inferiores à unidade. Neste local não há predominância de processos fotoquímicos implicando na formação do MP secundário.

Os dados obtidos em locais abertos como Londrina e Assis mostraram que cloreto, nitrato e sulfato podem ter mecanismos de formação ou remoção distintos dependendo da fração de tamanho do MPA.

O cálculo das razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ e das correlações entre as espécies presentes no material particulado secundário foram coerentes, mostrando que a ferramenta $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ pode ser aplicada para inferir sobre fontes de contaminantes atmosféricos, distinguindo fontes veiculares das fixas e auxiliar em estudos para revisão dos padrões vigentes de poluentes legislados.

REFERÊNCIAS

- ARIMOTO, R., DUCE, R.A., SAVOIE, D.L., PROSPERO, J.M., TALBOT, R., CULLEN, J.D., TOMZA, U., LEWIS, N.F., RAY, B.J. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during Pem-West A. *Journal of Geophysical Research*, v. 101, p. 2011–2023, 1996.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARROS NETO, B.; SCARMINO, I.S.; BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Editora Unicamp, 3ª ed, 2007.
- BEHERA, S. N.; SHARMA, M. Investigating the potential role in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment. *Science of the Total Environment*. 2010.
- BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford New York, 1999.
- CARTAS CLIMÁTICAS DO ESTADO DO PARANÁ. Instituto Agrônomo do Estado do Paraná. Londrina/PR, IAPAR, 1998.
- CARVALHO, L.R.F.; SOUZA, S. R.; Martinis, B. S.; Korn, M. Monitoring of the ultrasonic irradiation effect on the extraction of airborne particulate matter by ion chromatography. *Analytica Chimica Acta*. v. 317, p. 171-179, 1995.
- CASTANHO, A. *A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1999.
- CASTRO, H, A.; GOUVEIA, N.; Escamilla-Cejudo, J., A. questões metodológicas para a investigação dos efeitos da poluição do ar na saúde. *Revista brasileira de epidemiologia*, v.6, 2003.
- CHEUNG, K.; DAHER, N.; KAM, W.; SHAFET, M., M.; NING, Z. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2,5}) in the Los Angeles area. *Atmospheric Environment*. v. 45, p. 2651-2662, 2011.
- CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 003 de junho de 1990, Brasília.
- ELLER, C.C.; *Atlas do município de Londrina*. Londrina: Diretoria de Tecnologia da informação- DTI, 2000.
- FREITAS, A.M.; SOLCI, M.C. Caracterização do MP₁₀ e MP_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. *Química Nova*. v.32, n.7, p. 1750-1754, 2009.
- HARRISON, R.N; MORA, S.J; *Introductory chemistry for environmental sciences*. Cambridge University Press. 2ª ed, 1996.

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

HOBBS, P.V. *Introduction to atmospheric chemistry*. Cambridge: University Press, 2000.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ (IAPAR). Agrometeorologia: dados diários de Londrina. Disponível em <<http://www.iapar.br>>. Acesso em setembro de 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Cidades. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em agosto de 2012.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Agrometeorologia. Disponível em <<http://www.inmet.gov.br>>. Acesso em setembro de 2012.

KOULOURI, E.; SAARIKOSKI, C.; THEODOSI, C.; MARKAKI, Z.; GERASOPOULOS, E.; KOUVARAKIS, G.; MAKELA, T.; HILLAMO, R.; MIHALOPOULOS, N. Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*. v. 42, p. 6542-6550, 2008.

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

LAI, S.; ZOU, S.; CAO, J.; LEE, S.; HO, K. Characterizing ionic species in PM_{2,5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China. *Journal of Environmental Sciences*. v.19, p. 939-947, 2007.

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

LI, N.; SIOUTAS, C.; CHO, A.; SCHMITZ, D.; MISRA, C.; SEMPFF, J.; WANG, M.Y.; OBERLEY, T.; FROINES, J.; NEL, A. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environmental Health Perspectives*. v.111, p. 455-460, 2003.

LEE, S.W. Fine particulate matter measurement and international standardization for air quality and emissions from stationary sources. *Fuel*. V.89, p. 874-882, 2010.

LIN, C. C.; CHEN, S. J.; HUANG, K. L.; LEE, W. J.; LIN, W. Y.; LIAO, C. J.; CHAUNG, H. C.; CHIU, H. Water-soluble ion in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected near a busy road and at a rural site. *Environmental Pollution*. v.45, p. 562-570, 2007.

MARTINS, C. M.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B.; Ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância na química da atmosfera. *Química Nova na Escola*. n. 5, 2003.

MANAHAN, S.E. *Environmental chemistry*. 6ª edição. Boca Raton: CRC Press, 1994.

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

MINGUILLÓN, M.C.; ARHANI, M.; SCHAUER, J.J.; SIOUTAS, C. Seasonal and spatial variations of sources of fine and quasi-ultrafine particulate matter in neighborhoods near the Los Angeles- Long Beach harbor. *Atmospheric Environment*. v. 42, p. 7317-7328, 2008.

MOZETO, A.A. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. Caderno temático. *Química Nova na Escola*. Maio, 2007.

PÉREZ, N; PEY, J.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ, J.M.; VIANA, M. Partitioning of major and trace components in PM₁₀-PM_{2,5}-PM_{1,0} at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment*. v. 24. P. 1677-1691, 2008.

PREFEITURA MUNICIPAL DE LONDRINA. *Dados geográficos*. 2012. Disponível em <<http://www1.londrina.pr.gov.br/>>. Acesso em agosto de 2012.

QUEIROZ, P.G.M.; JACOMINO, V.M.F.; MENEZES, M.A.B.C.; Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. *Química Nova*. v.30, nº5, p.1233-1239, 2007.

REVUELTA, M. A.; HARRISON, R.N.; NÚÑEZ, L.; GOMES-MORENO, F.J.; PUJADAS, M.; ARTÍNANO, B. Comparison of temporal features of sulphate and nitrate at urban and rural sites in Spain and the UK. *Atmospheric Environment*.v. 60, p. 383-391, 2012.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*.v.25, nº. 5, p. 771-780, 2004.

RAMANATHAN, V.; RAMANA, M. V.; ROBERTS, G.; KIM, D.; CORRIGAN, C.; CHUNG, C.; Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption. *Nature*, 448, 575, 2007.

ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. *Introdução à química ambiental*. 2 edição, Porto Alegre: Bookman, 2009.

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

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(03), p. 245-251, 1996.

TALEBI, S. M.; ABEDI, M. Determination of atmospheric concentrations of inorganic anions by ion chromatography following ultrasonic extraction. *Journal of Chromatography*. p. 118-121, 2005.

TSAI, Y.I.; CHEN, C.L. Atmospheric aerosol composition and source apportionments to aerosol in southern Taiwan, *Atmospheric Environment*. v.40, p. 4751-4763, 2006.

TERZI, E.; ARGYROPOULOS, G.; BOUGATIOTI, A.; MIHALOPOULOS, N.; NIKOLAU, K.; SAMARA, C.; Chemical composition and mass closure of ambient PM₁₀ at urban site. *Atmospheric Environment*. v.44, p. 2231-2239, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). *Integrated Science Assessment for Particulate Matter*. 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em agosto, 2012.

WANG, G.; HUANG, L.; GAO, S.; WANG, L.; Characterization of water-soluble species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in urban area in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*. v.36, p. 1299-1307, 2002.

WANG, Y.; ZHUANG, G.; ZHANG, X.; HUANG, K.; XU, C.; TANG, A.; CHEN, J.; AN, Z. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai. *Atmospheric Environment*. v. 40, p. 2935-2952, 2006.

WAYNE, R.P. *Chemistry of atmospheres*. Second edition. Oxford, 1991.

WHITBY, K.T.; CANTRELL, B. Fine particles, in International Conference on Environmental Sensing and Assessment. Las Vegas. Institute of Electrical and Eletronic Engineers, 1976.

XU, L.; CHEN, X.; JINSHENG, C.; ZHANG, F.; HE, C.; ZHAO, J.; YIN, L. Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China. *Atmospheric Research*, 104-105, p. 264-272, 2012.

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, 2002.

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, 2007.

ZHOY, M.; GUO, D. Simultaneous determination of chloride, nitrate and sulphate in vegetable samples by single-column ion chromatography. *Microchemical Journal*. v.65, p. 221-226, 2000.

ANEXOS

ANEXO A

Regulamentação do limite de partículas finas em diversas regiões do planeta

Diversos países têm adotado padrões de qualidade do ar para cada poluente com o objetivo de estabelecer limites de concentração na atmosfera. Sendo assim, encontram-se informações sobre recentes estudos e valores de padrões para algumas regiões do planeta.

Os padrões de MP_{10} e $MP_{2,5}$ estabelecido em 1998, foram atualizados em 2006, pela EPA (Agência de Proteção Ambiental) dos EUA. Assim, estabeleceu uma regulação para o $MP_{2,5}$ em que fixou a concentração de $35,0 \mu\text{g m}^{-3}$ (para média de 24 horas de amostragem) e de $15,0 \mu\text{g m}^{-3}$ para a média anual, o padrão do $MP_{2,5}$ foi introduzido no país pela primeira vez em 1997. A concentração do MP_{10} é a mesma estabelecida pela CONAMA.

O Organização Mundial da Saúde (OMS) utiliza valores-guias para serem alcançados como metas de forma gradativa, recomendando a concentração de $MP_{2,5}$ de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ para garantir o bem estar e a saúde da população, sendo que a exposição média é de 24 horas e de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ para média anual.

Já os países membros da União Europeia (UE) são obrigados a cumprir como limite para o $MP_{2,5}$ de $25 \mu\text{g m}^{-3}$, não podendo ser excedido mais do que sete vezes durante um ano e estas diretrizes foram fixadas em comum em um acordo entre os países. No Canadá, o $MP_{2,5}$ foi regulamentado por legislação federal em 2000, e a última revisão dos padrões de qualidade do ar foi realizada em 2003. Foi estabelecida a concentração limite de $30 \mu\text{g m}^{-3}$ para uma média de 24 horas de amostragem.

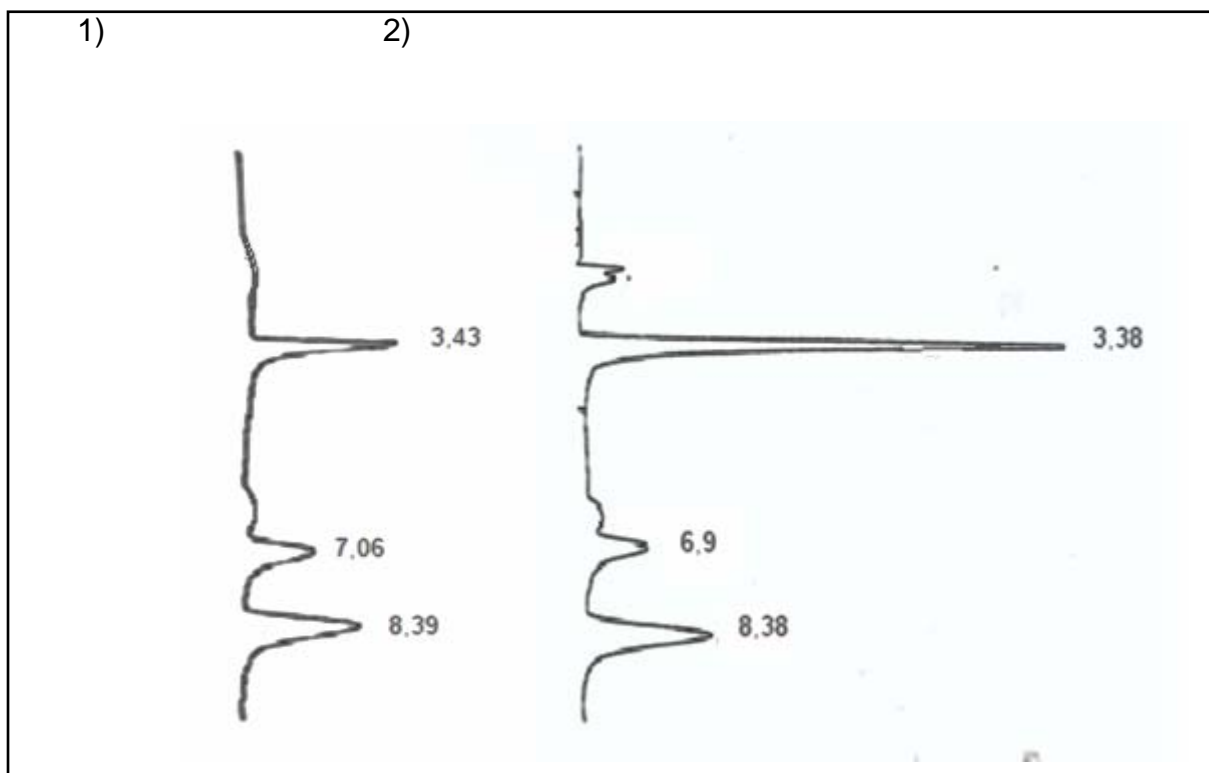
ANEXO B

Cromatogramas de padrões e amostra obtidos por cromatografia de íons

DETERMINAÇÃO DE ÍONS- CLAE (Troca iônica)

Cromatógrafo SYCAM S1100. Coluna Dionex Ionpac AS11(4x250 mm), pré-coluna Dionex Ionpac AG11 (4x50 mm) e micro-membrana supressora AMMS-II.

Eluente: NaOH : 14 mM, 1,5 ml min⁻¹; sistema de supressão de íons: H₂SO₄ 12,5 mM, 2 mL min⁻¹.



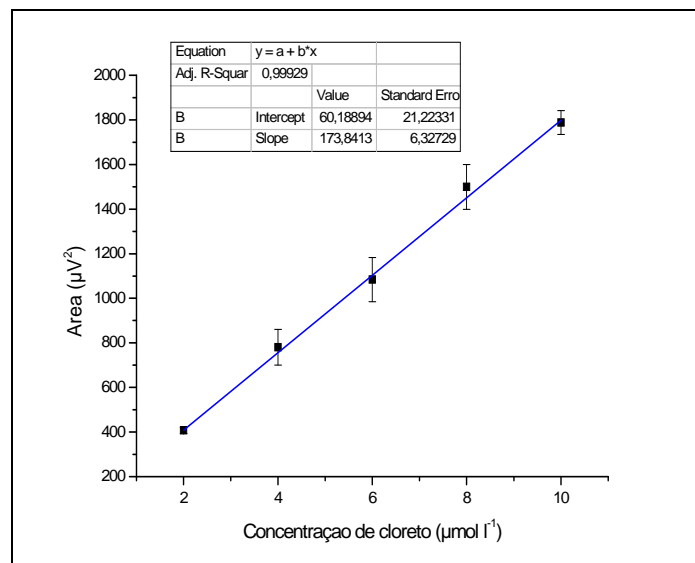
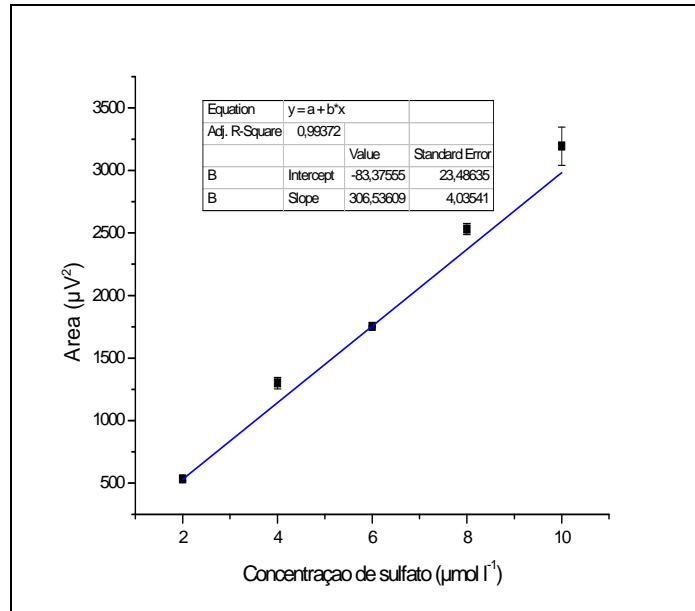
Cromatogramas de:

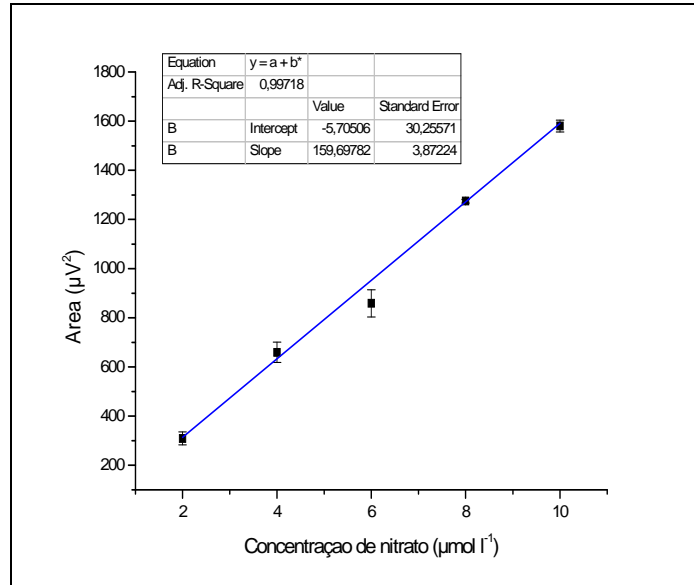
1) Padrão de ânions: (3,43) Cloreto; (7,06) Nitrato; (8,39) Sulfato.

2) Amostra: (3,38) Cloreto; (6,9) Nitrato; (8,38) Sulfato.

ANEXO C

Curvas analíticas de calibração para a determinação cromatográfica dos ânions





ANEXO D

Concentração dos íons Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} ($\mu\text{g m}^{-3}$) nas frações $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ durante as campanhas realizadas em Assis/SP e Londrina/PR.

| | Dias | $\text{MP}_{1,0}$ | | | $\text{MP}_{2,5}$ | | |
|---|-----------|-------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-----------------|--------------------|
| | | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} | Cl^- | NO_3^- | SO_4^{2-} |
| Assis | 26/set/11 | 0,17 | 0,83 | 1,04 | 0,32 | 0,96 | 1,04 |
| | 27/set/11 | 0,27 | 0,66 | 0,93 | 0,21 | 1,03 | 0,97 |
| FEMA | 28/set/11 | 0,20 | 0,91 | 1,11 | 0,28 | 1,22 | 1,08 |
| | 29/set/11 | 0,18 | 0,87 | 0,77 | 0,13 | 0,95 | 0,66 |
| | 30/set/11 | 0,12 | 1,29 | 0,88 | 0,19 | 1,48 | 0,86 |
| | 01/out/11 | 0,18 | 0,38 | 0,59 | 0,44 | 0,50 | 0,63 |
| | 02/out/11 | 0,14 | 0,61 | 0,58 | 0,26 | 0,39 | 0,2 |
| Londrina | 30/ago/11 | 0 | 0,04 | 0,27 | 0,82 | 0,14 | 0,41 |
| | 31/ago/11 | 0,1 | 0,03 | 0,08 | 0,02 | 0,07 | 0,11 |
| UEL | 01/set/11 | 0,04 | 0,02 | 0,09 | 0,03 | 0,15 | 0,08 |
| | 02/set/11 | 0 | 0,09 | 0,22 | 0,17 | 0,14 | 0,09 |
| | 03/set/11 | 0,07 | 0,05 | 0,08 | 0 | 0,18 | 0,13 |
| | 04/set/11 | 0,03 | 0,20 | 0,34 | 0,3 | 0,17 | 0,16 |
| | 05/set/11 | 0,11 | 0,25 | 0,95 | 0,11 | 0,45 | 0,10 |
| Londrina estacionamen to | 12/jul/12 | 0,22 | 0,09 | 0,11 | 0,34 | 0,10 | 0,59 |
| | 13/jul/12 | 0,07 | 0,03 | 0,23 | 0 | 0,15 | 0,32 |
| | 14/jul/12 | 0,08 | 1,62 | 0,39 | 0,47 | 3,06 | 0,59 |
| | 15/jul/12 | 0,04 | 0,16 | 0,39 | 0,31 | 0,82 | 0,62 |
| | 16/jul/12 | 0,81 | 0,10 | 0,24 | 0,51 | 0,26 | 0,49 |
| Londrina residencial | 21/ago/12 | 0,02 | 0,05 | 0,08 | 0,06 | 0,10 | 0,12 |
| | 22/ago/12 | 0,01 | 0,02 | 0,07 | 0,04 | 0,06 | 0,08 |
| | 23/ago/12 | 0,02 | 0,06 | 0,13 | 0,06 | 0,09 | 0,16 |