

VARIAÇÕES TEMPORAIS DO MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL FINO E GROSSO E ÍONS INORGÂNICOS SOLÚVEIS EM SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, SP

Patricia Alexandre de Souza¹, William Zamboni de Mello¹,
Rauda Lúcia Mariani² e Silvia Maria Sella³

Recebido em 18 agosto, 2010 / Aceito em 14 janeiro, 2011
Received on August 18, 2010 / Accepted on January 14, 2011

ABSTRACT. PM_{2,5} and PM_{2,5-10} samples were collected at São José dos Campos (São Paulo) from February 2004 to February 2005. During this time there were two periods of drought, one lasting for 25 consecutive days and a second one for 38 days. The later exhibited higher PM concentrations values than the first one. Data were divided into two groups, one comprising all measurements carried out during the 63 days without rain (dry period) and a second one comprising the remaining data (regular period). The PM_{2,5} and PM_{2,5-10} average concentrations were respectively 23 ± 7.5 and $19 \pm 7.9 \mu\text{g m}^{-3}$ during dry period and 14 ± 7.9 and $13 \pm 7.9 \mu\text{g m}^{-3}$ during regular period. There was a day-of-week variation with highest average concentrations on Wednesday (PM_{2,5}) and Thursday (PM_{2,5-10}) and lowest on Sunday. The PM_{2,5-10} exhibited the most pronounced variation suggesting an association with vehicular emissions. During both dry and regular periods, average SO₄²⁻ and NH₄⁺ concentrations were about 5 times higher in the fine than in the coarse fraction. PM_{2,5} ionic concentrations, especially that of K⁺, were higher in the dry period compared to regular one (except for Cl⁻, Na⁺ and Mg²⁺). Hierarchical cluster analysis and backward air mass trajectories indicate that during the dry period NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ and K⁺ associated with PM_{2,5} are significantly influenced by continental sources.

Keywords: atmospheric particulate matter, inhalable particles, fine particulate matter, coarse particulate matter, long-range transport.

RESUMO. Amostras de MP_{2,5} e MP_{2,5-10} foram coletadas em São José dos Campos (São Paulo) de fevereiro de 2004 a fevereiro de 2005. Nesse período ocorreram duas longas estiagens, com durações de 25 e 38 dias consecutivos. As concentrações de MP foram maiores na segunda do que na primeira. Os dados foram divididos em dois grupos, um contendo resultados das medições efetuadas durante as duas estiagens (período seco) e outro contendo os dados do restante do ano (período regular). As concentrações médias do MP_{2,5} e MP_{2,5-10} foram respectivamente $23 \pm 7,5 \mu\text{g m}^{-3}$ e $19 \pm 7,9 \mu\text{g m}^{-3}$ no período seco e $14 \pm 7,9 \mu\text{g m}^{-3}$ e $13 \pm 7,9 \mu\text{g m}^{-3}$ no período regular. Houve variação entre os dias da semana, com concentrações médias de MP maiores na quarta-feira (MP_{2,5}) e quinta-feira (MP_{2,5-10}) e menores no domingo. A variação mais acentuada ocorreu para o MP_{2,5-10}, sugerindo uma relação com emissões veiculares. Durante os períodos seco e regular, as concentrações de SO₄²⁻ e NH₄⁺ foram aproximadamente 5 vezes maiores no MP_{2,5} do que no MP_{2,5-10}. No MP_{2,5}, as concentrações iônicas foram maiores no período seco (exceto Cl⁻, Na⁺ e Mg²⁺), especialmente K⁺. Análise de agrupamentos e trajetórias reversas de massas de ar para o MP_{2,5} sugere influência continental de origem significativa para os íons NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ e K⁺.

Palavras-chave: material particulado atmosférico, partículas inaláveis, material particulado fino, material particulado grosso, transporte a longa distância.

¹ Programa de Pós-Graduação em Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-141 Niterói, RJ, Brasil. Tel.: +55(21) 2629-2199 – E-mails: pasouza@vm.uff.br; zamboni@geoq.uff.br

² Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Avenida dos Astronautas, 1758, Jardim da Granja, 12227-010 São José dos Campos, SP, Brasil. Endereço permanente: Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-141, Niterói, RJ, Brasil. Tel.: +55(12) 3208-6669 – E-mail: rauda.lucia@cptec.inpe.br

³ Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-141, Niterói, RJ, Brasil – E-mail: egq@vm.uff.br

INTRODUÇÃO

A poluição do ar provocada pelo material particulado (MP) atmosférico é um sério problema ambiental que atinge inúmeras regiões do mundo, especialmente as áreas urbanas e industrializadas. Além dos impactos adversos sobre a saúde humana (Englert, 2004; Ito et al., 2004; Yip et al., 2004; Gonçalves et al., 2005), a preocupação voltada ao MP atmosférico cresceu nas últimas duas décadas devido à sua influência negativa no balanço radiativo global (Wang et al., 2003; Artaxo et al., 2005; IPCC, 2007; Koçak et al., 2007). De forma geral, o MP atmosférico é constituído de uma mistura complexa de partículas líquidas e sólidas, de diâmetros na faixa entre 0,002 e 100 μm , compostas de substâncias orgânicas e inorgânicas (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Seinfeld & Pandis, 2006).

As partículas inaláveis (abrev.: PI ou MP_{10}) são aquelas que possuem diâmetro aerodinâmico (D_a) menor ou igual a 10 μm , capazes de penetrar no sistema respiratório humano, representando um risco para o desenvolvimento de doenças respiratórias e cardiovasculares. As PI são comumente subdivididas em finas e grossas (*inhalable fine and coarse particles*) (<http://www.epa.gov/oar/particlepollution>; acessado em: 25 jan. 2011), sendo as primeiras aquelas de D_a menor ou igual a 2,5 μm (abrev.: $\text{MP}_{2,5}$) e as últimas as de D_a entre 2,5 e 10 μm (abrev.: $\text{MP}_{2,5-10}$). Doravante, essas frações serão tratadas por MP fino (ou $\text{MP}_{2,5}$) e MP grosso (ou $\text{MP}_{2,5-10}$). Essas partículas podem ser emitidas diretamente de fontes naturais e antrópicas ou formadas na atmosfera através de processos de conversão gás-partícula (Willeke & Baron, 1993).

O presente trabalho, um complemento ao De Souza et al. (2010), avalia as variações temporais do MP fino e grosso, especialmente no que diz respeito aos períodos de estiagem em relação ao restante do ano, e de seus constituintes iônicos inorgânicos solúveis em água, e conjectura sobre as possíveis origens dessas substâncias na atmosfera urbana da cidade de São José dos Campos.

METODOLOGIA

Área de estudo

O município de São José dos Campos (SJC) encontra-se no Vale do Paraíba, no sudeste do Estado de São Paulo (SP), posicionado entre a Serra do Mar e Serra da Mantiqueira. O município possui uma área de 1.102 km^2 e uma população de aproximadamente 616 mil habitantes. O setor urbano de SJC ocupa o equivalente a 30% da área municipal. A cidade de SJC encontra-se a uma altitude de aproximadamente 600 m e o clima é classificado como tropical de altitude (Cwa), tipo climático que pre-

domina nos planaltos e serras do Sudeste do Brasil. A temperatura média anual é de 21°C, com médias mensais variando de 15°C (julho) a 23°C (fevereiro). A precipitação média anual é de 1.305 mm, com médias mensais variando de 32 mm (julho) a 216 mm (janeiro). Os ventos predominantes em SJC são os de norte-nordeste (NNE) e nordeste (NE), havendo também contribuições significativas das direções sul-sudoeste (SSW) e sul-sudeste (SSE) (CETESB, 2006).

O Vale do Paraíba é uma área altamente suscetível à poluição do ar devido à presença de um largo polo industrial e sua localização geográfica, entre a Serra do Mar e a Serra da Mantiqueira, fator que dificulta a dispersão dos poluentes atmosféricos (Molion, 1980; CETESB, 2006). Em 2004, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) estimou que em SJC 98% (ou 23 Gg) das emissões de dióxido de enxofre (SO_2) e 71% (ou 2,0 Gg) das de MP originaram-se de fontes fixas, dos quais 96% do SO_2 e 78% do MP resultaram da indústria de petróleo (CETESB, 2004). No caso dos óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), 62% (ou 8,7 Gg) das emissões foram atribuídas às fontes móveis (CETESB, 2004).

Amostragem

A amostragem do $\text{MP}_{2,5}$ e $\text{MP}_{2,5-10}$ foi conduzida de fevereiro de 2004 a fevereiro de 2005 em um local (23°12'48,6''S; 45°51'59,1''W) situado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em SJC. Esta foi efetuada por meio de um amostrador dicotômico MP_{10} Graseby Andersen modelo 241, que separa as duas frações de MP. As coletas foram realizadas num período de 24 h com intervalos de 6 dias entre uma coleta e outra. Os filtros empregados foram de fibra de Teflon de 2,0 μm de porosidade e 37 mm de diâmetro (Sierra-Andersen Tef-Disc™ Teflon). As particularidades relativas ao funcionamento do equipamento e aos procedimentos de amostragem encontram-se descritas em De Souza et al. (2010). Os resultados das concentrações do MP_{10} foram obtidos a partir da soma das frações fina e grossa, i.e., $\text{MP}_{10} = \text{MP}_{2,5} + \text{MP}_{2,5-10}$.

Extração e análises químicas

A massa do MP foi determinada gravimetricamente pela diferença de peso do filtro antes e após a coleta em uma balança analítica Sartorius com precisão de 10 μg . A solubilização do conteúdo dos filtros foi realizada pela adição de 50 mL de água destilada e deionizada em frascos de 100 mL de polietileno previamente lavados e secos, seguido da ultrassonificação (Thorton modelo GA-240) por 3 h e repouso por 12 h (De Souza et al., 2010). Em seguida, os extratos dos constituintes inorgânicos solúveis em

água foram transferidos para frascos de 100 mL de polietileno e preservados em *freezer*. Os íons analisados foram: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . A descrição detalhada do procedimento analítico encontra-se em De Souza et al. (2010). Os limites de quantificação ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos íons analisados, baseados em sete filtros limpos (INMETRO, 2010) e num volume teórico de ar equivalente a 24 m^3 ($T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$), foram: NH_4^+ (0,02), Na^+ (0,17), K^+ (0,11), Ca^{2+} (0,09), Mg^{2+} (0,01), Cl^- (0,24), SO_4^{2-} (0,06) e NO_3^- (0,02). A exatidão das análises dos íons Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} foi verificada por intermédio de diluições de amostra de água do mar padrão (IAPSO Standard Seawater; salinidade = 34,996; Ocean Scientific International Ltd., UK), cujos resultados apresentaram variações na faixa de $\pm 10\%$. A precisão das análises químicas estão na faixa de intervalo de $\pm 5\%$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações médias de 24 h do MP_{10} medidas no INPE foram comparadas às médias de 24 h do MP_{10} medidas em uma estação da qualidade do ar da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em SJC, situada a aproximadamente 2,8 km a norte-noroeste (NNW) do local de amostragem no INPE. As concentrações médias de 24 h do amostrador contínuo da estação da CETESB foram calculadas a partir das concentrações médias de 1 hora (http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_boletim_mensal.asp), correspondentes aos mesmos dias e horários das amostragens realizadas no INPE. A Figura 1 mostra a distribuição das concentrações de MP_{10} do INPE em relação às da CETESB. De acordo com o teste t de Student pareado, as concentrações médias de 24 h do MP_{10} do INPE e da estação da CETESB não foram estatisticamente diferentes entre si, visto que para $n = 52$ e um nível de significância de 0,01 ($P < 0,01$), os valores de $t_{\text{crítico}}$ (tabelado) e $t_{\text{calculado}}$ foram respectivamente 1,87 e 2,01 (Miller & Miller, 1993). Portanto, apesar do uso de técnicas de amostragem distintas (medição acumulada por impactador gravimétrico no INPE e medição contínua por monitor de atenuação de radiação β na estação da CETESB) e da localização e distância entre os pontos de amostragem, esses resultados apresentam boa concordância entre si.

As concentrações médias (\pm desvio-padrão, DP) do MP_{10} , para todo o período estudado, no INPE e na CETESB foram respectivamente $31,2 \pm 14,0$ e $27,0 \pm 14,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ($n = 52$). A concentração média no INPE foi 16% superior à média da CETESB. Esta diferença pode ser atribuída a vários fatores, entretanto, vale salientar que os ventos predominantes em SJC

são os de NNE e NE, e, em consequência disso, a contribuição das emissões veiculares da BR-116 pode, pelo menos em parte, constituir uma explicação para os níveis mais elevados de MP_{10} verificados no INPE em relação aos da CETESB. A BR-116 encontra-se respectivamente a 3,3 e 7,4 km de distância a NNE e NE do ponto de amostragem no INPE.

Concentrações do material particulado inalável fino e grosso

A Figura 2 apresenta a distribuição das concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ e $\text{MP}_{2,5-10}$ juntamente com os dados de precipitação ao longo do período de estudo (24/02/2004 até 24/02/2005). Os dados de precipitação são da estação meteorológica do INPE em SJC e foram obtidos do *website* da Fundação de Ciência, Aplicações e Tecnologia Espaciais (<http://strademaweb.funcate.org.br/STRADEMAWEB/>; acessado em: 25 jan. 2011). A precipitação acumulada no período de estudo foi de 1.125 mm, valor 12% inferior à média anual de 1.282 mm referente a uma série histórica de 61 anos de monitoramento (1942-2003) de uma estação pluviométrica do Departamento de Águas e Energia Elétrica localizada no município de SJC (<http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/bdhtm.exe/plu>; acessado em 25 jan. 2011).

Durante o período de monitoramento foram identificados dois longos períodos de estiagem. O primeiro, de 13 de junho a 07 de julho, com 25 dias de duração. Nesse período, as concentrações (médias de 24 horas) máximas do $\text{MP}_{2,5}$ e $\text{MP}_{2,5-10}$ foram $28,8$ e $18,5 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. O segundo, de 21 de julho a 17 de setembro, com 38 dias de duração. Neste último, as concentrações máximas do $\text{MP}_{2,5}$ e $\text{MP}_{2,5-10}$ foram $40,7$ e $38,4 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.

Com o intuito de se avaliar o comportamento e as características químicas do MP atmosférico mediante condições de ausência prolongada de chuvas, decidiu-se por reunir os dados destes dois períodos sem chuvas (designado por período seco) e compará-los ao restante dos dias juntos (designado período regular). A Tabela 1 apresenta os resultados das concentrações do MP referentes ao período seco e ao período regular. As concentrações médias do $\text{MP}_{2,5}$ e $\text{MP}_{2,5-10}$ foram respectivamente 1,6 e 1,4 vezes superiores no período seco comparado ao período regular. A razão média de $\text{MP}_{2,5}/\text{MP}_{10}$ em SJC foi 0,52, indicando que metade das partículas inaláveis são compostas por MP fino (De Souza et al., 2010). A Tabela 1 também mostra que, em média, a razão $\text{MP}_{2,5}/\text{MP}_{10}$ foi aproximadamente 10% superior no período seco quando comparado ao período regular indicando, assim, uma maior tendência ao acúmulo no ar do MP fino em relação ao grosso durante as estiagens.

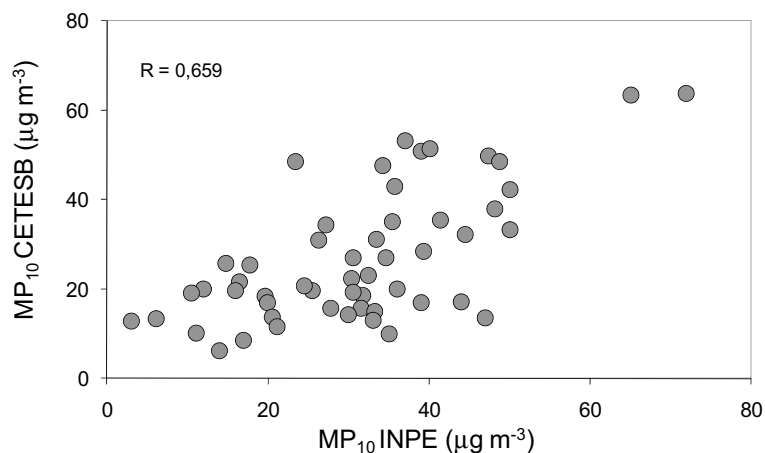


Figura 1 – Correlação entre as concentrações ($n = 52$) do material particulado inalável (MP_{10}) medidas no INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) e na estação de monitoramento da qualidade do ar da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) em São José dos Campos.

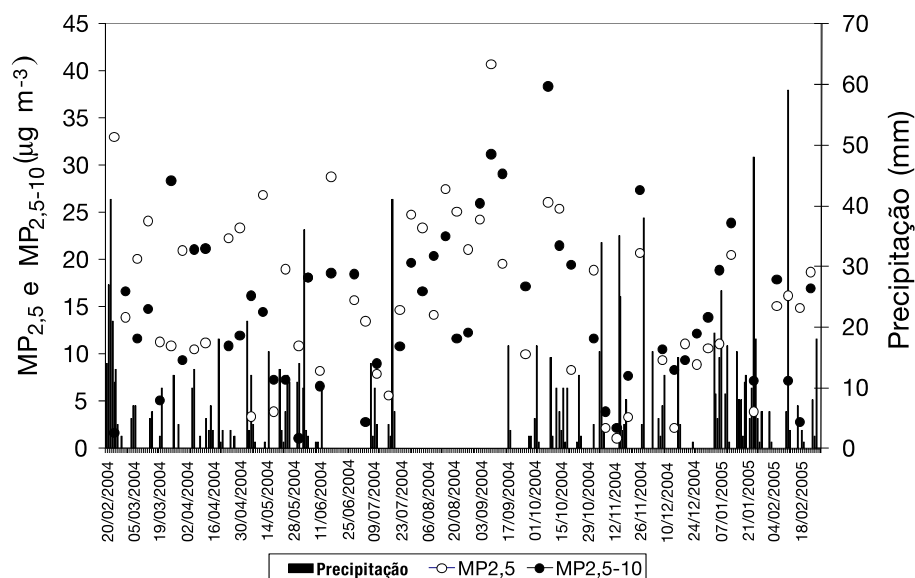


Figura 2 – Distribuição das concentrações médias de 24 horas do material particulado fino ($MP_{2,5}$) e grosso ($MP_{2,5-10}$) no INPE e da precipitação diária em São José dos Campos.

Tabela 1 – Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) do material particulado fino ($MP_{2,5}$), grosso ($MP_{2,5-10}$) e inalável (MP_{10}) durante o período seco ($n = 14$) e o período regular ($n = 39$) em São José dos Campos.

	Período Seco (PS)			Período Regular (PR)			PS/PR
	MA \pm DP	MED	MIN–MAX	MA \pm DP	MED	MIN–MAX	
$MP_{2,5}$	22,6 \pm 7,5	23,4	13,5–40,7	13,8 \pm 7,9	11,2	1,1–33,0	1,6
$MP_{2,5-10}$	18,5 \pm 7,9	18,6	2,8–31,2	13,3 \pm 7,9	11,9	1,1–38,4	1,4
MP_{10}	41,1 \pm 13,7	40,1	16,3–71,9	26,9 \pm 12,9	27,8	3,3–64,5	1,5
$MP_{2,5}/MP_{10}$	0,56 \pm 0,11	0,57	0,4–0,8	0,50 \pm 0,18	0,46	0,2–1,0	1,1

MA: média aritmética; DP: desvio-padrão; MED: mediana; MIN: mínimo; MAX: máximo.

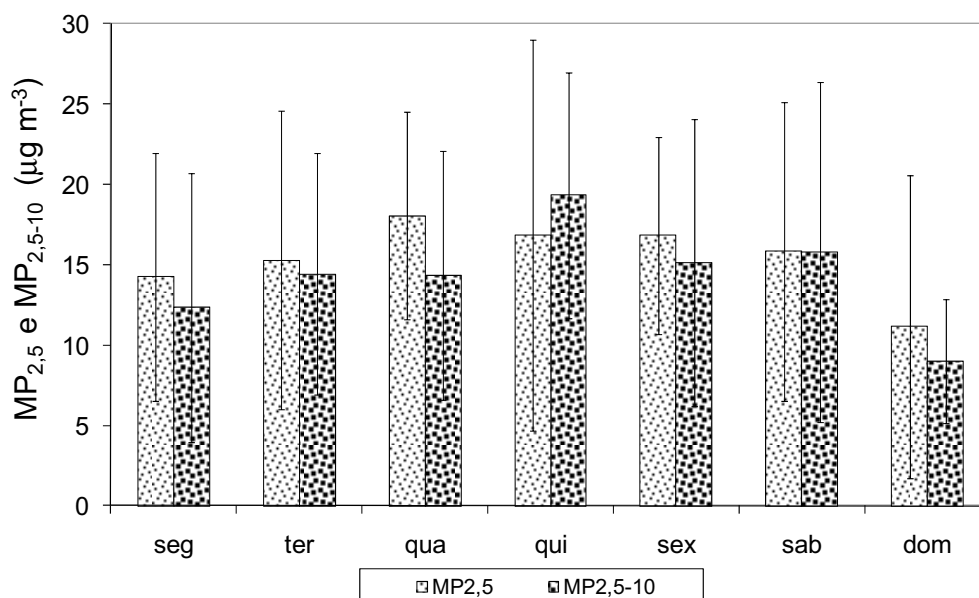


Figura 3 – Variação das concentrações médias dos dias da semana do material particulado fino (MP_{2,5}) e grosso (MP_{2,5-10}). Número de observações: segunda-feira (n = 10), terça-feira (n = 10), quarta-feira (n = 7), quinta-feira (n = 10), sexta-feira (n = 7), sábado (n = 8) e domingo (n = 6).

Varição semanal

A Figura 3 apresenta a distribuição das concentrações médias do MP_{2,5} e do MP_{2,5-10} por dias da semana. Em ambas as frações os menores valores médios foram observados no domingo. As concentrações médias do MP_{2,5} variaram de 11,2 a 18,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ e do MP_{2,5-10} de 9,0 a 19,3 $\mu\text{g m}^{-3}$, portanto, o MP grosso foi o que mostrou maior amplitude entre os diferentes dias da semana. Quanto ao MP fino, os resultados mostram uma tendência de crescimento contínuo de segunda a quarta-feira e, a partir daí, um ligeiro decréscimo até o sábado e diminuição mais acentuada até o domingo. O MP grosso apresentou um crescimento de segunda a quinta-feira e redução até domingo. O crescimento contínuo das concentrações do MP do início até o meio da semana e os menores valores observados no domingo sugere o tráfego de veículos local como principal fator de controle da variação entre os dias da semana das concentrações do MP. Considerando-se a localização do ponto de amostragem e as direções predominantes do vento (NNE e NE), acredita-se que a BR-116 contribui significativamente para os níveis de MP observados na área estudada. Padrões semelhantes de comportamento das médias o entre os dias da semana do MP₁₀ também foram verificados pela CETESB em Congonhas (distrito de Campo Belo) no período 1997-2002 (CETESB, 2004), em Cerqueira César (município de São Paulo) no período 1998-2003 (CETESB, 2005) e na Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 2006).

Concentrações dos íons inorgânicos associados ao MP grosso

A Tabela 2 apresenta as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) médias dos íons Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} solúveis em água associados ao MP grosso para os períodos seco (13 de junho a 07 de julho e de 21 de julho a 17 de setembro; n = 14) e regular (n = 39). A massa total dos íons inorgânicos correspondeu a 23 e 21% da massa do MP grosso nos períodos seco e regular, respectivamente. Os íons mais abundantes nesta faixa de tamanho do MP (Na^+ , Cl^- e NO_3^-) representam juntos 53% da massa total das espécies iônicas analisadas no período seco e 54% no período regular.

No MP grosso, as concentrações médias dos íons inorgânicos foram maiores no período seco quando comparadas ao período regular. Os íons que mostraram maiores diferenças foram o NO_3^- , Na^+ e K^+ , com valores 70-80% maiores no período seco (Tab. 2). Pouca diferença entre os dois períodos foi verificada para o Cl^- e Mg^{2+} .

Para os íons Ca^{2+} e K^+ respectivamente 93% e 94% do seu conteúdo possui origem não-marinha, parcela doravante referida como exc- Ca^{2+} e exc- K^+ (De Souza et al., 2010). Uma parte desse montante pode ter como origem a vegetação, especialmente o K^+ face à sua abundância como sal associado à copa da floresta (Costa & De Mello, 1997), outros materiais de origem biogênica e a poeira do solo. Como fontes antrópicas

Tabela 2 – Concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) das espécies inorgânicas solúveis em água associadas ao $\text{MP}_{2,5}$ e ao $\text{MP}_{2,5-10}$ durante o período seco ($n = 14$) e o período de chuvas ($n = 39$).

	$\text{MP}_{2,5}$					$\text{MP}_{2,5-10}$				
	Período Seco (PS)		Período Regular (PR)		PS/PR	Período Seco (PS)		Período Regular (PR)		PS/PR
	MA \pm DP	MED	MA \pm DP	MED		MA \pm DP	MED	MA \pm DP	MED	
Cl^-	0,22 \pm 0,15	0,18	0,40 \pm 0,32	0,30	0,6	0,62 \pm 0,29	0,68	0,58 \pm 0,46	0,51	1,1
NO_3^-	0,45 \pm 0,28	0,33	0,35 \pm 0,27	0,31	1,3	0,80 \pm 0,40	0,75	0,46 \pm 0,29	0,46	1,7
SO_4^{2-}	2,95 \pm 1,22	2,94	1,93 \pm 1,33	1,38	1,5	0,57 \pm 0,30	0,54	0,41 \pm 0,33	0,28	1,4
NH_4^+	1,28 \pm 0,51	1,21	0,86 \pm 0,59	0,71	1,8	0,28 \pm 0,17	0,27	0,20 \pm 0,17	0,14	1,4
Na^+	0,30 \pm 0,22	0,25	0,36 \pm 0,27	0,27	0,8	0,82 \pm 0,67	0,77	0,48 \pm 0,33	0,39	1,7
K^+	0,73 \pm 0,30	0,66	0,38 \pm 0,21	0,33	1,9	0,55 \pm 0,26	0,57	0,31 \pm 0,11	0,29	1,8
Ca^{2+}	0,34 \pm 0,14	0,30	0,28 \pm 0,15	0,27	1,2	0,49 \pm 0,17	0,53	0,34 \pm 0,17	0,35	1,4
Mg^{2+}	0,03 \pm 0,01	0,03	0,03 \pm 0,01	0,03	1,0	0,06 \pm 0,02	0,05	0,05 \pm 0,03	0,04	1,2

MA: média aritmética; DP: desvio-padrão; MED: mediana.

destacam-se as atividades industriais associadas à produção de cimento e fertilizantes, a construção civil e a incineração de lixo urbano, e a queima de biomassa vegetal (Lee et al., 1999; Ooki et al., 2002).

As espécies iônicas inorgânicas associadas ao MP grosso que apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($P < 0,01$), entre os períodos seco e regular, foram o Na^+ , K^+ , NO_3^- e Ca^{2+} . Os maiores coeficientes de correlação linear ocorreram entre os íons Na^+ e exc- K^+ ($r = 0,47$), NO_3^- e exc- K^+ ($r = 0,35$), e NO_3^- e exc- Ca^{2+} ($r = 0,51$) ($n = 14$, $P < 0,05$), sugerindo possíveis contribuições associadas às atividades urbanas e industriais para a composição química do MP grosso.

O déficit de Cl^- (def- Cl^-) (De Souza et al., 2010) durante a estiagem foi de 58%, cerca de 4 vezes superior ao período regular. O déficit de Cl^- provém de reações químicas que se processam na atmosfera entre partículas de origem marinha e ácidos resultando na volatilização do ácido clorídrico (HCl) (Mamane & Mehler, 1987; Mamane & Gottlieb, 1992; De Souza et al., 2010), como por exemplo: $\text{NaCl (s)} + \text{HNO}_3 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{NaNO}_3 \text{ (s)} + \text{HCl (g)}$. Esta perda evidencia o fato de que durante os períodos de estiagem ou de menor ocorrência de chuvas as concentrações de NO_x tendem a ser mais elevadas, favorecendo a reação de formação de aerossóis de NaNO_3 e volatilização do Cl^- como HCl (Hueglin et al., 2005; Mariani & De Mello, 2007).

Concentrações dos íons inorgânicos associados ao MP fino

A Tabela 2 apresenta as concentrações (em $\mu\text{g m}^{-3}$) dos íons solúveis em água associados ao MP fino para o período seco (13

de junho a 07 de julho e de 21 de julho a 17 de setembro; $n = 14$) e o período regular ($n = 39$). A massa total dos íons inorgânicos analisados foi maior no período seco do que no período regular. A contribuição da massa total dos íons inorgânicos relativa à massa do MP fino foi 28% para o período seco e 21% para o período regular.

Com base no teste t de Student, aplicado às espécies iônicas associadas ao MP fino, os íons NH_4^+ , K^+ e SO_4^{2-} apresentaram diferenças estatisticamente significativas ($P < 0,01$) entre os períodos estudados. Estes três íons foram os mais abundantes associados ao $\text{MP}_{2,5}$, representando juntos 78% e 69% da massa total das espécies inorgânicas solúveis para os períodos seco e regular, respectivamente.

Assumindo-se que a maior parte do íon Na^+ nas amostras de MP fino de SJC possa ter como origem a água do mar (Keene et al., 1986), estima-se que nos períodos seco e regular, respectivamente 97 e 95% do SO_4^{2-} associados ao $\text{MP}_{2,5}$ originaram-se da oxidação do SO_2 . Com isso, estima-se que as concentrações médias de sulfato de amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] no $\text{MP}_{2,5}$ nos períodos seco e regular foram de 3,9 e 2,5 $\mu\text{g m}^{-3}$. Portanto, nos períodos seco e regular respectivamente 17 e 18% da massa do $\text{MP}_{2,5}$ eram constituídas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, Mariani & De Mello (2007) estimaram que 97% do SO_4^{2-} associado ao $\text{MP}_{2,5}$ originaram-se da oxidação do SO_2 e determinaram que 20% da massa do $\text{MP}_{2,5}$ era atribuído ao $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Nos Estados Unidos da América, as concentrações mais altas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\sim 5 \mu\text{g m}^{-3}$) associadas ao $\text{MP}_{2,5}$ encontram-se na região centro-leste do país, onde 50-60% da massa do $\text{MP}_{2,5}$ é atribuída ao sulfato de amônio, enquanto que na costa oeste as concentrações encontram-se em

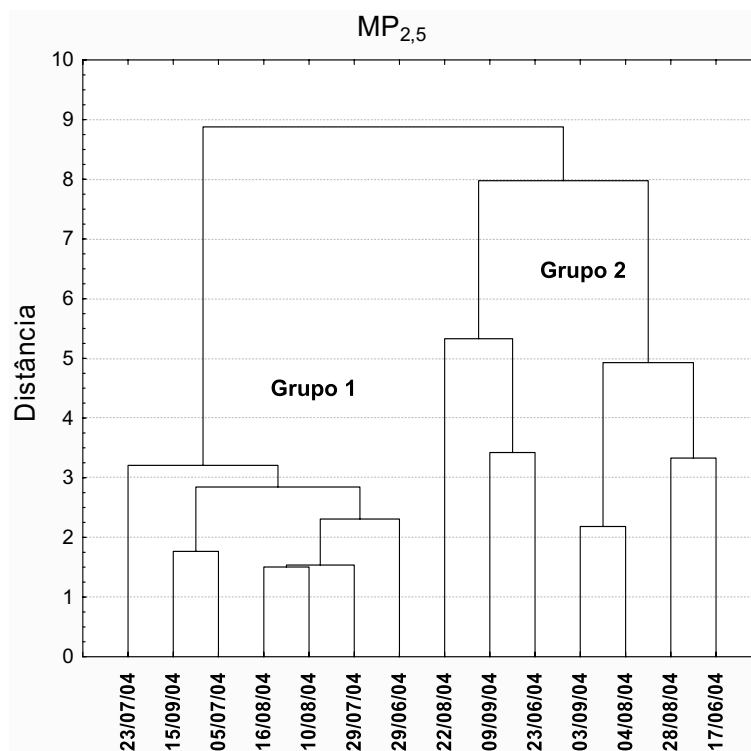


Figura 4 – Dendrograma das amostras do material particulado fino (MP_{2,5}) referente ao período sem chuvas em São José dos Campos.

geral na faixa de 0,8 a 1,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, dos quais 20-40% são atribuídos ao $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Malm et al., 2004).

A parcela atribuída ao K^+ de origem não-marinha (exc- K^+) representou 97% do total desta espécie para o período seco e 95% para o período regular. O enriquecimento de K^+ no MP fino pode ser atribuído às emissões biogênicas e queima de biomassa (Trebs et al., 2005), além de algumas atividades industriais e práticas ligadas à agricultura. O K^+ é frequentemente usado como traçador para a queima de biomassa (Yamasoe et al., 2000; Allen et al., 2004; Lara et al., 2005).

Análise de Agrupamentos e trajetórias reversas para o MP fino

A Análise de Agrupamentos (AA) foi aplicada às amostras de MP fino durante o período seco, com a finalidade de se identificar possíveis episódios de características similares. A AA foi processada a partir do *software Statistica 7.0*. O dendrograma resultante da AA definiu para as amostras de MP fino 2 grupos, ambos contendo 7 casos. O Grupo 1 incluiu os dias: 23/07/04, 15/09/04, 05/07/04, 16/08/04, 10/08/04, 29/07/04 e 29/06/04 e o Grupo 2 os dias: 22/08/04, 09/09/04, 23/06/04, 03/09/04, 04/08/04, 28/08/04, 17/06/04 (Fig. 4).

Na Tabela 3 encontram-se compiladas as concentrações médias (em ng m^{-3}) dos íons exc- SO_4^{2-} , exc- K^+ e exc- Ca^{2+} (i.e., excluídas as parcelas de origem marinha), NH_4^+ , Na^+ , NO_3^- e Mg^{2+} , e do déficit de cloreto (def- Cl^- ; parcela de cloreto volatilizada para a atmosfera do MP atmosférico) para cada um dos dois grupos. O Grupo 2 apresentou as maiores concentrações médias dos íons inorgânicos e o maior déficit de Cl^- .

Visando uma melhor compreensão das características destes dois grupos no que tange às potenciais origens dos íons estudados, foram computadas as trajetórias reversas (*backward trajectories*) de massas de ar para cada um dos dias de amostragem. As trajetórias reversas foram obtidas através do programa HYSPLIT_4 MODELING SYSTEM (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), desenvolvido pelo *National Oceanic and Atmospheric Association – Air Resources Laboratory* (Draxler & Rolph, 2003; <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>), que possibilita a investigação das características espaciais do transporte atmosférico de poluentes segundo as origens das massas de ar (Lee et al., 1999; Niemi et al., 2004; Koçak et al., 2007).

Para o cálculo das trajetórias reversas o modelo fornece um vasto banco de dados meteorológicos e neste caso foi utilizado o FNL (*Final Meteorological database*). Além disso, é necessária a

Tabela 3 – Concentrações médias (ng m^{-3}) dos íons inorgânicos solúveis em água para os Grupos 1 e 2 da análise de agrupamentos para o $\text{MP}_{2,5}$ durante o período seco.

$\text{MP}_{2,5}$	Def-Cl^-	NO_3^-	Exc-SO_4^{2-}	NH_4^+	Na^+	Exc-K^+	Exc-Ca^{2+}	Mg^{2+}
Grupo 1	15,6	6,6	44,7	59,6	24,9	15,4	18,2	3,2
Grupo 2	27,2	12,0	79,6	108,2	32,6	26,1	24,9	3,5
G2/G1	1,7	1,8	1,8	1,8	1,3	1,7	1,4	1,1

inserção de outros dados como as coordenadas do ponto de coleta e o nível da altura do ponto receptor (local do amostrador). Para esse último utilizou-se 10 m como altura acima do solo e 600 m como altitude do local do amostrador em SJC. Em suma, as variáveis de entrada do modelo foram inseridas na seguinte sequência: modelo FNL, latitude e longitude, trajetória *backward*, data final da amostragem, horário da coleta (UTM), número total de horas rodadas (ou tempo de percurso) que neste caso foi de 144 h (6 dias) e a altura em relação ao nível do solo. Todas as trajetórias reversas computadas possuem como tempo de duração 6 dias e seguem o mesmo procedimento de entrada dos dados com base nas informações apresentadas acima.

As trajetórias reversas para as datas que constituem o Grupo 1 da AA são mostradas nas Figuras 5A-G e para as do Grupo 2 da AA nas Figuras 6A-G. As trajetórias reversas do Grupo 1 têm como característica comum percursos com extensões maiores sobre o Atlântico do que sobre o continente sul-americano em relação aos do Grupo 2. Em 06/07/04 (Grupo 1; Fig. 5C) e 29/08/04 (Grupo 2; Fig. 6F) as trajetórias reversas tiveram origens sobre o Pacífico.

A origem continental e potencialmente antrópica dos íons NO_3^- , exc-SO_4^{2-} e NH_4^+ é evidente ao se comparar as razões das concentrações médias Grupo 2/Grupo 1 (G2/G1), que para o NO_3^- foi 1,7 e os outros dois íons igual a 1,8 (Tab. 3), enquanto que para os íons de origem majoritariamente marinha (de Souza et al., 2010), como o Na^+ e Mg^{2+} , as razões foram 1,3 e 1,1, respectivamente. O maior tempo de permanência das massas de ar sobre o continente pode provocar transformações na composição química do MP em decorrência de reações que ocorrem durante o percurso especialmente em atmosfera poluída. Uma evidência disso está na razão G2/G1 para o def-Cl^- (1,7). O processo de perda do Cl^- (possivelmente como HCl) é mais acentuado no MP fino do que no grosso em virtude da maior área superficial e maior tempo de permanência na atmosfera do primeiro (Kerminen et al., 1998; Mariani & De Mello, 2007).

A razão G2/G1 para o exc-K^+ foi 1,7. Uma possível contribuição é o transporte de longa distância de MP fino oriundo

de ocorrências de queima de biomassa. Niemi et al. (2004) verificaram na Finlândia um enriquecimento de 5,6 vezes nas concentrações de partículas na faixa de 0,09-0,5 μm , bem como aumento das concentrações elementares de K e S em plumas decorrentes de transporte de longa distância decorrentes de queimadas. No sudeste da África, durante episódios de queima de biomassa, foram identificadas em plumas de fumaças recém-formadas partículas de cloreto de potássio (KCl) e predomínio de partículas de sulfato de potássio (K_2SO_4) e nitrato de potássio (KNO_3) em plumas distantes das áreas de queimadas (Li et al., 2003).

CONCLUSÕES

Amostras de $\text{MP}_{2,5}$ e $\text{MP}_{2,5-10}$ foram coletadas em São José dos Campos de fevereiro de 2004 a fevereiro de 2005. Nesse período ocorreram duas longas estiagens, com durações de 25 e 38 dias consecutivos. As concentrações de MP foram maiores na segunda do que na primeira. Os dados foram divididos em dois grupos, um contendo as medições efetuadas durante as duas estiagens (período seco) e outro com contendo as medições efetuadas no restante do ano (período regular). As concentrações médias do $\text{MP}_{2,5}$ e $\text{MP}_{2,5-10}$ foram respectivamente $22,6 \pm 7,5 \mu\text{g m}^{-3}$ e $18,5 \pm 7,9 \mu\text{g m}^{-3}$ no período seco e $13,8 \pm 7,9 \mu\text{g m}^{-3}$ e $13,3 \pm 7,9 \mu\text{g m}^{-3}$ no período regular. Houve variação entre os dias da semana, com concentrações médias de MP maiores na quarta-feira ($\text{MP}_{2,5}$) e quinta-feira ($\text{MP}_{2,5-10}$) e menores no domingo. A variação mais acentuada para o $\text{MP}_{2,5-10}$ sugere uma relação com emissões veiculares. Durante os períodos seco e regular, as concentrações de SO_4^{2-} e NH_4^+ foram aproximadamente 5 vezes maiores na fração fina do que na fração grossa. No $\text{MP}_{2,5}$, as concentrações iônicas foram maiores no período seco (exceto Cl^- , Na^+ e Mg^{2+}), especialmente K^+ . Análise de agrupamentos e trajetórias reversas de massas de ar para o $\text{MP}_{2,5}$ sugerem origens predominantemente continentais e relacionadas às atividades antrópicas para os íons NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e K^+ .

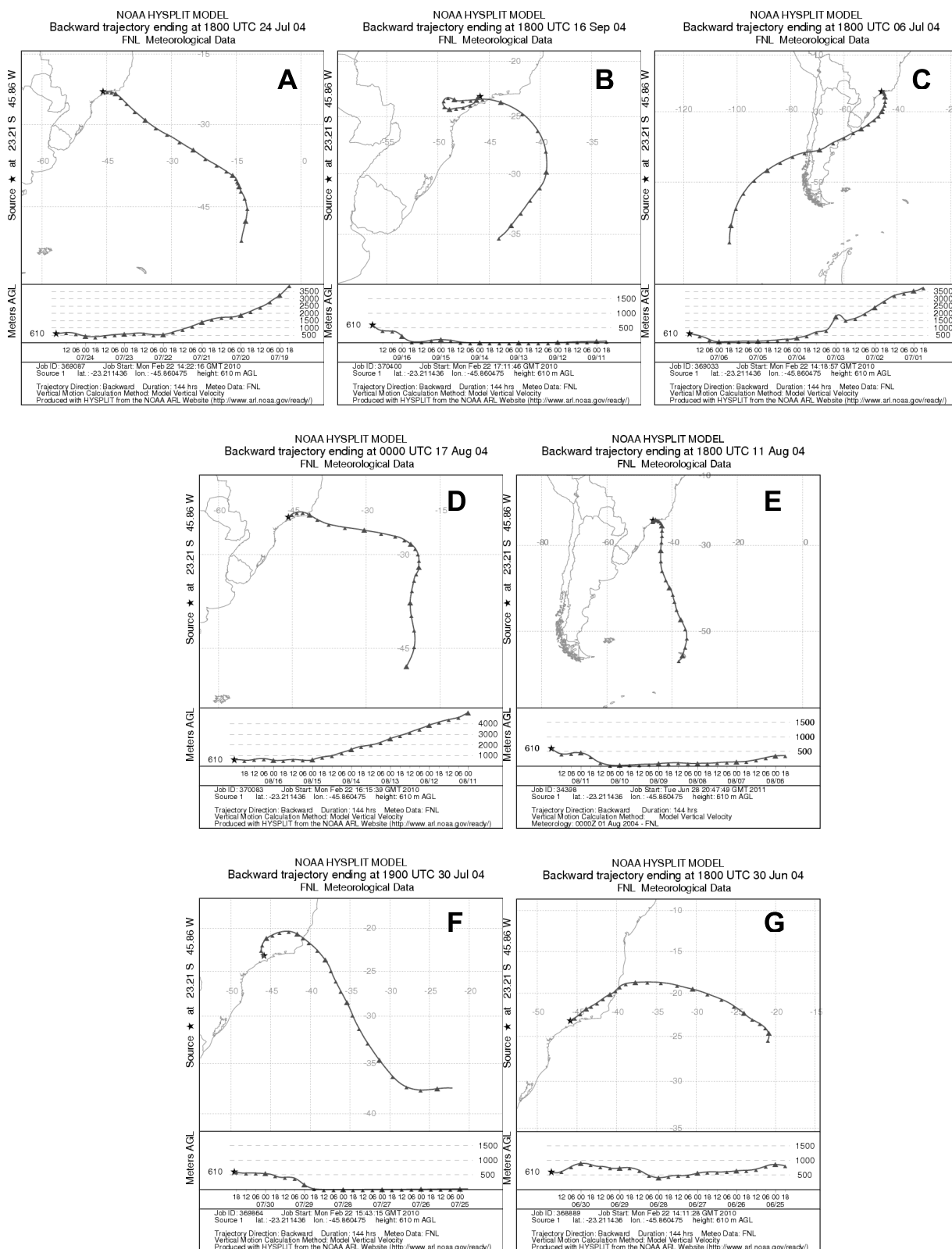


Figura 5 – Trajetórias reversas de massa de ar para o Grupo 1 (do dendograma) referentes ao material particulado fino (MP_{2.5}) para as seguintes datas: A) 23/07/04, B) 15/09/04, C) 05/07/04, D) 16/08/04, E) 10/08/04, F) 29/07/04 e G) 29/06/04.

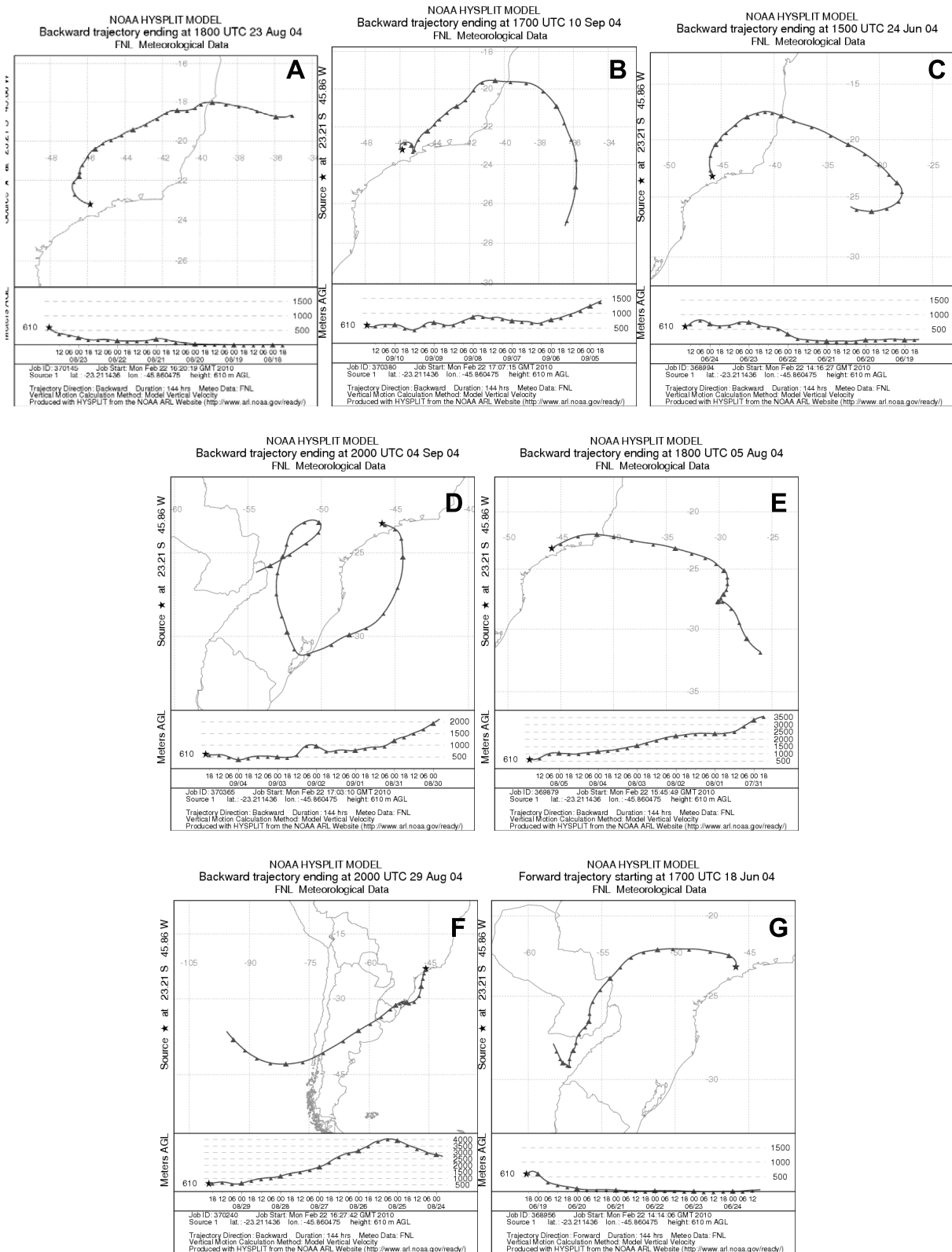


Figura 6 – Trajetórias reversas de massa de ar para o Grupo 2 (do dendograma) referentes ao material particulado fino (MP_{2,5}) para as seguintes datas: A) 22/08/04, B) 09/09/04, C) 23/06/04, D) 03/09/04, E) 04/08/04, F) 28/08/04 e G) 17/06/04.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido ao Projeto (CNPq – Proj. 474113/2003-5) e as bolsas de mestrado CNPq (primeiro ano) e FAPERJ (Aluno Nota 10; segundo ano) concedidas à Patricia Alexandre de Souza.

REFERÊNCIAS

- ALLEN AG, CARDOSO AA & ROCHA GO da. 2004. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.*, 38(30): 5025–5038.
- ARTAXO P, GATTI LV, LEAL AMC, LONGO KM, FREITAS SR, LARA LL, PAULIQUEVIS TM, PROCÓPIO AS & RIZZO LV. 2005. Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amaz.*, 35(2): 185–196.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). 2004. Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. Diretoria de Engenharia Ambiental/Departamento de Qualidade Ambiental, São Paulo. 49 pp. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 25 jan. 2011.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). 2005. Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. Diretoria de Engenharia Ambiental/Departamento de Qualidade Ambiental, São Paulo. 153 pp. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 25 jan. 2011.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). 2006. Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. Diretoria de Engenharia Ambiental/Departamento de Qualidade Ambiental, São Paulo. 20 pp. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 25 jan. 2011.
- COSTA CMP & DE MELLO WZ. 1997. Deposição atmosférica e intercâmbio com a copa da floresta no maciço do Itatiaia, RJ, na estação das chuvas. *Geochim. Brasil.*, 11: 341–354.
- DE SOUZA PA, DE MELLO WZ, MARIANI RL & SELLA SM. 2010. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). *Quím. Nova*, 33(6): 1247–1253.
- DRAXLER RR & ROLPH GD. 2003. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model. Disponível em: <<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>>. Acesso em: 25 jan. 2011.
- ENGLERT N. 2004. Fine particles and human health – a review of epidemiological studies. *Toxicol. Lett.*, 149: 235–242.
- FINLAYSON-PITTS BJ & PITTS Jr JN. 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications. Academic Press, San Diego, 969 pp.
- GONÇALVES FLT, CARVALHO LMV, CONDE FC, LATORRE MRDO, SALDIVA PHM & BRAGA ALF. 2005. The effects of air pollution and meteorological parameters on respiratory morbidity during the summer in São Paulo City. *Environ. Int.*, 31(3): 343–349.
- HUEGLIN C, GEHRIG R, BALTENSPERGER U, GYSEL M, MONN C & VONMONT H. 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.*, 39(4): 637–651.
- INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). 2010. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. Documento de Caráter orientativo DOQ-CGCRE-008. 20 pp. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8.03.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2011.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2007. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/contents.html>. Acesso em: 25 jan. 2011.
- ITO K, XUE N & THURSTON G. 2004. Spatial variation of PM_{2.5} chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City. *Atmos. Environ.*, 38(31): 5269–5282.
- KEENE WC, PSZENNY AAP, GALLOWAY JN & HAWLEY ME. 1986. Sea-Salt Corrections and Interpretation of Constituent Ratios in Marine Precipitation. *J. Geophys. Res.*, 91(D6): 6647–6658.
- KERMINEN V-M, TEINILÄ K, HILLAMO R & PAKKANEN T. 1998. Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions. *J. Aerosol Sci.*, 29: 929–942.
- KOÇAK M, MIHALOPOULOS N & KUBILAY N. 2007. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 41(34): 7351–7368.
- LARA LL, ARTAXO P, MARTINELLI LA, CAMARGO PB, VICTORIA RL & FERRAZ ESB. 2005. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.*, 39(26): 4627–4637.
- LEE DS, KINDON RD, PACYNA JM, BOUWMAN AF & TEGEN I. 1999. Modelling base cations in Europe – sources, transport and deposition of calcium. *Atmos. Environ.*, 33(14): 2241–2256.
- LI J, PÓSFAL M, HOBBS PV & BUSECK PR. 2003. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2. Compositions and aging of inorganic particles. *J. Geophys. Res.*, 108(D13): 8484–8496.
- MALM WC, SCHICHTEL BA, PITCHFORD ML, ASHBAUGH LL & EL-DRED RA. 2004. Spatial and monthly trends in speciated fine particle concentration in the United States. *J. Geophys. Res.*, 109, D03306, doi: 10.1029/2003JD003739.
- MAMANE Y & MEHLER M. 1987. On the nature of nitrate particles in a coastal urban area. *Atmos. Environ.*, 21: 1989–1994.

- MAMANE Y & GOTTLIEB J. 1992. Nitrate formation on sea-salt and mineral particles – a single particle approach. *Atmos. Environ.*, 26: 1763–1769.
- MARIANI RL & DE MELLO WZ. 2007. PM_{2.5–10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmos. Environ.*, 41(13): 2887–2892.
- MILLER JC & MILLER JN. 1993. *Statistics for analytical chemistry*. Ellis Horwood Limited, Chichester, 232 pp.
- MOLION LCB. 1980. Considerações sobre a Dispersão de Poluentes Atmosféricos no Médio Vale do Paraíba, com ênfase em Caçapava. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 24 pp.
- NIEMI JV, TERVAHATTU H, VEHKAMÄKI H, KULMALA M, KOSKENTALO T, SILLANPÄÄ M & RANTAMÄKI M. 2004. Characterization and source identification of a fine particle episode in Finland. *Atmos. Environ.*, 38(30): 5003–5012.
- OOKI A, UEMATSU M, MIURA K & NAKAE S. 2002. Sources of sodium in atmospheric fine particles. *Atmos. Environ.*, 36(27): 4367–4374.
- SEINFELD JH & PANDIS SN. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 1203 pp.
- TREBS I, METZGER S, MEIXNER FX, HELAS G, HOFFER A, RUDICH I, FALKOVICH AH, MOURA MAL, DA SILVA JR RS, ARTAXO P, SLANINA J & ANDREA MO. 2005. The NH₄⁺–NO₃[–]–Cl[–]–SO₄^{2–}–H₂O aerosol system and its gas phase precursors at a pasture site in the Amazon Basin: how relevant are mineral cations and soluble organic acids? *J. Geophys. Res.*, 110: D07303–D07321.
- WANG G, WANG H, YU Y, GAO S, FENG J, GAO S & WANG L. 2003. Chemical characterization of water-soluble components of PM₁₀ and PM_{2.5} atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China. *Atmos. Environ.*, 37(21): 2893–2902.
- WILLEKE K & BARON PA. 1993. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*. New York, Van Nostrand Reinhold Co., 875 pp.
- YAMASOE MA, ARTAXO P, MIGUEL AH & ALLEN AG. 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmos. Environ.*, 34(10): 1641–1653.
- YIP FY, KEELER GJ, DVONCH JT, ROBINS TG, PARKER EA, ISRAEL BA & BRAKEFIELD-CALDWELL, W. 2004. Personal exposures to particulate matter among children with asthma in Detroit, Michigan. *Atmos. Environ.*, 38(31): 5227–5236.

NOTAS SOBRE OS AUTORES

Patricia Alexandre de Souza. Aluna de doutorado em Geociências (Geoquímica) pela Universidade Federal Fluminense (UFF), mestre em Geociências (Geoquímica) pela UFF (2009) e graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Salgado de Oliveira (2007).

William Zamboni de Mello. Professor Associado do Departamento de Geoquímica do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (UFF), graduado em Química Industrial pela UFF (1979), mestre em Geociências (Geoquímica) pela UFF (1982) e em Química Marinha e Atmosférica pela University of Miami (1986), e doutor em Ciências da Terra (Geoquímica) pela University of New Hampshire (1992). Áreas de interesse: química atmosférica, hidrogeoquímica, biogeoquímica do C, N e S, e troca de elementos nas interfaces pedosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera.

Rauda Lúcia Mariani. Química do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF), Pesquisadora Visitante do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais desde 2002, graduada em Engenharia Química pela UFF (1979), e mestre e doutora em Geociências (Geoquímica) pela UFF (1984 e 2001). Áreas de interesse: química atmosférica e transporte de poluentes.

Silvia Maria Sella. Professora Associada do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (UFF), graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Maringá (1985), e mestre e doutora em Química (Química Analítica Inorgânica) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1990 e 1997). Áreas de interesse: análise de traços e química ambiental.