



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**



**José Domingos Santos da Silva**

**Caracterização de espécies orgânicas e inorgânicas presentes no  
material particulado atmosférico da Baía de Todos os Santos e  
Salvador - Bahia**

**Salvador – Bahia  
Maio de 2014**

**José Domingos Santos da Silva**

**Caracterização de espécies orgânicas e inorgânicas presentes no material particulado atmosférico da Baía de Todos os Santos e Salvador - Bahia**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia para obtenção do Título de **Doutor** em Química (Química Analítica)*

**Área de Concentração:** Química Analítica  
**Linha de pesquisa:** Química Atmosférica

*Orientador: Profa. Dra. Gisele Olímpio da Rocha*

**Salvador – Bahia**  
**Maio de 2014**

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Silva, José Domingos Santos da  
Caracterização de espécies orgânicas e inorgânicas presentes no material particulado atmosférico da Baía de Todos os Santos e Salvador - Bahia. / José Domingos Santos da Silva. - 2014.  
165 f. : il.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gisele Olímpio da Rocha.  
Tese(doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2014.

1. Ar - Poluição -Todos os Santos, Baía de (BA). 2. Metais. 3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 4. Íons. I. Rocha, Gisele Olímpio da. II.Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 628.53

CDU – 504.54:543.26

*José Pinheiro de Oliveira e Terezinha Batista, meus pais, aos tios, primos e amigos, além de Gisele Olímpio, Ana Carla, João Victor, Raimundo Francisco e Cristiane Fahning. A vocês dedico esta obra.*

*“Uma pessoa que não cultiva bem sua fazenda sempre diz que foi enfeitiçado.”*

***Provérbio Kwaya, Tanzânia.***

*"Fui eu ou foi o destino?  
E se eu tivesse feito diferente  
Mudava o meu caminho?  
O sonho virava destino?  
O fim não é quando a estrada acaba."*

***Clarice Lispector***

## *Agradecimentos*

Há tanto o que agradecer que essa tarefa torna-se quase impossível mediante a importância dos tantos amigos velhos e novos, que me acompanharam durante este percurso, portanto, essa se tornou uma tarefa importante e igualmente difícil, haja vista, que qualquer tipo ou quantidade de agradecimento é meramente irrisório tamanho a contribuição de todos.

Agradeço aos meus Pais, Terezinha e José Pinheiro pelo apoio, força e encorajamento, além da educação e exemplos dados em todas as fases da minha vida, a eles devo tudo que consegui até hoje.

A minha Orientadora Gisele Olímpio da Rocha, por ter me dado confiança e acreditado em meu trabalho.

Aos meus Tios Angélica, Vadinha, Helena, Caçula, Miro, Valdinei, Sinval, Delfim, Clei, Nilzete, Rita e Dal. Aos primos Jaciara, Geraldo, Nerian, Jefferson, Chico, Nanda, Fábio e Faelma. E aos meus Avós Zequinha Portugal e Rosinha. A todos vocês agradeço por tudo que já fizeram por mim.

Héber e Ingrid Dias, Poliane Araújo, Fernandinha, Percy Coelho, Júnior Teles, Marcos Conceição, Jorge Carneiro, Jorge Moura, Kaio César, Gabriel Cotrim (Amigos de Fé, irmãos camaradas), Tainá e Ritta Conrado (Inesquecíveis), Thiago Peixorro, Leandro e Thiago Atanázio, José Gomes, Rodrigo, Alison Piludo, Raymundo e Rita Valéria Sá Barretto, Rafinha, Nuno, Gugão, Lauro Santos, Calos Baravista, Isaac Neto e em especial a minha irmãzinha Ana Caroline Dantas (Amigos de uma vida inteira), Geórgia Prado, agradeço a todos pelo apoio, consideração, motivação e carinho. E minhas amigas Macucopolitanas Tíscilla, Ramila e Priscilla. Vocês foram muito importantes nesta conquista, não há como agradecer à altura.

Ao povo da UESC não poderia deixar de agradecer aos meus amigos Prof. Raíldo Mota, Antônio Santana e Elvira e a dupla responsável por isso tudo Prof. Msc. Antônio Fábio e ao Grande Claudio Rodrigues, que me acolheram no momento de maior dificuldade durante a graduação dando-me apoio, conselhos e confiança, além de abrigo.

Aos amigos do Instituto de Química.

Ao meu irmão africano Stelyus Lazaro Mkoma e o amigo e colaborador paquistanês Javid Hussain, meu muito obrigado.

Aos meus alunos de Iniciação Científica Geraldo, Renato, Mariana e Layna.

Ao amigo Cristovão e Mauro Agildo Barbosa Guida (*in memoriam*).

Aos amigos do LPQ em especial a Aline e Lílian Lefol, Rogério, Manuela, Sandro, Jean e Eliane.

Aos amigos da Síntese Orgânica em especial ao Cláudio Serafim e Otelicio Costa.

Aos Professores em especial ao Dr. Jaílson, Dr. Sérgio Luiz, Leonardo Teixeira e aos amigos Dr. Sílvio Cunha e Dr. Rivelino Moreno.

Aos funcionários Wilson, Vivaldo, Margarida e Dona Nice.

A Marinha do Brasil por gentilmente proverem espaço e infraestrutura para coleta de amostras na Base Naval de Aratu e no Forte de São Lourenço em Itaparica.

À Associação de Moradores de Botelho, Sra. Girlândia, Seu Edinho (*in memorian*) e D. Eliane por propiciarem local de coleta de amostras em Botelho, Ilha de Maré.

Ao Prof. Dr. Carlos Lentini pela ajuda na obtenção de trajetória dos ventos.

Ao CNPq, CAPES, FAPESB, INCT de Energia e Ambiente, PRONEX –FAPESB.

## Lista de Figuras

### *Capítulo I - Material particulado atmosférico, uma breve revisão*

- Figura 1** Representação esquemática das reações químicas e processos associados ao material particulado. OC - Carbono orgânico, EC - carbono elementar.....04
- Figura 2** Distribuição de tamanho de partículas atmosféricas (US EPA 2004).....06
- Figura 3** Aerossóis típicos encontrados na atmosfera, adaptado de Malm (Malm 1999).....09

### *Capítulo II – Caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em três sítios da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.*

- Figura 1** Gráfico dos dados meteorológicos para os sítios de Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica.....07
- Figura 2** Distribuição dos três sítios de amostragem no entorno da BTS. 1- Botelho, Ilha ;de Maré (19 de julho a 02 de agosto de 2010), 2- Base naval de Aratu(16 -28 de setembro de 2010); 3-Itaparica (16 – 30 de novembro de 2010). .....09
- Figura 3** Gráficos da distribuição de frequência da direção dos ventos nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.....13
- Figura 4** Correlação entre as concentrações gravimétricas de PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> para o sítio de BNA. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).....15
- Figura 5** Concentrações de HPAs no sítio Base Naval de Aratu nas frações PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> ( $\text{ng m}^{-3}$ ). .....16
- Figura 6** Contribuição percentual de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com potencial carcinogênico (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) presentes no MPA coletados no sítio de BNA. ....18
- Figura 7** Análise de componentes principais com nível de 95% de confiança para: i) PM<sub>2,5</sub> e ii) PM<sub>10</sub>. .....24
- Figura 8** Análise de agrupamento hierárquico para o sítio de BNA nas frações: i) PM<sub>2,5</sub> e ii) PM<sub>10</sub>. .....25
- Figura 9** Correlação entre as concentrações de PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> para o sítio de Itaparica.....25
- Figura 10** Concentrações de HPAs no sítio de Itaparica nas frações PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>.....26



<b>Figura 11</b> Contribuição percentual de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com potencial carcinogênico (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) presentes no MPA coletados no sítio de Itaparica...	31
<b>Figura 12</b> Análise de componentes principais com nível de 95% de confiança para: i) PM2,5 e ii) PM10.	33
<b>Figura 13</b> Análises de agrupamento hierárquico para o sitio de Itaparica nas frações i) PM2,5 e ii) PM10.	33
<b>Figura 14</b> Correlação entre as concentrações de PM2,5 e PM10 para o sítio de Botelho.....	34
<b>Figura 15</b> Concentrações de HPAs no sítio Botelho nas frações PM2,5 e PM10 em ng m <sup>-3</sup> .....	35
<b>Figura 16</b> Contribuição percentual de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com potencial carcinogênico (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) presentes no MPA coletados no sítio de Botelho.	39
<b>Figura 17</b> Análise de componentes principais com nível de 95% de confiança para: i) PM2,5 e ii) PM10.	41
<b>Figura 18</b> Análises de agrupamento hierárquico para o sitio de Itaparica nas frações: i) PM2,5 e ii) PM10.	42

**Capítulo III – Desenvolvimentos de procedimentos analítico para determinação de íons majoritários em amostras atmosféricas.**

<b>Figura 1</b> Cromatograma obtido pela injeção de solução padrão de 500 µg L <sup>-1</sup> para cada espécie com o método otimizado. (a) Cromatograma dos ânions, o picos são: (1) fluoreto (tr = 6,88 min), (2) lactato (7,15 min), (3) acetato (7,53 min), (4) propionato (8,68 min), (5) formiato (9,67min), (6) butirato (10,58 min), (7) metanossulfonato (10,88 min), (8) piruvato (11,29 min), (9) monocloroacetato (13,07min), (10) bromato (13,62 min), (11) cloreto (14,10 min), (12) nitrito (15,22 min), (13) trifluoroacetato (17,95 min), (14) brometo (18,78 min), (15) nitrato (19,28 min), (16) succinato (20,87), (17) sulfito (22,70 min), (18) sulfato (23,45 min), (19) oxalato (24,73 min), (20) tungstato (28,64 min), (21) molibdato (30,66 min), (22) fosfato (32,40 min), (23) cromato (34,91 min), (24) citrato (36,33 min); (b) cromatograma para cátions, sendo estes (1) lítio (5,10 min), (2) sódio (7,13 min), (3) amônio (8,81 min), (4) potássio (10,23 min), (5) magnésio (13,87 min), (6) cálcio (14,62 min), (7) estrôncio (19,54 min).	08
<b>Figura 2</b> Cromatogramas de uma amostra real de material particulado., (a) ânions 1-Fluoreto, 2-Lactato, 3-Acetato, 4- Formiato, 5- Piruvato, 6- Cloreto, 7- Nitrito, 8- Nitrato, 9- Succinato, 10- Sulfato, 11- Oxalato; (b) 1- Sódio, 2- Amonio, 3- Potássio, 4- Magnésio, 5- Cálcio, 6- Estrôncio.	16

**Capítulo IV – Caracterização da fração solúvel de íons majoritários em partículas segregadas por tamanho da Baía de Todos os Santos-BA.**

<b>Figura 1</b> Distribuição dos três sítios de amostragem no entorno da BTS. 1- Botelho, Ilha de Maré (12°47'07,8" S e 38°30'59,3" W); 2- Base naval de Aratu (12°48'19,0"S e 38°29'53,8"W); 3-Itaparica (12°52'45,9"S e 38°41'7,1"W). As amostragens ocorreram: Botelho (19 de julho a 02 de agosto de 2010), Base Naval (16 -28 de setembro de 2010), Itaparica (16 – 30 de novembro de 2010). .....	07
<b>Figura 2</b> Dados meteorológicos para os sítios de Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica..	10
<b>Figura 3</b> Distribuição percentual das espécies agrupadas em 4 faixas de tamanho para o sítio de Botelho. ....	16
<b>Figura 4</b> Distribuição percentual das espécies agrupadas em 4 faixas de tamanho para o sítio de BNA. ....	17
<b>Figura 5</b> Distribuição percentual das espécies agrupadas em 4 faixas de tamanho para o sítio de Itaparica. ....	18
<b>Figura 6</b> Concentrações médias dos íons inorgânicos determinados em Botelho, BNA e Itaparica, bem como as representações das parcelas oriundas dos aerossóis de sal marinho (Mar) e aos excessos (Excesso) associados ao MP fino e grosso. Valores negativos representam déficit em relação à parcela total originária do sal marinho.....	23
<b>Figura 7</b> Concentrações de espécies iônicas distribuídas em 14 faixas de tamanho nos sítios Botelho (BOT), Base Naval de Artau (BNA) e Itaparica (ITA). ....	27

**Capítulo V – Caracterização da fração solúvel dos íons majoritários em partículas fracionadas por tamanho de uma estação de ônibus.**

<b>Figura 1</b> Foto de satélite e do interior da estação subterrânea da Lapa, Salvador, Bahia, Brasil. ....	06
<b>Figura 2</b> Distribuição percentual das espécies inorgânicos (a) e orgânicas (b) determinadas na Estação da Lapa em quatro faixas de tamanho. (TFA = Trifluoroacetato – MCA= Monocloroacetato). ....	13
<b>Figura 3</b> Concentrações de espécies iônicas distribuídas em 14 faixas de tamanho no Sítio da Estação de Ônibus da Lapa - Salvador, Bahia. ....	16
<b>Figura 4</b> Gráfico comparativo entre as concentrações de íons determinadas por Mkoma 2009 PM10 e as realizadas neste trabalho (soma de frações NanoMOUDI PM10).....	20

## Lista de Tabelas

### *Capítulo I - Material particulado atmosférico, uma breve revisão*

<b>Tabela 1</b> Fontes dominantes de e compostos presentes nas modas de nucleação, acumulação e grossa. ....	08
<b>Tabela 2</b> Padrões nacionais de qualidade do ar Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90 (Adaptado de CETESB 2012) .....	14

### *Capítulo II – Caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em três sítios da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.*

<b>Tabela 1</b> Estrutura química e propriedades físico-químicas dos 16 HPA principais considerados pela US EPA. ....	04
<b>Tabela 2</b> Sumário estatístico para os sítios da Lapa, Botelho, Itaparica e Base Naval de Aratu. ....	14
<b>Tabela 3</b> Razões diagnóstico HPAs no sítio de Base Naval de Aratu. ....	20
<b>Tabela 4</b> Correlações de Pearson para dados amostrais obtidos pelas análises das amostras do sítio de Base Naval de Aratu nas frações PM10 e PM2,5. ....	22
<b>Tabela 5</b> Análises de componentes principais (PCA) dos dados de Base Naval.....	24
<b>Tabela 6</b> Razões diagnóstico HPAs no sítio de Itaparica. ....	28
<b>Tabela 7</b> Correlações de Pearson para o sítio de Itaparica nas frações PM2,5 e PM10.....	30
<b>Tabela 8</b> Análises de componentes principais (PCA) dos dados de Itaparica.....	32
<b>Tabela 9</b> Razões diagnóstico HPAs no sítio de Botelho.....	37
<b>Tabela 10</b> Correlações de Pearson para dados amostrais obtidos pelas análises das amostras do sítio de Botelho nas frações PM10 e PM2,5. ....	38
<b>Tabela 11</b> Análises de componentes principais (PCA) dos dados de Botelho.....	41
<b>Tabela 12</b> Fluxo de deposição de HPA para os sítios estudados.....	44

*Capítulo III – Desenvolvimentos de procedimentos analítico para determinação de íons majoritários em amostras atmosféricas.*

<b>Tabela 1</b> Figuras de mérito para 31 íons estudados. ....	11
<b>Tabela 2</b> Testes de precisão por repetibilidade intradia e interdia expressa em RSD% e teste de recuperação feito com adição de padrão em amostra de material particulado atmosférico em tres faixas de concentração 50, 100 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ . ....	13
<b>Tabela 3</b> Avaliação do efeito de matriz sobre amostras de material particulado atmosférico.....	15
<b>Tabela 4</b> Concentrações médias das amostras reais coletadas na Estação de Base Naval de Aratu nas frações PM <sub>2,5</sub> e PM <sub>10</sub> ( $\text{ng m}^{-3}$ ), n = 5. ....	17
<b>Tabela 5</b> Variação da resposta do detector ( $\mu\text{S}$ ) pela mudança de alguns parâmetros do método. ....	18

*Capítulo IV – Caracterização da fração solúvel de íons majoritários em partículas segregadas por tamanho da Baía de Todos os Santos-BA.*

<b>Tabela 1</b> Sumário das concentrações de íons majoritários nas frações manométrica, ultrafina, fina e grossa do material particulado atmosférico coletado em Botelho, BNA e Itaparica ( $\text{ng m}^{-3}$ ). ....	15
<b>Tabela 2</b> Balanço iônico para as espécies determinadas nos sítios de Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica. ....	20
<b>Tabela 3</b> Razões diagnóstico para espécies iônicas determinadas nos três sítios estudados...21	

*Capítulo V – Caracterização da fração solúvel dos íons majoritários em partículas fracionadas por tamanho de uma estação de ônibus.*

<b>Tabela 1</b> Sumário estatístico para os íons majoritários coletados em 14 frações por NanoMOUDI e agrupados em 4 faixas de tamanho na Estação da Lapa em 2010.....	12
<b>Tabela 2</b> Balanço iônico calculado paras as amostras da Estação da Lapa em $\text{neq m}^{-3}$ . (n = 10). ....	22

**Tabela 3** Razões diagnósticos dos íons coletados por NanoMOUDI na Estação de ônibus da Lapa, Salvador, Bahia ( $\text{neq m}^{-3}$ ). .....24

**Tabela 4** Análises de Componentes Principais (PCA) para o NanoMOUDI agrupado em quatro frações. ....25

## Lista de Abreviaturas

BTS	Baía de Todos os Santos
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
HPA	Hydrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
PM	Material Particulado
PM10	Material particulado com diâmetro menor que 10 $\mu\text{m}$ ou MP grosso.
PM2,5	Material particulado com diâmetro menor que 2,5 $\mu\text{m}$ ou MP respirável.
OMS	Organização Mundial de Saúde
WHO	World Health Organization
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RMS	Região Metropolitana de Salvador
UFBA	Universidade Federal da Bahia
Hi-Vol	Amostrador de grande volume
NanoMOUDI	Amostrador de material particulado atmosférico por fracionamento de tamanho em 14 faixas

## Resumo

Foram feitos, no entorno da Baía de Todos os Santos (BTS), estudos sobre a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e íons majoritários em três sítios do entorno da BTS e em uma estação de ônibus. Nas frações PM10 e PM2,5 mostraram altas concentrações do HPA BbF na Base Naval de Aratu, de BbF em Itaparica e de CRY em Botelho. As emissões antrópicas mostraram ser as principais responsáveis pelas concentrações destas espécies na atmosfera da BTS que é fortemente impactada por emissões de embarcações de grande porte, além de tráfego veicular. Em seguida, afim de avaliar a composição iônica do MPA, foi desenvolvido um método para determinação de 31 íons majoritários (20 inorgânicos e 11 orgânicos) por cromatografia iônica detector de condutividade para seguintes íons:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ , lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, metanossulfonato, piruvato, monocloroacetato,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , trifluoroacetato,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , succinato,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , oxalato, tungstato, molibdato,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e citrato. Os limites de quantificação (LOQ) em amostras atmosféricas nas frações PM2,5 variaram de 35 – 342  $\text{pg de m}^{-3}$  para o  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_3^{2-}$  respectivamente. O método foi aplicado em amostras coletadas em uma estação de ônibus durante doze dias consecutivos por fracionamento por tamanho com NanoMOUDI, Neste sítio os íons  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , e  $\text{Na}^+$ , foram responsáveis por 68% dos íons determinados nas fração nanométrica. Por sua vez, o  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ , e  $\text{NO}_3^-$  foram 64% dos íons determinados na fração ultrafina. O  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Ca}^+$  foram 78% dos íons determinados nas fração fina.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^+$  e lactato, foram responsáveis por 85% dos íons determinados nas frações grossas o que pode ser explicado pela presença de contribuições antrópicas oriundas de emissões de motores de veículos pesados alimentados com diesel/biodiesel 5%. Em outro estudo, desta vez na BTS foram caracterizados íons com o método desenvolvido para 20 íons majoritários onde foram observados que 90% das concentrações de nss- $\text{SO}_4^{2-}$ , 94% do  $\text{NH}_4^+$  estavam nas frações finas de Botelho, 90% do  $\text{Na}^+$ , 92% do  $\text{Cl}^-$  estavam presentes nas frações grossas em BNA e 65% do nss- $\text{SO}_4^{2-}$ , 65% do formiato, 81% do acetato estavam presentes nas frações finas de Itaparica o que remete a contribuições antrópicas na atmosfera dos sítios avaliados. Estas emissões são característica de emissões industriais, por combustão de combustíveis fósseis além de emissões de embarcações de grande porte que trafegam em grande numero nos portos localizados às margens da BTS. Observamos que o sulfato presente nas frações finas foi emitido pelas embarcações que utilizam diesel pesado em seus motores.

## Abstract

In the vicinity of the Todos os Santos Bay (TSB), studies were made on the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and majority ions at three sites around the TSB and a bus station. In the fractions PM10 and PM2, 5 showed high concentrations of PAH in BbF Naval Base Aratú, BbF in Itaparica and CRY in Botelho. Anthropogenic emissions proved to be the main responsible for the concentrations of these species in the atmosphere that TSB is strongly impacted by emissions from large vessels, as well as vehicular traffic. Then, in order to evaluate the ionic composition of the MPA, a method was developed for the determination of 31 ions majority (20 Inorganic and 11 organics) by ion chromatography conductivity detector for the following ions:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ , lactate, acetate, propionate, formate, butyrate, methanesulfonate, pyruvate, monochloroacetate,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , trifluoroacetate,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , succinate,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , oxalate, tungstate molybdate,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , and citrate. The limits of quantitation (LOQ) under atmospheric fractions in samples PM2, 5 ranged 35-342  $\mu\text{g m}^{-3}$  for  $\text{K}^+$  and  $\text{SO}_3^{2-}$ , respectively. The method was applied to samples collected at a bus station for twelve consecutive days by fractionation by size with NanoMOUDI, this site the  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Na}^+$ , accounted for 68% of the ions determined in the nanometer fraction of ions. In turn,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ , e  $\text{NO}_3^-$ , ions were determined 64% of the ultrafine fraction. The  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Ca}^+$  ions were determined 78% of the fine fraction  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^+$  and lactate, were responsible for 85% of the ions determined in the coarse fractions which can be explained by the presence of derived anthropogenic contributions of emissions from heavy duty engines fueled with diesel / biodiesel 5% . In another study, this time in BTS ions with the method developed for 20 majority ions where it was observed that 90% of the concentration of nss- $\text{SO}_4^{2-}$ , 94% of  $\text{NH}_4^+$  were in fine fractions Botelho 90% of  $\text{Na}^+$ , 92% were characterized of  $\text{Cl}^-$  were present in the coarse fractions in BNA and 65% of nss- $\text{SO}_4^{2-}$ , 65% of formate, 81% of the acetate were present in the fine fraction the Itaparica which leads to anthropogenic contributions to the atmosphere of the evaluated sites. These emissions are characteristic of industrial emissions, combustion of fossil fuels as well as emissions from large vessels that travel in large numbers in the ports located on the banks of the TSB. We note that this in fine fractions sulfate was issued by vessels using heavy diesel in their engines.



# **Material particulado atmosférico, uma breve revisão**

**J. D. S. Silva<sup>\*</sup>, G. O. da Rocha**

Instituto de Química, Universidade Federal Bahia, Ondina Campus, 40170-029, Salvador, BA, Brasil

**Salvador  
Junho de 2014**

## ***1 Revisão bibliográfica***

### ***1.1 Aerossol***

O termo aerossol é definido com sendo uma suspensão estável de um sólido em um gás. Os aerossóis, comumente chamados de material particulado atmosférico, são partículas que estão compreendidas numa extensa faixa de tamanho, indo de 1 nm até 100 µm de diâmetro aerodinâmico (Seinfeld e Pandis 2006).

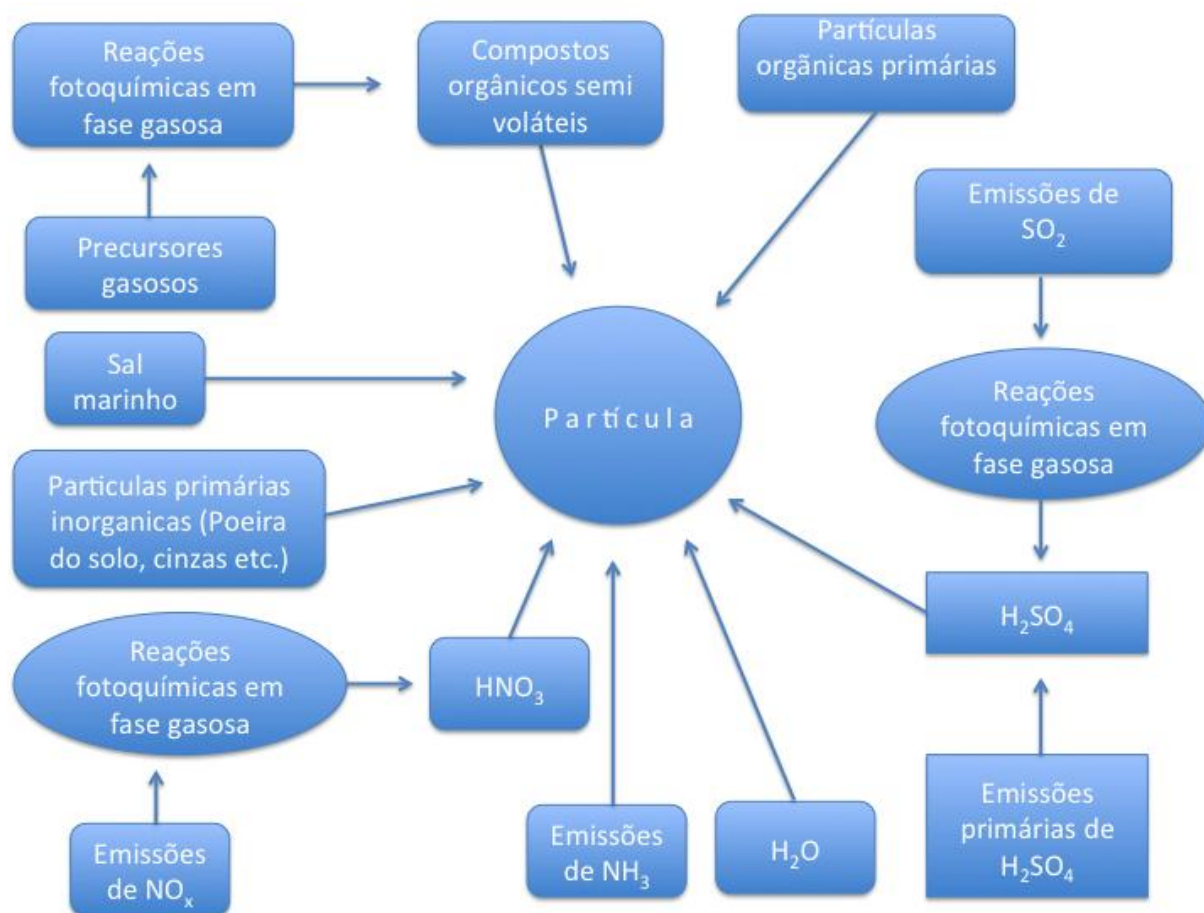
Material particulado atmosférico (MPA) é o termo utilizado para uma mistura de partículas sólidas e gotículas de líquidos encontrados na atmosfera. Ele pode ser originário de fontes biogênicas ou antrópicas. Dentre as fontes naturais estão o spray marinho, pólenes ou partículas liberadas por vegetais, ressuspensão de poeiras e atividade vulcânica e geotérmica (Sousa et al. 2008). As fontes antrópicas englobam toda atividade humana, desde atividade agrícola, motores movidos a combustíveis fósseis, geração de energia termoelétrica, atividade industrial dentre outras (Kelly & Fussell 2012; Shen et al. 2010).

O MPA pode agir como núcleo de condensação de nuvem, o que gera a formação de nuvens em todo o planeta. (Kolb & Worsnop, 2012). Assim, essas partículas recebem a denominação de *Cloud Condensation Nuclei* (CCN) ou, em português, *Núcleo de Condensação de Nuvem*. Estes ativam o crescimento das gotículas de água por aglomeração eletrostática na atmosfera até sua supersaturação e posterior deposição em forma de chuvas (Deshmukh et al. 2012; Kanakidou et al. 2005; Mkoma et al. 2010).

Estudos mostram claras correlações entre os níveis de partículas poluentes e efeitos adversos à saúde (Mauderly e Chow 2008).

## 1.2 Características físico-químicas do material particulado atmosférico

A composição química das partículas é bastante complexa, e depende de sua fonte, bem como de seu processo de formação. Os constituintes químicos majoritários do aerossol atmosférico são carbono orgânico (CO) e elementar (CE), íons inorgânicos, sulfato, nitrato, amônio, água, compostos carbonáceos e sais marinhos (Figura 1)(Matti Maricq 2007).



**Figura 1** Representação esquemática das reações químicas e processos associados ao material particulado. OC - Carbono orgânico, EC - carbono elementar (Matti Maricq 2007).

Alguns meios de expressar o tamanho das partículas são essenciais uma vez que propriedades importantes da partícula como massa, volume e velocidade de deposição dependem do tamanho. Existem várias formas diferentes de se expressar o diâmetro efetivo.

Um dos mais utilizado é o diâmetro aerodinâmico ( $D_a$ ) que é mais bem definido como sendo o diâmetro de uma esfera unitária ( $1 \text{ g cm}^{-3}$ ), que possui o mesmo mecanismo de velocidade de queda na atmosfera que uma partícula real (Finlayson-Pitts e Pitts Jr 2000; Souza et al. 2010; Queiroz et al. 2007). Geralmente, partículas menores do que  $1 \mu\text{m}$  de diâmetro têm concentrações atmosféricas na faixa de 10 a 10.000 partículas por  $\text{cm}^3$ , as com diâmetros superiores a  $1 \mu\text{m}$ , normalmente, apresentam concentrações inferiores a 10 partículas por  $\text{cm}^3$  (Kelly e Fussell 2012; Seinfeld e Pandis 2006).

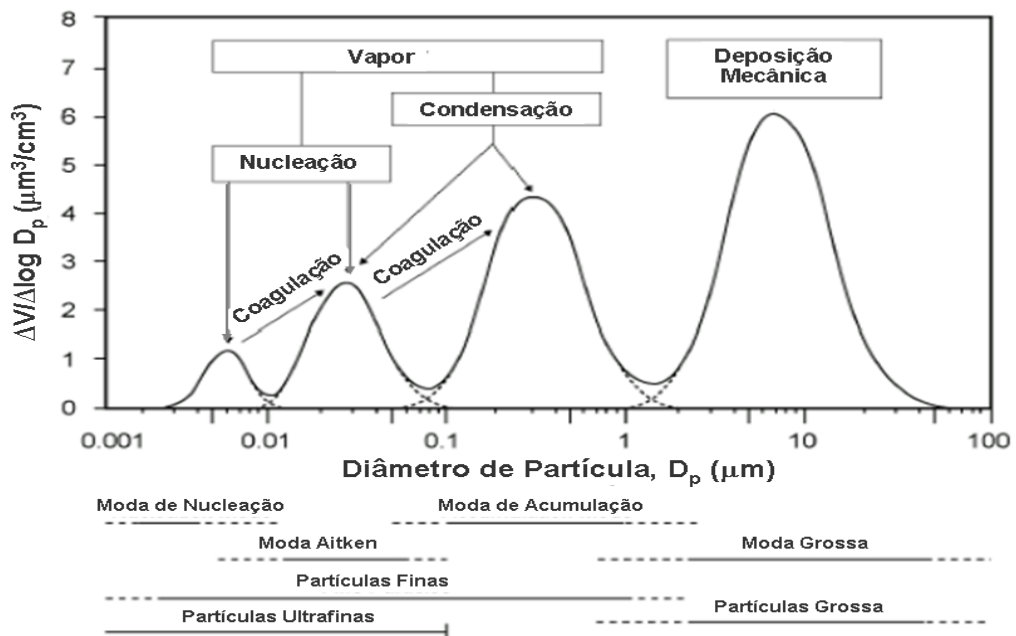
A classificação do aerossol em dois grupos de tamanhos diferentes foi primeiro proposta por Seinfeld e Pandis em 1998 em que compreendia duas porções a fina com diâmetro aerodinâmico médio menores que  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ), emitidas prioritariamente por fonte antrópicas, e as porção grossa que compreende as partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), partículas oriundas de fontes biogênicas ou por processos mecânicos (Seinfeld e Pandis 2006). Mais tarde, esta classificação recebeu novas considerações como partículas nanométrica ou moda de nucleação ( $<56 \text{ nm}$ ), ultrafina ou moda de Aitken ( $< 320 \text{ nm}$ ), fina ou moda de acumulação ( $< 2,5 \mu\text{m}$  –  $\text{PM}_{2,5}$ ) e grossas ( $>2,5 \mu\text{m}$  –  $\text{PM}_{10}$ ) (Figura 2) (Marques e Solci 2009; Pope e Dockery 2006; Guarieiro et al. 2014)

A moda fina contém partículas primárias geradas por processos de combustão por indústrias, veículos e partículas secundárias, provenientes da formação de partículas na atmosfera a partir de gases, como por exemplo, a formação de sulfatos, nitratos e amônio a partir de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{NH}_3$ , respectivamente (da Rocha et al. 2005).

O tempo de permanência destas partículas podem ser de dias a semanas na atmosfera e podem ser transportadas a longas distâncias por correntes de ar, interferindo na química e na física da atmosfera, não somente em escala local, mas também em escalas regional e global (Sun et al., 2004). O particulado inalável (conjunto que engloba as partículas das modas finas e grossas menores que 10  $\mu\text{m}$ ) é constituído por sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos (NaCl), elementos de solo (Ca, K, Mg, Li, Na) e água (Kolb e Worsnop 2012).

Na moda de nucleação (Figura 2) estão envolvidos diversos processos de formação e crescimento de partículas, como formação de partículas por meio da reação de precursores gasoso. (Sipilä et al. 2010; Hirsikko et al. 2011).

Devido ao seu alto grau de interação os componentes desta moda são incorporados em partículas da moda de acumulação, sendo os processos de combustão a principal fonte (Valigura et al. 1996).



**Figura 2** Distribuição de tamanho de partículas atmosféricas adaptado de USEPA (US EPA 2004).

As partículas finas e grossas têm características peculiares inerentes a seu tamanho (Figura 2), estas partículas têm comportamentos diferentes como, por exemplo, processos de formação diferentes, processos de transformação, remoção da atmosfera por diferentes mecanismos, possuem composição química diferente (Tabela 1), tem propriedades ópticas diferentes, e diferem significativamente em seus padrões de deposição no trato respiratório (Alves et al. 2007; Seinfeld e Pandis, 2006; Finlayson-Pitts e Pitts Jr. 2000).

**Tabela 1** Fontes dominantes de e compostos presentes nas modas de nucleação, acumulação e grossa (Oliveira, 2007).

<b>Partículas ultrafinas</b> <i>MPA &lt; 0,1 μm</i>	<b>Moda de acumulação</b> <i>0,1 &lt; MPA &lt; 2,5 μm</i>	<b>Moda grossa</b> <i>MPA &gt; 2,5 μm</i>
<b>Nucleação</b>	<b>Emissão por combustíveis</b>	<b>Emissões por spray marinho</b>
H <sub>2</sub> O(aq), SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , NH <sup>4+</sup>	CG*, MO**, SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Fe, Zn	H <sub>2</sub> O, Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , MO
<b>Emissões por combustíveis fósseis</b>	<b>Emissões por queima de biomassa</b>	<b>Emissões por ressuspensão de poeira do solo</b>
BC, MO, SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Fe, Zn	BC, MO, Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	Si, Al, Fe, Ti, P, Mn, Co, Ni, Cr, Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , MO
<b>Emissões por queima de biomassa</b>	<b>Emissões industriais</b>	<b>Cinzas da queima de biomassa e das emissões industriais e partículas emitidas por pneus</b>
BC, MO, Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	BC, MO, Fe, Al, S, P, Mn, Zn, Pb, Ba, Sr, V, Cd, Cu, Co, Hg, Sb, As, Sn, Ni, Cr, H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
<b>Condensação/dissolução</b>	<b>Condensação/dissolução</b>	<b>Condensação/dissolução</b>
H <sub>2</sub> O(aq), SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , NH <sup>4+</sup>	Coagulação de todos os componentes da moda de nucleação	Coagulação de todos os componentes das modas menores

\*Carbono Grafite; \*\* Matéria Orgânica

### *1.3 Fontes de material particulado na atmosfera*

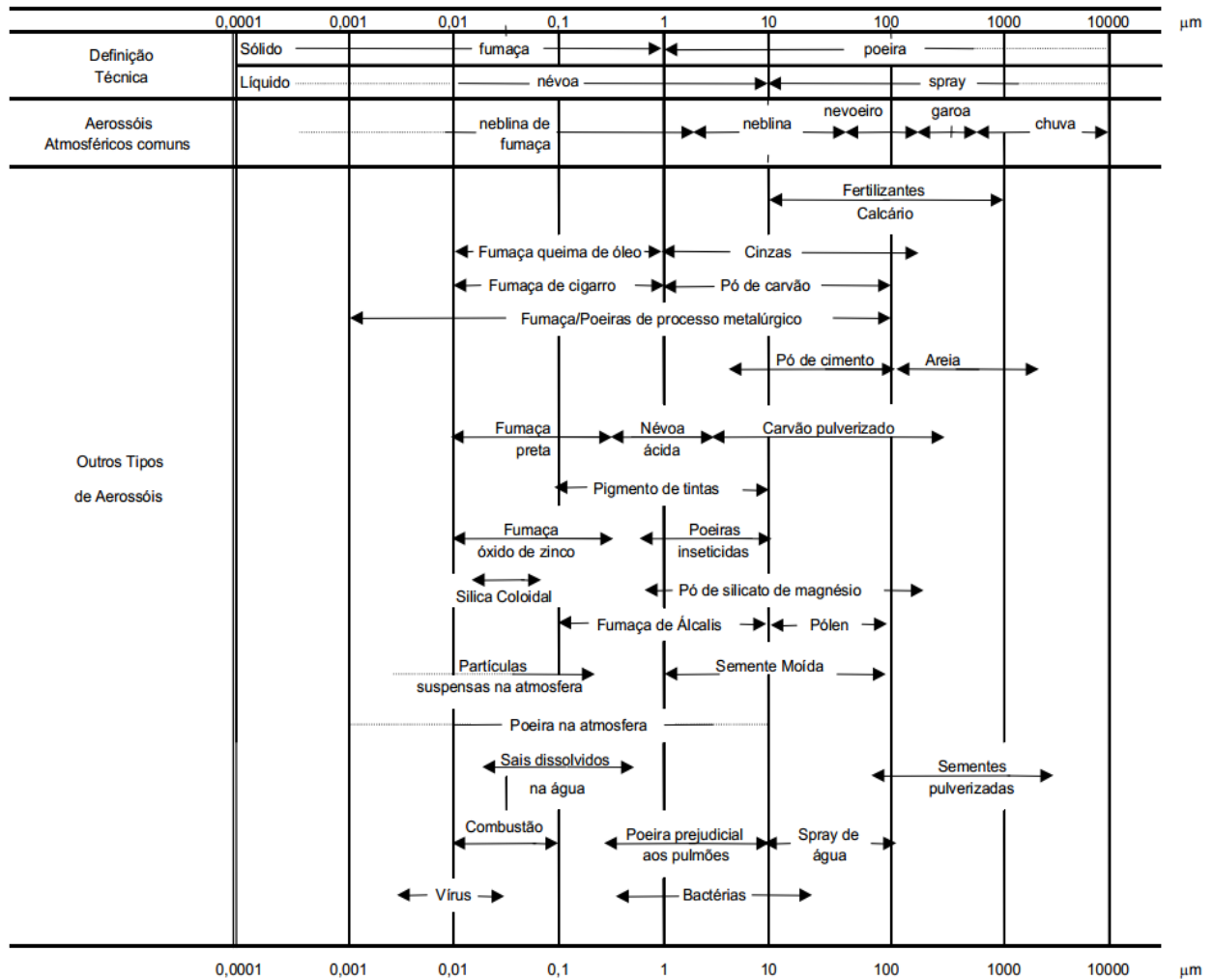
As principais fontes de aerossóis naturais incluem as emissões vulcânicas, água do mar e as ressuspensões de poeira do solo (Mkoma et al. 2014), enquanto as fontes antrópicas incluem emissões de processos industriais e de combustão (Lodhi et al. 2009). Fontes de MP podem ser de natureza primária ou secundária.

O material particulado primário é liberado diretamente da sua fonte, principalmente por combustão, para a atmosfera. As principais fontes de partículas primárias são o transporte rodoviário, a combustão estacionária (queima de carvão, principalmente doméstico) e processos industriais. A ressuspensão de poeira do solo e spray marinho, também são fontes importantes de partículas primárias (Kelly e Fussell 2012; Colbeck & Lazaridis 2010; Alves 2005; Alves, 2007; Seinfeld; Pandis, 2006).

As partículas secundárias são formadas na atmosfera como resultado de reações químicas, produzindo substâncias de baixa volatilidade, que, conseqüentemente, condensam em fase sólida ou líquida, tornando-se assim material particulado (Albinet et al. 2007; Sarkar et al. 2010; Kirillova et al. 2014). Exemplos de material particulado secundário incluem sulfatos e nitratos formados a partir da oxidação do SO<sub>2</sub>, e NO<sub>2</sub> na atmosfera (Fine et al. 2008). Partículas carbonáceas também são produzidos por fontes secundárias, formada a partir da oxidação de compostos orgânicos voláteis (COVs). Em comparação com as partículas primárias, os processos químicos envolvidos na formação de partículas secundárias são

relativamente lentos e o tempo de permanência na atmosfera é prolongada (Kelly & Fussell 2012).

A composição química das partículas é bastante complexa e varia de acordo com sua fonte, bem como de seu processo de formação (Figura 3). Os constituintes químicos de um aerossol atmosférico são basicamente: carbono orgânico e elementar, íons inorgânicos, sulfatos, nitratos, amônio, água, compostos carbonáceos e sais marinhos (Tabela 1) (Lin e Cheng 2007; Matti Maricq 2007; Kolb e Worsnop 2012).



**Figura 3** Aerossóis típicos encontrados na atmosfera, adaptado de Malm (Malm 2000).



#### ***1.4 Efeitos deletérios à saúde***

O MP está associado a uma grande variedade de efeitos sobre a saúde humana, principalmente relacionados a doenças cardiorrespiratórias (Stanek et al. 2011). A exposição aguda está relacionada ao aumento de internações hospitalares por doenças respiratórias ou mortalidade prematura e por doença cardiovascular (Delfino et al. 2005) e já a exposição crônica está diretamente relacionada a diminuição da expectativa de vida, principalmente, em cidades fortemente contaminadas com material particulado atmosférico (Pelucchi et al. 2009).

Há também fortes indícios de efeitos deletérios ao sistema reprodutivo e ao desenvolvimento (Hoek et al. 2013; Russell & Brunekreef 2009). Estudos realizados nos Estados Unidos indicaram uma diminuição significativa da expectativa de vida de pessoas expostas diretamente a atmosferas poluídas com material particulado fino ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ) (Dockery et al. 1993; Pope e Dockery 2006; Brunekreef e Holgate 2002; Russell e Brunekreef 2009).

Ainda há uma considerável incerteza sobre quais as características físicas e/ou químicas de MP são os mais importantes em relação a efeitos na saúde (Colbeck e Lazaridis 2010). Várias investigações defendem que as partículas ultrafinas são importantes uma vez que estão presentes na atmosfera em quantidade muito elevadas em relação à sua massa e porque eles podem penetrar na corrente sanguínea, que provocam efeitos sistêmicos (Pope et al. 2009 ). Em estudos realizados pela (ACS) *American Cancer Society* em seis cidades

americanas que mostram o efeitos significativos dos níveis de MP na mortalidade e morbidade (Pope et al. 2009). As taxas de mortalidade média de longo prazo variaram entre 17 % e 26 % , sendo o índice maior relacionado com habitantes de comunidades com elevados níveis de PM2.5 (US EPA 2004).

Investigações acerca do aumento da expectativa de vida dos norte americanos em 51 regiões metropolitanas realizadas nos anos 1970, 1980, 1990 e 2000 realizadas por Pope et al. 2009 concluíram que a diminuição das concentrações de PM2,5 neste período foi relacionado ao aumento da expectativa de vida (Pope et al. 2009; Colbeck e Lazaridis 2010). Eles associaram que uma queda de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  nas concentrações de PM10 correspondeu a um aumento de 0,6 anos na expectativa de vida dos habitantes das áreas estudadas.

Há indícios que a frações mais finas do material particulado atmosférico, bem como seus componentes, sejam transportados do trato respiratório superior para regiões cerebrais afetando o sistema nervoso central por meio de inflamações sistêmicas neste local (Delfino et al. 2010), causando lesões cerebrais similares às do Mal de Alzheimer (Stanek et al. 2011).

A toxicidade do material particulado atmosférico está intimamente associada aos seus constituintes. Espécies como íons, elementos traços e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no MPA, são suspeitos de atuarem como agentes mutagênicos e/ou teratogênicos em seres humanos (Lopes e Andrade 1996; Dévier et al. 2013; Amiridou e Voutsas 2011; Jaakkola e Knight 2008; Lauby-Secretan et al. 2013; Hwang et al. 2013; Fu et al. 2010; Huang et al. 2012; Langer et al. 2010; Weschler et al. 2008; Hess 2010; MS 2007).

Em um estudo realizado por Freitas et al. 2013 em 21 cidades brasileiras mostraram um estreita relação entre o níveis de material particulado atmosférico PM10 e o número de internações de idosos causadas por doenças cardiovasculares no período de 1993 a 2010 (Freitas et al. 2013).

Em estudo realizado por Guimães et al. 2012 no estado do Paraná, mostrou um estreita relação entre a concentração de material particulado inalável e o numero de internações de crianças e idosos no período de 2003 a 2008, aqui foi possível observar que a curva da diminuição na concentração das partículas na atmosfera foi muito próxima da curva de diminuição das internações hospitalares por doenças relacionadas a poluição atmosférica (Ricardo et al. 2012).

No período de 2000 a 2006 foi realizado um estudo, realizado por Bueno et al. 2010, na cidade de Divinópolis, Minas Gerais, a fim de investigar a relação entre as concentrações de material particulado atmosférico com o número de internações hospitalares por doenças relacionadas a poluição atmosférica que revelou uma relação direta entre concentração de MPA e doenças cardiopulmonares (Bueno et al. 2010).

### ***1.5 Processos de remoção de MPA da atmosfera***

O MP emitido pelas diversas fontes sofrem várias transformações de natureza física e química como aglomerações de partículas menores e reações fotoquímicas que envolvem grande número de mecanismos de reação. Uma vez na atmosfera os poluentes são redistribuídos entre as fases gasosa e particulada, de acordo com suas características físico-químicas, e estão sujeitas a mecanismos de remoção, tais como reações oxidativas e fotolítica e deposição seca e úmida (He et al., 2011).

Durante a precipitação, os compostos tanto em formas de gases e de aerossol são eliminados da atmosfera através do arraste promovido pela água da chuva (Pelicho et al. 2006). Quando depositado, podem ser mobilizados e transportados por massas de ar em longas distâncias para depositarem novamente em superfícies de terra, água e vegetação (Halsall et al. 2001).

Assim, a poluição atmosférica pode afetar outros compartimentos ambientais através da deposição sobre a superfície da Terra causando danos à fauna e flora. As deposições atmosféricas são melhores definidas como sendo o processo pelo qual os poluentes atmosféricos são transferidos para superfícies terrestres e aquáticas (Valigura et al. 1996) sendo comumente classificadas como deposição seca e deposição úmida. Estas vias são as principais responsáveis pela remoção do MPA e gases da atmosfera (Fornaro e Gutz 2003; Tanner e Law 2003; Jr et al. 2001).

A deposição seca é o resultado do transporte e acumulação de poluentes em uma superfície durante o período de ausência de precipitação. A deposição seca tem despertado interesse da comunidade de cientistas devido aos efeitos deletérios causados à saúde e ao meio ambiente (Kanakidou et al., 2005; Kulshrestha et al., 2003; Odabasi et al., 1999; Yi et al. 1997). A deposição úmida é feita pelo carreamento de partículas e gases em suspensão por meio de precipitações.

### ***1.6 Padrões de qualidade do ar***

Os padrões de qualidade do ar são limites máximos, definidos legalmente por governos e instituições de pesquisa, que garantam a preservação da saúde e do meio ambiente (Directive 2004/107/UE 2005). Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada a sobrevivência do homem neste ambiente.

Segundo a CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, os padrões nacionais foram estabelecidos pelo IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e aprovados pelo CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente, por meio da Resolução

Conama N°03 de 1990, que estabelecem dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários. Os primeiros dispõem sobre as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo.

Já nos padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo (Conama N°03 1990).

A legislação brasileira prevê limites apenas para partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio (Tabela 2).

Em 15 de Dezembro de 2004 foi publicada a Diretiva 2004/107/UE (Directive 2005) que estabeleceu o valor-alvo de  $1 \text{ ng m}^{-3}$  para o benzo[a]pireno na fração PM10 com o intuito de evitar, prevenir ou limitar os efeitos nocivos do hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na saúde humana e no ambiente na sua globalidade (Azevedo et al. 2013).

No entanto, outros órgãos apresentam valores-alvo para o B[a]P como é o caso do OSHA – (*Occupational Safety and Health Administration*) estabeleceu um limite de  $0,2 \text{ ng m}^{-3}$  de HPAs na fração PM10 (ATSDR 1995) para segurança dos possíveis efeitos à saúde humana. Na Holanda, é adotado valor limite de  $5 \text{ ng m}^{-3}$  para o marcador B[a]P (PM10) (Azevedo et al. 2013). Já o Reino Unido recomenda  $0,25 \text{ ng m}^{-3}$  (PM10) para mesmo marcador (NAQIA 1999). No Brasil, ha legislação especifica apenas para hidrocarbonetos totais (Azevedo et al. 2013).

**Tabela 2** Padrões nacionais de qualidade do ar Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90 (Adaptado de CETESB 2012)

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário µg/m <sup>3</sup>	Padrão Secundário µg/m <sup>3</sup>	Método de Medição
Partículas totais em suspensão	24 horas <sup>1</sup>	240	150	amostrador de grandes volumes
	MGA <sup>2</sup>	80	60	
Partículas inaláveis	24 horas <sup>1</sup>	150	150	separação inercial/filtração
	MAA <sup>3</sup>	50	50	
Fumaça	24 horas <sup>1</sup>	150	100	refletância
	MAA <sup>3</sup>	60	40	
Dióxido de enxofre	24 horas <sup>1</sup>	365	100	pararosanilina
	MAA <sup>3</sup>	80	40	
Dióxido de nitrogênio	1 hora <sup>1</sup>	320	190	quimiluminescência
	MAA <sup>3</sup>	100	100	
Monóxido de carbono	1 hora <sup>1</sup>	40.000	40.000	infravermelho não dispersivo
		35 ppm	35 ppm	
	8 horas <sup>1</sup>	10.000 9 ppm	10.000 9 ppm	
Ozônio	1 hora <sup>1</sup>	160	160	quimiluminescência

<sup>1</sup>Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano. <sup>2</sup>Média geométrica anual. <sup>3</sup>Média aritmética anual.

## **2 Justificativa e Relevância do tema**

A Baía de Todos os Santos (BTS), centrada entre a latitude de 12°50' S e a longitude de 38°38' W, apresenta uma área de 1.233 km<sup>2</sup>, sendo a segunda maior baía do Brasil. Em seu entorno há hoje um contingente populacional superior a 3,9 milhões de habitantes (IBGE-2014). Dentre as baías da costa leste brasileira, é a única a apresentar terminais portuários de grande porte, um canal de entrada naturalmente navegável e canais internos profundos, sendo assim, um elemento facilitador do desenvolvimento da região (Kirimurê 2010).

A atmosfera da BTS recebe influência de fontes antrópicas (emissão industrial, emissão veicular, etc.) provenientes do Polo Petroquímico de Camaçari, Centro Industrial de Aratu, Região Metropolitana de Salvador, Porto de Aratu e Porto de Salvador bem como de fontes biogênicas provenientes de emissão da vegetação, emissão marinha, ressuspensão de partículas do solo. (Campos et al. 2007; Davidson et al. 2005).

Existe a necessidade de conhecer e compreender o comportamento da atmosfera frente aos poluentes lançados nela diariamente, bem como sua relação durante o tempo com a comparação dos resultados com estudos anteriores. Desta forma podem se viabilizados avanços no conhecimento acerca dos componentes do material particulado atmosférico, além de descobrir quais os potenciais feitos destas espécies na saúde e no meio ambiente (Lin & Cheng 2007).

### **3 Objetivos**

#### **3.1 Geral**

O presente trabalho teve como objetivo a caracterizar espécies orgânicas e inorgânicas (HPA e íons) presentes no material particulado atmosférico amostrados com sistemas de amostragem em grande volume e fracionamento por tamanho em três importantes localidades da Baía de Todos os Santos, Bahia.

#### **3.2 Especifico**

- Desenvolver e validar a metodologia analítica para determinação de íons majoritários em amostras atmosféricas por IC-Conductividade (cromatografia de íons com detector de condutividade);
- Caracterizar íons orgânicos e inorgânicos em amostras de NanoMOUDI coletadas em três importantes sítios e uma estação de ônibus situadas na BTS;
- Caracterizar hidrocarbonetos policíclico aromáticos em nas frações MP10 e MP2,5;
- Identificar possíveis correlações entre as concentrações medidas para diferentes espécies químicas e os parâmetros meteorológicos como temperatura, níveis de insolação, velocidade e direção dos ventos.



#### 4 Referência Bibliográfica

Abreu, I., *Influence of atmospheric ozone, PM10 and meteorological factors on the concentration of airborne pollen and fungal spores*. **Atmospheric Environment**, 42(32), pp.7452–7464. 2008.

Albinet, A., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Viilenave, E., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): concentrations and sources*. **The Science of the total environment**, 384(1-3), pp.280–92. 2007.

Alves, C., *Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos De Formação e Composição Orgânica*. **Química Nova**, 28(5), pp.859–870. 2005.

Amiridou, D. & Voutsas, D., *Alkylphenols and phthalates in bottled waters*. **Journal of hazardous materials**, 185(1), pp.281–6. 2011.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) **Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**, 1995.

Azevedo, J.A.H., Araújo, R.S. & Silva, G.M.M., *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão*. **HOLOS**, 1, pp.102–114. 2013.

Brunekreef, B. & Holgate, S.T., *Air pollution and health*. **Lancet**, 360(9341), pp.1233–42. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12401268>. 2002.

Colbeck, I. & Lazaridis, M., *Aerosols and environmental pollution*. **Die Naturwissenschaften**, 97(2), pp.117–31. 2010.

CONAMA Resolução Conama n° 3, de 28 de junho de 1990, 60, pp.342–346. 1990.

da Rocha, G. O., Allen, A. G., Cardoso, A. A. *Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil*. **Environmental Science & Technology**, 14 (39), pp 5293 – 5301. 2005

Delfino, R. J., Tjoa, T., Arhami, M., Polidori, A., Gillen, D. L., Kleinman, M. T., Schauer, J. J., Sioutas, C., *Association of biomarkers of systemic inflammation with organic components and source tracers in quasi-ultrafine particles*. **Environmental health perspectives**, 118(6), pp.756–62. 2010.

Delfino, R.J., Sioutas, C. & Malik, S., Potential Role of Ultrafine Particles in Associations between Airborne Particle Mass and Cardiovascular Health. **Environmental Health Perspectives**, 113(8), pp.934–946. 2005.

Deshmukh, D.K., Deb, M.K. & Mkoma, S.L., *Size distribution and seasonal variation of size-segregated particulate matter in the ambient air of Raipur city, India*. **Air Quality, Atmosphere & Health**, 6(1), pp.259–276. 2012.

Dévier, M.-H., Le Menach, K., Viglino, L., Di Gioia, L., Lachassagne, P., Budzinski, H., *Ultra-trace analysis of hormones, pharmaceutical substances, alkylphenols and phthalates in two French natural mineral waters*. **The Science of the total environment**, 443, pp.621–32. 2013.

Directive 2004/107/EC, *The European Parliament and of The Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air*. **The European Parliament and of The Council**, 2005.

Dockery, D.W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G., Speizer, F. E., *An association between air pollution and mortality in six US cities*. **The New England Journal of Medicine**, 329(24), pp.1753–1759. 1993.

Fine, P. M., Sioutas, C. e Solomon, P. A., *Secondary Particulate Matter in the United States: Insights from the Particulate Matter Supersites Program and Related Studies*. **Journal of the Air & Waste Management Association**, 58(2), pp.234–253. 2008.

Finlayson-Pitts, B. J. & Pitts Jr, J. N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, San Diego, California, USA: **Academic Press**. 2000.

Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Y., Han, L., Guo, J., Dan, M., ... Hao, Z. (). *The air-borne particulate pollution in Beijing? concentration, composition, distribution and sources*. **Atmospheric Environment**, 38(35), 5991–6004. 2004

Fornaro, A. & Gutz, I. G. R., *Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 — contribution of formic and acetic acids*. **Atmospheric Environment**, 37, pp.117–128. 2003.

Fu, P. et al., Kawamura, K., Kanaya, Y., Wang, Z., *Contributions of biogenic volatile organic compounds to the formation of secondary organic aerosols over Mt. Tai, Central East China*. **Atmospheric Environment**, 44(38), pp.4817–4826. 2010.

Guimarães, P. R. B., Berger, R., Perez, F. L., Pires, P. T. L., *Relações entre as doenças respiratórias e a poluição atmosférica e variáveis climáticas na cidade de Curitiba, Paraná, Brasil*, **FLORESTA**, Curitiba, v. 42, n. 4, p. 817 - 828, 2012

Halsall, C.J., Sweetman, A. J., Barrie, L. A., Jones, K.C., *Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic*. **Atmospheric Environment**, 35(2), pp.255–267. 2001.

He, J., Balasubramanian, R., Burger, D. F., Hicks, K., Kuylenstierna, J. C. I., Palani, S., *Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in Singapore*. **Atmospheric Environment**, 45(16), pp.2760–2768. 2011.

Hess, S.C., *Interferentes hormonais no ambiente: um risco à saúde pública* Sônia Corina Hess. **Engenharia Ambiental**, 7(3), pp.311–329. 2010.

Hirsikko, A., Nieminen, T., Gagné, S., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Ehn, M., Hörrak, U., Kerminen, V.-M., Laakso, L., McMurry, P. H., Mirme, A., Mirme, S., Petäjä, T., Tammet, H., Vakkari, V., Vana, M., Kulmala, M., *Atmospheric ions and nucleation: a review of observations*. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 11(2), pp.767–798. 2011.

Hoek, G., Krishnan, R. M., Beelen, R., Peters, A., Ostro, B., Brunekreef, B., Kaufman, J. D., *Long-term air pollution exposure and cardio- respiratory mortality: a review*. **Environmental health : a global access science source**, 12(1), p.43. 2013.

Huang, Y. Q. Wong, C. K. C., Zheng, J. S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlström, B., Neretin, L., Wong, M H., *Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts*. **Environment international**, 42, pp.91–9. 2012.

Hwang, J. K. Min, K. H., Choi, K., H., Hwang, Y. C., Jeong, I.-K., Ahn, K. J., Chung, H.-Y., Chang, J. S., *Bisphenol A reduces differentiation and stimulates apoptosis of osteoclasts and osteoblasts*. **Life sciences**, 93(9-11), pp.367–72. 2013.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, *Censo Brasileiro 2013* . Página visitada em 30 de agosto de 2013.

Jaakkola, J.J.K. & Knight, T.L., *The role of exposure to phthalates from polyvinyl chloride products in the development of asthma and allergies: a systematic review and meta-analysis*. **Environmental health perspectives**, 116(7), pp.845–53. 2008.

Jr, G. B. A., Tang, Y., Kieber, R. J., Willey, J. D., *Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater*. **Atmospheric Environment**, 35, pp.3353–3359. 2001.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., Wilson, J., *Organic aerosol and global climate modelling: a review*. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 5(4), pp.1053–1123. 2005.

Kelly, F.J. & Fussell, J.C., *Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter*. **Atmospheric Environment**, 60, pp.504–526. 2012.

Kirillova, E.N., Andersson, A., Han, J., Lee, M., Gustafsson, Ö., *Sources and light absorption of water-soluble organic carbon aerosols in the outflow from northern China*. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 14(3), pp.1413–1422. 2014.

Kirimurê, Instituto Kirimurê: <http://www.btsinstitutokirimure.ufba.br>, acessado em outubro de 2013.

Kolb, C.E. & Worsnop, D.R., *Chemistry and composition of atmospheric aerosol particles*. *Annual review of physical chemistry*, 63, pp.471–91. 2012.

Kulshrestha, M.J., Kulshrestha, U. C., Parashar, D. C., Vairamani, M., *Estimation of SO<sub>4</sub> contribution by dry deposition of SO<sub>2</sub> onto the dust particles in India*. **Atmospheric Environment**, 37(22), pp.3057–3063. 2003.

Malm, W. C. *Introduction to Visibility, Cooperative Institute for Research in the Atmosphere (CIRA), Colorado State University, Fort Collins, CO, 2000.*

Langer, S. Weschler, C. J., Fischer, A., Bekö, G., Toftum, J., Clausen, G., *Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers. Atmospheric Environment*, 44(19), pp.2294–2301. 2010.

Lauby-Secretan, B., Loomis, D., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., Straif, K., *Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. The Lancet Oncology*, 14(4), pp.287–8. 2013.

Lin, Y.-C. & Cheng, M.-T., *Evaluation of formation rates of NO<sub>2</sub> to gaseous and particulate nitrate in the urban atmosphere. Atmospheric Environment*, 41(9), pp.1903–1910. 2007.

Lodhi, A., Ghauri, B., Khan, M. R., Rahman, S., Shafique, S., *Particulate Matter (PM 2.5) Concentration and Source Apportionment in Lahore. Journal of Brazilian Chemical Society*, 20(10), pp.1811–1820. 2009.

Lopes, W. A., de Andrade, J. B., *Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromaticos (HPA) na atmosfera. Química Nova*, 19(5), pp.497–515. 1996.

Marques, A., Cristina, M., *Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. Química Nova*, 32(7), pp.1750–1754. 2009.

Matti Maricq, M., *Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. Journal of Aerosol Science*, 38(11), pp.1079–1118. 2007.

Mauderly, J.L., Chow, J.C., *Health effects of organic aerosols. Inhalation toxicology*, 20(3), pp.257–88. 2008.

MS - Ministério da Saúde. Informações de saúde. *Estatísticas vitais – Mortalidade e Nascidos Vivos*. Disponível na página da internet: <http://w3.datasus.gov.br/datasus/datasus.php?area=359A1B378C5D0E0F359G22H0I1Jd5L25M0N&VInclude=../site/infsaude.php&VObj=http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/deftohtm.exe?sim/cnv/obt>.

Mkoma, S.L. da Rocha, G. O., Regis, A. C. D., Domingos, J. S.S., Santos, J. V.S., de Andrade, S. J., Carvalho, L. S., de Andrade, J. B., *Major ions in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. Fuel*, 115(x), pp.109–117. 2014.

Mkoma, S.L., Chi, X. & Maenhaut, W., *Characterization of carbonaceous materials in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> size fractions in Morogoro, Tanzania, during 2006 wet season campaign. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(10), pp.1665–1670. 2010.

NAQIA, *National Air Quality Information Archive (NAQIA)*. United Kingdom. Department for Environment Food & Rural Affairs. 1999.

Odabasi, M., Sofuoglu, A., Vardar, N., Tasdemir, Y., Holsen, T. M., *Measurement of Dry Deposition and Air–Water Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with the Water Surface Sampler. Environmental Science & Technology*, 33(3), pp.426–434. 1999.

Oliveira, M. G. L. *Evolução das Distribuições de Tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo. Dissertação mestrado, Universidade de São Paulo*, 2007.

Pelicho, A.F., Martins, L. D., Nomi, S. N., Solci, M. C., *Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). Atmospheric Environment*, 40(35), pp.6827–6835. 2006.

Pelucchi, C., Negri, E., Gallus, S., Boffetta, P., Tramacere, I., La Vecchia, C., *Long-term particulate matter exposure and mortality: a review of European epidemiological studies. BMC public health*, 9, p.453. 2009.

Pope, C. A., Dockery, D. W., *Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, pp.709–742. 2006.

Pope, C. A., Ezzati, M., Dockery, D.W., *Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States. The New England Journal of Medicine*, 360(4), pp.376–86. 2009.

Pope, C. A., Thun M. J., Namboodiri M. M., *Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*. 151: 669–74. 1995.

Russell, A.G. & Brunekreef, B., *A focus on particulate matter and health. Environmental Science & Technology*, 43(13), pp.4620–5. 2009.

Sarkar, S., Khillare, P. S., Jyethi, D. S., Hasan, A., Parween, M., *Chemical speciation of respirable suspended particulate matter during a major firework festival in India. Journal of hazardous materials*, 184(1-3), pp.321–30. 2010.

Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N., *Atmospheric From Air Pollution to Climate Change, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.* 2006.

Shen, G., Wang, W., Yang, Y., Zhu, C., Min, Y., Xue, M., Ding, J., Li, W., Wang, B., Shen, H., Wang, R., Wang, X., Tao, S., *Emission factors and particulate matter size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustions in rural Northern China. Atmospheric Environment*, 44(39), pp.5237–5243. 2010.

Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L., Hyvärinen, A-P., Lihavainen, Heikki., Kulmala, M., *The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation. Science*, 327(5970), pp.1243–6. 2010.

Sousa, S.I.V., Martins, F.G., Pereira, M.C., Alvim-Ferraz, M.C.M., Ribeiro, H., Oliveira, M. Stanek, L. W., Brown, J. S., Stanek, J., Gift, J., Costa, D. L., *Air pollution toxicology--a brief review of the role of the science in shaping the current understanding of air pollution health risks. Toxicological sciences : An Official Journal of the Society of Toxicology*, 120, pp.S8–27. 2011.

Tanner, P.A. & Law, P.T., *Organic acids in the atmosphere and bulk deposition of hong kong*. **Water, Air, and Soil Pollution**, pp.279–297. 2003.

US-EPA (*US Environmental Protection Agency*) Air quality criteria for particulate matter. Report EPA/600/P-99/002aF and bF. **US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park**, NC, USA. 2004.

Valigura, R.A., Luke, W. T., Artz, R. S., Hicks, B. B., *Atmospheric nutrient input to coastal areas*. NOAA - **National Oceanic and Atmospheric Administration**, (9). 1996.

Weschler, C.J., Salthammer, T. & Fromme, H., *Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments*. **Atmospheric Environment**, 42(7), pp.1449–1460. 2008.

Yi, S.-M., Holsen, T.M. & Noll, K.E., *Comparison of Dry Deposition Predicted from Models and Measured with a Water Surface Sampler*. **Environmental Science & Technology**, 31(1), pp.272–278. 1997.

# **Caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em três sítios da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**

**J. D. S. Silva<sup>\*</sup>, G. O. da Rocha**

Instituto de Química, Universidade Federal Bahia, Ondina Campus, 40170-029, Salvador, BA, Brasil

Salvador  
Junho de 2014

## Resumo

Este trabalho foi realizado no ano de 2010 no entorno da Baía de Todos os Santos (BTS) Salvador, Bahia, Brasil e trata sobre a caracterização de 16 HPAs prioritários no material particulado atmosférico nas frações PM10 e PM2,5 em três sítios, (i) Base Naval de Aratu, localizado em uma região de intenso tráfego marítimo de grande e pequeno porte; (ii) Botelho, vilarejo habitado por pescadores, situado na Ilha de Maré nas proximidades do Porto de Aratu e (iii) Itaparica, ilha com intenso tráfego de veículos e elevada densidade demográfica. Neste período foram em contradição em Base Naval de Aratu altas concentrações de BbF (3,38 e 25,9 ng m<sup>-3</sup>) nas frações PM2,5 e PM10 respectivamente, Itaparica apresentou concentrações de BbF (2,89 e 4,84 ng m<sup>-3</sup>) nas frações PM2,5 e PM10 respectivamente, o CRY 0,75 (PM2,5) e 1,33 ng m<sup>-3</sup> (PM10) foi o HPA com maior concentração em Botelho. Emissões antrópicas como emissões veiculares de pequeno e grande porte, queima de combustíveis diesel e gasolina, queima de madeira e tráfego marítimo foram as principais fontes de HPA para a atmosfera da região no período estudado.

*Palavras-chave:* HPA, poluição atmosférica, material particulado.



## 1 *Introdução*

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são uma classe de compostos químicos orgânicos complexos que incluem carbono e hidrogênio em uma estrutura química de dois ou mais anéis aromáticos condensados. Os HPA podem também conter outros anéis fundidos que não sejam benzenóides (Katsoyiannis et al. 2011; Kim et al. 2012; Ravindra et al. 2008; Vasconcellos et al. 2011; Vardar e Noll 2003).

Emissões globais de HPA total ( $\Sigma$ HPA) atingiram um pico de 592 Gg em 1995 e declinaram gradualmente para 499 Gg em 2008 (Shen et al. 2013). Esta classe de compostos é ubíqua no meio ambiente e é emitida prioritariamente por combustão incompleta ou pirólise de matéria orgânica (Katsoyiannis et al. 2011). As emissões antrópicas são responsáveis por cerca de 90% das emissões de HPA para a atmosfera (Callén et al., 2011). Podem ser emitidos a partir de várias fontes, como veículos, atividade industrial, queimadas, atividade agrícola e óleos lubrificantes para motores (Lopes et al. 2008). Eles podem ser encontrados no ar (Guariero et al. 2014), água (Callén et al. 2007), em sistemas terrestres (Kalmykova et al. 2013) e biológicos (Shen et al. 2013; Gao e Zhu 2004; Mastral e Callén, 2000).

Os HPA podem ser transportados entre os diferentes compartimentos ambientais e lixiviados do solo para água, da água para o sedimento e as partículas ressuspendidas do solo para a atmosfera (Bojes e Pope 2007; Vasconcellos et al. 2011; Callén et al. 2011; Mastral e Callén 2000; Ravindra et al. 2008; Wick et al. 2011; Kong et al. 2012). Eles podem causar sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente, podendo atuar como agente carcinogênico, bioacumularem na cadeia trófica (Santodonato 1997) e interferirem no sistema endócrino (Barale et al. 1991; Goriaux et al. 2006; Jung et al. 2010; Santodonato 1997; Kim et al. 2012; Bojes e Pope 2007; Dockery e Pope 1994; Dockery et al. 1993; Durant et al. 1996; Durant et al. 1999).

Alguns estudos tem revelado que os HPA podem exercer atividade endócrina interferindo no desenvolvimento de animais em laboratório, incluindo a diminuição do peso dos órgãos reprodutivos, danos ao crescimento dos folículos ovarianos, diminuição da fertilidade, dano embrionário e letalidade ou defeitos de desenvolvimento de testículos e espermatogênese em homens (Kummer et al. 2008; Borman et al. 2000; Ford & Huggins 1963; Hawliczek et al. 2012).

A Agência dos Estados Unidos para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR) considera como poluentes prioritários 16 HPA, sendo eles o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantreno, pireno, benzo[a]antaceno, criseno, benzo[b]fluorantreno, benzo[k]fluorantreno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno. Esses HPA, possuem massas molares variando entre 128,17 g mol<sup>-1</sup> (para o naftaleno) e 278,35 g mol<sup>-1</sup> (para o dibenzo[a,h]antraceno). Várias propriedades físico-químicas dos HPA podem ser vistas na Tabela 1.

**Tabela 1** Estrutura química e propriedades físico-químicas dos 16 HPA principais considerados pela US EPA.

HPA	Abreviatura	Nº de anéis	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade e em água (mg L <sup>-1</sup> )	Pressão de vapor (Pa)	Log Kow
Naftaleno	NAP	2	128,17	31	11,866	3,37
Acenaftileno	ACY	3	152,2	16,1	3,866	4,0
Acenafteno	ACE	3	154,21	3,8	0,5	3,92
Fluoreno	FLU	3	178,23	1,9	0,432	4,18
Fenantreno	PHE	3	178,23	1,1	9,07 x10 <sup>-2</sup>	4,57
Antraceno	ANT	3	166,22	0,045	3,40x10 <sup>-3</sup>	4,54
Fluorantreno	FLT	4	202,26	0,26	1,08x10 <sup>-3</sup>	5,22
Pireno	PYR	4	202,26	0,132	5,67x10 <sup>-4</sup>	5,18
Benzo[a]antaceno	BaA	4	228,29	0,011	2,05x10 <sup>-5</sup>	5,91
Criseno	CRY	4	228,29	0,0015	1,04x10 <sup>-6</sup>	5,91
Benzo[b]fluorantreno	BbF	5	252,32	0,0015	1,07x10 <sup>-5</sup>	5,8
Benzo[k]fluorantreno	BkF	5	252,32	0,0008	1,28x10 <sup>-8</sup>	6,0
Benzo[a]pireno	BaP	5	252,32	0,0038	6,52x10 <sup>-7</sup>	5,91
Indeno[1,2,3-	IND	6	276,34	0,062	1,87x10 <sup>-8</sup>	6,5
Dibenzo[a,h]antraceno	DBA	6	278,35	0,0005	2,80x10 <sup>-9</sup>	6,75
Benzo[g,h,i]perileno	BgP	6	276,34	0,00026	1,33x10 <sup>-8</sup>	6,5

A classificação da US EPA foi feita com base no seu perfil toxicológico (ATSDR, 1995), embora os efeitos dos HPA sobre a saúde de indivíduos não sejam exatamente iguais, estes foram escolhidos como prioritários porque há mais informações disponíveis sobre eles. Além disso, os 16 HPA prioritários apresentam efeitos nocivos característicos tais como carcinogenicidade, mutagenicidade e/ou teratogênese) e também apresentam uma maior probabilidade de exposição, já que os mesmos apresentam maiores concentrações na atmosfera (ATSDR 1995; Ravindra et al. 2008; US.EPA 1997).

Dentre os 16 HPA prioritários sete deles (benzo[a]antaceno, criseno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno) são prováveis agentes cancerígenos (Bojes e Pope 2007; NTP 2011).

Agencias de várias partes do mundo estabeleceram limites máximos para concentração de HPAs na atmosfera. Nos EUA o limite máximo é de  $0,2 \text{ ng m}^{-3}$  de HPA total na atmosfera (ATSDR 1995). Na Holanda, União Europeia e Reino Unido possuem limites máximos de  $5 \text{ ng m}^{-3}$  (Smith e Harrison 1998),  $1 \text{ ng m}^{-3}$  (EUD 2004) e  $0,25 \text{ ng m}^{-3}$  (NAQIA 1999; DEFRA 2014), respectivamente, para benzo[a]pireno na fração PM10. No Brasil ainda não há legislação que trate especificamente de HPA.

Em trabalhos anteriores (da Rocha et al. 2009; da Rocha et al. 2012) foram reportadas concentrações de HPAs prioritários PM10 em três sítios ao redor da cidade de Salvador, Bahia: (i) uma estação de ônibus subterrânea; (ii) Porto de Aratu e (iii) Ilha de Bananeira. Os resultados indicaram que BbF ( $0,130\text{-}6,85 \text{ ng m}^{-3}$ ) é o HPA com maior concentração nas amostras de Porto de Aratu e Bananeira e CRY ( $0,075\text{-}6,85 \text{ ng m}^{-3}$ ) apresentou concentrações mais elevadas na estação Lapa. Fontes de HPAs nos sítios estudados foram possivelmente de origem antrópica, tais como veículos movidos a gasolina, veículos pesados movidos a diesel, descargas no porto, queima de diesel por navios, ressuspensão de poeira, fuligem interior de cozinhas abastecidas a carvão e madeira de combustão para produção de energia.

A proposta deste trabalho foi caracterizar 16 HPA prioritários no material particulado atmosférico nas frações PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> em três sítios situados no entorno da BTS: i) estação de ônibus da Lapa, uma estação de ônibus com grande tráfego de veículos pesados; ii) Base Naval de Aratu, que serve de atracadouro para embarcações de guerra da Marinha Brasileira e um dos principais portos da região; iii) ilha de Maré, uma ilha situada em uma região de intenso tráfego de navios mercantes e próximo ao Polo Petroquímico de Camaçari e uma grande área industrial.

## ***1 Parte Experimental***

### ***1.1 Amostragem, dados meteorológicos e trajetórias de vento***

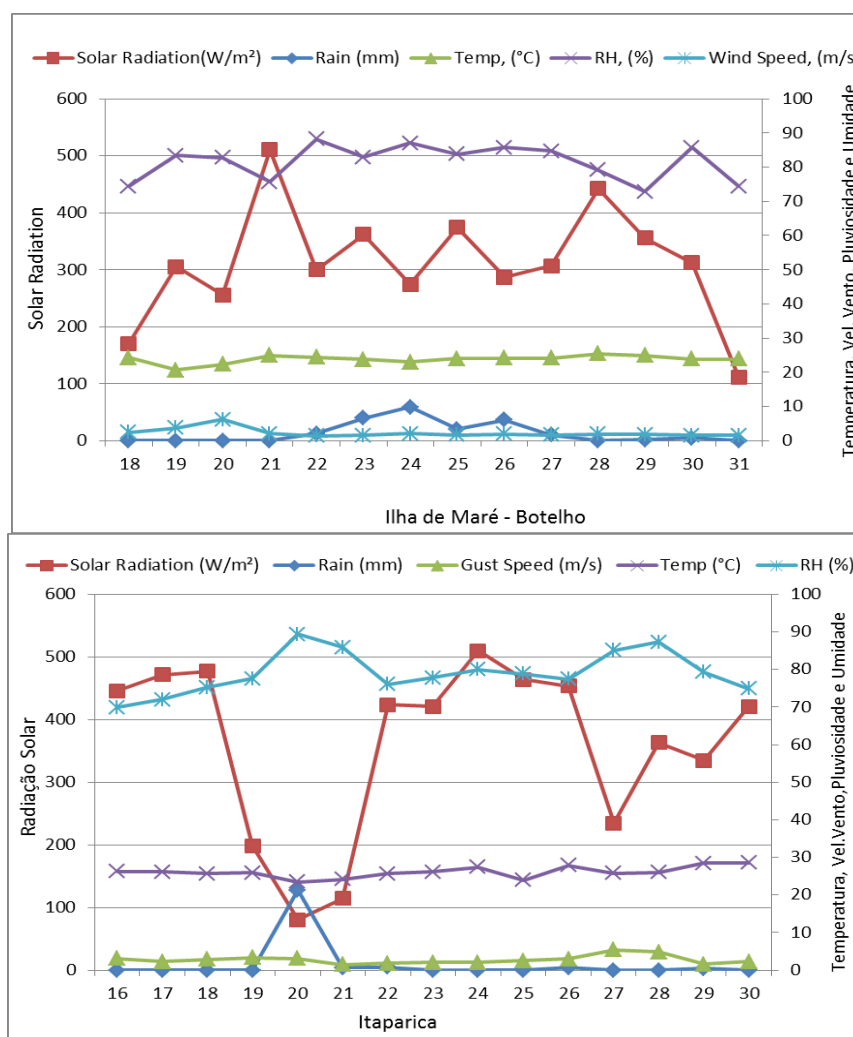
Salvador é uma cidade situada sob as coordenadas latitude sul: 8°30 a 18°30 e longitude oeste: 37°30 a 46°30. A Região Metropolitana de Salvador (RMS), uma das mais densamente povoadas do país (Cirano e Lessa 2007), apresenta cerca de 3,9 milhões de habitantes (IBGE 2013) e uma grande frota veicular. Em dezembro de 2013 a RMS tinha frota veicular superior a 1 milhão de automóveis, dos quais 74% possuíam motores do ciclo Otto, 14 % do ciclo Diesel e 12 % são motocicletas (DENATRAN, 2013).

A cidade de Salvador apresenta o comércio, a indústria, os serviços e o turismo como principais atividades de geração de renda (SEI-BA 2011).

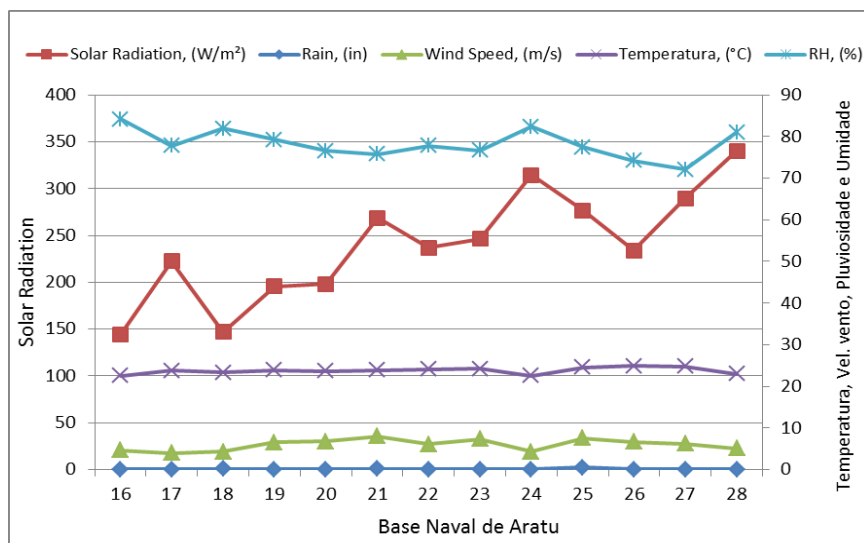
Esta região apresenta clima quente e úmido, tipicamente tropical com temperatura média em torno de 25,5 °C. A variação sazonal de umidade relativa está intimamente associada à precipitação. A estação chuvosa na BTS ocorre em abril, maio e junho com precipitação ao redor de 300 mm mês<sup>-1</sup> e define o período mais úmido. Nesses meses chove aproximadamente 40% do total acumulado no ano. Nos outros meses do ano, a precipitação é bem menor e bem

distribuída com valores maiores que  $120 \text{ mm mês}^{-1}$ , de forma que não há um período seco com ausência de chuvas como encontrado em regimes semiáridos (INMET 2014).

Os dados meteorológicos usados neste trabalho foram coletados por uma miniestação meteorológica modelo HOBO-U30-NCR, instalada na altura do chão e equipada com sensores de velocidade e direção dos ventos, temperatura do ar, umidade relativa do ar, radiação total, e precipitação, todos eles montados em uma torre tipo tripé. Neste tipo de equipamento os dados coletados são armazenados a cada 10 minutos. Os resultados obtidos pelo monitoramento estão dispostos na figura 1.



**Figura 1** Gráfico dos dados meteorológicos para os sítios de Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica.



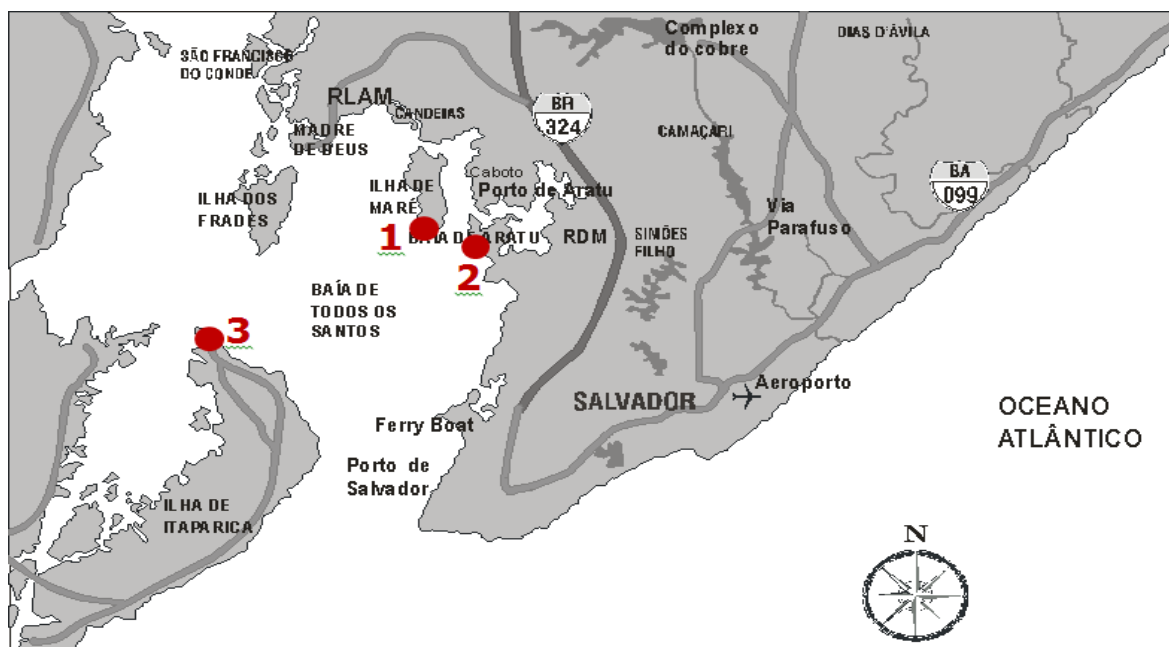
**Figura 1 – continuação** Gráfico dos dados meteorológicos para os sítios de Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica.

Em Botelho houve 2,17 mm de pluviosidade, 312 W m<sup>-2</sup> de radiação solar com umidade média de 82%, a temperatura média foi de 23,8 °C e velocidade dos ventos com média de 2,24 m s<sup>-1</sup>; em BNA, a precipitação média foi de 0,1 mm, a radiação solar média de 240 W m<sup>-2</sup>, a velocidade média dos ventos foi de 6 m s<sup>-1</sup>, temperatura de 24 °C e umidade de 78%; Itaparica apresentou pluviosidade média em torno de 1,6 mm; 361 W m<sup>-2</sup>, velocidade média dos ventos de 2,8, temperatura média de 26 °C e umidade em torno de 80%.

Na Ilha de Maré, a coleta de amostras foi feita na comunidade de Botelho (12°47'07,8" S e 38°30'59,3" W) a 3,5 m de altitude próximo do mar entre 19 de julho a 02 de agosto de 2010.

No sítio localizado na Base Naval de Aratu (12°48'19,0"S e 38°29'53,8"W), a coleta de amostras foi feita próxima ao mar, à altura do chão(a 20 m de altitude) entre os dias 16 e 28 de Setembro de 2010. No terceiro sítio, o Forte de São Lourenço (12°52'45,9"S e 38°41'7,1"W), Ilha de Itaparica, porção meridional da Baía de Todos os Santos, a amostragem foi feita no nível do chão (a 3 m de altitude), entre os dias 16 e 30 de novembro

de 2010. A Figura 2 mostra mapa da região Metropolitana de Salvador bem, como da BTS, onde os sítios estão distribuídos.



**Figura 2** Distribuição dos três sítios de amostragem no entorno da BTS. 1- Botelho, Ilha de Maré (19 de julho a 02 de agosto de 2010), 2- Base naval de Aratu (16 -28 de setembro de 2010); 3-Itaparica (16 – 30 de novembro de 2010).

As amostras foram coletadas por dois amostradores: Hi-Vol PM 10 e PM2,5 (Energética, RJ, Brazil and Thermo Andersen, USA) utilizando filtros de quartzo (22,8 x 17,7 cm, Energética, RJ, Brazil) previamente pesados em balança analítica para posterior análise gravimétrica do particulado coletado, os amostradores tinha fluxo nominal de  $1,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  durante 24 horas. Após cada coleta, os filtros foram dobrados ao meio, colocados em sacos tipo zip e guardados sob refrigeração ( $-4^\circ \text{ C}$ ) até o momento da análise.

## *1.2 Instrumentação analítica*

Foi utilizado neste trabalho um sistema de cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa modelo GCMS-QP2010 com amostrador automático AOC-20i (Shimadzu, Japão) e utilizando coluna cromatográfica DB-5 (5% fenil, 95% metilsiloxano, 25m x 0,25mm I.D., 0,25  $\mu$  de espessura do filme).

## *1.3 Extração e análise*

A extração dos HPA dos filtros amostrados foi feita de acordo com o método desenvolvido por Pereira et al (2001). Resumidamente, uma secção de 47 mm de diâmetro de cada filtro (17,34 cm<sup>2</sup>) foi cortada e utilizada para a análise de HPAs. Este pedaço de filtro foi colocado em frascos de cor âmbar de 10 mL e, em seguida, adicionou-se 4 mL de solução acetonitrila (ACN)/diclorometano (DCM) em razão 3:1 (ambos ACN e DCM foram de grau cromatográfico e espectroscópico JT Baker, EUA), sendo extraída por 10 minutos sob ultrassom. Os extratos foram então filtrados através de filtros de seringa (Minisart – SRP15, Sarorius, Alemanha) com 15 mm de diâmetro contendo membranas de PTFE com 0,22  $\mu$ m de diâmetro de poro. Em seguida, os extratos foram secos sob fluxo suave de N<sub>2</sub> e depois ressuspendido em 100  $\mu$ L de acetonitrila. Alíquotas de 1  $\mu$ L dos extratos foram injetadas no sistema GCMS-QP2010 Ultra – Shimadzu - Japão.

As análises foram feitas por GC-MS. O método cromatográfico utilizado foi realizado como descrito por Lopes et al. (2008). Em resumo, sistema de cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa modelo GCMS-QP2010 com amostrador automático AOC-20i (Shimadzu, Japão) utilizando uma coluna cromatográfica DB-5 (5% fenil, 95% metilsiloxano, 25m x 0,25mm I.D., 0,25  $\mu$ m de espessura do filme) e os seguintes gradiente de temperatura: (i) a 70 ° C (2 min), 200 ° C (30 ° C / min), 200 ° C (5 min), 300 ° C (5,0 ° C



/ min), 300 ° C (1,67 min) totalizando 33 min de análise, (ii) temperatura do injector: 310 ° C, e o modo de injeção splitless, (iii) da linha de transferência: 280 °C, (iv) a fonte de íons: 250 ° C, e(v) a energia de impacto de elétrons: 70 eV. A detecção e identificação de cada HPA foi feita utilizando os dois íons mais abundantes: naftaleno (NAP)-128, 102; acenaphthalene (ACY)-152, 76; acenafteno (ACE)-153, 76; fluoreno (FLU)-166, 82; fenantreno (PHE)-178, 152; antraceno (ANT)-178, 89; fluoranteno (FLT)-202, 101; pireno (PIR)-202, 101; benzo[a]antraceno (B[a]A)-228, 114; criseno (CRY)-228, 113; benzo[b]fluoranteno (BbF)-252, 126, benzo[k]fluoranteno (BKF)-252, 126, benzo[a]pireno (BaP)-252, 126; indeno[1,2,3-c,d]pireno (IND)-276, 138; dibenzo[a,h]antraceno (DBA)-278, 139; benzo[g,h,i]perileno (BGP)-276, 139.

A quantificação foi realizada por calibração externa e as curvas para cada HPA foram construídas com a injeção de padrões certificados em dez níveis de concentração diferentes, variando de 2 a 500 µg L<sup>-1</sup>.

O limite de detecção (LOD) ficou entre 6,23 e 28,1 pg m<sup>-3</sup> e o limite de quantificação (LOQ) entre 20,1 e 96,0 pg m<sup>-3</sup> de BbF e ACY, respectivamente, no material particulado. Os limites de detecção em solução estão entre 0,98 e 4,53 µg L<sup>-1</sup> para BbF e ACY e os limites de quantificação variaram entre 3,26 e 15,10 µg L<sup>-1</sup> para BbF e ACY respectivamente. As recuperações para os 16 HPA prioritários com material de referência SRM – 1649 (SRM 1649, poeira urbana, produtos orgânicos, NIST, Washington, DC), neste método, variaram entre 62% (fenantreno) e 100% (BaP). Todas as medidas foram feitas em triplicata.

## **2 Tratamento Estatístico**

Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamentos hierárquicos (HCA) utilizando o método de Ward e distâncias euclidianas também foram realizadas. Os cálculos foram obtidos utilizando valores experimentais individuais para cada analito. Este

tratamento é útil na obtenção de informações acerca das prováveis origens dos compostos pela relação entre os altos pesos encontrados para traçadores conhecidos da literatura.

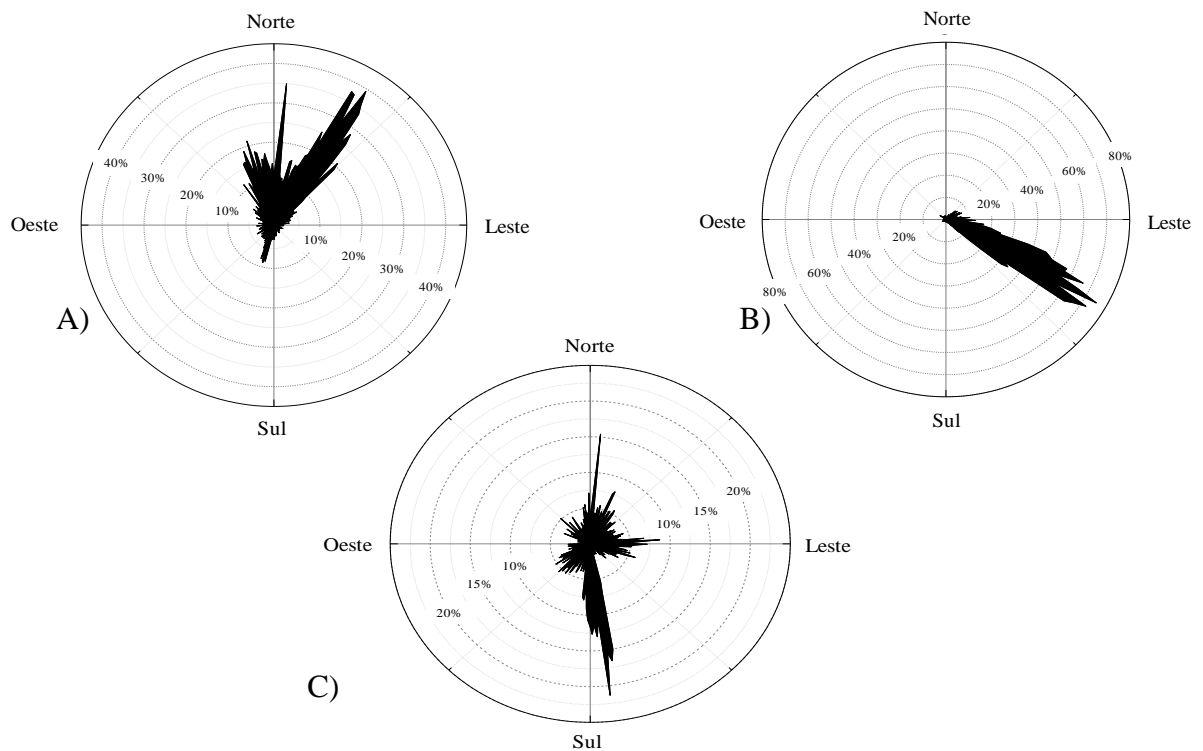
### **3 Resultados e Discussão**

#### **3.1 Concentrações de HPA em material particulado PM2.5 e PM10**

A Tabela 1 mostra o sumário estatístico das análises feitas com amostras de Base Naval de Aratu, Botelho e Itaparica, divididas nas frações PM2,5 e PM10. Foram encontrados HPA com três ou mais anéis aromáticos nas amostras analisadas. Compostos com menos de três anéis aromáticos à temperatura ambiente (25°C) prevalecem na fase vapor e não na fase particulada. Todos os HPA prioritários com mais de três anéis foram encontrados em todos os sítios, exceto em Itaparica que apresentou concentrações de BaA abaixo dos limites de detecção do método.

Nas amostras coletadas nos três sítios, as maiores concentrações de HPA foram observadas em Botelho (17,10 ng m<sup>-3</sup> PM10 e 12,23 ng m<sup>-3</sup> PM2,5), seguida de BNA (16,20 ng m<sup>-3</sup> PM10 e 9,77 ng m<sup>-3</sup> PM2,5) e Itaparica (14,24 ng m<sup>-3</sup> PM10 e 9,21 ng m<sup>-3</sup> PM2,5 ).

Desta maneira, pode-se observar que Botelho, apesar de não possuir tráfego de veículos em suas imediações, está próximo ao Polo Industrial de Camaçari, Centro Industrial de Aratu e Porto de Aratu. Esses pontos são, provavelmente, os emissores de HPA para Botelho. Além disso, as rosas dos ventos (Figura 3) feitas para o período de amostragens mostra que as massas de ar provindas de Salvador (intenso tráfego de automóveis) e Itaparica (tráfego de automóveis mediano) incidiram na direção das massas de ar que chegaram nesse sítio nos dias de amostragem.



**Figura 3** Gráficos da distribuição de frequência da direção dos ventos nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.

Na Base Naval de Aratu, o cenário é similar, pois trata-se de uma região com elevado tráfego de navios mercantes, além de massas de ar que se deslocam da Região metropolitana de Salvador (RMS) para a Base Naval. Ainda no período da amostragem houve a incidência de massas de ar provindas do Porto de Aratu e Polo Petroquímico.

A Ilha de Itaparica também apresenta tráfego de veículos automotores, pequenos barcos e navios mercantes que podem ter contribuído para estes resultados. No entanto, estes dados estão abaixo dos demais sítios e deve ter ocorrido devido às incidências de massas de ar de zonas desabitadas que podem ter contribuído para a diminuição das concentrações neste sítio.

**Tabela 2** Sumário estatístico para os sítios da Lapa, Botelho, Itaparica e Base Naval de Aratu.

		HPA (ng m <sup>-3</sup> )											
Sítio		PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP
BNA PM10	Média	0,25	0,07	0,62	0,65	0,46	1,12	5,17	2,6	1,53	2,79	0,91	0,93
	RSD	0,15	0,04	0,38	0,59	0,34	1,39	3,97	2,69	1,45	2,47	1,04	0,56
	Máximo	0,61	0,14	1,52	2,32	1,09	4,96	16,5	8,19	4,37	7,40	2,82	1,71
	Mínimo	0,03	nd	0,13	0,07	nd	nd	0,34	0,15	0,19	0,14	nd	0,10
BNA PM2,5	Média	0,13	0,06	0,46	0,43	0,47	1,09	3,38	1,72	1,27	1,92	0,63	0,71
	RSD	0,06	0,04	0,27	0,30	0,26	0,77	4,70	1,92	1,21	2,67	1,01	0,62
	Máximo	0,23	0,11	1,03	0,95	0,90	2,90	17,4	7,28	4,72	10,2	3,77	2,12
	Mínimo	0,03	nd	0,10	nd	0,10	0,22	0,50	0,17	nd	0,21	nd	0,10
ITA PM10	Média	0,25	0,26	0,76	0,71	nd*	0,32	4,84	1,78	0,81	4,07	1,33	1,08
	RSD	0,06	0,59	0,35	0,49	nd	0,58	5,37	1,85	1,23	4,02	1,53	0,28
	Máximo	0,32	1,94	1,48	1,97	nd	1,91	13,1	5,15	3,28	12,9	4,49	1,63
	Mínimo	0,15	nd	0,41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,72
ITA PM2,5	Média	0,21	nd	0,56	0,43	nd	0,76	2,89	1,11	0,72	1,32	0,68	1,09
	RSD	0,12	0,06	0,25	0,27	nd	1,57	8,56	2,71	1,63	3,68	1,38	0,39
	Máximo	0,49	0,18	1,08	1,02	nd	5,36	28,4	8,94	5,46	12,0	4,20	2,08
	Mínimo	0,10	nd	0,24	0,14	nd	nd	0,27	0,17	nd	nd	nd	0,17
BOT PM10	Média	0,21	0,10	0,65	0,73	0,34	1,33	2,18	1,96	0,96	2,95	0,90	1,92
	RSD	0,19	0,12	1,52	0,31	0,55	0,75	3,80	3,62	2,27	5,52	0,75	3,20
	Máximo	0,87	0,36	5,36	1,19	2,05	3,03	15,5	14,9	9,36	20,9	3,08	12,0
	Mínimo	0,07	0,05	0,17	0,11	0,23	0,41	0,57	0,67	0,34	0,69	0,2	0,39
BOT PM2,5	Média	0,10	nd	0,40	0,24	0,29	0,75	1,85	1,02	0,40	2,29	0,59	1,30
	RSD	0,18	0,03	0,99	1,65	0,84	1,06	4,75	4,43	3,18	2,44	0,89	3,86
	Máximo	0,69	0,13	3,95	6,90	3,22	3,31	20,6	18,9	12,4	7,8	3,6	16,1
	Mínimo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,38	0,32	nd	nd	nd	nd

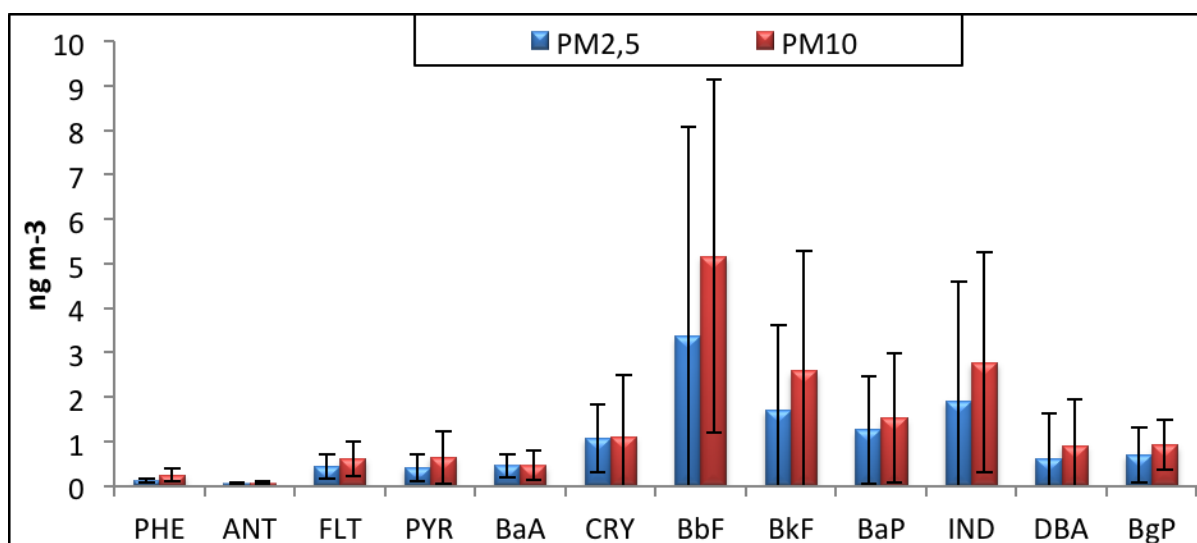
\* Não detectado.

### 3.2 Sítio de Base Naval de Aratu

As concentrações médias de massa de material particulado amostrada durante a campanha foi de  $39,99 \pm 17,06 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $24,68 \pm 4,71 \mu\text{g m}^{-3}$  para as frações PM10 e PM2,5 respectivamente. Estas concentrações não extrapolam os índices estabelecidos pelo CONAMA (1999) que indica como prejudiciais concentrações diárias superiores a  $150 \mu\text{g m}^{-3}$

<sup>3</sup>. Contudo, de acordo com a US EPA 2011, nas frações PM10 e de 100  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Para frações PM2,5, estes limites diários são menores e o tolerável é de 35  $\mu\text{g m}^{-3}$  (US.EPA 2011).

No que se refere às concentrações atmosféricas dos HPAs nas frações de tamanho de partículas estudadas, as amostras da Base Naval de Aratu foram caracterizadas pelas altas concentrações de BbF (3,38 e 5,17  $\text{ng m}^{-3}$ ), BkF (1,72 e 2,60  $\text{ng m}^{-3}$ ), BaP (1,27 e 1,53  $\text{ng m}^{-3}$ ), IND (1,92 e 2,79  $\text{ng m}^{-3}$ ) nas frações PM2,5 e PM10 respectivamente (Figura 4). Estes HPAs são responsáveis por 67,6 % do total de HPAs determinados neste sítio. Na Figura 5 é possível observar que os HPAs estudados são encontrados em maiores concentrações na fração PM10. Entretanto, a maior parte dos HPA estão presentes na fração PM2.5.



**Figura 5** Concentrações de HPAs no sítio Base Naval de Aratu nas frações PM2,5 e PM10 ( $\text{ng m}^{-3}$ ).

Alguns HPAs possuem fontes características e, portanto, são utilizados como traçadores, caso de ACE, FLT, PYR e CRY que são emitidos predominantemente por motores do ciclo diesel enquanto que ANT, BgP, BkF, BbF, PYR e BaP são emitidos caracteristicamente por motores a gasolina e o ACE é encontrado principalmente em emissões industriais. (Motelay-Massei et al., 2007).

De acordo com Vasconcellos et al. (2003) o BaA é um provável traçador de emissões por veículos pesados movidos a diesel e IND, DBA e BgP são emitidos originalmente por combustão de carvão e querosene. Além disso, o FLU é traçador de combustão de carvão e NAP, ACE, ACY, FLU e ANT são característicos de emissão por refinarias de petróleo (Motelay-Massei et al. 2007). Os HPA ANT, PHE, BaP e BgP são emitidos pela produção de coque; PHE, FLT e PYR são emitidos prioritariamente por incineração; ANT, PHE, FLT e PYR são emitidos por queima de biomassa e FLT e PYR por queima de óleo. Também existem traçadores de fontes residenciais emitidos, principalmente, durante a cozimento de alimentos, é o caso de BbF, BkF, DBA, PYR, FLT, CRY, NAP e ACE (Chen et al. 2007; Ding et al. 2007; Baek e Jenkins 2004).

Entretanto, como mais de um HPA pode ser emitido pela mesma fonte, uma forma menos confusa de usar determinados HPAs como traçadores seria utilizar razões diagnósticos consagradas na literatura (Ravindra et al. 2006, 2008; Fang et al. 2004; Kahlili et al. 1995; Guo et al. 2003; Pandey et al. 1999; Park et al. 2002; Oda et al. 2001; 2002; Sicre et al. 1987; Li e Kamens 1993; Miguel et al. 1998; Manoli et al. 2004; Caricchia et al. 1999; Vasconcellos et al. 2003; Takada et al. 1990; Machado et al. 2009).

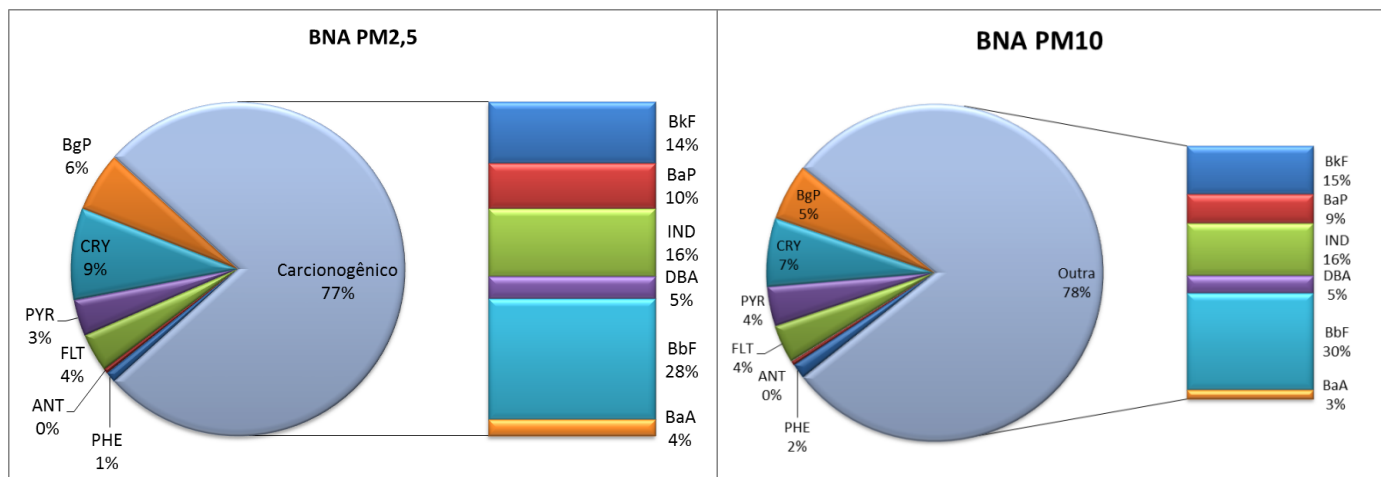
As razões diagnósticos dos HPAs estão apresentadas na Tabela 3. De acordo com os valores encontrados para o presente trabalho, para as razões  $IND/(IND+BgP)$  (0,73 e 0,75),  $BaP/(BaP+CRY)$  (0,54 e 0,58),  $BbF/BkF$  (1,97 e 1,99),  $BaP/BgP$  (1,8 e 1,65),  $PHE/(PHE+ANT)$  (0,79 e 0,79),  $FLT/(FLT+PYR)$  (0,52 e 0,49),  $BaA/(BaA+CRY)$  (0,30 e 0,29) para as frações PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub>, respectivamente.

Os valores encontrados para as razões diagnósticos indicam que as prováveis fontes contribuintes foram a emissão veicular, queima de gasolina, de diesel e de carvão. Esses resultados indicam que, para a Base Naval de Aratu, a queima de combustíveis fósseis (gasolina e diesel) realizada pela frota veicular da RMS e também por navios que transitavam

nas redondezas (nesse caso apenas diesel) foram provavelmente fontes importantes de HPA. Por sua vez, a queima de carvão, provavelmente para cozimento de alimentos pela população humilde da região, também contribuiu para os níveis de HPA encontrados. As razões CHPA  $(FLT + PYR + BaA + CRY + BbF + BkF + BaP + BgP + IND) / \sum HPA$  foi de 0,93 para ambas as frações, este valor é condizente com os encontrados em Machado et al. 2009 (0,91) e Manoli et al. 2004 (0,92 – 0,95) e um indicativo de contribuições de veículos do ciclo Diesel e, por tanto, indicativo de amostras de origem urbana.

Quando nossos resultados são comparados com os de estudos similares da literatura, foram encontrados valores de razões diagnósticos similares. De acordo com a Figura 6, o sítio de BNA apresentou contribuições majoritárias de compostos com atividades carcinogênicas (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) elevadas para PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>, sendo responsável por 77% e 78% respectivamente, da concentração de todos os compostos determinados neste sítio. Estes resultados são superiores aos encontrados em da Rocha et al. 2012 que também foi realizado no entorno da BTS e neste mesmo sítio na fração PM<sub>10</sub> apenas.

No estudo de da Rocha et al 2009, a fração PM<sub>10</sub> apresentou índices percentuais de carcinogenicidade de 70% e os resultados encontrados em Cubatão, região conhecida por apresentar elevados índices de poluição atmosférica, por ue foi de 59%, um indicativo do aumento das emissões de HPAs neste sítio, bem como do risco à saúde humana pela exposição prolongada (da Rocha et al. 2012).



**Figura 6** Contribuição percentual de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com potencial carcinogênico (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) presentes no MPA coletados no sítio de BNA.

Outra forma de avaliar a possível carcinogenicidade proveniente dos HPA presentes nas amostras seria através do cálculo do *Equivalente de benzo(a)pireno (BaPE)*.

O BaPE é calculado:

$$\text{BaPE} = \text{BaA} \times 0,06 + (\text{BbF} + \text{BkF}) \times 0,07 + \text{BaP} + \text{DBA} \times 0,6 + \text{IND} \times 0,08$$

e é usado para estimar o efeito da exposição de seres humanos a ambientes contaminados com estes compostos (Guarrieiro et al. 2014; Chantara e Sangchan 2009; Fang et al. 2004; Nisbet & LaGoy 1992; Petryl et al. 1996; Machado et al. 2009; Jung et al. 2010).

Os resultados encontrados neste sítio para o BaPE foram 2,87 (PM10) e 2,18 ng m<sup>-3</sup> (PM2,5). Estes resultados para BaPE estão próximos aos encontrados em Azadi – Teerã (2,84 ng m<sup>-3</sup>) (Halek et al. 2008), dez vezes superior ao encontrado em Los Angeles (0,27 ng m<sup>-3</sup>) (Eiguren-Fernandez e Miguel 2012), superior ao encontrado em Londres (1,83 ng m<sup>-3</sup>) (Back et al. 1992), 2,9 vezes superior aos dados encontrados no trabalho de Chantara & Sangchan, (2009) na Tailândia (0,99 ng m<sup>-3</sup>) e 3,4 vezes superiores aos encontrados em da Rocha et al. (2009) (0,84 ng m<sup>-3</sup>) no sítio de Porto de Aratu (2005), região próxima ao ponto de coleta



deste trabalho, comprovando que houve um aumento nas emissões de HPA para atmosfera. Estes números revelam que o aumento progressivo no tráfego de automóveis e embarcações na Baía de Todos os Santos tem trazido severas consequências ao meio ambiente e uma delas é aumento da concentração de HPA com potencial carcinogênico elevado.

**Tabela 3** Razões diagnóstico HPAs no sítio de Base Naval de Aratu.

	Fontes de HPA						Este trabalho		Outros estudos				
	Veicular	Gasolina	Diesel	Carvão	Biomassa	Estrada	PM10	PM2,5	Manoli et al. 2004 PM10	Machado et al. 2009 PM10	da Rocha et al. 2009 PM10	Teixeira et al. 2013 (S. Leopoldo) PM10-PM2,5	
1	IND/(IND+BgP)	0,18		0,35-0,70	0,56								
3	BaP/(BaP+CRY)	-	0,73	0,5	-								
4	BbF/BkF	-	-	> 0,50	-								
5	BaP/BgP	0,5-0,6	-		> 1,25								
6	PYR/BaP	-	~ 1	~ 10	-								
7	FLT/PYR	0,6	-	-	-								
8	PHE/(PHE+ANT)	-	0,65-0,89	-	-								
9	FLT/(FLT+PYR)	0,41-0,49	0,35-0,51	-	-								
10	BaA/(BaA+CRY)	0,38-0,60	0,22-0,55	0,38-0,64	-	0,43	0,38	0,29	0,3	0,43 ± 0,04	0,40 ± 0,08	0,33	0,31 - 0,33
11	IND/BgP	0,51-0,57	< 0,4	~ 1	-	~ 1		3,01	2,71	0,37 ± 0,03			
12	*CHPA/ΣHPA							0,93	0,93	0,95 ± 0,01	0,91 ± 0,03		0,44 - 0,50
13	BgP/BaP		2,5 - 3,3	1,2 - 2,2			0,91	0,61	0,56	2,00 ± 1,35	2,27 ± 0,88		

\* CHPA (FLT + PYR + BaA + CRY + BbF + BkF + BaP + BgP + IND)

1- Ravindra et al, 2006; Fang et al, 2004; 3- Kahlili et al, 1995; Guo et al, 2003; 4- Pandey et al, 1999; Park et al, 2002; 5 - Pandey et al, 1999; Park et al, 2002; 6- Oda et al, 2001; 7- Oda et al, 2002; 8- Sicre et al, 1987; 9- Li and Kamens 1993; Miguel et al, 1998; 10- Li and Kamens 1993; Miguel et al, 1998; Manoli et al, 2004; 11 - Caricchia et al, 1999; Vasconcellos et al, 2003; 12- Takada et al, 1990; Ravindra et al, 2006, 2008; 13- Machado et al, 2009.

Ainda, para agregar mais consistência aos resultados apresentados até aqui, são apresentados resultados estatísticos tais como Correlação de Pearson, análise de componentes principais (PCA) e análise por agrupamentos hierárquicos (HCA). Segundo as correlações de Pearson, feitas na fração PM<sub>2,5</sub> e mostradas na Tabela 5, as variáveis PHE, ANT, FLT, PYR, vento e CRY correlacionam-se de moderado a forte ( $0,51 < r < 0,92$ ), isto é um indicador de contribuição por queima de combustíveis fósseis, também houve correlações fortes entre CRY e BaA ( $r = 0,71$ ) um indicador de emissões de veículos pesados movidos a diesel. Na fração PM<sub>10</sub>, as razões variaram de moderada a forte para BgP, BbF, BkP, BaP, IND ( $0,55 < R < 0,99$ ) indicador de queima de gasolina; DBA, PHE, BaA ( $0,69 < r < 0,79$ ) sendo um indicador de combustão de carvão e querosene possivelmente emitidos no Polo Industrial de Aratu.

**Tabela 4** Correlações de Pearson para dados amostrais obtidos pelas análises das amostras do sítio de Base Naval de Aratu nas frações PM10 e PM2,5.

	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	Chuva	Solar	Vento	Temp.	Umid.	
PHE		<b>0,90</b>	<b>0,64</b>	<b>0,84</b>	0,44	<b>0,57</b>	0,27	0,49	0,16	0,40	0,32	0,45	-0,09	<b>-0,07</b>	<b>0,51</b>	0,25	-0,28	
ANT	0,20		<b>0,75</b>	<b>0,92</b>	0,34	<b>0,55</b>	<b>0,51</b>	<b>0,66</b>	0,35	<b>0,50</b>	0,41	<b>0,65</b>	-0,33	-0,20	0,33	0,19	-0,31	
FLT	0,44	-0,10		<b>0,89</b>	<b>0,66</b>	<b>0,66</b>	<b>0,74</b>	<b>0,84</b>	<b>0,65</b>	<b>0,73</b>	<b>0,61</b>	<b>0,90</b>	-0,26	-0,03	0,29	0,09	-0,22	
PYR	-0,08	-0,54	0,05		<b>0,54</b>	<b>0,60</b>	<b>0,64</b>	<b>0,80</b>	<b>0,51</b>	<b>0,68</b>	<b>0,56</b>	<b>0,82</b>	-0,29	-0,11	0,33	0,02	-0,20	
BaA	0,14	0,38	<b>0,59</b>	-0,24		<b>0,71</b>	0,28	0,32	0,30	0,30	0,20	0,46	0,03	0,11	0,00	-0,33	0,29	
<b>PM 10</b> CRY	0,05	0,22	0,30	-0,05	<b>0,76</b>		<b>0,53</b>	<b>0,57</b>	<b>0,53</b>	<b>0,53</b>	0,42	<b>0,52</b>	0,07	-0,44	0,04	-0,08	0,15	<b>PM 2,5</b>
BbF	0,19	0,15	0,19	-0,13	<b>0,59</b>	<b>0,76</b>		<b>0,95</b>	<b>0,84</b>	<b>0,90</b>	<b>0,85</b>	<b>0,90</b>	-0,12	-0,18	0,22	0,11	-0,31	
BkF	0,22	0,10	0,24	-0,13	<b>0,55</b>	<b>0,72</b>	<b>0,99</b>		<b>0,81</b>	<b>0,93</b>	<b>0,85</b>	<b>0,93</b>	-0,17	-0,20	0,32	0,15	-0,33	
BaP	0,29	0,17	0,24	-0,10	<b>0,56</b>	<b>0,71</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>		<b>0,69</b>	<b>0,54</b>	<b>0,82</b>	0,05	-0,13	0,19	0,15	-0,28	
IND	0,30	0,13	0,23	-0,04	<b>0,54</b>	<b>0,67</b>	<b>0,96</b>	<b>0,97</b>	<b>0,99</b>		<b>0,97</b>	<b>0,80</b>	-0,08	-0,24	0,39	0,08	-0,22	
DBA	0,03	0,01	0,14	-0,12	<b>0,50</b>	<b>0,55</b>	<b>0,78</b>	<b>0,81</b>	<b>0,76</b>	<b>0,76</b>		<b>0,71</b>	-0,11	-0,20	0,39	0,08	-0,24	
BgP	<b>0,54</b>	0,15	0,40	-0,31	0,41	0,08	0,41	0,48	0,48	<b>0,55</b>	<b>0,62</b>		-0,26	0,00	0,27	0,09	-0,31	
Chuva	0,03	0,02	0,30	-0,04	0,35	0,35	0,10	0,18	0,15	0,24	0,31	0,43		0,15	0,41	0,23	-0,02	
Insolação	0,08	0,45	-0,29	-0,70	-0,15	-0,25	0,09	0,14	0,14	0,15	0,11	0,40	0,15		0,35	0,34	-0,48	
Vento	-0,20	0,20	-0,12	-0,41	0,15	-0,20	-0,34	-0,36	-0,35	-0,27	-0,19	0,20	0,41	0,35		<b>0,65</b>	-0,63	
Temperatura	0,07	0,58	-0,14	-0,49	0,12	0,01	-0,31	-0,35	-0,30	-0,29	-0,53	-0,15	0,23	0,34	<b>0,65</b>		-0,89	
Umidade	-0,14	-0,76	0,28	0,57	-0,04	0,18	0,33	0,38	0,31	0,30	0,44	0,01	-0,02	-0,48	-0,63	-0,89		

Com relação aos resultados da Análise de Componentes principais (PCA) para a Base Naval de Aratu (Figura 3), o modelo ajustado apresentou três componentes para as amostras de PM<sub>10</sub> e três componentes para as amostras de PM<sub>2,5</sub> e explicam 74,8% e 69,8%, respectivamente (Tabela 5).

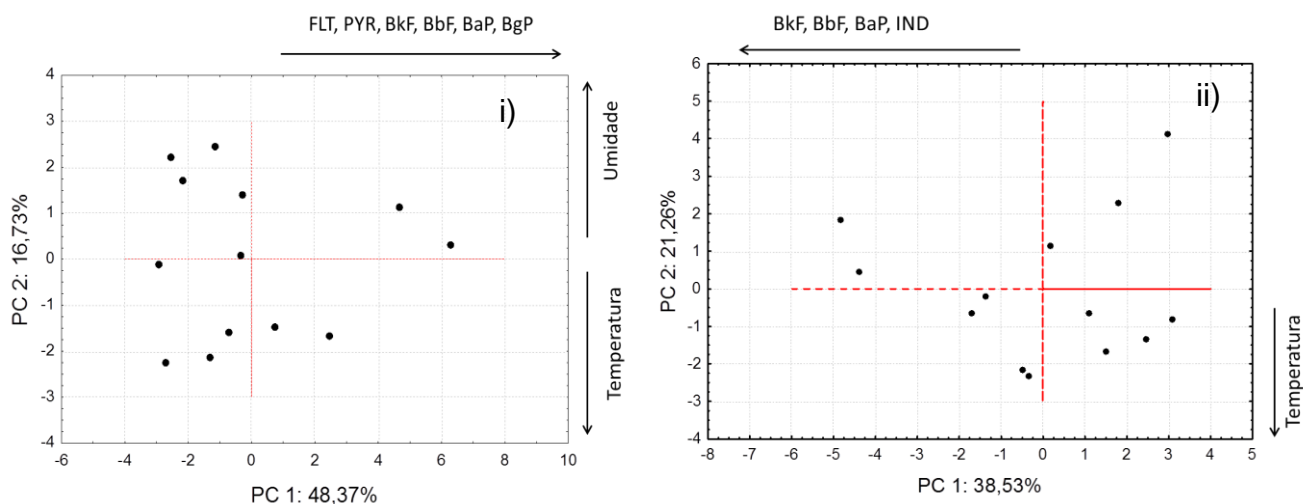
Nas amostras de PM 2,5, a componente 1 explica 48,4 % e possui altos pesos para FLT, BkF e BgP. Esta componente pode ser formada pela contribuição de emissões por queima de combustíveis. A componente 2 explica 16,7 % e possui altos pesos apenas para fatores ambientais como umidade e temperatura. Nesse caso, a umidade e temperatura provavelmente contribuíram para as alterações físico-químicas do material particulado, tais como a interconversão de espécies entre as fases gasosa e particulada. Nas amostras de PM<sub>10</sub>, a componente 1 explica 38,5 % e possui altos pesos para BbF, BkF, BaP e IND. Esta componente é, provavelmente, formada por compostos oriundos de emissões de motores diesel. A componente 2 explica 21,3 % e, também, possui pesos elevados para os fatores ambientais umidade e temperatura.

Neste trabalho, também foram feitas análises de grupamentos hierárquicos (HCA) (Figura 8), que foi composto de 30 amostras com 17 variáveis. Este tratamento mostra as proximidades entre as variáveis dentro de um grupo de dados. Neste estudo, na fração PM<sub>2,5</sub>, observamos proximidades nas variáveis meteorológicas entre si e nas variáveis HPA, podendo ser um indicativo de que as variáveis climáticas não foram significativas para as dispersões de HPA nesta fração.

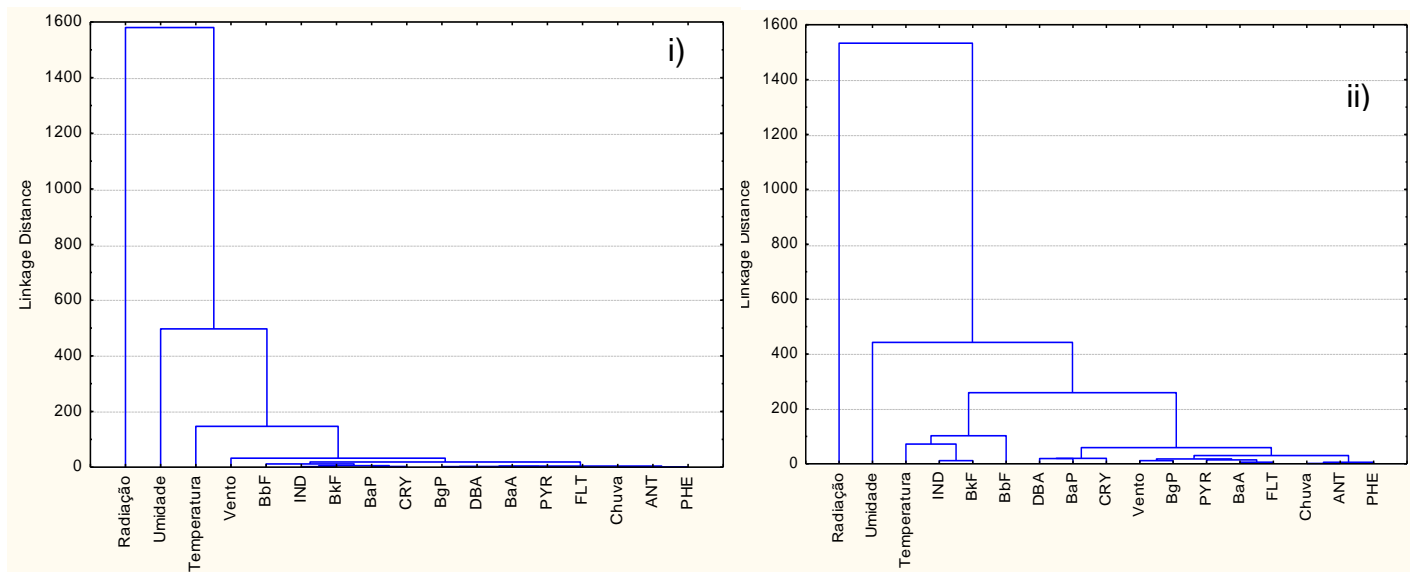
Na fração PM<sub>10</sub> mostrada na Figura 4 (i), houve um comportamento um pouco diferente. Apesar de apresentar distâncias euclidianas muito baixas, houve também uma separação entre componentes ambientais e HPA, com exceções apenas da chuva e temperatura e vento, o que pode indicar a pouca influência das variáveis ambientais nesta fração.

**Tabela 5** Análises de componentes principais (PCA) dos dados de Base Naval

	PM2,5		PM10	
	PC1	PC 2	PC 1	PC 2
PHE	0,66	-0,12	-0,29	-0,44
ANT	0,78	0,00	-0,20	-0,66
FLT	<b>0,92</b>	0,13	-0,38	-0,17
PYR	<b>0,89</b>	0,13	0,18	0,57
BaA	0,49	0,49	-0,74	-0,24
CRY	0,66	0,43	-0,78	0,16
BbF	0,88	0,00	<b>-0,95</b>	0,12
BkF	<b>0,96</b>	0,00	<b>-0,96</b>	0,12
BaP	0,75	-0,04	<b>-0,95</b>	0,06
IND	<b>0,88</b>	0,01	<b>-0,94</b>	0,04
DBA	0,79	-0,03	-0,82	0,07
BgP	<b>0,93</b>	0,01	-0,59	-0,46
Chuva	-0,16	-0,37	0,19	-0,16
Radiação	-0,14	-0,30	0,48	-0,09
Temperatur	0,17	<b>-0,90</b>	-0,02	<b>-0,91</b>
Umidade	-0,32	<b>0,88</b>	0,03	<b>0,91</b>
Vento	0,40	-0,75	0,44	-0,78



**Figura 7** Análise de componentes principais com nível de 95% de confiança para: i) PM2,5 e ii) PM10

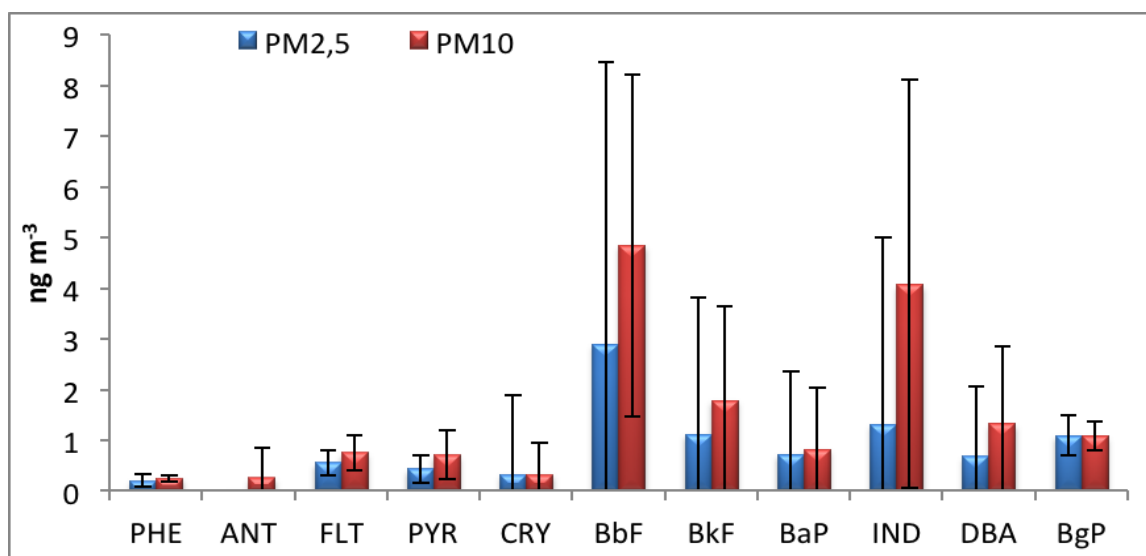


**Figura 8** Análise de agrupamento hierárquico para o sítio de BNA nas frações: i) PM<sub>2,5</sub> e ii) PM<sub>10</sub>.

### 4.3 Sítio de Itaparica

As concentrações médias das massas de material particulado das amostras coletadas em Itaparica foram de  $29,02 \pm 8,66 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $12,81 \pm 3,77 \mu\text{g m}^{-3}$  para as frações PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> respectivamente.

Este sítio apresentou concentrações expressivas de BbF (2,89 e  $4,84 \text{ ng m}^{-3}$ ), BkF (1,11 e  $1,78 \text{ ng m}^{-3}$ ), e de IND (1,32 e  $4,07 \text{ ng m}^{-3}$ ) (Figura 10). Estes compostos representam 57% e 66% de todos os HPAs determinados nas frações PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>, respectivamente. As concentrações de BbF neste trabalho são 11 vezes superiores às encontradas no ano de 2005 em da Rocha et al. (2009) para este mesmo sítio (da Rocha et al. 2012). Isto é um indício de que houve um acréscimo no tráfego de embarcações e automóveis na região.



**Figura 10** Concentrações de HPAs no sítio de Itaparica nas frações PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>.

As razões diagnóstico (Tabela 6), mostraram as seguintes relações:  $IND/(IND+BgP)$  (0,55 e 0,79),  $BaP/(BaP+CRY)$  (0,69 e 0,52),  $BbF/BkF$  (2,60 e 2,72) e  $BgP/BaP$  (1,53 e 1,33) para as frações PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub>, respectivamente, indicam a queima de diesel como provável fonte dos HPA estudados. Adicionalmente, as razões  $PHE/(PHE+ANT)$  (1,00 e 0,49),  $(FLT/(FLT+PYR))$  (0,56 e 0,52), respectivamente para PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub>, indicam a queima de gasolina e a emissão veicular como fontes de HPA para esse sítio.

Os resultados encontrados no presente trabalho apresentam similaridade com encontrado na China (Tan et al. 2006), Italia (Caricchia et al. 1999), Croácia (Sisović et al. 2008) e no Mar Mediterrâneo (Castro-Jiménez et al. 2012). Além disso, também foram observadas as relações  $IND/(IND+BgP)$  que correspondem à queima de carvão. Este sítio também apresentou razões entre  $CHPA/\sum HPA = 0,91$  e  $0,89$  nas frações PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>, estes resultados são semelhantes aos encontrados por Machado et al. 2009 que segundo ele é característico de grandes zonas urbanas (Machado et al. 2009).



**Tabela 6** Razões diagnóstico HPAs no sítio de Itaparica.

	Fontes de HPA						Este trabalho		Outros estudos				
	Veicular	Gasolina	Diesel	Carvão	Biomassa	Estrada	PM10	PM2,5	Da Rocha et al. 2012	Tan et al. 2006	Caricchi a et al. 1999	Sisović et al. 2008	Castro-Jiménez et al 2012
									Itaparica	China	Itália	Croácia	Mar Mediterrâneo
								PM10	PM10	PM10	PM10	PM10	
1 IND/(IND+BgP)	0,18		0,35-0,70	0,56			0,79	0,55	0,51	0,61	0,22	0,33	0,34
3 BaP/(BaP+CRY)	-	0,73	0,5	-			0,52	0,69	0,47	0,39	0,47		0,17
4 BbF/BkF	-	-	> 0,50	-			2,72	2,60	4,00			1,83	1,43
5 BaP/BgP	0,5-0,6	-		> 1,25			0,75	0,66	0,45	0,64	0,31		0,63
6 PYR/BaP	-	~ 1	~ 10	-			0,87	0,61	0,33	0,49	1,00		7,51
7 FLT/PYR	0,6	-	-	-			1,08	1,28		0,83	0,64	1,06	0,85
8 PHE/(PHE+ANT)	-	0,65-0,89	-	-			0,49	1,00		0,90	0,82		0,85
9 FLT/(FLT+PYR)	0,41-0,49	0,35-0,51	-	-			0,52	0,56		0,45	0,39	0,51	0,46
10 BaA/(BaA+CRY)	0,38-0,60	0,22-0,55	0,38-0,64	-	0,43	0,38			0,33	0,27	0,39		0,23
11 IND/BgP	0,51-0,57	< 0,4	~ 1	-	~ 1		3,77	1,20	1,05	1,55	0,28	0,5	0,51
12 *CHPA/ΣHPA							0,89	0,91					
13 BgP/BaP		2,5 - 3,3	1,2 - 2,2			0,91	1,33	1,53	2,22	1,57	3,23		1,60

\* CHPA (FLT + PYR + BaA + CRY + BbF + BkF + BaP + BgP + IND)

1- Ravindra et al, 2006; Fang et al, 2004; 3- Kahlili et al, 1995; Guo et al, 2003; 4- Pandey et al, 1999; Park et al, 2002; 5 - Pandey et al, 1999; Park et al, 2002; 6- Oda et al, 2001; 7- Oda et al, 2002; 8- Sicre et al, 1987; 9- Li and Kamens 1993; Miguel et al, 1998; 10- Li and Kamens 1993; Miguel et al, 1998; Manoli et al, 2004; 11 - Caricchia et al, 1999; Vasconcellos et al, 2003; 12- Takada et al, 1990; Ravindra et al, 2006, 2008; 13- Machado et al, 2009.

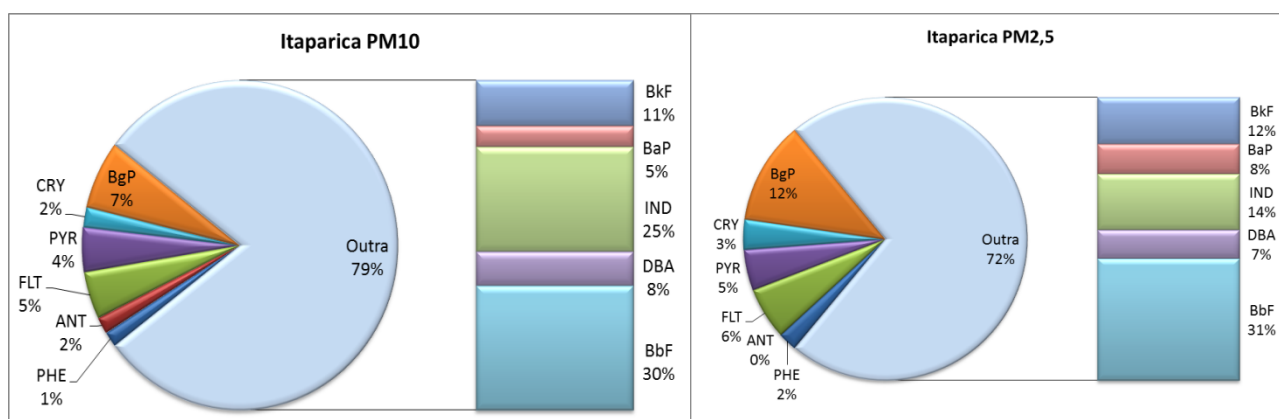
Segundo as correlações de Pearson (Tabela 7): (i) PM<sub>2,5</sub> os compostos PHE, FLT, BaP, BbF e BkF relacionam-se de moderado a forte ( $0,53 < r < 0,89$ ), sendo estes um indicativo de contribuições por emissões de veículos movidos a gasolina; os compostos FLT, BbF, BkF e BaP apresentaram correlações de moderado a forte ( $0,64 < r < 0,71$ ) e os compostos CRY, BkF, BbF, BaP que apresentaram correlações fortes entre si ( $0,80 < r < 1,00$ ), também são indicadores de emissões a gasolina, esta possibilidade é esperada devido à incidência de frota veicular na região.

Os compostos IND e DBA apresentaram correlação forte ( $r = 0,97$ ) e indicam contribuições por emissões oriundas de atividade culinária; (ii) Fração PM<sub>10</sub>: foram encontradas correlações moderadas entre PYR, BbF, BkF, BaP ( $0,54 < r < 0,55$ ) e BbF, BkF, BaP, IND e DBA que indicam contribuição por emissão de veículos movidos a gasolina. Além disso, houve uma correlação forte entre BaA e CRY, que são fortes traçadores de emissão por veículos pesados movidos a diesel.

**Tabela 7** Correlações de Pearson para o sítio de Itaparica nas frações PM2,5 e PM10

	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	Plu.	Ins.	Vem.	Temp.	Umid.	
PHE		-0,47	<b>0,89</b>	0,36	0,04	0,35	<b>0,53</b>	<b>0,55</b>	<b>0,63</b>	<b>0,56</b>	<b>0,51</b>	0,43	-0,25	0,39	-0,16	0,07	-0,19	
ANT	-0,32		-0,47	-0,30	0,49	0,19	-0,18	-0,21	-0,24	-0,24	-0,19	-0,50	0,41	-0,11	0,02	0,11	-0,01	
FLT	-0,28	-0,09		0,33	0,18	0,46	<b>0,64</b>	<b>0,65</b>	<b>0,71</b>	<b>0,67</b>	<b>0,60</b>	0,48	-0,30	0,37	-0,29	0,07	-0,26	
PYR	0,10	<b>0,67</b>	-0,02		-0,38	-0,33	-0,13	-0,11	-0,03	-0,13	-0,13	0,20	-0,25	0,31	-0,26	-0,46	-0,32	
<b>PM 10</b> BaA	0,39	-0,15	-0,05	0,01		<b>0,82</b>	0,42	0,39	0,42	0,35	0,37	-0,48	-0,18	0,18	-0,23	<b>0,52</b>	-0,24	<b>PM 2,5</b>
CRY	0,40	-0,24	-0,17	-0,03	<b>0,84</b>		<b>0,84</b>	<b>0,82</b>	<b>0,80</b>	<b>0,80</b>	<b>0,82</b>	-0,32	-0,25	0,31	-0,28	<b>0,56</b>	-0,46	
BbF	0,17	0,30	-0,23	<b>0,54</b>	0,46	0,48		<b>1,00</b>	<b>0,97</b>	<b>0,97</b>	<b>0,96</b>	0,04	-0,21	0,27	-0,22	0,35	-0,46	
BkF	0,19	0,28	-0,17	<b>0,54</b>	0,35	0,38	<b>0,98</b>		<b>0,96</b>	<b>0,98</b>	<b>0,97</b>	0,05	-0,23	0,29	-0,23	0,33	-0,47	
BaP	-0,02	0,41	-0,24	<b>0,55</b>	0,26	0,19	<b>0,94</b>	<b>0,94</b>		<b>0,92</b>	<b>0,89</b>	0,11	-0,23	0,20	-0,19	0,22	-0,40	
IND	0,17	0,25	-0,25	0,43	0,28	0,31	<b>0,95</b>	<b>0,97</b>	<b>0,94</b>		<b>0,97</b>	0,08	-0,24	0,28	-0,26	0,36	-0,45	
DBA	0,16	0,26	-0,17	0,45	0,22	0,31	<b>0,92</b>	<b>0,96</b>	<b>0,90</b>	<b>0,98</b>		-0,06	-0,23	0,39	-0,28	0,38	-0,54	
BgP	-0,03	0,23	-0,18	-0,04	0,09	0,25	0,01	-0,07	-0,04	-0,10	0,00		0,16	-0,16	-0,03	-0,22	0,23	
Chuva	-0,08	-0,12	-0,33	-0,18	-0,11	-0,18	-0,32	-0,34	-0,23	-0,24	-0,31	-0,42		-0,57	0,06	-0,48	<b>0,51</b>	
Insolação	0,42	0,19	-0,13	0,32	0,20	0,30	<b>0,57</b>	<b>0,61</b>	0,42	<b>0,55</b>	<b>0,53</b>	-0,06	-0,62		-0,19	0,48	-0,70	
Vento	0,19	0,16	-0,37	0,32	0,01	0,01	0,19	0,17	0,19	0,10	0,10	0,16	0,30	-0,06		-0,12	0,36	
Temperatura	0,11	0,11	-0,25	0,27	-0,44	-0,17	0,16	0,22	0,14	0,16	0,19	0,14	-0,54	<b>0,62</b>	0,08		-0,43	
Umidade	-0,13	-0,52	0,08	-0,44	0,04	0,01	-0,60	-0,66	-0,61	-0,62	-0,65	-0,31	<b>0,68</b>	-0,75	-0,17	-0,57		

O sítio de Itaparica apresentou contribuições fortes de compostos com atividades carcinogênicas (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) elevadas para PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>, sendo responsável por 72% e 79%, respectivamente (Figura 11), da concentração de todos os compostos determinados neste sítio. Estes valores são superiores aos publicados por da Rocha et al. (2012), que foi de 69% na fração PM<sub>10</sub> amostradas no mesmo sítio em 2008.



**Figura 11** Contribuição percentual de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com potencial carcinogênico (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) presentes no MPA coletados no sítio de Itaparica.

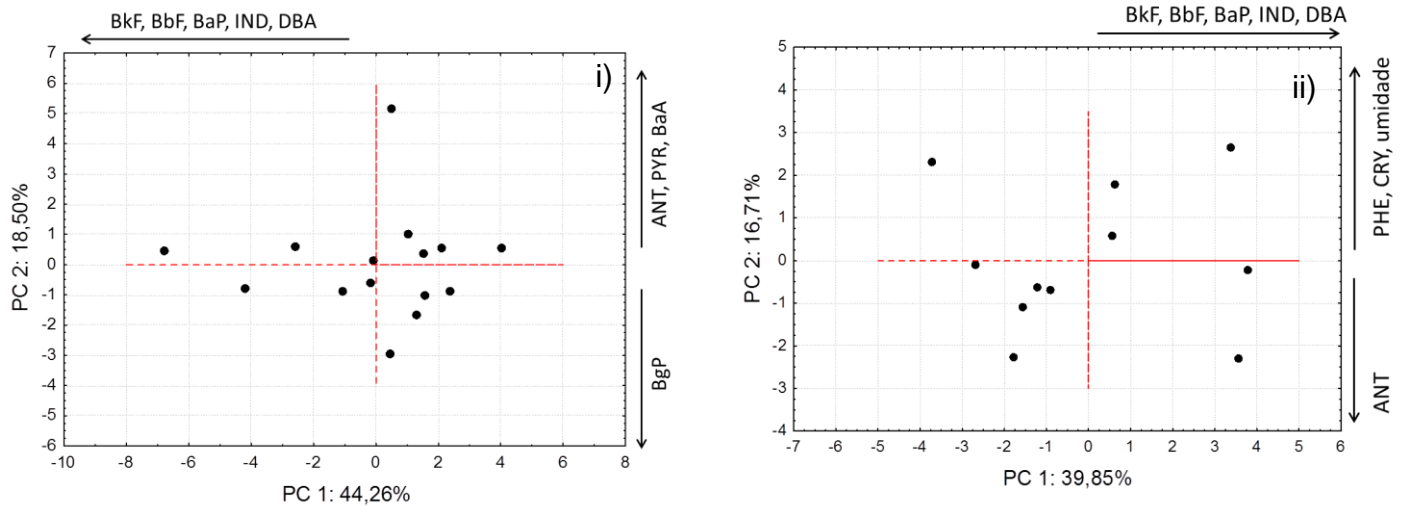
Os resultados encontrados neste sítio para o BaPE foram de 5,33 ng m<sup>-3</sup> (PM<sub>10</sub>) e 2,46 ng m<sup>-3</sup> (PM<sub>2,5</sub>). Os resultados para PM<sub>10</sub> são próximos aos encontrados na zona urbana de Taiwan em 2002 por Fang et al. (2004) (5,26 ng m<sup>-3</sup>) e 30 vezes superior ao resultado encontrado em 2008 (0,18 ng m<sup>-3</sup>) no mesmo sítio da Ilha de Itaparica por da Rocha e colaboradores (da Rocha et al. 2012). Estes resultados mostram um aumento significativo na concentração de HPAs com potencial carcinogênico e consequente piora da qualidade do ar nestes pontos amostrados.

Com relação aos resultados de PCA para Itaparica (Figura 8), o modelo ajustado apresentou três componentes para as amostras de PM<sub>10</sub> e três componentes para as amostras de PM<sub>2,5</sub> e explicam 69,5% e 75,5%, respectivamente, da variância total (Tabela 8).

Nas amostras de PM 2,5 e PM10, a componente 1 que explica 44,3 % e 39,9%, para PM2,5 e PM10, respectivamente, e possui altos pesos para BkF, BkF, BaP, IND e DBA. Esta componente é provavelmente formada por emissões de queima de combustíveis fósseis. A componente 2 em PM2,5 explica 18,5 % das variâncias e possui altos pesos apenas para ANT e BgP que são responsáveis pelo agrupamento das amostras nesta componente. Esta componente é explicada pela presença de traçadores de emissão de motores movidos a gasolina. Os altos pesos para em PM2,5 (Figura 12) para o composto BgP contribuíram para o agrupamento das amostras nesta fração.

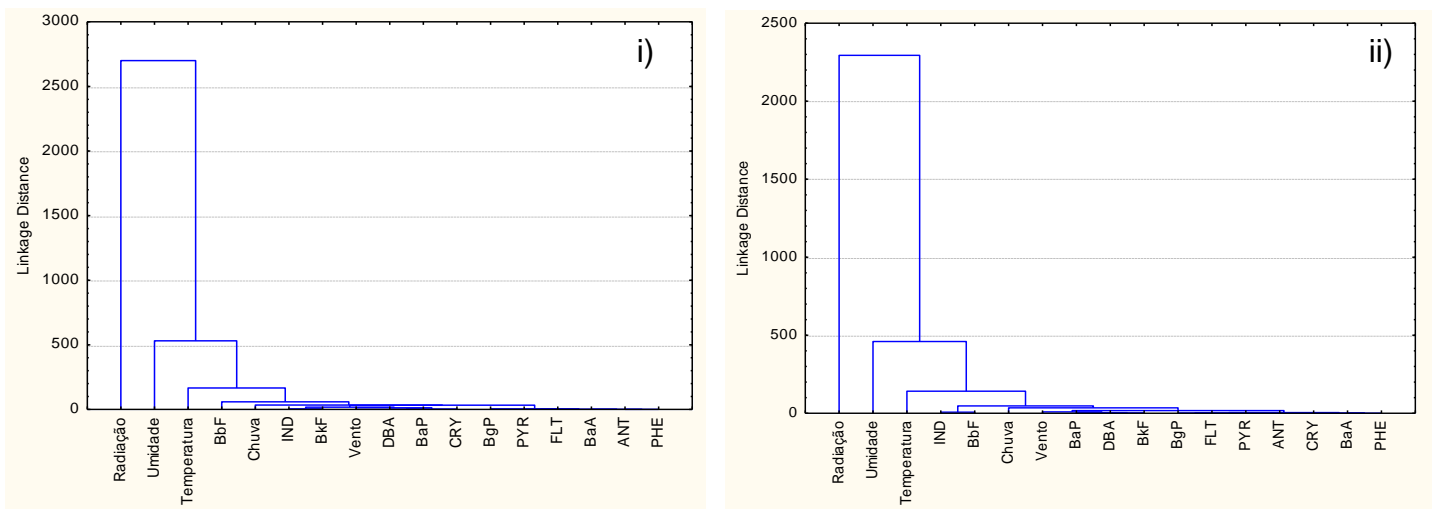
**Tabela 8** Análises de componentes principais (PCA) dos dados de Itaparica.

	PM2,5		PM10	
	PC 1 (44,3%)	PC 2 (18,5%)	PC 1 (39,9%)	PC 2 (16,7%)
PHE	-0,64	-0,57	0,15	0,53
ANT	0,22	<b>0,76</b>	0,38	-0,53
FLT	-0,74	-0,53	-0,12	-0,45
PYR	0,02	-0,66	0,56	-0,30
BaA	-0,49	0,68	0,43	0,52
CRY	-0,86	0,45	0,46	<b>0,66</b>
BbF	<b>-0,95</b>	0,03	<b>0,96</b>	0,19
BkF	<b>-0,95</b>	-0,01	<b>0,96</b>	0,12
BaP	<b>-0,92</b>	-0,08	<b>0,89</b>	0,01
IND	<b>-0,94</b>	-0,03	<b>0,93</b>	0,09
DBA	<b>-0,94</b>	0,05	<b>0,92</b>	0,08
BgP	-0,01	<b>-0,76</b>	-0,06	0,39
Chuva	0,41	0,08	-0,48	0,46
Radiação	-0,49	-0,03	0,64	-0,36
Temperatura	-0,47	0,50	0,66	0,07
Umidade	0,60	-0,10	-0,65	0,65
Vento	0,33	0,05	0,20	0,54



**Figura 12** Análise de componentes principais com nível de 95% de confiança para: i) PM<sub>2,5</sub> e ii) PM<sub>10</sub>.

Para as análises de agrupamentos hierárquicos (HCA) (Figura 13), composto de 30 amostras com 17 variáveis, este tratamento revelou as proximidades euclidianas entre as variáveis deste grupo de dados. Neste sítio, embora tenha apresentado distâncias euclidianas muito baixas para as duas frações PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>, com exceção de vento e chuva, observamos distanciamentos consideráveis entre as variáveis meteorológicas e os HPA. Desta forma, podemos inferir que é um indicativo de que as variáveis climáticas não foram significativas para as dispersões de HPA nesta fração.

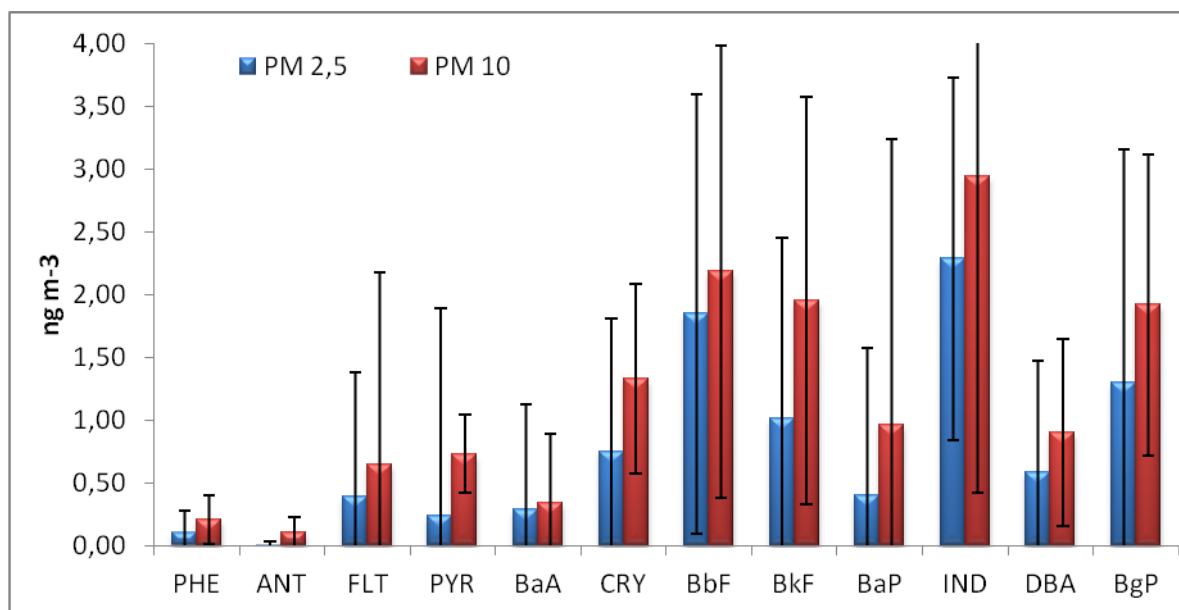


**Figura 13** Análises de agrupamento hierárquico para o sítio de Itaparica nas frações i) PM<sub>2,5</sub> e ii) PM<sub>10</sub>.

#### 4.4 Sítio de Botelho

As concentrações médias das massas de material particulado das amostras coletadas em Botelho foram de  $38,27 \pm 11,62 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $22,49 \pm 4,92 \mu\text{g m}^{-3}$  para as frações PM10 e PM2,5 respectivamente.

Este sítio foi caracterizado principalmente pelas altas concentrações (Figura 15) de HPA como CRY ( $0,75$  e  $1,33 \text{ ng m}^{-3}$ ), BbF ( $1,85$  e  $2,15 \text{ ng m}^{-3}$ ), BkF ( $1,02$  e  $1,95 \text{ ng m}^{-3}$ ), IND ( $2,29$  e  $2,94 \text{ ng m}^{-3}$ ) e BgP ( $1,30$  e  $1,92 \text{ ng m}^{-3}$ ) nas frações PM2,5 e PM10 respectivamente. Estes compostos são responsáveis por 78% do total de HPAs determinados neste sítio.



**Figura 15** Concentrações de HPAs no sítio Botelho nas frações PM2,5 e PM10 em  $\text{ng m}^{-3}$ .

As razões diagnósticos dos HPA mostradas na Tabela 9,  $\text{IND}/(\text{IND}+\text{BgP})$  apresentaram para frações PM10 e PM2,5 concentrações de 0,61 para ambas as frações; as razões BbF/BkF apresentaram valores maiores 1,12 e 1,27 para PM10 e 2,5; razões  $\text{IND}/\text{BgP}$  foram 1,53 e 1,57 para PM10 e PM2,5 e  $\text{BgP}/\text{BaP}$  foi de 2,00 e 1,73 para PM10 e 2,5, estes

são indicadores de emissão por veículos do ciclo diesel. Em outros estudos como os de Bananeiras 2005 (Rocha et al. 2009), Malásia 2010 (Jamhari et al. 2014) e na Itália 2009 – 2010 (Masiol et al. 2012) apresentaram resultados similares que também indicaram a presença de compostos oriundos de contribuição por emissões diesel. No entanto, razões PYR/BaP foram próximas a 1 unidades para PM10 e PM2,5; as razões PHE/(PHE+ANT) apresentaram valores entre 0,65 – 0,89 na fração PM10 e razões FLT/(FLT+PYR) entre 0,35 – 0,51 para as frações PM10 e 2,5 são indicadores de emissão prioritariamente por motores do ciclo Otto movidos a gasolina ou queima de biomassa. No trabalho realizado na Malásia também foram encontradas relações que indicam contribuições por emissões de combustão de gasolina.

Além disso, as amostras revelaram razões  $CHAP/\sum HPA$  que apresentaram valores semelhantes aos vistos em Machado et al. 2009 (0,91), Bananeiras 2005 (da Rocha et al. 2009), Malásia 2010 (Jamhari et al. 2014) e na Itália 2009 – 2010 (Masiol et al. 2012) e que também indicam ressuspensão de poeira do solo e estradas (Tabela 9).

As correlações de Pearson (Tabela 10), mostraram que na fração PM10 os compostos CRY, BbF, BkF, BaP, IND, DBA apresentam correlações fortes entre si ( $0,67 < r < 1,00$ ). Estes compostos são representativos de emissões de motores do ciclo Otto. Na fração PM2,5 PYR, PHE, FLT, BaA, BbF, BkF, BaP, BgP apresentaram correlações de moderada a forte ( $0,55 < r < 0,83$ ) indicando que a emissão provável seja por motores de combustão interna movidos a gasolina. As razões moderadas a forte entre PYR, PHE e CRY ( $0,58 < r < 0,83$ ) evidenciaram contribuições de queima de diesel que podem ter sido emitidos por embarcações de grande porte.

Os resultados encontrados neste sítio para o BaPE foram  $6,25 \text{ ng m}^{-3}$  (PM10) e  $4,80 \text{ ng m}^{-3}$  (PM2,5). Os resultados encontrados neste trabalho foram muito próximos dos encontrados por Halek e colaboradores em Teerã que também representaram risco de câncer a população (Halek et al. 2008).



**Tabela 9** Razões diagnóstico HPAs no sítio de Botelho.

	Fontes de HPA						Este trabalho		da Rocha et al. 2009	Jamhar i et al 2014	Masiol et al. 2012
	Veicular	Gasolina	Diesel	Carvão	Biomassa	Estrada	PM10	PM2,5	Bananeir as	Malásia	Itália
									TSP	PM10	PM10
1 IND/(IND+BgP)	0,18		0,35-0,70	0,56			0,61	0,61	0,44	0,26	0,27
3 BaP/(BaP+CRY)	-	0,73	0,5	-			0,42	0,4	0,52	0,44	0,52
4 BbF/BkF	-	-	> 0,50	-			1,12	1,27	2,21	2,19	0,88
5 BaP/BgP	0,5-0,6	-		> 1,25			0,5	0,58	0,86	0,37	1,09
6 PYR/BaP	-	~ 1	~ 10	-			0,76	0,85	0,38	0,97	0,5
7 FLT/PYR	0,6	-	-	-			0,89	0,55	0,96	0,19	0,83
8 PHE/(PHE+ANT)	-	0,65- 0,89	-	-			0,67	1	0,68	0,72	
9 FLT/(FLT+PYR)	0,41-0,49	0,35- 0,51	-	-			0,47	0,36	0,49	0,16	0,45
10 BaA/(BaA+CRY)	0,38-0,60	0,22- 0,55	0,38-0,64	-	0,43	0,38	0,21	0,2	0,35	0,31	0,39
11 IND/BgP	0,51-0,57	< 0,4	~ 1	-	~ 1		1,53	1,57	0,79	0,36	0,36
12 *CHPA/ΣHPA							0,91	0,93	0,93	0,92	0,98
13 BgP/BaP		2,5 - 3,3	1,2 - 2,2			0,91	2	1,73	1,17	2,69	0,92

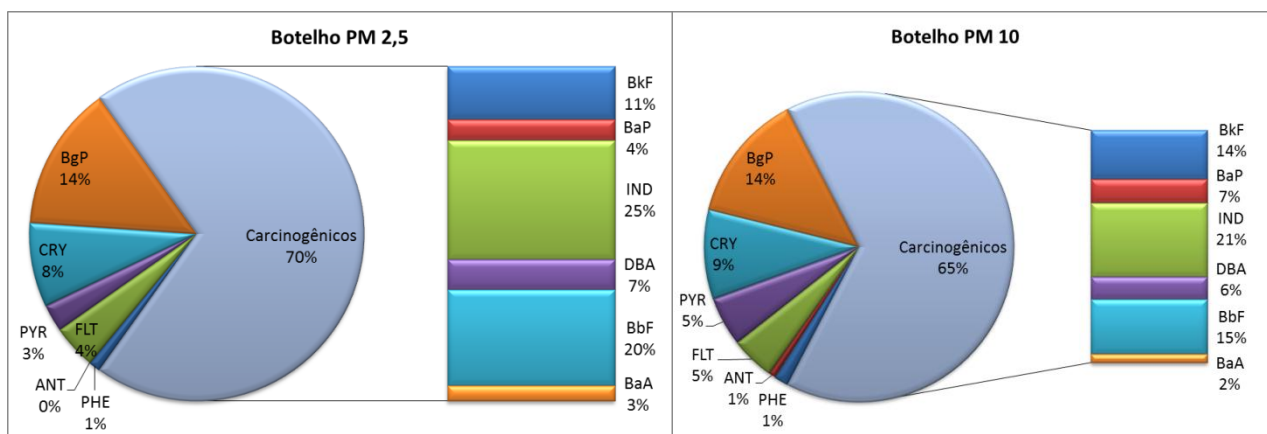
\* CHPA (FLT + PYR + BaA + CRY + BbF + BkF + BaP + BgP + IND)

1- Ravindra et al, 2006; Fang et al, 2004; 3- Kahlili et al, 1995; Guo et al, 2003; 4- Pandey et al, 1999; Park et al, 2002; 5 - Pandey et al, 1999; Park et al, 2002; 6- Oda et al, 2001; 7- Oda et al, 2002; 8- Sicre et al, 1987; 9- Li and Kamens 1993; Miguel et al, 1998; 10- Li and Kamens 1993; Miguel et al, 1998; Manoli et al, 2004; 11 - Caricchia et al, 1999; Vasconcellos et al, 2003; 12- Takada et al, 1990; Ravindra et al, 2006, 2008; 13- Machado et al, 2009.

**Tabela 10** Correlações de Pearson para dados amostrais obtidos pelas análises das amostras do sítio de Botelho nas frações PM10 e PM2,5.

	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	Chuva	Insol.	Temp.	Vento	Umid		
		-0,16	0,28	<b>0,58</b>	<b>0,66</b>	0,15	<b>0,69</b>	<b>0,73</b>	<b>0,54</b>	0,35	<b>0,69</b>	<b>0,75</b>	-0,26	0,47	0,07	0,03	-0,14		
	0,12		0,02	-0,08	0,32	0,27	0,24	0,26	0,17	<b>0,76</b>	0,38	0,28	-0,17	-0,12	-0,36	0,85	0,10		
	0,23	0,27		<b>0,83</b>	<b>0,71</b>	0,47	<b>0,55</b>	0,48	<b>0,79</b>	0,19	0,43	0,44	-0,08	0,22	0,21	-0,04	0,12		
	0,16	-0,01	0,29		<b>0,74</b>	0,46	<b>0,61</b>	<b>0,58</b>	<b>0,79</b>	0,18	0,48	<b>0,55</b>	0,04	0,40	-0,06	0,07	0,24		
	0,16	-0,11	0,14	<b>0,55</b>		0,47	<b>0,91</b>	<b>0,90</b>	<b>0,93</b>	<b>0,58</b>	<b>0,85</b>	<b>0,85</b>	-0,40	0,36	0,02	0,37	-0,17		
<b>PM 10</b>	CRY	-0,06	0,00	-0,10	-0,06	<b>0,67</b>		0,14	0,08	0,35	0,11	0,10	0,03	-0,50	-0,17	-0,45	0,44	-0,01	<b>PM 2,5</b>
	BbF	0,02	0,04	0,30	0,32	<b>0,88</b>	<b>0,79</b>		<b>0,99</b>	<b>0,90</b>	<b>0,63</b>	<b>0,95</b>	<b>0,97</b>	-0,27	<b>0,52</b>	0,19	0,22	-0,27	
	BkF	0,06	0,08	0,34	0,36	<b>0,89</b>	<b>0,79</b>	<b>0,99</b>		<b>0,86</b>	<b>0,66</b>	<b>0,96</b>	<b>0,99</b>	-0,25	<b>0,54</b>	0,18	0,24	-0,25	
	BaP	0,10	0,08	0,43	0,44	<b>0,90</b>	<b>0,71</b>	<b>0,97</b>	<b>0,98</b>		0,45	<b>0,77</b>	<b>0,81</b>	-0,29	0,46	0,20	0,18	-0,18	
	IND	0,06	0,05	0,35	0,23	<b>0,81</b>	<b>0,75</b>	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	<b>0,92</b>		<b>0,79</b>	<b>0,71</b>	-0,20	0,36	-0,01	0,59	0,01	
	DBA	0,33	-0,01	0,30	0,44	<b>0,92</b>	<b>0,63</b>	<b>0,91</b>	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	<b>0,91</b>		<b>0,97</b>	-0,23	0,45	0,15	0,32	-0,24	
	BgP	0,06	0,05	0,33	0,20	<b>0,79</b>	<b>0,76</b>	<b>0,97</b>	<b>0,95</b>	<b>0,90</b>	<b>1,00</b>	<b>0,90</b>		-0,20	<b>0,56</b>	0,17	0,24	-0,18	
	Chuva	0,30	-0,19	-0,10	-0,14	0,05	-0,03	-0,18	-0,15	-0,08	-0,22	-0,08	-0,24		0,00	-0,09	<b>-0,24</b>	0,56	
	Insolação	0,00	-0,15	-0,12	0,22	0,15	-0,23	-0,02	-0,03	0,06	-0,14	0,00	-0,17	0,00		0,35	-0,16	0,04	
	Temperatura	-0,29	-0,20	-0,24	-0,05	0,31	0,10	0,22	0,15	0,17	0,19	0,24	0,18	-0,09	0,35		-0,63	-0,35	
	Vento	0,11	0,02	0,61	0,17	-0,39	-0,45	-0,24	-0,21	-0,16	-0,16	-0,25	-0,17	-0,24	-0,16	-0,63		0,03	
	Umidade	0,20	0,37	0,33	0,16	0,14	-0,04	0,08	0,14	0,21	0,03	0,06	-0,01	0,56	0,04	-0,35	0,03		

De acordo com a Figura 16, o sítio de Botelho apresentou altas taxas de compostos com atividades carcinogênicas (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) para PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>, em que representam 70% e 65%, respectivamente, da concentração de todos os compostos determinados neste sítio. Estes valores são superiores aos encontrados por da Rocha et al. (2009) no sítio de Bananeiras também situado na Ilha de Maré, indicando que 67% da massa dos HPAs determinados na fração TSP nesse sítio têm potencial carcinogênico. Em outro estudo, o nível de HPA carcinogênico nas amostras foi de apenas 56,3 %. Los Condes, Chile (56,3%) (Sienra et al. 2005). Estes valores indicam riscos potenciais à saúde humana.



**Figura 16** Contribuição percentual de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com potencial carcinogênico (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND) presentes no MPA coletados no sítio de Botelho.

Na análise de componentes principais para Botelho, o modelo ajustado apresentou três componentes para a fração PM<sub>10</sub> e três componentes para as amostras de PM<sub>2,5</sub> e explicam 76,0 % e 70,2% da variância total das amostras, respectivamente (Tabela 11).

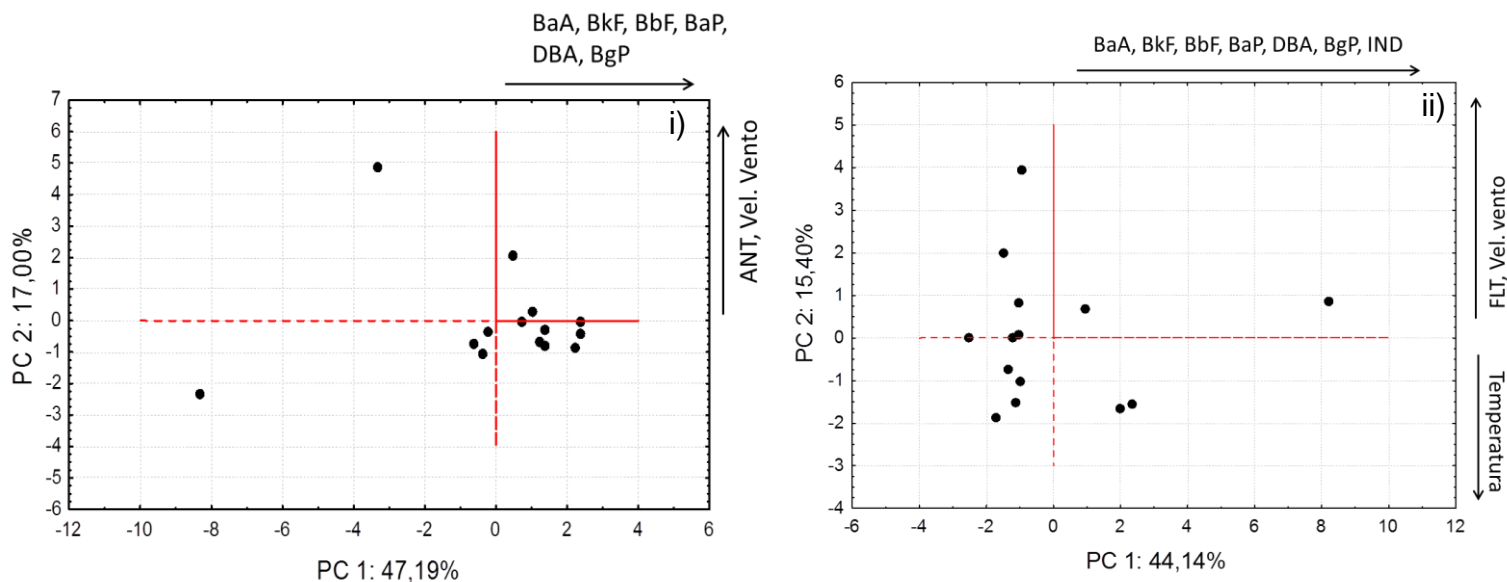
Nas amostras de PM<sub>2,5</sub>, a componente 1 explica 47,2% para PM<sub>2,5</sub> e possui altos pesos para BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e BgP. Esta componente é provavelmente formada por emissões veiculares, provavelmente de veiculos movidos a gasolina. A componente 2 explica 17,0 % das variancias e possui altos pesos apenas para ANT e velocidade do vento. Esta

componente é provavelmente formada por concentrações ANT transportado de massas de ar mais distantes do ponto de coleta.

Nas amostras de PM10 a componente 1 explica 44,1% das variâncias e possui altos pesos para BbF, BkF, BaP, IND, DBA e BgP. Esta componente é provavelmente formada por emissões veiculares.

**Tabela 11** Análises de componentes principais (PCA) dos dados de Botelho.

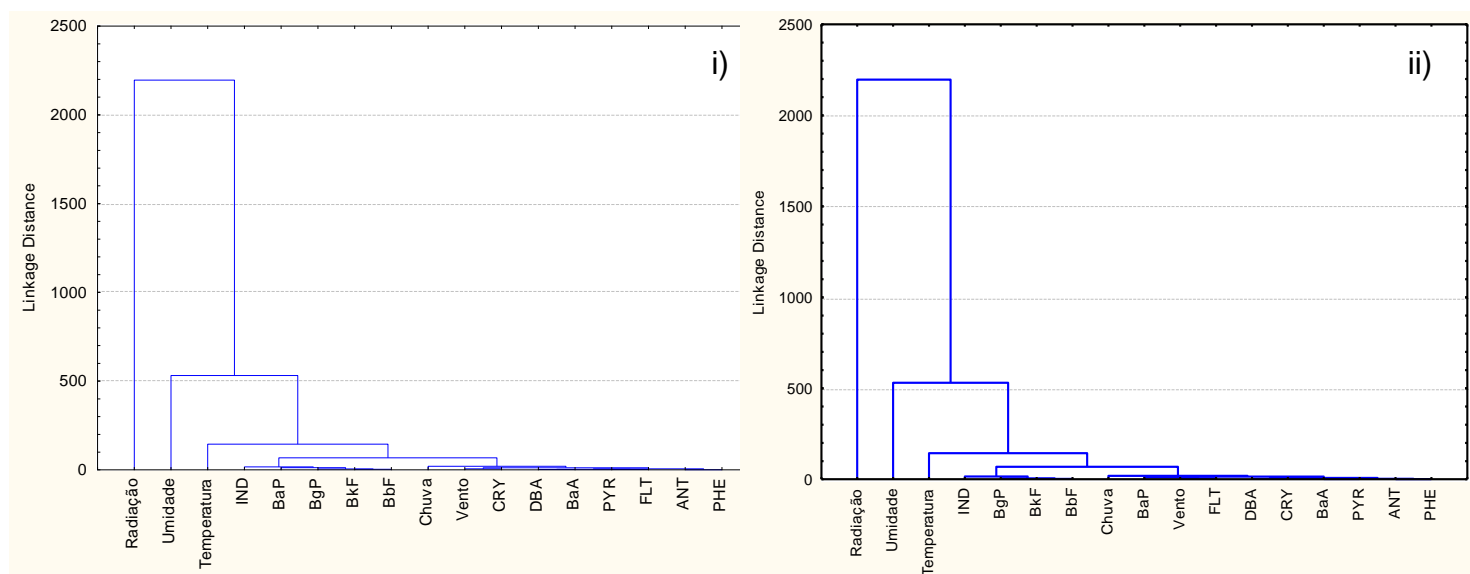
	PM2,5		PM10	
	PC1 (47,2%)	PC 2 (17,0%)	PC 1 (44,1%)	PC 2 (15,4%)
PHE	-0,72	-0,25	0,11	0,45
ANT	-0,32	<b>0,82</b>	0,04	0,41
FLT	-0,63	-0,16	0,31	<b>0,76</b>
PYR	-0,7	-0,16	0,38	0,32
BaA	<b>-0,96</b>	0,09	0,92	-0,11
CRY	-0,31	0,51	0,77	-0,27
BbF	<b>-0,97</b>	-0,11	<b>0,99</b>	-0,03
BkF	<b>-0,96</b>	-0,10	<b>0,99</b>	0,05
BaP	<b>-0,92</b>	-0,12	<b>0,97</b>	0,11
IND	-0,69	0,40	<b>0,97</b>	0,02
DBA	<b>-0,94</b>	0,01	<b>0,95</b>	0,04
BgP	<b>-0,95</b>	-0,10	<b>0,96</b>	0,01
Chuva	0,33	-0,21	-0,13	0,06
Radiação	-0,52	-0,44	-0,02	-0,24
Temperatura	-0,12	<b>-0,74</b>	0,23	<b>-0,74</b>
Umidade	0,18	0,15	0,10	0,54
Vento	-0,32	<b>0,90</b>	-0,26	<b>0,75</b>



**Figura 17** Análise de componentes principais com nível de 95% de confiança para: i) PM<sub>2,5</sub> e ii) PM<sub>10</sub>.

Os altos pesos referentes aos compostos BaA, BkF, BbF, BaP, DBA e BgP contribuíram para o agrupamento das amostras na PC1 (Figura 17). As análises de grupamentos hierárquicos (HCA) (Figura 18), montada com 28 amostras com 17 variáveis, revelou proximidades euclidianas entre as variáveis dos três grupos do conjunto de dados, tanto para a fração PM<sub>2,5</sub> Figura 18 (i) quanto para PM<sub>10</sub> Figura 18 (ii). Na Figura (i) As variáveis climáticas como chuva e vento agrupam-se com CRY, DBA, BaA, PYR, FLT, ANT, e PHE que pode estar relacionado ao aumento ou dispersão das concentrações oriundas de massas de ar provindas do centro de Salvador.

Os componentes do segundo grupo são marcadores característicos de emissões de motores do ciclo Otto. No terceiro grupo, as variáveis são marcadores característicos de emissões por motores do ciclo Diesel. Apesar dos grupos dois e três apresentarem separação visível, suas distâncias euclidianas são muito pequenas de modo que seria justo tratar ambos os HPAs como emitidos por fontes comuns em ambas as frações.



**Figura 18** Análises de agrupamento hierárquico para o sitio de Itaparica nas frações: i) PM<sub>2,5</sub> e ii) PM<sub>10</sub>.

## 5 Estimativas de deposição seca

A deposição seca é a transferência de gases e partículas em suspensão na atmosfera para a superfície da terra, incluindo o solo, água e a vegetação. A taxa de remoção por deposição seca é uma função das propriedades físicas e químicas do poluente, condições meteorológicas como temperatura, velocidade do vento, estabilidade atmosférica e das características da superfície (Odabasi et al. 1999).

Métodos atuais para estimar a deposição seca dos HPA costumam usar medidas experimentais de concentrações no ar e modelos de velocidades deposição seca. Estes modelos assumem que o fluxo de deposição seca ( $F_d$ ) pode ser estimada por meio da razão entre a velocidade de deposição seca ( $V_d$ ) (encontrada na literatura) e a média geométrica da

concentração do analito na atmosfera ( $C_i$ ) como descrito na Equação 2, sem levar em consideração o diâmetro da partícula.

$$F_d = C_i \times V_d \quad (\text{eq. 2})$$

Em BNA, foram encontradas deposições máximas de 32,44 e 5,10  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  nas frações PM10 e 2,5 respectivamente. Os fluxos de deposição variaram entre 0,09 e 6,99  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para IND e PYR nas frações PM10 e 2,5 respectivamente (Tabela 12).

Em Itaparica, os fluxos de deposição total foram 10,33 e 6,01  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  nas frações PM10 e 2,5 respectivamente. Os fluxos de deposição variaram entre 3,62 e 0,08  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para os compostos PYR e IND nas frações PM10 e 2,5.

Em Botelho, os fluxos de deposição total foram 10,79 e 9,15  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  nas frações PM10 e 2,5 respectivamente. Os fluxos de deposição variaram entre 0,12 e 3,28  $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  para PYR e IND respectivamente na fração PM10.

**Tabela 12** Fluxo de deposição de HPA para os sítios estudados.

			PYR	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	
			$V_d (\text{cm s}^{-1})$									
BNA	Media Geométrica ( $\text{ng m}^{-3}$ )	PM10	2,28	2,32	5,61	11,93	7,22	4,57	7,85	4,54	3,53	
		PM2,5	0,43	0,38	0,84	1,88	1,05	1,27	1,01	0,63	0,48	
	Fluxo de deposição seca ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ )	PM10	0,46	0,81	3,03	6,56	4,47	3,24	6,99	3,45	3,43	
		PM2,5	0,08	0,13	0,45	1,03	0,65	0,9	0,9	0,48	0,47	
	Itaparica	Media Geométrica ( $\text{ng m}^{-3}$ )	PM10	0,71	nd	0,32	4,84	1,78	0,81	4,07	1,33	1,08
			PM2,5	0,38	nd	0,76	2,87	1,29	0,72	1,32	0,68	0,98
Fluxo de deposição seca ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ )		PM10	0,14	nd	0,17	2,66	1,1	0,58	3,62	1,01	1,05	
		PM2,5	0,08	nd	0,41	1,58	0,8	0,51	1,17	0,52	0,95	
Botelho	Media Geométrica ( $\text{ng m}^{-3}$ )	PM10	0,58	0,5	1,21	2,62	2,24	1,18	3,68	0,95	2,25	
		PM2,5	1,11	0,65	1,28	2,31	1,74	2,06	3,39	0,83	0,56	
	Fluxo de deposição seca ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ )	PM10	0,12	0,17	0,65	1,44	1,39	0,83	3,27	0,72	2,18	
		PM2,5	0,22	0,23	0,69	1,27	1,1	1,46	3,02	0,63	0,55	

Os fluxos de deposição seca da Tabela 12 levam em conta tanto o nível de concentração geométrica média de um HPA individual sorvido sobre as partículas quanto a velocidade de deposição seca.

Eles também podem levar em conta a reatividade dos HPAs que pode ser um parâmetro importante na interpretação do conjunto de dados. Em seu trabalho, Nielsen (Nielsen 1984) desenvolveu uma escala de reatividade de HPA, classificando-os em grupos pertencentes a cinco classes de reatividade, sendo a Classe I, o grupo mais reativo e a Classe V os de menor reatividade. Desta forma, 10 dos 16 HPA considerados prioritários pela US EPA são classificados da seguinte forma: Classe II – Antraceno e Benzo[a]pireno; Classe III – Benzo[g,h,i]perileno e Pireno; Classe IV – Criseno e Classe V – Acenaftileno, fluoreno, indeno[1,2,3-c,d]perileno, naftaleno e fenantreno (Nielsen 1984).

As reações atmosféricas são um importante sumidouro de HPAs. Presumindo-se que, quanto maior for a reatividade de um HPA menor será seu tempo de vida e, conseqüentemente, não serão encontrados níveis significativos destes compostos nas deposições secas de material particulado. No entanto, quanto menor for a reatividade da espécie, será mais provável encontrá-la em concentrações apreciáveis no material particulado atmosférico depositado por via seca ou úmida. Estes fatores dependem das suas respectivas propriedades físico-químicas como, por exemplo, pressão de vapor e solubilidade em água que possibilitam a incorporação dos compostos nos sistemas terrestres, aquáticos ou na vegetação (Rocha et al. 2009).

## 6 *Conclusões*

Este trabalho teve o objetivo de determinar concentrações dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários (US EPA) no material particulado atmosférico de 3 sítios situados na



região metropolitana de Salvador, Bahia, Brasil.(i) Itaparica apresentou maiores concentrações de BbF, além das contribuições de emissões diesel e gasolina, contribuições por queima de carvão e residenciais, este sítio também apresentou 79% (PM10) de contribuição total de compostos potencialmente carcinogênicos; (ii) O sítio de Botelho, localizado na Ilha de Maré, apresentou maiores concentrações de IND, sofreu influências de emissões por combustão de diesel, gasolina e biomassa, possivelmente oriundas de massas de ar provindas da RMS, os compostos potencialmente carcinogênicos apresentaram teor de 70% (PM2,5); (iii) Base Naval de Aratu, sítio localizado nas proximidades do complexo portuário de Aratu, apresentou maiores concentrações de BbF, sofreu influências de queima de biomassa, emissão por motores a gasolina, ressuspensão de poeira do solo e emissões domiciliares. Este foi o sítio com maior percentual de compostos potencialmente cancerígenos, eles foram responsáveis por 78% (PM10) do total de compostos determinados nesta fração. Todos os sítios foram fortemente impactados por atividade humana, principalmente por emissões por automóveis movidos a diesel e gasolina.

## 7 Referências bibliográficas

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. U.S. Department of Health and Human Services, (August), p.487. 1995.

Back, S. O., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N., Perry, R., *Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom*. **The Science of the total environment**, 111(2-3), pp.169–99. 1992.

Baek, S.-O., Jenkins, R. A., *Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere—volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons*. **Atmospheric Environment**, 38(38), pp.6583–6599. 2004.

Barale, R., Giromini, L., Ghelardini, G., Scapoli, C., Loprieno, N., Pala, M., Valerio, F., Barrai, I., *Correlations between 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and the mutagenicity of the total PAH fraction in ambient air particles in La Spezia (Italy)*. **Mutation research**, 249(1), pp.227–41. 1991.

Bojes, H.K., Pope, P.G., *Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas*. **Regulatory toxicology and pharmacology : RTP**, 47(3), pp.288–95. 2007.

Borman, S. M., Christian, P. J., Sipes, I. G., Hoyer, P. B., *Ovotoxicity in female Fischer rats and B6 mice induced by low-dose exposure to three polycyclic aromatic hydrocarbons: comparison through calculation of an ovotoxic index*. **Toxicology and applied pharmacology**, 167(3), pp.191–8. 2000.

Callén, M. S., Cruz, M. T., López, J. M., Murillo, R., Navarro, M. V., Mastral, a. M., *Long-Range Atmospheric Transport and Local Pollution Sources on PAH Concentrations in a South European Urban Area. Fulfilling of the European Directive*. **Water, Air, and Soil Pollution**, 190(1-4), pp.271–285. 2007.

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Mastral, A.M., *PAH in airborne particulate matter*. **Fuel Processing Technology**, 92(2), pp.176–182. 2011.

Caricchia, A.M., Chiavarini, S. & Pezza, M., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy)*. **Atmospheric Environment**, 33(23), pp.3731–3738. 1999.

Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Pezza, M., 1999. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy)*. **Atmospheric Environment**, 33, 3731–3738.

Castro-Jiménez, J., Berrojalbiz, N., Wollgast, J., Dachs, J., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Mediterranean Sea: Atmospheric occurrence, deposition and decoupling with settling fluxes in the water column*. **Environmental Pollution**, 166, pp.40–47. 2012.

Chantara, S. e Sangchan, W., *Sensitive analytical method for particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons : A case study in Chiang Mai* , **Science Ásia**, 35, pp.42–48. 2009.

Chen, Y. Chen, Y., Ho, K. Fai., Ho, S. S. H., Ho, W. K., Lee, S. C., Yu, J. Z., Sit, E. H. L., *Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions from commercial restaurants in Hong Kong*. **Journal of environmental monitoring** : JEM, 9(12), pp.1402–9. 2007.

Cirano, M. & Lessa, G.C., Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. *Revista Brasileira de Geofísica*, 25(4), pp.363–387. 2007.

da Rocha, G. O., Guarieiro, A. L. N., Andrade, J. B., Eça, G. F., Aragão, N. M., Aguiar, R. M., Korn, M. G. A., Brito, G. B., Moura, C. W. N., Hatje, V., *Contaminação na Baía de Todos os Santos*. **Revista Virtual de Química**, 4(5), 2012.

da Rocha, G. O., Lopes, W. A., Pereira, P. A. P., Vasconcellos, P. C., Oliveira, F. S., Carvalho, L. S., Conceição, L. S., Andrade, J. B., *Quantification and source identification of atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes at three sites in Salvador Basin, Brazil, impacted by mobile and stationary sources*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 20(4), pp.680–692, 2009.

DEFRA - Department of Environment, Food and Rural Affairs, *Annual Report for 2012 on the UK PAH Monitoring and Analysis Network*, United Kingdom. 2014.

DENATRAN – Departamento Nacional de Tránsito -  
<http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm>. Visitado em janeiro de 2014.

Ding, X., Wang, X.-M., Xie, Z.-Q., Xiang, C.-H., Mai, B.-X., Sun, L.-G., Zheng, M., Sheng, G.-Y., Fu, J.-M., Pöschl, U., *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial distribution and source identification*. **Atmospheric Environment**, 41(10), pp.2061–2072. 2007.

Dockery, D.W. & Pope, C. A., *Acute respiratory effects of particulate air pollution*. **Annual Review of Public Health**, 15, pp.107–32. 1994.

Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.A.1993. *An association between air pollution and mortality in six US cities*. **The New England Journal of Medicine**, 329(24), pp.1753–1759. 1993.

Durant, J. L., Busby, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., *Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols*. **Mutation research**, 371(3-4), pp.123–57. 1996.

Durant, J. L., Lafleur, A. L., Busby, W. F., Donhoffner, L. L., Penman, B. W., Crespi, C. L., *Mutagenicity of C<sub>24</sub>H<sub>14</sub> PAH in human cells expressing CYP1A1*. **Mutation research**, 446(1), pp.1–14. 1999.

Eiguren-Fernandez, A. & Miguel, A.H., *Size-resolved polycyclic aromatic hydrocarbon emission factors from on-road gasoline and diesel vehicles: temperature effect on the nucleimode*. **Environmental science & technology**, 46(5), pp.2607–15. 2012.

EUD 2004, *European Union Directive (EUD)*. 2004.

Fang, G.-C., Chang, K-F., Lu, C., Bai, H., *Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at Urban, Industry Park and rural sampling sites in central Taiwan, Taichung*. **Chemosphere**, 55(6), pp.787–96. 2004.

Ford, E. e Huggins, C., *Selective destruction in testis induced by 7,12-dimethylbenz [a] anthracene*. **The Journal of Experimental Medicine**, (8). 1963.

Gao, Y. & Zhu, L., *Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils*. **Chemosphere**, 55(9), pp.1169–78, 2004.

Goriaux, M, Jourdain, B., Temime, B., Besombes, J L., Marchand, N., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Wortham, H., *Field comparison of particulate PAH measurements using a low-flow denuder device and conventional sampling systems*. **Environmental science & technology**, 40(20), pp.6398–404, 2006.

Guarieiro, A. L. N., Santos, J. V. S., Eiguren-Fernandez, A. T., Ednildo A., da Rocha, G. O., de Andrade, J. B., *Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends*. **Fuel**, 116, pp.490–497, 2014.

Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C., *Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong*. **Atmospheric Environment** 37, 5307–5317. 2003.

Halek, F., Nabi, G., Kavousi, A., *Polycyclic aromatic hydrocarbons study and toxic equivalency factor (TEFs) in Tehran, Iran*. **Environmental monitoring and assessment**, 143(1-3), pp.303–11. 2008.

Harrison, R.M., Smith, D.J.T. & Luhana, L., *Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, U.K*. **Environmental Science & Technology**, 30(3), pp.825–832. 1996.

Hawliczek, A., Nota, B., Cenijn, P., Kamstra, J., Pieterse, B., Winter, R., Winkens, K., Hollert, H., Segner, H., Legler, J., *Developmental toxicity and endocrine disrupting potency of 4-azapyrene, benzo[b]fluorene and retene in the zebrafish *Danio rerio**. **Reproductive toxicology**, 33(2), pp.213–23. 2012.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2013.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=informacoes/cartaProdutoServicoCidadao>. Visitado em 14 de janeiro de 2014.

Jung, K. H., Yan, B., Chillrud, S. N., Perera, F. P., Whyatt, R., Camann, D., Kinney, P. L., Miller, R. L., *Assessment of benzo(a)pyrene-equivalent carcinogenicity and mutagenicity of residential indoor versus outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons exposing young children*

in New York City. **International journal of environmental research and public health**, 7(5), pp.1889–900, 2010.

Kalmykova, Y., Björklund, Karin., Strömvall, A., Blom, L., *Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater.* **Water research**, 47(3), pp.1317–28, 2013.

Katsoyiannis, A., Sweetman, A. J., Jones, K.C., *PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK.* **Environmental science & technology**, 45(20), pp.8897–906, 2011.

Khalili N. R., P. A. Scheff and T. M. Holsen, *PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions.* **Atmospheric Environment** 29, 533-542. 1995.

Kim, J.Y., Lee, J.Y., Kim, Y.P., Lee, S.-B., Jin, H.C., Bae, G. N. *Seasonal characteristics of the gaseous and particulate PAHs at a roadside station in Seou, Korea.* **Atmospheric Research**, 116, pp.142–150, 2012.

Kong, S., Lu, B., Ji, Y., Bai, Z., Xu, Y., Liu, Y., Jiang, H., *Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in size-differentiated re-suspended dust on building surfaces in an oilfield city, China.* **Atmospheric Environment**, 55, pp.7–16. 2012.

Kummer, V., Masková, J., Zralý, Z., Neca, J., Simecková, P., Vondráček, J., Machala, M., *Estrogenic activity of environmental polycyclic aromatic hydrocarbons in uterus of immature Wistar rats.* **Toxicology letters**, 180(3), pp.212–21. 2008.

Li C.K. and R.M. Kamens. *The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling.* **Atmospheric Environment**, 27, 523-532. 1983.

Lopes, W, da Rocha, G. O., Pereira, P. A. P., Oliveira, F. S., Carvalho, L. S., Bahia, N. C., Conceição, L. S., de Andrade, J. B., *Multivariate optimization of a GC-MS method for determination of sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples.* **Journal of separation science**, 31(10), pp.1787–96, 2008.

Machado, M. C. S., Loyola, J., Quiterio, S. L., Andrade, J. B., Arbilla, G., *Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes from a Bus-Station in the Rio de Janeiro Metropolitan Area, Brazil.* **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 20(9), pp.1565–1573, 2009.

Manoli, E., Kouras, A., Samara, C. *Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece.* **Chemosphere**, 56, 867-878. 2004.

Mastral, A., Callén, M.S., *A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation.* **Environmental Science & Technology**, 34(15), pp.3051–3057. 2000.

Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.B., Hering, R.A., 1998. *On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles*. **Environmental Science and Technology**, 32, 450–455.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Zimmerlin, I., Chevreuil, Marc., *PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy*. **Chemosphere**, 67(2), pp.312–21. 2007.

National Air Quality Information Archive (NAQIA). United Kingdom, 1999.

Nisbet, I.C., LaGoy, P.K., *Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. **Regulatory toxicology and pharmacology: RTP**, 16(3), pp.290–300. 1992.

NTP – *National Toxicology Program, Report on Carcinogens Twelfth Edition. U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service National Toxicology Program*. 2011.

Oda, J., Nishikawa, M., Huang, Y., Quan, H., *Profiling characteristics of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing, Yinchuan and Chengdu, China*. **Journal Environment Chemistry**, 13, 653–671. 2003.

Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A., Shibamoto, T., *Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel*. **Atmospheric Environment**, 35, 4819–4827. 2001.

Odabasi, M., Sofuoglu, A., Vardar, N., Tasdemir, Y., Holsen, T., M., *Measurement of Dry Deposition and Air–Water Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with the Water Surface Sampler*. **Environmental Science & Technology**, 33(3), pp.426–434. 1999.

Pandey, P.K., Patel, K.S., Lenicek, J., 1999. *Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India? Study of an urban-industrial location in India*. **Environmental Monitoring and Assessment**, 59, 287–319.

Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea*. **Atmospheric Environment**, 36, 2917–2924. 2002.

Pereira, P. A., De Andrade, J. B., & Miguel, A. H., *Determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter by HRGC-MS after extraction by sonication*. **Analytical sciences**, 17(10), 1229–31. 2001.

Petryl, T., Schmidz, P., Christian, S., *The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. **Chemosphere**, 32(4), pp.639–648, 1996.

Ravindra, K., Sokhi, R., Vangrieken, R., *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation*. **Atmospheric Environment**, 42(13), pp.2895–2921, 2008.

Santodonato, J., *Review of the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: relationship to carcinogenicity*. **Chemosphere**, 34(4), pp.835–848, 1997.

SEI–Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia, 2014. [http://www.sei.ba.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=539&Itemid=88](http://www.sei.ba.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=539&Itemid=88), visitado em 18 de fevereiro de 2014.

Shen, H., Huang, Y., Wang, R., Zhu, D., Li, W., Shen, G., Wang, B., Zhang, Y., Chen, Y., Lu, Y., Chen, H., Li, T., Sun, K., Li, B., Liu, W., Liu, J., *Global Atmospheric Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from 1960 to 2008 and Future Predictions*. **Environmental Science & Technology**, 47, pp.6415–6424. 2013.

Sicre, M. A., Marty, J. C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaiges, J., *Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin*. **Atmospheric Environment**, 21, 2247–2259. 1987.

Sienra, M. del R., Rosazza, N.G., Préndez, M., *Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter*. **Atmospheric Research**, 75(4), pp.267–281. 2005.

Sisović, A., Beslić, I., Segar, K., Vadjjić, V., *PAH mass concentrations measured in PM10 particle fraction*. **Environment international**, 34(5), pp.580–4. 2008.

Smith, D. J. T.; Harrison, R. M. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles*. In: Harrison, R.M., Van Grieken, R. (Eds.). **Atmospheric Particles**, Wiley, 1998.

Takada, H., Onda, T., Ogura, N., *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography*. **Environmental Science and Technology** 24, 1179–1186. 1990.

Tan, J.-H., Bi, X.-H., Duan, J. -C., Rahn, K., Sheng, G.-Y., Fu, J. -M., *Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM10 in Guangzhou, China*. **Atmospheric Research**, 80(4), pp.250–262. 2006.

U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service. **Report on Carcinogens Twelfth Edition**, 2011

US.EPA, *Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis*. U.S. **Environmental Protection Agency**, Report No.(February), pp.10–120, 1997.

Vardar, N., Noll, K.E., *Atmospheric PAH concentrations in fine and coarse particles*. **Environmental Monitoring and Assessment**, 87, pp.81–92. 2003.

Vasconcellos, P. C., Zacarias, D., Pires, M. A. F., Pool, C. S., & Carvalho, L. R. F. *Measurements of Polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil*. **Atmospheric Environment**, 37, 3009–3018. 2003.

Vasconcellos, P.C., Souza, D. Z., Magalhães, D., da Rocha, G. O., *Seasonal Variation of n-Alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in PM10 Samples Collected at*

*Urban Sites of São Paulo State, Brazil. Water, Air, & Soil Pollution*, 222(1-4), pp.325–336, 2011.

Wick, A.F., Haus, N. W., Sukkariyah, B. F., Haering, K. C., Daniels, W. L., *Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments : A Literature Review. CSES Department, Internal Research Document*, Virginia, pp.1–102. 2011.



# **Desenvolvimento de procedimento analítico para a determinação de íons majoritários em amostras atmosféricas**

(Nota Técnica)

**J. D. S. Silva<sup>\*</sup>, G. O. da Rocha**

Instituto de Química, Universidade Federal Bahia, Ondina Campus, 40170-029, Salvador, BA, Brasil

**Salvador  
Junho de 2014**

## Resumo

Foi desenvolvido um método analítico para determinação de íons por cromatografia iônica com detector de condutividade utilizando equipamento Dionex – USA (1100 e 2100) com detector de condutividade para seguintes íons:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ , lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, metanossulfonato, piruvato, monocloraacetato,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , trifluoroacetato,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , succinato,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , oxalato, tungstato, molibdato,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e citrato. As condições ótimas encontradas para o método foram: (i) ânions - concentração inicial de eluente em  $1,10 \text{ mmol L}^{-1}$  KOH foi mantida até 7,0 min; aumento até  $9 \text{ mmol L}^{-1}$  por 13,0 min, em seguida aumento até  $16 \text{ mmol L}^{-1}$  a até 20,0 min, aumento a  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  a até 27,0 min aumentando para  $36 \text{ mmol L}^{-1}$  a até 37 min e a volta a  $1,10 \text{ mmol L}^{-1}$  KOH em 0,1 min, permanecendo 5,0 min com fluxo de  $0,38 \text{ mL min}^{-1}$  e corrente de supressão de 38 mA; (ii) cátions - foi utilizada solução 25 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eluente em modo isocrático com fluxo inicial de  $0,36 \text{ mL min}^{-1}$  até 16,0 min, aumentando até  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  até 17,0 min. permanecendo até 37,0 min e corrente de supressão de 74 mA, com tempo total de corrida de 37,0 min para ambos. Os LOQ em solução variaram entre  $0,5 - 4,93 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para o potássio e sulfito respectivamente.

Keywords: Íon Majoritários, cromatografia de íons, íons solúveis em água, amostras ambientais.

## ***1. Introdução***

Uma crescente necessidade acerca do melhor entendimento sobre o comportamento de algumas espécies em amostras atmosféricas tem provocado o aumento da demanda por métodos analíticos cada vez mais eficazes no que diz respeito a possibilidade de determinação de um número cada vez maior de analitos em uma única determinação, com maior confiabilidade e limites de detecção e de quantificação cada vez menores.

Desta forma, a caracterização química de matrizes ambientais tais como o material particulado atmosférico (MPA) tem se tornado muito importante na avaliação das mudanças climáticas em nível global, nos efeitos destes na saúde humana, nos ecossistemas e nos materiais (Allen et al. 2004; Mkombe et al. 2012; da Rocha et al. 2003; da Rocha et al. 2005; Pope & Dockery 2006; Dockery & Pope 1994). Além disso, a necessidade de mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida (Ribani et al. 2004; Domingos et al. 2012).

A validação de um método analítico é um processo para demonstrar se o método de ensaio é capaz de produzir resultados confiáveis para a finalidade a que se destina. Para tanto, são utilizados parâmetros analíticos para avaliação de métodos que são: linearidade, seletividade, e o intervalo, precisão, exatidão, limite de detecção limite de quantificação, robustez e testes com amostras reais (Ramanathan e Feng, 2009; Fornaro e Gutz, 2003; Valigura et al., 1996; Tanner e Law, 2003)

Dentre as espécies presentes no MPA, o conhecimento sobre as concentrações de íons majoritários vem chamando atenção dos pesquisadores, já que são substâncias ubíquas na atmosfera e, portanto, são importantes traçadores de fontes antrópicas (queima de

combustível, queima de biomassa e emissão industrial, dentre outras) e biogênicas (emissões pelas plantas, ressuspensão de partículas e emissão marinha, dentre outras) além de processos secundários de inter-conversão (reações fotoquímicas e conversão gás-partícula) (Sipilä et al. 2010; Rocha et al. 2003; Shimamura et al. 2007)

A determinação de íons em amostras ambientais vem sendo realizada por diversos autores (Domingos et al. 2012; da Rocha et al. 2003; da Rocha et al. 2005; Allen et al. 2004; Viana et al. 2007). Entretanto ainda não há na literatura trabalhos que mostrem resultados de análise e correlação entre um número considerável de íons simultaneamente. É essencial que os estudos de validação sejam representativos e conduzidos de modo que a variação da faixa de concentração e os tipos de amostras sejam adequados. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver e validar metodologia científica para determinação de 31 íons majoritários (sendo 26 ânions e 7 cátions) presentes em amostras ambientais, por técnica de cromatografia de íons com detecção de condutividade.

Levando estes fatores em consideração, a cromatografia de íons apresenta-se como a escolha mais pertinente para a detecção de um amplo número de íons, visto que apresenta alta sensibilidade, seletividade e robustez adequada, possibilitando o desenvolvimento do método analítico abrangente, eficiente e confiável. Neste trabalho foi desenvolvido método analítico para determinação dos seguintes cátions e ânions: lítio ( $\text{Li}^+$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ); fluoreto ( $\text{F}^-$ ), lactato ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ ), acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), propionato ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), butirato ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), metanossulfonato ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ), piruvato ( $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ ), monocloroacetato ( $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ), bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), trifluoroacetato ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), brometo ( $\text{Br}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), succinato ( $^- \text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ), molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ),

fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e citrato ( $\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-$ ). O método desenvolvido foi aplicado com sucesso em amostras reais de material particulado atmosférico.

## ***2. Parte experimental***

### ***2.1. Reagentes e Soluções***

As soluções padrão e eluentes utilizados durante os experimentos foram preparados com água ultrapura de resistividade maior que  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e Condutividade  $0,054 \mu\text{S/cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ , obtida pelo sistema de purificação Milli-Q (Millipore Corporation, U.S.A.) As soluções estoque foram preparadas a partir dos sais de sódio, cloreto, sulfato e de amônio dos analitos em estudo com grau ACS ou equivalente (Merck e J. T. Baker, USA) em concentração inicial de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

As soluções permaneceram estocadas em freezer à  $-8^\circ\text{C}$  por até 2 meses. As soluções analíticas foram preparadas por diluições sucessivas a partir da solução estoque. Para quantificação foi utilizado o método de padronização externa, com nove níveis de concentração, sendo eles: 1, 3, 7, 10, 30, 50, 100, 300 e  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Para os eluentes do sistema de determinação de ânions foi utilizada apenas água ultrapura, pois o mesmo possui sistema interno de geração de eluente (EluGen™ EGC III KOH, Dionex™, USA). Para o sistema de cátions foi utilizado ácido sulfúrico grau ACS (J. T. Baker, USA) na concentração de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

### ***2.2 Instrumentação analítica***

Para a análise das amostras foi utilizado um cromatógrafo de íons com duplo canal e detector de condutividade DIONEX modelo ICS-1100 e ICS-2100, para cátions e ânions respectivamente, com injetor automático modelo AS-DV 40, e sistema de regeneração

eluentes (ambos da DIONEX, USA). Este cromatografo funciona nos modos isocrático e em gradiente, o modo isocrático é possível para ambos os canais, mas o modo de gradiente de eluente é possível apenas para o módulo ICS-2100 (ânions), uma vez que o mesmo possui gerador interno de eluente.

Para a determinação de ânions as colunas analíticas utilizadas neste sistema a IonPac AS11-HC (2 mm × 250 mm x 2 µm, Dionex, USA) e a coluna de guarda foi a IonPac AG11-HC (2 × 50 mm x 2 µm). Por sua vez, para a determinação de cátions a coluna analítica usada foi a IonPac CS16 (3 mm × 250 mm x 2 µm) e a coluna de guarda usada foi a IonPac CG16 (3 mm × 50 mm x 2 µm). Foram utilizadas ainda as auto- supressoras SRS (Self Regenerating Suppressor) de modelo CSRS-300 (2 mm espessura de filme, Dionex, USA) e ASRS-300 (2 mm espessura de filme, Dionex, USA), utilizando corrente de supressão de 74 e 38 mA, para cátions e ânions respectivamente (Domingos et al. 2012).

### ***2.3 Preparo de amostra***

As amostras de material particulado foram extraídas adicionando-se 1 mL de uma solução 2 % (v/v) de isopropanol (para diminuir o caráter hidrofóbico dos filtros de PTFE) (Grau analítico, J. T. Baker, USA) em água ultrapura (Millipore purification system - Millipore Corporation, USA – com resistividade superior a 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup> e condutividade de 0.054 µS cm<sup>-1</sup> a 25°C) sobre os filtros inteiros (47 mm de diâmetro, Sartorius<sup>TM</sup>) em tubos crioscópicos. Em seguida, os tubos foram levados à agitação mecânica por 10 min. em um agitador tipo Vortex (FANEM, Modelo 251, 3800 RPM, Brasil). Os extratos foram filtrados com filtros descartáveis para seringa IC Millex (PTFE modificada hidrofílica, 15 mm de diâmetro, 0,22 µm de poro, Millipore, USA) acoplados a seringas descartáveis e transferidos para vials de injeção.

### 3 *Resultados e discussão*

#### 3.1 *Desenvolvimento e otimização do método analítico*

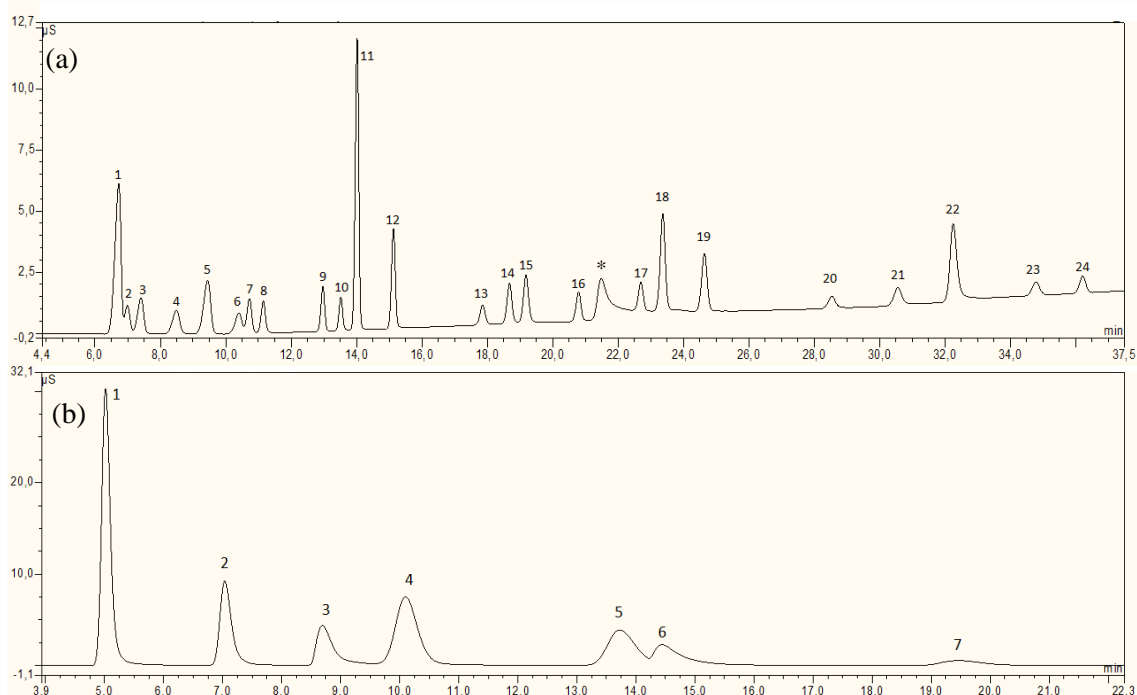
O método foi desenvolvido e otimizado por procedimento univariado. A validação foi feita de acordo com recomendações da IUPAC (Thompson et al. 2002b, Egli et al. 2003). Para ânions o método utilizou sistema de gradiente de eluentes enquanto que para a determinação de cátions o método desenvolvido foi no modo isocrático. As condições ótimas para o método gradiente para ânions consistiu de concentração inicial de  $1,10 \text{ mmol L}^{-1}$  KOH que foi mantida por 7,0 min; após variação de 7 até  $9 \text{ mmol L}^{-1}$  KOH de 7,0 a 13,0 min, em seguida aumento 9 a  $16 \text{ mmol L}^{-1}$  KOH de 13,0 a 20,0 min, em seguida aumento de 16 a  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  KOH entre 20 e 27,0 min e um ultimo aumento de 27 a  $36 \text{ mmol L}^{-1}$  KOH de 27 a 37 min, com a regeneração da concentração inicial ( $1,10 \text{ mmol L}^{-1}$  KOH) em 0,1 min, permanecendo 5,0 min. O tempo total da corrida foi 37,0 min, e o vazão de trabalho  $0,38 \text{ mL min}^{-1}$ . A corrente de supressão foi de 38 mA.

Por sua vez, para a análise de cátions foi utilizada solução  $25 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eluente em modo isocrático, mas com variação de vazão do eluente no decorrer da corrida. O fluxo inicial de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi  $0,36 \text{ mL min}^{-1}$  entre 0,01 e 16,0 min, variando de  $0,36$  a  $0,50 \text{ mL}^{-1}$  entre 16,0 e 17,0 min, permanecendo neste fluxo até 37,0 min. O com tempo total de corrida de 37,0 min, com corrente de supressão de 74 mA. O volume de injeção foi de  $50 \mu\text{L}$  para ambos os casos. Esse método otimizado foi utilizado para os testes que se sucederam para a validação do método.

Na Figura 1 é possível observar os cromatogramas para ânions (Fig 1a) e para cátions (Fig 1b). Com esse método foi possível determinar 31 íons em um tempo curto de análise. Como pode ser observado na Figura 1, foram determinados 24 ânions sendo estes, na ordem de eluição, fluoreto ( $t_r = 6,88 \text{ min}$ ), lactato ( $t_r = 7,15 \text{ min}$ ), acetato ( $t_r = 7,54 \text{ min}$ ), propionato

(tr = 8,68 min), formiato (tr = 9,67min), butirato (tr = 10,58 min), metanossulfonato (tr = 10,88 min), piruvato (tr = 11,29 min), monocloroacetato (tr = 13,07 min), bromato (tr = 13,62 min), cloreto (tr = 14,10 min), nitrito (tr = 15,22 min), trifluoroacetato (tr = 17,95 min), brometo (tr = 18,78 min), nitrato (tr = 19,28 min), succinato (20,87), \*carbonato (tr = 21,70), sulfito (tr = 22,70 min), sulfato (tr = 23,45 min), oxalato (tr = 24,73 min), tungstato (tr = 28,64 min), molibdato (tr = 30,66 min), fosfato (tr = 32,40 min), cromato (tr = 34,91 min), citrato (tr = 36,33 min). Ainda na Fig 1, foram determinados 7 cations, sendo eles, em ordem de eluição, (1) lítio (5,10 min), (2) sódio (7,13 min), (3) amônio (8,81 min), (4) potássio (10,23 min), (5) magnésio (13,87 min), (6) cálcio (14,62 min), (7) estrôncio (19,54 min). O método desenvolvido mostrou-se apropriado já que abrange um número considerável de espécies iônicas.

A validação do método foi feita utilizando como figuras de mérito linearidade, faixa linear, curva analítica, efeito de matriz na amostra, repetibilidade, seletividade, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação, robustez e aplicação em amostras reais (Thompson et al. 2002; Schwesig et al. 2011; Thompson et al. 1999; Egli et al. 2003).





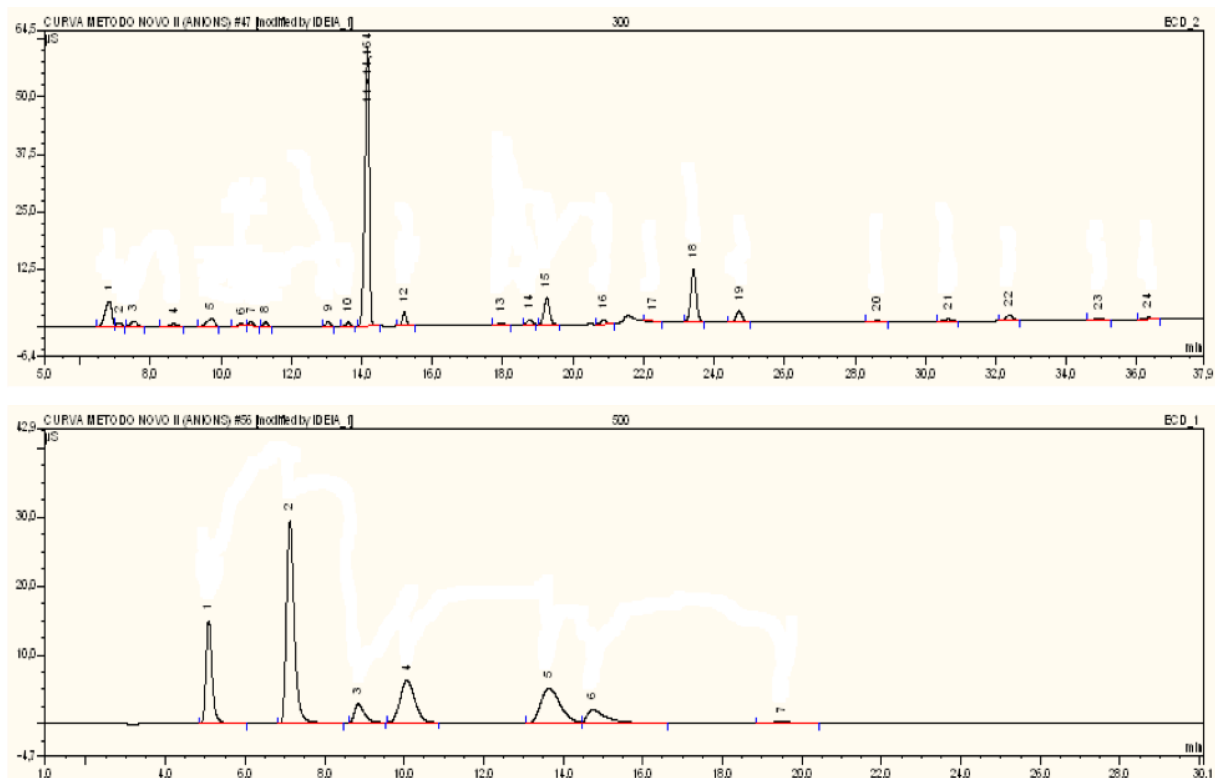
**Figura 1** Cromatograma obtido pela injeção de solução padrão de 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  para cada espécie com o método otimizado. **(a)** Cromatograma dos ânions, o picos são: (1) fluoreto ( $t_r = 6,88$  min), (2) lactato (7,15 min), (3) acetato (7,53 min), (4) propionato (8,68 min), (5) formiato (9,67 min), (6) butirato (10,58 min), (7) metanossulfonato (10,88 min), (8) piruvato (11,29 min), (9) monocloroacetato (13,07 min), (10) bromato (13,62 min), (11) cloreto (14,10 min), (12) nitrito (15,22 min), (13) trifluoroacetato (17,95 min), (14) brometo (18,78 min), (15) nitrato (19,28 min), (16) succinato (20,87), (17) sulfito (22,70 min), (18) sulfato (23,45 min), (19) oxalato (24,73 min), (20) tungstato (28,64 min), (21) molibdato (30,66 min), (22) fosfato (32,40 min), (23) cromato (34,91 min), (24) citrato (36,33 min); **(b)** cromatograma para cátions, sendo estes (1) lítio (5,10 min), (2) sódio (7,13 min), (3) amônio (8,81 min), (4) potássio (10,23 min), (5) magnésio (13,87 min), (6) cálcio (14,62 min), (7) estrôncio (19,54 min).

### **3.2 Seletividade**

Segundo a IUPAC, a seletividade é o grau em que um método pode quantificar a substância a analisar com precisão na presença de interferentes. Idealmente, a seletividade deve ser avaliada para qualquer interferente importante que possa estar presente (Thompson et al. 2002).

De acordo com Macárcel (2001) e colaboradores, a seletividade é melhor definida como sendo a medida em que o método é capaz de evitar a influência de interferências (Macárcel et al. 2001). Outros autores a definem como sendo a capacidade de discriminar entre o analito e espécies interferentes numa mistura ou amostra de matriz complexa é chamada seletividade (Ribani et al. 2007; Ribani et al. 2004; Vessman et al. 2001).

Neste estudo a seletividade do método foi avaliada observando se há picos interferentes próximo ao pico do analito. Isso foi feito comparando-se os cromatogramas de uma amostra verdadeira (matriz ausente de analitos) e uma amostra verdadeira enriquecida com uma solução padrão (Figura 2). Desta forma, foi possível concluir que não há picos interferentes nas vizinhanças dos picos dos analito. Assim, foi possível concluir que o método proposto foi seletivo para os 31 íons de interesse.



**Figura 2** Seletividade feita para o método desenvolvido por adição de padrão em amostra real.

### ***3.3 Curva analítica, coeficiente linear, Limites de detecção, Limite de quantificação e Faixa linear***

As curvas analíticas foram feitas a partir de diluições sucessivas das soluções estoque com concentrações de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  para os ânions fluoreto, lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, metanossulfonato, piruvato, monocloroacetato, bromato, cloreto, nitrito, trifluoroacetato, brometo, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, tungstato, molibdato, fosfato, cromato, citrato e para os cátions lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário. Em seguida, as soluções estoque foram diluídas até serem obtidas soluções analíticas de concentrações entre  $0,5$  e  $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para a confecção da curva de calibração externa. Estes padrões de concentração foram injetados no cromatógrafo de íons em triplicata. As curvas encontradas neste trabalho respeita a ordem de linearidade descrita pela fórmula  $y = ax + b$ ,

onde “a” é o coeficiente angular da curva e “b” é o coeficiente linear da curva para um determinado íon. As curvas analíticas apresentaram linearidades, representadas por  $R^2$ , entre 0,9979 e 0,9999 para os 31 íons estudados. Segundo o INMETRO e IUPAC curvas com 0,9000 e 0,9900 respectivamente são consideradas de boa linearidade (Thompson et al. 2002) (Tabela 1).

A faixa linear dinâmica pode ser mais bem definida como sendo a capacidade de um método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em questão, em uma faixa de aplicação (Antonilli et al. 2011; Ribani et al. 2007; Ribani et al. 2004; INMETRO, 2003). A correlação existente entre o sinal medido e a concentração da espécie a ser determinada é inicialmente desconhecida. Essa relação pode ser expressa matematicamente como uma equação de reta chamada de curva analítica que deve conter ao menos cinco pontos sem contar com o ponto zero da curva.

Os coeficientes da curva analítica são obtidas a partir de um conjunto de medições experimentais utilizando como ferramenta o método matemático conhecido como regressão linear (Ribani et al., 2004; INMETRO, 2003). Neste estudo a faixa linear dinâmica ficou estabelecida entre 0,5 e 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  mostrada na Tabela 1.

Os limites de detecção (Ribani et al., 2004; INMETRO, 2003; Barros Neto et al. 2002) foram estabelecidos experimentalmente entre 0,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para potássio e de 14,78  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o sulfito e os limites de quantificação foram 1,50  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 14,78  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o potássio e sulfito respectivamente como visto na Tabela 1. Estes limites foram calculados utilizando os parâmetros da curva de acordo com as expressões:  $LD = 3,3 \times \frac{s}{S}$  e  $LQ = 10 \times \frac{s}{S}$ , para os limites de detecção e quantificação respectivamente. Onde,  $s$  é o desvio padrão do coeficiente linear da equação e  $S$  é o coeficiente angular da curva analítica (Anvisa 2003; Ribani et al., 2004; Yakkundi et al. 2011; Sarazin et al. 2010). Considerando os parâmetros de amostragem, com volume total de ar amostrado de 1700  $\text{m}^3$ , os LOD e LOQ foram na ordem de  $\text{pg m}^{-3}$  para

todas as das espécies. O LOD variou de 12 – 114  $\mu\text{g m}^{-3}$  e LOQ foi a 35 – 342  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o potássio e sulfito respectivamente.

**Tabela 1** Figuras de mérito para 31 íons estudados .

Espécie	Curva Analítica	Coeficiente linear ( $R^2$ )	Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\mu\text{g L}^{-1}$		$\text{pg m}^{-3}$		n
				LD	LQ	LD	LQ	
$\text{F}^-$	$y = 0,0037x - 0,0062$	0,9999	1 - 1000	0,94	2,82	22	65	9
Lactato	$y = 0,0005x - 0,0007$	0,9996	1 - 1500	3,15	9,46	73	219	9
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$y = 0,0007x + 0,0037$	0,9994	3 - 1500	1,21	3,62	28	84	9
Propionato	$y = 0,0006x + 0,0011$	0,9992	3 - 1500	2,72	8,15	63	189	9
$\text{HCOO}^-$	$y = 0,0013x + 0,0001$	0,9998	1 - 1500	1,77	5,31	41	123	9
Butirato	$y = 0,0005x - 0,0007$	0,9994	7 - 1000	1,72	5,15	40	119	9
MSA*	$y = 0,0006x - 0,0031$	0,9997	3 - 1500	0,56	1,69	13	39	9
Piruvato	$y = 0,0005x - 0,0021$	0,9996	3 - 1500	0,83	2,49	19	58	9
MCA**	$y = 0,0006x - 0,0033$	0,9995	3 - 1500	2,11	6,34	49	147	9
Bromato	$y = 0,0004x - 0,0024$	0,9985	3 - 1500	0,84	2,52	19	58	9
$\text{Cl}^-$	$y = 0,0018x - 0,0047$	0,9995	0,5 - 2500	1,67	5,01	39	116	9
$\text{NO}_2^-$	$y = 0,0013x - 0,0079$	0,9995	7 - 1000	2,21	6,63	51	154	9
TFA***	$y = 0,0003x - 0,0021$	0,9986	3 - 1500	1,31	3,92	30	91	9
$\text{Br}^-$	$y = 0,0007x - 0,0052$	0,9979	3 - 1500	1,80	5,40	42	125	9
$\text{NO}_3^-$	$y = 0,0008x - 0,0059$	0,9995	3 - 200	1,23	3,69	28	85	9
Succinato	$y = 0,0005x - 0,0015$	0,9999	3 - 1500	0,98	2,95	23	68	9
$\text{SO}_3^{2-}$	$y = 0,0003x - 0,0018$	0,9994	3 - 1500	4,93	14,78	114	342	7
$\text{SO}_4^{2-}$	$y = 0,001x - 0,00131$	0,9987	1 - 1500	4,84	14,51	112	336	9
Oxalato	$y = 0,001x - 0,00281$	0,9988	1 - 1500	0,74	2,21	17	51	9
$\text{WO}_4^{2-}$	$y = 0,0002x - 0,0007$	0,9993	7 – 2500	1,90	5,70	44	132	9
$\text{MoO}_4^{2-}$	$y = 0,0005x - 0,0027$	0,9993	7 – 2500	0,88	2,63	20	61	9
$\text{PO}_4^{3-}$	$y = 0,0004x - 0,0007$	0,9992	3 – 2500	2,11	6,33	49	146	9
$\text{CrO}_4^{2-}$	$y = 0,0003x - 0,0013$	0,9993	7 - 2000	1,95	5,85	45	135	9
Citrato	$y = 0,0003x - 0,0011$	0,9997	7 - 2000	1,92	5,77	45	134	9
$\text{Li}^+$	$y = 0,0033x - 0,0001$	0,9997	0,5 - 1500	0,50	1,50	12	35	9
$\text{Na}^+$	$y = 0,0011x + 0,0065$	0,9997	0,7 - 1500	0,70	2,10	16	49	9
$\text{NH}_4^+$	$y = 0,0011x - 0,0023$	0,9996	0,7 - 1500	0,75	2,25	17	52	9
$\text{K}^+$	$y = 0,0021x + 0,0008$	0,9997	0,5 - 2500	0,50	1,50	12	35	9
$\text{Mg}^{2+}$	$y = 0,0013x + 0,0323$	0,9996	1 - 1500	1,00	3,00	23	69	9
$\text{Ca}^{2+}$	$y = 0,0007x + 0,0055$	0,9983	3 - 1500	3,00	9,00	69	208	9
$\text{Sr}^{2+}$	$y = 0,0002x - 0,0007$	0,9987	0,7 - 2000	0,75	2,25	17	52	7

\* Metanossulfonato; \*\* Monocloroacetato; \*\*\* Trifluoroacetato

### **3.4 Precisão**

Neste trabalho, os testes de precisão foram feitos utilizando o teste de repetibilidade que representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método (Yakkundi et al. 2011; Iammarino et al. 2011), efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; e repetições em um curto intervalo de tempo. Este teste foi realizado com soluções padrão nas concentrações 100, 300 e 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os resultados foram expressos em desvio padrão relativo (RSD%) e organizado em duas tabelas, uma com repetitividade intradia ou precisão ou intradia (determinação do desvio padrão relativo com medições realizadas no mesmo dia) e a precisão interdia (determinação do desvio padrão relativo com medições realizadas em dias diferentes durante cinco dias consecutivos) como dispostos na Tabelas 2.

**Tabela 2** Testes de precisão por repetibilidade intradia e interdia expressa em RSD% e teste de recuperação feito com adição de padrão em amostra de material particulado atmosférico em tres faixas de concentração 50, 100 e 300  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Espécie	Precisão (RSD%)						Recuperação (%)		
	Intradia (n = 10)			Interdia (n = 5)			$\mu\text{g L}^{-1}$		
	100	300	500	100	300	500	50	100	300
F <sup>-</sup>	0,36	0,38	0,06	0,51	0,47	0,08	90	107	95
Lactato	1,20	0,70	1,23	1,74	0,96	1,43	96	96	101
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,39	1,62	0,73	0,52	1,94	0,95	104	104	98
Propionato	0,28	0,86	0,63	0,38	1,19	0,87	100	103	93
HCOO <sup>-</sup>	0,46	0,86	0,13	0,6	1,02	0,17	105	104	87
Butirato	0,49	0,51	1,76	0,70	0,69	2,39	93	93	98
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,01	0,64	1,86	1,37	0,89	2,48	96	100	97
Piruvato	1,44	0,45	1,87	1,69	0,59	2,53	101	96	95
ClCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	0,25	0,72	0,03	0,34	0,85	0,03	94	101	93
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,85	0,64	0,32	1,08	0,78	0,46	97	96	94
Cl <sup>-</sup>	2,29	1,12	0,57	3,17	1,36	0,66	99	100	99
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,78	0,85	0,15	1,19	0,99	0,21	96	102	103
CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,90	0,27	0,55	2,52	0,39	0,66	97	104	96
Br <sup>-</sup>	1,98	2,14	0,12	2,71	2,95	0,18	100	100	90
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,72	2,18	0,21	2,47	3,00	0,28	96	98	100
Succinato	0,28	0,80	0,28	0,38	1,02	0,34	98	99	105
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,31	2,01	1,03	2,14	1,08	0,38	98	100	99
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,60	0,26	0,35	3,03	0,36	0,41	91	101	97
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,41	0,35	0,03	0,49	0,51	0,03	105	101	103
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,85	1,52	1,59	2,68	1,87	1,87	94	87	96
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,23	0,73	0,68	0,33	0,96	0,83	98	101	92
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,02	1,26	0,43	1,43	1,49	0,54	100	109	110
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,28	0,82	0,9	4,40	1,17	1,25	89	91	92
Citrato	1,51	0,72	0,58	1,95	0,99	0,76	104	102	96
L <sup>+</sup>	0,35	0,09	0,20	0,46	0,13	0,32	101	100	100
Na <sup>+</sup>	3,58	3,92	1,53	16,8	6,17	1,88	100	99	99
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,17	0,47	0,13	0,30	0,76	0,18	98	97	98
K <sup>+</sup>	3,62	1,33	0,38	5,20	1,90	0,60	100	101	99
Mg <sup>2+</sup>	6,14	2,42	1,27	8,95	3,37	1,83	99	98	99
Ca <sup>2+</sup>	8,48	0,59	1,41	11,7	0,81	2,10	96	98	97
Sr <sup>2+</sup>	8,03	1,76	1,66	11,5	2,63	2,53	91	90	93

### ***3.5 Exatidão***

Neste trabalho, os testes de exatidão, foram realizados por testes de recuperação visto que não está disponível comercialmente amostras de material particulado atmosférico com valores certificados para íons majoritários. Para amostras complexas como as ambientais, são aceitos valores de recuperação entre 50 e 120% dos valores esperados (Thompson et al., 2002). As adições foram feitas nas concentrações de 50, 100 e 300  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Os testes foram feitos separando-se um filtro amostrado dividido em quatro partes iguais, ao primeiro foi adicionado-se alíquota, de solução estoque, suficiente para uma concentração final de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , ao segundo suficiente para 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  e ao terceiro suficiente para 300  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Ao quarto filtro não foi adicionado solução estoque, pois o mesmo serviu como parâmetro de comparação para o cálculo de recuperação das espécies em questão. As amostras com adição ficaram de repouso por 24h até que fossem submetidos ao processo de tratamento de amostra e análise. Todas as análises foram feitas em triplicata. Os níveis de recuperação estão listados na Tabela 2. A faixa de recuperação ficou entre 91% (estrôncio) e 105% (oxalato) na concentração de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de padrão adicionado, entre 90% (estrôncio) e 109% (fosfato) para adições de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 93% (estrôncio) e 110% (fosfato) para adições de 300  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os níveis de recuperação foram considerados adequados.

### ***3.6 Efeito de matriz***

O efeito de matriz é mais bem definido com sendo uma mudança no sinal analítico causado por um interferente presente na amostra (Pinho et al. 2010).

Neste estudo, o efeito de matriz foi avaliado por comparação dos coeficientes angulares ( $a$ ), de duas curvas de regressão linear, que foram adquiridas sem e com adição de padrão (Ribiani et al. 2004; Stüber e Reemtsma, 2004). O teste de adição-padrão foi realizado

por não haver possibilidades de obter branco da matriz, desta forma o teste foi realizado adicionando à matriz, analitos em diferentes concentrações e relacionando-os com a curva analítica (Moriarty et al. 2011; Pinho et al. 2010).

A primeira curva foi feita com oito diferentes níveis de concentração de íon adicionados a amostras de material particulado (padrão + amostra) enquanto que a segunda curva foi realizada com uma solução aquosa padrão de íons (padrão) em nove níveis de concentração variando entre 1 e 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Domingos et al. 2012; Pinho et al. 2009; Ribani et al. 2007; Rogatsky & Stein 2005). Desta forma, a avaliação é feita comparando-se as inclinações das duas curvas e quando as inclinações de ambas as curvas são iguais ou muito próximos, quando (padrão + amostra / padrão) tende a aproximar-se 1, significa que não há nenhum efeito de matriz atuando sobre a análise. Desta forma, método desenvolvido neste estudo, não é susceptível a efeito matriz porque os valores (padrão+amostra/padrão) estavam próximos a uma unidade (de 1,1 para sulfato e 1,0 para  $\text{Br}^-$ ) (Tabela 5). Além disso, não há necessidade de usar método de adição padrão (que é demorado) para a quantificação íons em amostras de material particulado (Domingos et al. 2012), o que diminuiria, conseqüentemente, a frequência analítica dentre outros fatores.

**Tabela 3** Avaliação do efeito de matriz sobre amostras de material particulado atmosférico.

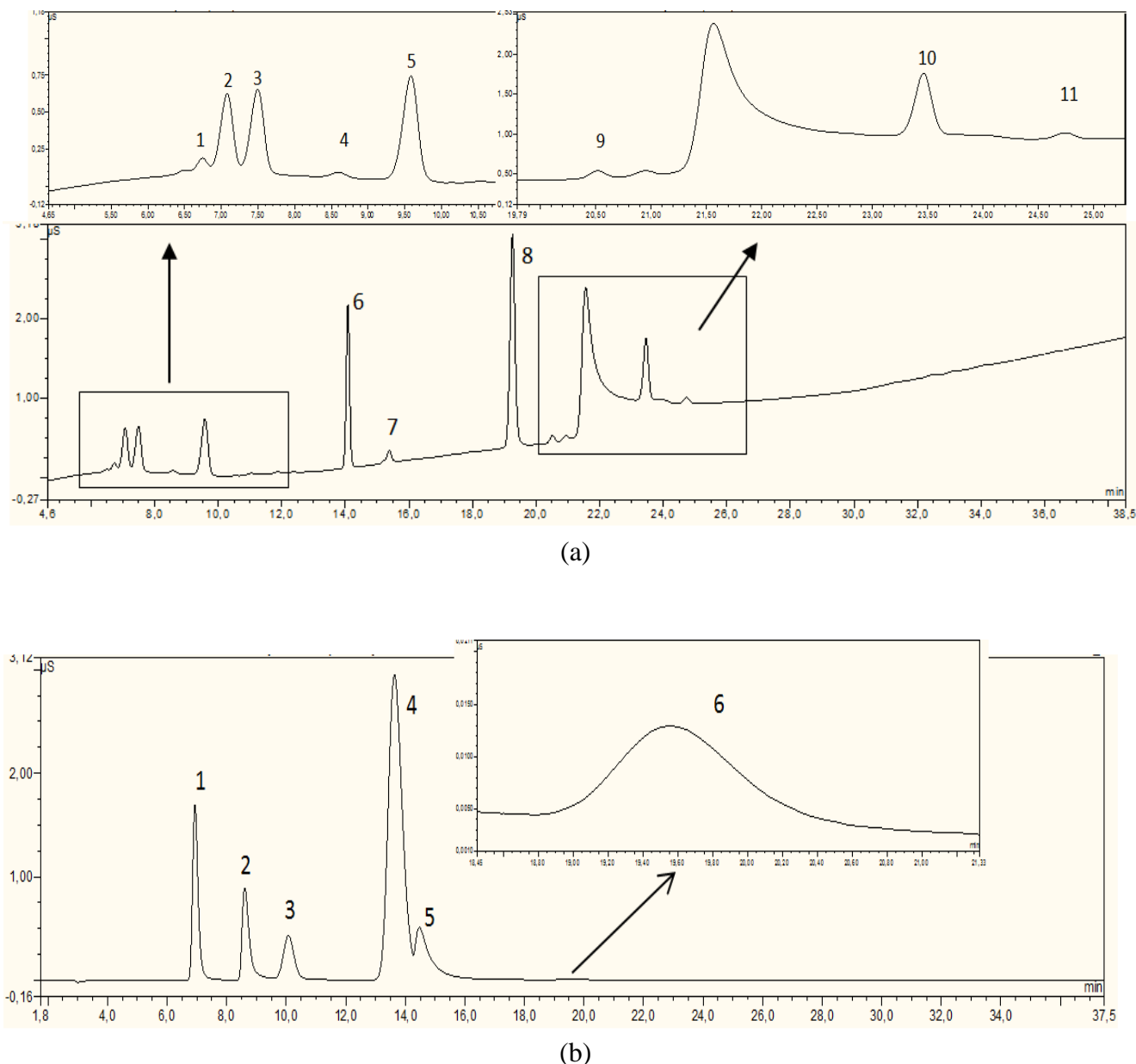
Analito	(padrão + amostra / padrão)	Analito	(padrão + amostra / padrão)
$\text{F}^-$	1,07	$\text{SO}_4^{2-}$	1,10
Lactato	1,00	Oxalato	1,00
$\text{HCOO}^-$	1,00	$\text{PO}_4^{3-}$	1,10
MSA *	1,15	$\text{Na}^+$	1,05
$\text{NO}_2^-$	1,07	$\text{NH}_4^+$	1,00
$\text{Br}^-$	1,00	$\text{K}^+$	1,07
$\text{NO}_3^-$	1,12	$\text{Mg}^{2+}$	1,05
Succinato	1,00	$\text{Ca}^{2+}$	1,00

\* Metanossulfonato



### 3.7 Teste com amostras reais

Na Tabela 6 estão evidenciadas as médias das concentrações dos íons (Cátions e Ânions) determinados em cinco amostras reais de Material Particulado Atmosférico coletadas numa estação de Base Naval de Aratu, nas frações PM2,5 e PM10, que foram tratadas e analisadas conforme descrito no item 2.3. Os cromatogramas, bem como as concentrações dos íons determinados nessa amostra estão dispostos na Figura 3.



**Figura 3** Cromatogramas de uma amostra real de material particulado., (a) ânions 1-Fluoreto, 2- Lactato, 3-Acetato, 4- Formiato, 5- Piruvato, 6- Cloreto, 7- Nitrito, 8- Nitrato, 9- Succinato, 10- Sulfato, 11- Oxalato; (b) 1- Sódio, 2- Amonio, 3- Potássio, 4- Magnésio, 5- Cálcio, 6- Estrôncio.

**Tabela 4** Concentrações médias das amostras reais coletadas na Estação de Base Naval de Aratu nas frações PM2,5 e PM10 (ng m<sup>-3</sup>), n = 5.

Íon	(Média ± SD)	
	PM2,5	PM10
F <sup>-</sup>	0,40 ± 0,14	1,01 ± 0,13
Lactato	14,69 ± 3,32	28,35 ± 3,94
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	11,12 ± 2,04	24,19 ± 1,72
HCOO <sup>-</sup>	11,06 ± 1,73	22,77 ± 3,13
Piruvato	0,25 ± 0,06	0,66 ± 0,33
Cl <sup>-</sup>	42,59 ± 19,07	60,38 ± 13,27
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,74 ± 2,99	10,56 ± 5,59
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	32,45 ± 12,26	57,99 ± 12,01
Succinato	1,42 ± 0,50	3,60 ± 0,55
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	46,7 ± 14,78	49,5 ± 15,32
Oxalato	2,27 ± 0,94	5,32 ± 0,36
Na <sup>+</sup>	45,42 ± 16,46	69,10 ± 14,18
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	19,61 ± 4,81	37,76 ± 6,13
K <sup>+</sup>	9,71 ± 4,33	17,88 ± 4,93
Mg <sup>2+</sup>	48,7 ± 22,45	84,5 ± 36,54
Ca <sup>2+</sup>	35,25 ± 11,42	94,01 ± 24,53
Si <sup>2+</sup>	2,52 ± 0,66	6,56 ± 1,26

### 3.8 Robustez

Segundo a IUPAC, a robustez do método é a medida da sua capacidade de permanecer inalterado sob pequenas, mas estudadas, variações nos parâmetros do método e prover indicação da sua dependência durante o uso normal (Thompson et al. 2002). A robustez deste método foi determinada por meio das análises de amostras sob diferentes condições, tais como: (i) variação da temperatura da coluna (variação entre 36 e 38°C) e (ii) variação no fluxo (variação entre 0,36 e 0,38 mL min<sup>-1</sup>) (Sabatini et al. 2005; Vučićević-Prčetić et al. 2011). Os efeitos sobre as áreas dos picos foram observadas e mantiveram-se em amplitude

constante dentro dos níveis de variação dos limites de exatidão, precisão e seletividade do método como demonstrados na Tabela 5.

**Tabela 5** Variação da resposta do detector (RSD%) pela mudança de alguns parâmetros do método.

	Variação na Resposta do Detector (RSD%)	
	Temperatura da coluna	Variação do fluxo
F <sup>-</sup>	1,11	1,12
Lactato	0,15	0,16
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,24	0,23
Propionato	0,18	0,19
HCOO <sup>-</sup>	0,39	0,39
Butirato	0,15	0,15
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,17	0,17
Piruvato	0,14	0,14
ClCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	0,17	0,17
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,12	0,12
Cl <sup>-</sup>	0,52	0,53
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,39	0,40
CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,10	0,10
Br <sup>-</sup>	0,19	0,19
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,23	0,23
Succinato	0,14	0,14
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,30	0,30
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,30	0,30
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,30	0,30
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,06	0,07
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,14	0,14
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,11	0,12
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,09	0,09
Citrato	0,10	0,10
L <sup>+</sup>	1,65	1,65
Na <sup>+</sup>	0,66	0,66
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,54	0,55
K <sup>+</sup>	1,05	1,10
Mg <sup>2+</sup>	0,74	0,75
Ca <sup>2+</sup>	0,35	0,36
Sr <sup>2+</sup>	0,14	0,14

Como pode ser observado na Tabela 7, as variações estudadas resultaram em variações muito pequenas no comportamento do equipamento, sendo portanto, desprezadas. Logo, o método apresentou-se robusto para a determinação de 31 íons majoritários em amostras de MPA.

#### **4 Conclusão**

Este trabalho apresenta um novo método para determinação de 31 íons em amostras ambientais por cromatografia de íons com duplo canal (cátions e ânions) simultâneo, detector de condutividade e gerador de eluente. O método proposto foi adequadamente validado conforme normas internacionais e mostrou-se adequado para a determinação simultânea de ânions inorgânicos (Bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ), Cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), Brometo ( $\text{Br}^-$ ), Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), Sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ), Molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), Fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), Cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ),) anions monocarboxílicos (Lactato ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ ), Acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), Propionato ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), Formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), Butirato ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), Piruvato ( $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ ), Monocloroacetato ( $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ), Trifluoroacetato ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ )) dicarboxilatos (Succinato ( $^- \text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), Oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )) e tricarboxilato (Citrato ( $^- \text{OOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-$ )) e cátions de origem crustal (Lítio ( $\text{Li}^+$ ), Sódio ( $\text{Na}^+$ ), Amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), Potássio ( $\text{K}^+$ ), Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ )) além do íon Metanossulfonato ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ). O método desenvolvido foi testado com amostra ambiental de material particulado atmosférico e mostrou limites de detecção entre 35 - 342  $\text{pg m}^{-3}$ . Este método abrange uma extensa gama de compostos podendo ser utilizada tanto em matrizes simples quanto complexas. Este método é uma ferramenta útil para cálculos do balanço de

enxofre e nitrogênio na atmosfera, uma vez que o mesmo possibilita quantificação de importantes espécies de enxofre e nitrogênio.

### **Agradecimentos**

Ao CNPq, FAPESB, CAPES, INCT de Energia e Ambiente, Pronex e UFBA

## 5 Referências

Allen, A. G., Cardoso, A. A., da Rocha, G.O., *Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil*. **Atmospheric Environment**, 38(30), pp.5025–5038, 2004.

Antonilli, L. Brusadin, V. Filipponi, F. Guglielmi, R. Nencini, P.. *Development and validation of an analytical method based on high performance thin layer chromatography for the simultaneous determination of lamotrigine, zonisamide and levetiracetam in human plasma*. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, 56(4), pp.763–70, 2011.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003.

Barros Neto, B., Pimentel, M. F., Araújo, M. C. U. *Recomendações para calibração em química analítica – Parte 1. Fundamentos e calibração com um componente (Calibração Univariada)*, **Química Nova**, 25, 5, 856-865, 2002.

da Rocha, G.O. Franco, A. Allen, A. G. Cardoso, A. A. *Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil*. **Journal of Geophysical Research**, 108(D7), pp.1–11, 2003.

da Rocha, G.O., Allen, A.G. & Cardoso, A.A. *Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil*. **Environmental science & technology**, 39(14), pp.5293–301., 2005

Dockery, D.W. e Pope, C. A, Acute respiratory effects of particulate air pollution. Annual review of public health, 15, pp.107–32. 1994.

Domingos, J.S.S., Regis, A.C.D., Santos, J.V.S., de Andrade, J.B. & da Rocha, G.O., *A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices*. **Journal of Chromatography A**, 1266, pp.17–23, 2012.

Egli, H., Dassenakis, M., Garelick, H., Grieken, R. V., Peijnenburg, W. J. G. M., Klasinc, L., Kördel, W., Priest, N., Tavares, T., Minimum requirements for reporting analytical data for environmental samples. *Pure and Applied Chemistry*, 75(8), pp.1097–1106. 2003.

Fornaro, A.; Gutz, I. G. R., *Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 – contribution of formic and acetic acids*, **Atmospheric Environment**, V.37, P.117-128, 2003.

Iammarino, M. Di Taranto, A. Muscarella, M. Nardiello, M. Palermo, C. Centonze, D. *Development of a new analytical method for the determination of sulfites in fresh meats and shrimps by ion-exchange chromatography with conductivity detection*, **Analytica Chimica Acta**, 672, 61–65, 2010.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos*, **DOQ-CGCRE-008**, 2003.

Mascárcel, M., Gómez-Hens, A. & Rubio, S. *Selectivity in analytical chemistry revisited*. **Trends in Analytical Chemistry**, 20(8), pp.386–393, 2001.

Mkoma, Stelyus L, Rocha, Gisele O. Silva, José D S. Andrade, Jailson B De, *Characteristics of Low-Molecular Weight Carboxylic Acids in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Ambient Aerosols From Tanzania*, **Atmospheric Aerosols – Regional Characteristics – Chemistry and Physics**, 2012.

Moriarty, M., Lee, A., O'Connell, B., Kelleher, A., Keeley, H., Furey, A., *Development of an LC-MS/MS method for the analysis of serotonin and related compounds in urine and the identification of a potential biomarker for attention deficit hyperactivity/hyperkinetic disorder*. **Analytical and bioanalytical chemistry**, 401(8), pp.2481–93. 2011.

Pinho, G.P. Neves, A. A. Queiroz, Maria Eliana L. R. Silvério, Flaviano O. *Efeito de matriz na quantificação de agrotóxico por cromatografia gasosa*. **Química Nova**, 32(4), pp.987–995, 2009.

Pinho, G.P. Silvério, F. O. Neves, A. A. Queiroz, Maria Eliana, L. R. Starling, Maria Antônia V. M. *Influência dos constituintes químicos dos extratos de diferentes matrizes na resposta Cromatográfica de agrotóxicos*. **Química Nova**, 33(4), pp.909–913, 2010.

Pope, C.A. e Dockery, D.W. *Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect*. **Journal of the Air & Waste Management Association**, 56, pp.709–742, 2006.

Ramanathan, V., Feng, Y. *Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives*, **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 37-50, 2009.

Ribani, M. Beatriz, C. Bottoli, G. Collins, Carol H. Sales, C. Jardim, F. *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*. **Química Nova**, 27(5), pp.771–780, 2004.

Ribani, M., Collins, C.H. & Bottoli, C.B.G. *Validation of chromatographic methods: Evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole*. **Journal of chromatography. A**, 1156(1-2), pp.201–5, 2007.

Rogatsky, E. & Stein, D. *Evaluation of matrix effect and chromatography efficiency: new parameters for validation of method development*. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, 16(11), pp.1757–9, 2005.

Sabatini, L., Barbieri, A. & Violante, F.S. *Development and validation of a capillary high-performance liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometric method for the quantification of bisphenol A in air samples*. **Rapid Communications in Mass Spectrometry : RCM**, 19(23), pp.3468–72, 2005.

Sarazin, C. Delaunay, N. Varenne, A. Vial, J. Costanza, C. Eudes, V. Minet, J. Gareil, P. *Identification and determination of inorganic anions in real extracts from pre- and post-blast residues by capillary electrophoresis*, **Journal of Chromatography A**, 1217, 6971–6978, 2010.

Schwesig, D., Borchers, U., Chancerelle, L., Dulio, V., Eriksson, U., Farré, M., Goksoyr, A., Lamoree, M., Leonards, P., Wegener, J-W., Lepom, P., Leverett, D., O'Neill, A., Robinson, R., Silharova, K., Tolgyessy, P., Slobodnik, J., Tutundjian, R., Westwood, D., A harmonized

European framework for method validation to support research on emerging pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 30(8), pp.1233–1242. 2011.

Shimamura, T. Iwashita, M., Iijima, S., Shintani, M., Takaku, Y., Major to ultra trace elements in rainfall collected in suburban Tokyo. **Atmospheric Environment**, 41(33), pp.6999–7010. 2007.

Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L., Hyvärinen, A-P., Lihavainen, H., Kulmala, M., *The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation*. **Science**, 327(5970), pp.1243–6. 2010.

Stüber, M. & Reemtsma, T. *Evaluation of three calibration methods to compensate matrix effects in environmental analysis with LC-ESI-MS*. **Analytical and bioanalytical chemistry**, 378(4), pp.910–6, 2004.

Tanner, P. A.; Law, P. T., *Organic acids in the atmosphere and buk deposition of Hong Kong*, **Water, Air, and Soil Pollution**, v.142, p.279-297, 2003

Thompson, M. et al., *Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement*. **Pure and Applied Chemistry**, 71(2), pp.337–348. 1999.

Thompson, M., Ellison, S.L.R. & Wood, R., *Harmonised Guidelines for Single Laboratory Validation of Method of Analysis (IUPAC Technical Report) Resulting*. **Pure and Applied Chemistry**, 74(5), pp.835–855. 2002.

Valigura, R. A., Luke W. T., Artz, R. S. Hicks, B. B., *Atmospheric nutrient input to coastal areas: reducing the uncertainties. Decision Analysis Series No. 9. National Oceanic and Atmospheric Administration Coastal Ocean Program*, **Silver Spring, MD.**, 1996.

Vessman, J.; Stefan, R. I.; Staden, J. F. V.; Danzer, K.; Lindner, W.; Burns, D. T.; Fajgelj, A.; Müller, H.; *Selectivity in analytical chemistry (IUPAC Recommendations 2001)*, **Pure Applied Chemistry**, 73, 1381, 2001.

Viana, M. Maenhaut, W. Chi, X. Querol, X. Alastuey, A. *Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies*. **Atmospheric Environment**, 41(2), pp.315–326, 2007.

Vučičević-Prčetić, K., Cservenák, R. & Radulović, N. *Development and validation of liquid chromatography tandem mass spectrometry methods for the determination of gentamicin, lincomycin, and spectinomycin in the presence of their impurities in pharmaceutical formulations*. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, 56(4), pp.736–42, 2011.

Yakkundi, S., Millership, J., Collier, P., Shields, M. D., McElnay, J., *Development and validation of a dried blood spot LC-MS/MS assay to quantify ranitidine in paediatric samples*. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, 56(5), pp.1057–63. 2011.



**Caracterização da fração solúvel de íons majoritários em  
partículas segregadas por tamanho da Baía de Todos os Santos-  
BA**

**José S. S. Domingos<sup>\*</sup>, G. O. da Rocha**

Instituto de Química, Universidade Federal Bahia, Ondina Campus, 40170-029, Salvador,  
BA, Brasil

**Salvador  
Abril de 2014**

## Resumo

A distribuição por tamanho de íons orgânicos e inorgânicos em áreas impactadas por zonas urbanas e industriais foi investigada nos sítios de Botelho-Ilha de Maré, Base Naval de Aratu e Itaparica, localizados no entorno da Baía de Todos os Santo (BTS), nos períodos de julho a novembro de 2010 com tempo de amostragem de 7 dias. Neste trabalho foi utilizado amostrador de impactador em cascata tipo NanoMOUDI, as amostras foram analisadas por cromatografia de íons com cromatógrafos DIONEX 1100 e 2100 para cátions e ânions respectivamente, e método de detecção desenvolvido para 14 ânions e 6 cátions por Domingos et al. (2012) com LOQ entre 10 – 400 pg m<sup>-3</sup> para Li<sup>+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, respectivamente. Em Botelho, aproximadamente 90% das concentrações de nss-sulfato, 94% do amônio e 58% do magnésio e 71% do acetato estavam nas frações finas (< 1800 nm), em BNA, 90% do sódio, 92% do cloreto, 93% do potássio, 74% do magnésio e 66% do cálcio estavam presentes nas frações grossas do material particulado atmosférico (> 1800 nm) e em Itaparica 65% do nss-sulfato, 65% do formiato, 81% do acetato, 76% do propionato, 72% do fosfato e 81% do magnésio estavam presentes nas frações finas. Estas condições apresentadas revelam a forte contribuição de fontes antrópicas como queima de combustíveis fósseis, biomassa e atividade industrial, além da forte presença de ressuspensão de poeira do solo revelada pela presença significativa de íons de origem crustal nas frações grossas.

Palavras-chave: íons majoritários, material particulado, NanoMOUDI, amostras ambientais.

## **1. Introdução**

Com o crescente desenvolvimento industrial e urbanização, a contribuição de material particulado atmosférico (MPA) de fontes antropogênicas aumentou significativamente, em especial quando se trata de áreas urbanas e industriais (Safai et al. 2010). O material particulado atmosférico (MPA) está entre as mais importantes e complexas classes de poluentes atmosféricos. (Lin et al. 2007; Li et al. 2013a). A composição química e a distribuição de tamanho dos aerossóis atmosféricos desempenham papéis importantes na toxicidade e, conseqüentemente, nos efeitos sobre a saúde (Tsai et al. 2012a)

O MPA, especialmente as partículas finas ( $<2.5 \mu\text{m}$ ), exerce uma complexa influência sobre o sistema climático do planeta e sobre os seres humanos (Myhre 2009; Quaas 2009). Ele está diretamente associado à diminuição da visibilidade atmosférica e efeitos adversos para a saúde humana. Segundo alguns estudos, o MPA afeta a saúde da população, causando várias patologias do trato respiratório (alergias, asma, enfisema pulmonar), morbidade cardiopulmonar e redução da expectativa de vida (Shen et al. 2009; Dockery et al. 1993; IPCC 2007; Mkoma et al. 2012; Stone, 2000).

O material particulado é constituído por partículas de tamanhos, origens e composições diversas. O MPA é composto por diversas espécies como carbono orgânico e elementar, compostos orgânicos, elementos traços, ácidos orgânicos e inorgânicos e íons majoritários. (Colbeck e Lazaridis 2010; Li et al. 2013).

O material particulado atmosférico é classificado de acordo com o seu tamanho, sendo comumente subdividido em quatro frações nanométrica ( $dp < 56 \text{ nm}$ ), ultrafina ( $56 \text{ nm} < dp < 320 \text{ nm}$ ), fina ( $320 \text{ nm} < dp < 1,8 \mu\text{m}$ ) e grossa ( $1,8 \mu\text{m} < dp < 18 \mu\text{m}$ ).

Considerando o amplo espectro de tamanho das partículas atmosféricas e suas diferentes implicações, o estudo da composição das partículas segregadas por tamanho tem ganhado importância nos últimos anos (Vicars et al. 2010; Li et al. 2013; Zhao et al. 2011; Deshmukh et al. 2012)

Eles podem ser emitidos diretamente como partículas primárias oriundas de processos de combustão, emissões veiculares e industriais (Fang et al., 2006) ou por via secundária a partir de precursores gasosos ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ ) formadores de partículas ricas em  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  (Tsai et al. 2012a), além das fontes naturais, como ressuspensão de poeira do solo, spray marinho, queimadas naturais, pólen, bactérias, vírus e atividade vulcânica (Kolb e Worsnop 2012; Quaas 2009; da Rocha et al. 2009).

Os íons majoritários podem ser encontrados tanto no MPA quanto na fase gasosa, estas espécies são ubíquas na atmosfera e são importantes traçadores de fontes antrópicas (queima de combustível, queima de biomassa e emissão industrial) (Sillapapiromsuk et al. 2013) e biogênicas (emissões pelas plantas, ressuspensão de partículas, emissão marinha) (Tsai et al. 2012b), além de processos secundários de interconversão (reações fotoquímicas e conversão gás-partícula) (Shimamura et al. 2007).

No Brasil, em estudos desenvolvidos em diversas regiões, as principais fontes de íons majoritários no MPA foram a atividade industrial, emissões veiculares, queima de biomassa e queimadas naturais (Allen et al 2004, da Rocha et al 2003, da Rocha et al 2005, da Rocha et al. 2012a, da Rocha et al. 2012b; Vasconcellos et al., 2010). A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma grande baía localizada às bordas da terceira cidade brasileira com maior população, Salvador, capital da Bahia. A BTS está localizada entre as latitudes de  $12^\circ 50'$  S e as longitudes de  $38^\circ 38'$  W, a BTS apresenta uma área de  $1.233 \text{ km}^2$ , sendo a segunda maior baía do Brasil (Campos et al. 2007; da Rocha et al. 2012a; Mkoma et al. 2014) . Em seu entorno encontra-se a Região Metropolitana de Salvador (RMS) com cerca de 3,9 milhões de

habitantes (IBGE 2013) e frota veicular superior a 1 milhão automóveis, dos quais 74% são veículos com motores do ciclo Otto, 14 % do ciclo Diesel (DENATRAN 2014). Além disso a RMS conta com dois grandes portos, o Porto de Salvador e o Porto de Aratu, onde há mais de uma dezena de terminais portuários em que chegam matéria-prima para ser usada no Polo Petroquímico de Camaçari, Centro Industrial de Aratu e em uma refinaria de Petróleo, cujos produtos manufaturados são transportados para outras regiões do Brasil e para o mundo. Provavelmente essas atividades podem estar contribuindo para os níveis atmosféricos de material particulado para a BTS. Apesar disso, ainda há poucos trabalhos publicados que têm como objeto de estudo a avaliação de material particulado atmosférico nesta região (Campos et al. 2007, da Rocha et al. 2009, 2012, Pereira et al. 2007, Mkoma et al. 2014). Portanto, novos estudos mais abrangentes se tornam necessários para o melhor entendimento do assunto.

Neste trabalho foi caracterizada a composição iônica do material particulado atmosférico fracionado em 14 faixas de tamanho e coletado em três sítios (Botelho, Itaparica e Base Naval de Aratu) situados no entorno da Baía de Todos os Santos, Salvador, Brasil.

## ***2. Parte Experimental***

### ***2.1 Sítio de amostragem e coleta de amostras***

Salvador é uma cidade situada sob as latitudes 8° 30' S a 18° 30' S e longitudes 37° 30' W a 46°30' W. Esta região é caracterizada pelo clima quente e úmido, tipicamente tropical com temperatura média em torno de 25,5 °C. A variação sazonal de umidade relativa está associada à precipitação. A estação chuvosa na BTS ocorre nos meses de abril, maio e junho com precipitação ao redor de 300 mm mês<sup>-1</sup>. Nos meses de chuva as precipitações chegam a 40% do total acumulado no ano. Nos outros meses, a precipitação é bem menor e bem

distribuída com valores maiores que  $120 \text{ mm mês}^{-1}$ , de forma que não há um período seco com ausência de chuvas como encontrado em regimes semiáridos (INMET 2014).

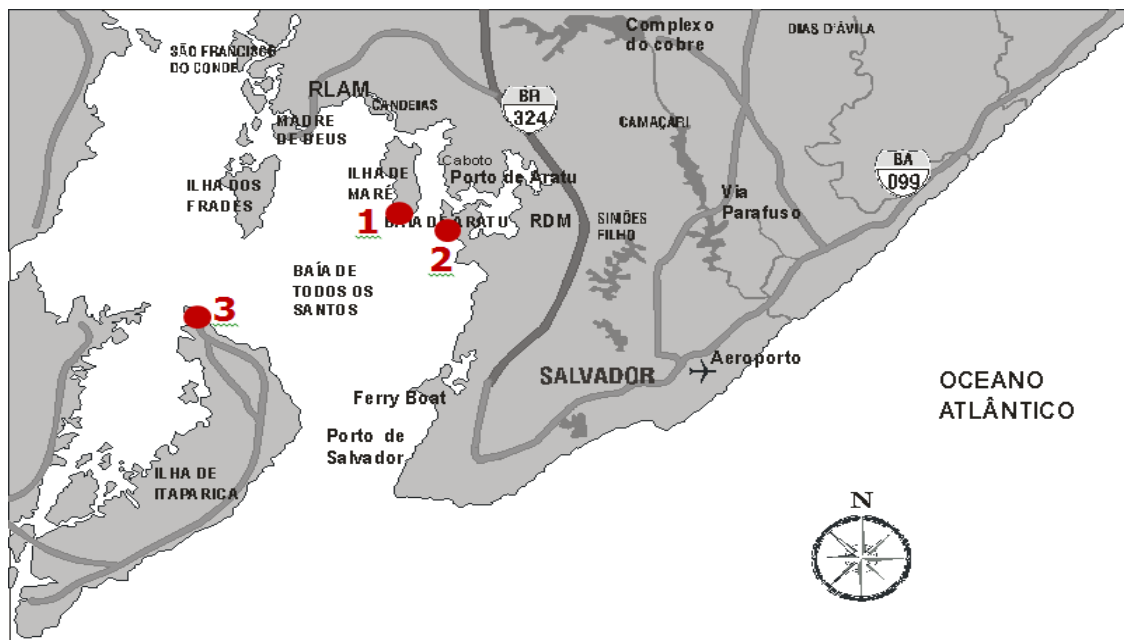
Os sítios de amostragem foram distribuídos em três pontos no entorno da BTS de tal modo que se pudesse cobrir os principais focos de emissão e direção dos ventos naquela região (Figura 1). Em Botelho, localizado na Ilha de Maré ( $12^{\circ}47'07,8'' \text{ S}$  e  $38^{\circ}30'59,3'' \text{ W}$ ), o sítio de amostragem estava cerca de 3,5 m de altitude acima do nível do mar e próximo à costa. No sítio localizado na Base Naval de Aratu ( $12^{\circ}48'19,0'' \text{ S}$  e  $38^{\circ}29'53,8'' \text{ W}$ ), os equipamentos foram instalados na altura do chão a cerca de 20 m de altitude de frente para o mar. No terceiro sítio, os equipamentos foram alocados no pátio do Forte de São Lourenço ( $12^{\circ}52'45,9'' \text{ S}$  e  $38^{\circ}41'7,1'' \text{ W}$ ), na Ilha de Itaparica, porção meridional da Baía de Todos os Santos, no nível do chão a 3 m de altitude. A Figura 3 mostra mapa da região Metropolitana de Salvador bem como a BTS, onde os sítios estão distribuídos.

Foram realizadas três campanhas de amostragem nos períodos de 19 de julho a 02 de agosto de 2010 em Botelho, de 16 - 28 de setembro de 2010 em Base Naval de Aratu e 16 a 30 de novembro de 2010 em Itaparica.

As amostras foram coletadas por sistema de amostragem por fracionamento de tamanho usando NanoMOUDI (modelo 125B MSP Co., USA), com fluxo de  $30 \text{ L min}^{-1}$ . As amostras foram coletadas com filtro de membrana de PTFE (47 mm,  $1 \mu\text{m}$  de tamanho de poro, Whatman, USA). O amostrador separa o material particulado por impactação em 14 faixas de tamanho, sendo elas:  $< 10 \text{ nm}$  (após o filtro), 10-18 nm, 18-32 nm, 32-56 nm, 56-100 nm, 100-180 nm, 180-320 nm, 320-560 nm, 560 nm -  $1.0 \mu\text{m}$ ,  $1.0-1.8 \mu\text{m}$ ,  $1.8-3.2 \mu\text{m}$ ,  $3.2-5.6 \mu\text{m}$ ,  $5.6-10 \mu\text{m}$ , and  $10-18 \mu\text{m}$ . As amostras foram coletadas por períodos de 7 dias consecutivos (Mkoma et al. 2012).

Após a coleta as amostras foram dobradas ao meio com o lado que as partículas foram coletadas para dentro e colocadas em envelopes de papel-manteiga e estes em um saco tipo

*zip-bag*. Por sua vez, os sacos tipo *zip-bag* foram armazenados em potes plásticos com vedação hermética e estocados em geladeira a temperaturas inferiores a  $-4^{\circ}\text{C}$  até o momento da análise.



**Figura 1** Distribuição dos três sítios de amostragem no entorno da BTS. 1- Botelho, Ilha de Maré ( $12^{\circ}47'07,8''$  S e  $38^{\circ}30'59,3''$  W); 2- Base Naval de Aratu ( $12^{\circ}48'19,0''$ S e  $38^{\circ}29'53,8''$ W); 3-Itaparica ( $12^{\circ}52'45,9''$ S e  $38^{\circ}41'7,1''$ W). As amostragens ocorreram: Botelho (19 de julho a 02 de agosto de 2010), Base Naval (16 -28 de setembro de 2010), Itaparica (16 – 30 de novembro de 2010).

## 2.2 Preparo de amostras e análise

Os filtros de 47 mm contendo material particulado foram transferidos para tubos Falcon (Corning, USA) de 5 mL de capacidade, foi adicionado 1 mL de uma solução 2 % (v/v) de isopropanol em água ultrapura obtida em um sistema MilliQ (Millipore purification system, Millipore Corporation, USA) com resistividade superior a  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  e condutividade de  $0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$  at  $25^{\circ}\text{C}$

Em seguida os tubos foram levados à agitação mecânica por 10 min. em um agitador tipo Vortex (3800 RPM, Fanem, Mod. 251). Os extratos foram filtrados com filtros descartáveis para seringa IC Millex (PTFE modificada hidrofílica, 15 mm de diâmetro 0,22 µm de poro, Millipore, U.S.A) acoplados a seringas descartáveis e diretamente transferidos para vials de injeção (polipropileno, 5 mL capacidade, DIONEX, USA) e injetados em um cromatógrafo de íons com detector de condutividade elétrica de duplo canal ICS 2100 e ICS 1100 (DIONEX, USA) para cátions e ânions respectivamente. O cromatógrafo estava equipado com injetor automático modelo AS-DV 40, e sistema de geração eluente (EluGen™ EGC III - KOH, Dionex™, USA), ambos da DIONEX. As colunas utilizadas foram obtidas da DIONEX modelo IonPac AS11-HC (coluna analítica, 2 cm diâmetro × 250 mm de comprimento e 2,0 µm de tamanho de partícula), e IonPac AG11-HC (coluna de guarda, 2 cm diâmetro × 50 mm comprimento e 2,0 µm de tamanho de partícula) para ânions e a IonPac CS16 (coluna analítica, 3 cm de diâmetro × 250 mm de comprimento e 2,0 µm de tamanho de partícula) e IonPac CG16 (coluna de guarda 3 cm diâmetro × 50 mm de comprimento e 2,0 µm de tamanho de partícula) para cátions. A supressão do sinal do eluente foi feita por eletrólise utilizando as células supressoras ASRS-300 (2 mm de espessura de filme, DIONEX, USA) e CSRS-300 (2 mm de espessura de filme, DIONEX, USA) para ânions e cátions, respectivamente.

Foi utilizado durante as análises um método desenvolvido para determinação de 6 cátions e 14 ânions orgânicos e inorgânicos para as seguintes espécies iônicas em suas respectivas ordens de eluição: Lítio ( $\text{Li}^+$ ), Sódio ( $\text{Na}^+$ ), Amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), Potássio ( $\text{K}^+$ ), Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Fluoreto ( $\text{F}^-$ ), Lactato ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ ), Acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), Propionato ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), Formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), Butirato ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), Piruvato ( $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ ), Cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), Succinato ( $^- \text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Oxalato



(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), Citrato (<sup>-</sup>OOCCH<sub>2</sub>C(OH)(COO<sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), como descrito por *Domingos et al (2012)*.

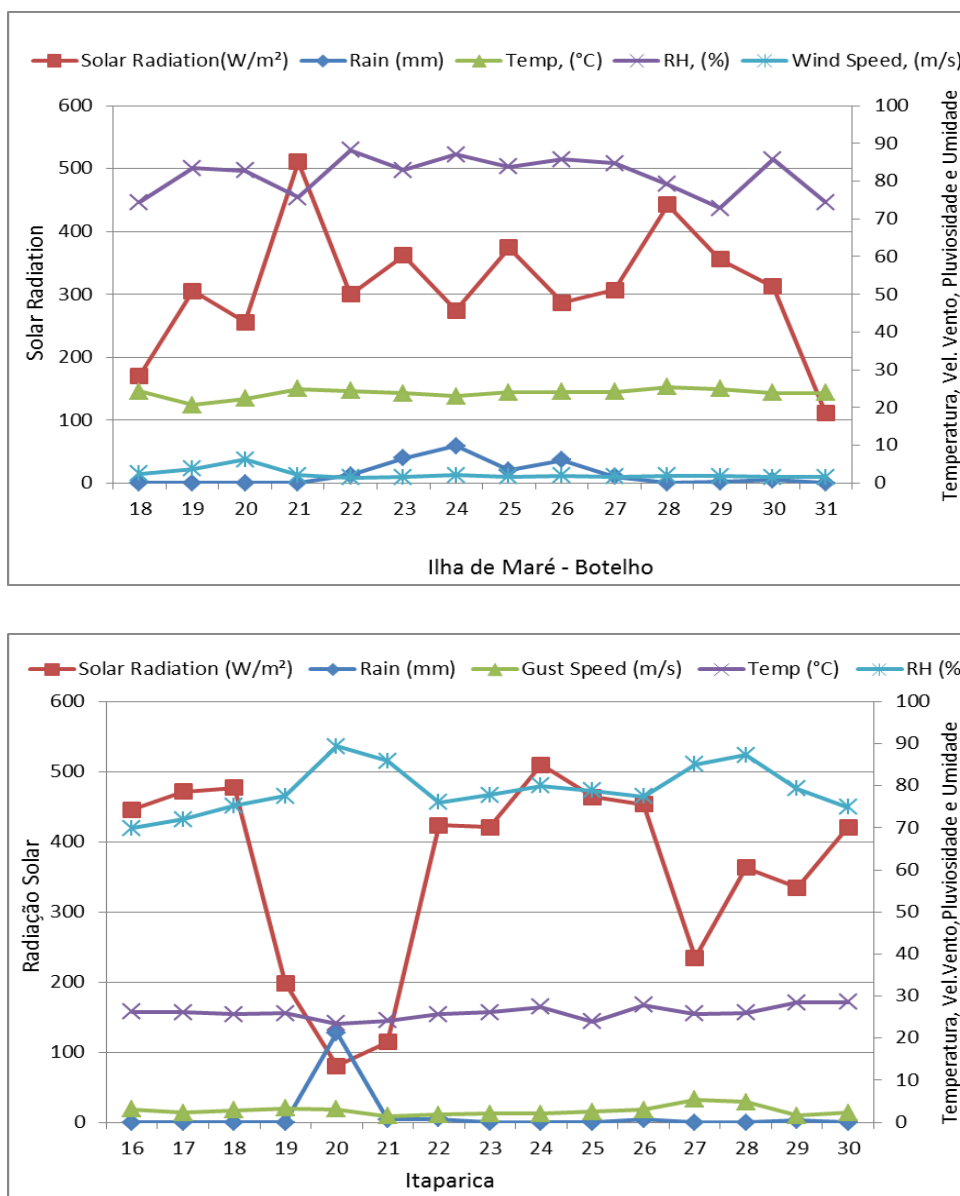
O método cromatográfico consistiu no seguinte gradiente para ânions: a concentração inicial de 0,60 mmol L<sup>-1</sup> KOH que foi mantida até 14,0 min; aumento até 15 mmol L<sup>-1</sup> KOH até 20,0 min, em seguida aumento até 38 mmol L<sup>-1</sup> KOH até 35,0 min, voltando a concentração inicial de 0,60 mmol KOH em 35,1 min até 40 min. para estabilização; o fluxo de trabalho foi de 0,38 mL min<sup>-1</sup> e corrente de supressão de 45 mA. Para os cátions foi utilizada solução 25 mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eluente em modo isocrático O fluxo do eluente foi de 36 mL min<sup>-1</sup> e a corrente de supressão de 43 mA. O tempo total da corrida foi de 40 minutos. O volume de injeção foi de 25 µL para ambos os casos. Os limites de detecção para estas espécies estudadas variaram entre 10 – 400 pg m<sup>-3</sup> para Li<sup>+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, respectivamente. No presente estudo as espécies Li<sup>+</sup>, lactato, piruvato e propionato não foram encontradas acima do limite de detecção e, por este motivo, foram desconsideradas.

### ***2.3 Dados meteorológicos***

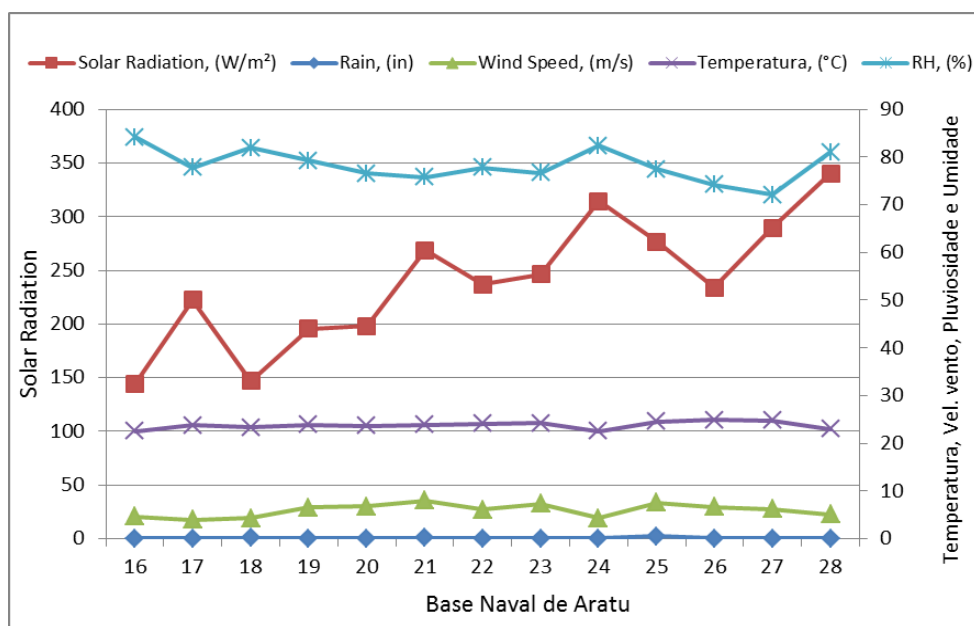
Os dados meteorológicos usados neste trabalho foram coletados por uma miniestação meteorológica modelo HOBO-U30-NCR (OnSet ®) equipada com sensores de velocidade e direção dos ventos, temperatura do ar, umidade relativa do ar, radiação total e precipitação, todos eles montados em uma torre tipo tripé. Os dados meteorológicos foram coletados a cada 10 minutos e armazenados em memória do tipo datalogger, depois foram feitas médias dos dados coletados para cada 24 h (Figura 2).

Durante as amostragens em Botelho houve 2,17 mm de pluviosidade, 312 W m<sup>-2</sup> de radiação solar com umidade média de 82%, a temperatura com média foi de 23,8 °C e

velocidade dos ventos com média de  $2,24 \text{ m s}^{-1}$ . Por sua vez, na BNA a precipitação medida foi de  $0,1 \text{ mm}$ , a radiação solar teve média de  $240 \text{ W m}^{-2}$ , a velocidade média dos ventos foi de  $6 \text{ m s}^{-1}$ , temperatura de  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  e umidade de  $78\%$ . Por último, em Itaparica a pluviosidade foi de  $1,6 \text{ mm}$ , a radiação solar média foi de  $361 \text{ W m}^{-2}$ , velocidade média dos ventos de  $2,8 \text{ m s}^{-1}$ , temperatura média de  $26 \text{ }^\circ\text{C}$  e umidade em torno de  $80\%$ .



**Figura 2** Dados meteorológicos para os sítios de Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica.



**Figura 2 – continuação** Dados meteorológicos para os sítios de Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica.

### 3 *Resultados e Discussão*

Alguns íons majoritários podem ser utilizados como traçadores, indicadores de fontes de origem de material particulado atmosférico. O íon formiato é um importante traçador de fonte secundária por ser produto do metabolismo de plantas e de bactérias (David et al., 2010), no entanto, o íon acetato, originário de fonte primária, é comumente emitido por descargas veiculares diretas (queima de combustível contendo etanol), sendo, desta forma, utilizado com traçador de fontes primárias. O íon  $\text{SO}_4^{2-}$  é uma espécie de origem marcadamente antrópica. O  $\text{SO}_4^{2-}$  é utilizado como traçador da emissão veicular principalmente em regiões metropolitanas onde a frota veicular é elevada. Alternativamente, o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  também pode ser usado como traçador de queima de biomassa (Allen et al. 2004; da

Rocha et al. 2005, da Rocha et al. 2012) ou de emissão industrial, dependendo da caracterização do sítio de amostragem em estudo ou da distância deste de regiões metropolitanas, de parques de indústrias ou de áreas de queima de vegetais e potenciais emissores. O íon  $\text{NH}_4^+$  pode ser um bom traçador de emissão de fertilizantes em regiões em que a agricultura é uma atividade econômica importante (Allen et al. 2004, da Rocha et al. 2005).

Ainda, o íon  $\text{NH}_4^+$ , geralmente encontrado na fase particulada, pode ser produto de reações secundárias. Uma possibilidade é que uma fonte tenha emitido seu precursor  $\text{NH}_3$  (g) na forma de vapor, que em contato com precursores ácidos gasosos de diversos outros íons (tais como  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_2$ , dentre outros) possam ter reagido entre si formando seus sais de amônio ( $\text{HCOONH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , dentre outros) e nucleando uma nova partícula. Entretanto, somente os sulfatos de amônio e oxalato de amônio são sais insolúveis. Portanto, uma vez formados, não restabelecem suas espécies precursoras em fase gasosa.

Do ponto de vista atmosférico isso é muito interessante, já que por esse processo de nucleação são formadas novas partículas de tamanho muito pequenos (nanopartículas e/ou partículas ultrafinas) e a partícula recentemente formada poderá sofrer diferentes processos químicos (mudança na sua composição química) e físicos (coagulação, evaporação e condensação), podendo aumentar de tamanho e mudando suas características toxicológicas e/ou biológicas (Hirsikko et al. 2011).

Os íons succinato, propionato, oxalato, e outros ânions carboxílicos podem ser emitidos por fontes biogênicas tais como metabolismo de plantas, fungos e bactérias (Yao et al. 2004) ou por fontes antrópicas tais como a queima de combustíveis (Sakkar et al. 2010; Mkoma et al. 2014a).

Uma forma interessante é observar que os íons carboxílicos correlacionam-se bem com as concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  que é, por exemplo, um traçador de emissão veicular (ou de biomassa ou industrial, dependendo da situação) ou não. Se sim, pode-se dizer que as principais fontes desses íons carboxilatos é antrópica. Caso contrário, as principais fontes serão biogênicas (Mkoma et al. 2014b; Mkoma et al. 2014a). Uma outra possibilidade é de que o oxalato e succinato possam ter sido formados por reações fotoquímicas pela oxidação de olefinas (da Rocha et al. 2003, da Rocha et al. 2005, Allen et al. 2004).

Os íons de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  podem constituir partículas que foram ressuspensas do solo (Allen et al. 2004, da Rocha et al. 2005, 2012, Mkoma et al. 2014b) ou, com  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , serem provenientes do spray marinho (da Rocha et al. 2012, Mkoma et al. 2014b). As espécies crustais como os íons sódio, cálcio, magnésio e cloreto são traçadores de spray marinho e ressuspensão de poeira do solo. Por sua vez,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  podem ser emitidos por queima de biomassa e de combustíveis fósseis (Allen et al. 2004, da Rocha et al. 2005). Alternativamente,  $\text{NO}_3^-$  pode ser produto de reações fotoquímicas.

No presente estudo, as concentrações dos íons majoritários investigados foram divididos em quatro grandes faixas de tamanho do material particulado: nas frações de nanopartículas ( $\text{dp} < 56 \text{ nm}$ ), partículas ultrafinas ( $56 \text{ nm} < \text{dp} < 320 \text{ nm}$ ), partículas finas ( $320 \text{ nm} < \text{dp} < 1,8 \text{ }\mu\text{m}$ ) e fração grossa ( $1,8 \text{ }\mu\text{m} < \text{dp} < 18 \text{ }\mu\text{m}$ ). O sítio de Botelho apresentou as maiores concentrações de íons majoritários totais (Tabela 1), dentre os sítios estudados (nanométrica  $384,4 \text{ ng m}^{-3}$ ; ultrafina  $272,2 \text{ ng m}^{-3}$ ; fina  $560,8 \text{ ng m}^{-3}$  e grossa  $2087 \text{ ng m}^{-3}$ ), seguido de Itaparica (nanométrica  $172 \text{ ng m}^{-3}$ ; ultrafina  $212,1 \text{ ng m}^{-3}$ ; fina  $492, \text{ ng m}^{-3}$  e grossa  $2391 \text{ ng m}^{-3}$ ) e BNA (nanométrica  $137 \text{ ng m}^{-3}$ ; ultrafina  $110 \text{ ng m}^{-3}$ ; fina  $321,5 \text{ ng m}^{-3}$  e grossa  $2043 \text{ ng m}^{-3}$ ).

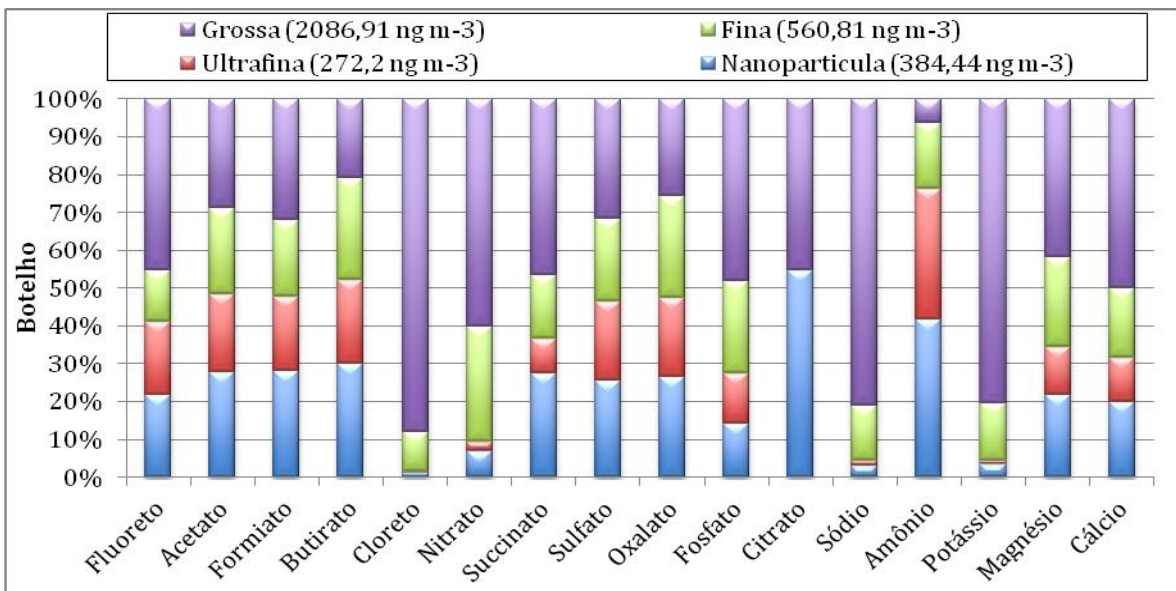
O sítio de Botelho foi caracterizado principalmente por altas concentrações de sódio ( $846,5 \text{ ng m}^{-3}$ ), cloreto ( $811,5 \text{ ng m}^{-3}$ ), sulfato ( $702,5 \text{ ng m}^{-3}$ ), cálcio ( $275,6 \text{ ng m}^{-3}$ ) e nitrato ( $175,5 \text{ ng m}^{-3}$ ) que são responsáveis por 85 % dos íons determinados neste sítio. Na BNA destacaram-se as concentrações de cloreto ( $1124 \text{ ng m}^{-3}$ ), sódio ( $821 \text{ ng m}^{-3}$ ), sulfato ( $542 \text{ ng m}^{-3}$ ), acetato ( $160 \text{ ng m}^{-3}$ ) e nitrato ( $139 \text{ ng m}^{-3}$ ) que foram responsáveis por 85% de todos os íons determinados. Em Itaparica, os íons responsáveis por 82% das concentrações foram cloreto ( $931 \text{ ng m}^{-3}$ ), sódio ( $685 \text{ ng m}^{-3}$ ), sulfato ( $270,5 \text{ ng m}^{-3}$ ), acetato ( $154,5 \text{ ng m}^{-3}$ ) e nitrato ( $117,5 \text{ ng m}^{-3}$ ).

Em Botelho (Figura 3), aproximadamente 90% das concentrações de nss-sulfato (sulfato de origem não marinha), 94% do amônio e 58% do magnésio e 71% do acetato estavam nas frações nanométricas, ultrafinas e finas, evidenciando a contribuição de emissões provindas de origem antrópica, no entanto, 88% das concentrações de cloreto e 81% das de sódio estão presentes nas frações grossas, indicando contribuição de fontes biogênicas, tais como suspensão do solo e spray marinho.

**Tabela 1** Sumário das concentrações de íons majoritários nas frações nanométrica, ultrafina, fina e grossa do material particulado atmosférico coletado em Botelho, BNA e Itaparica ( $\text{ng m}^{-3}$ ).

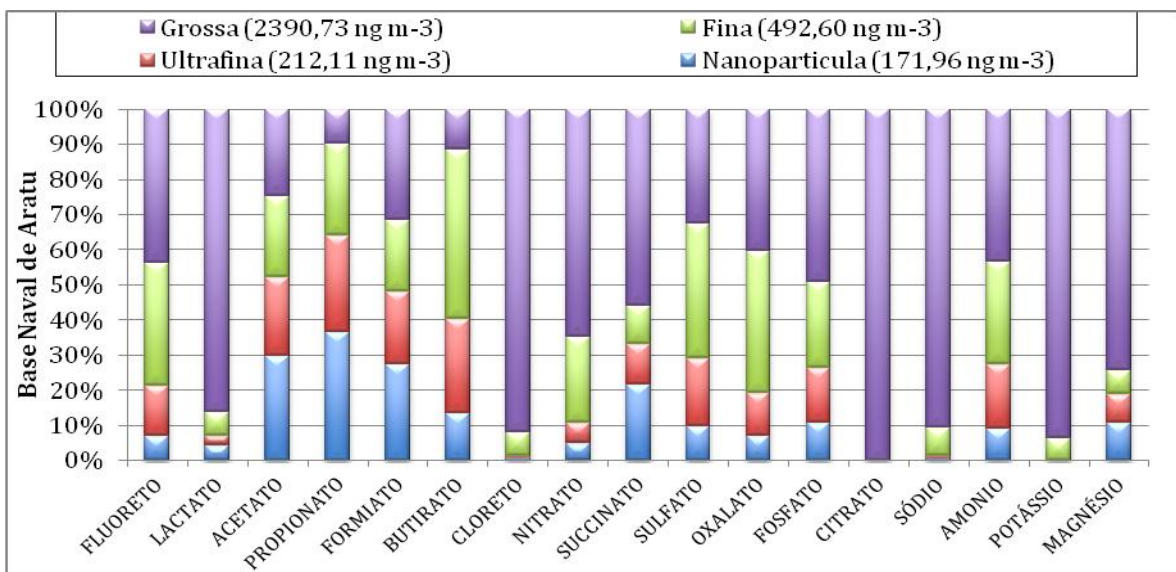
	Nanométrica			Ultrafina			Fina			Grossa		
	Botelho	BNA	Itaparica	Botelho	BNA	Itaparica	Botelho	BNA	Itaparica	Botelho	BNA	Itaparica
F <sup>-</sup>	0,49	0,06	0,35	0,43	0,13	0,27	0,3	0,33	0,44	1,02	0,41	1,12
Lactato	nd*	0,56	0,55	nd	0,39	0,39	nd	0,93	0,97	nd	11,61	14,21
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	7,91	47,62	44,18	5,95	36,26	36,74	6,47	36,89	44,99	8,29	39,64	28,58
Propionato	nd	2,26	1,57	nd	1,72	1,27	nd	1,61	2,56	nd	0,61	1,64
HCOO <sup>-</sup>	8,94	28,64	23,18	6,23	21,51	19,25	6,45	21,36	22,1	10,19	32,74	33,9
Butirato	0,9	0,16	0,08	0,66	0,33	nd	0,8	0,59	0,47	0,62	0,14	0,38
Cl <sup>-</sup>	8,49	7,07	3,92	3,22	5,54	2,52	85,73	75,84	58,7	714,1	1036	865,6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12,11	6,61	2,97	4,25	8,02	2,19	53,48	33,96	28,64	105,6	90,18	83,62
Succinato	2,55	1,86	2,55	0,86	0,97	1,99	1,57	0,96	1	4,36	4,79	6,06
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	178,7	52,74	3,5	147,2	104	10,48	154,9	209,6	64,53	221,8	175,9	192
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,71	1,08	0,92	4,46	1,83	0,7	5,85	6,15	3,68	5,49	6,14	7,43
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,59	0,38	0,71	1,49	0,55	0,4	2,78	0,88	3,08	5,42	1,75	1,62
Citrato	2,12	nd	0,38	nd	nd	0,21	nd	nd	1,08	1,77	1,41	1,83
Na <sup>+</sup>	25,06	5,24	3,46	12,46	5,75	2,23	121,9	64,94	54,86	687,1	745,4	625,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	46,39	5,44	8,71	38,54	10,85	5,08	19,61	17,51	16,9	7,07	26,06	20,41
K <sup>+</sup>	5,79	nd	nd	1,35	nd	nd	25,4	7,58	4,57	132,9	113	105,5
Mg <sup>2+</sup>	22,63	12,16	40,07	13,17	9,18	26,21	24,67	7,81	11,31	43,57	84,08	18,31
Ca <sup>2+</sup>	55,11	0,06	nd	31,91	5,07	0,03	50,98	5,62	1,64	137,6	20,7	35,37
Total	384,4	172	137,1	272,2	212,1	110	560,8	492,6	321,5	2087	2391	2042,8

\*nd - Não detectado.



**Figura 1** Distribuição percentual das espécies agrupadas em 4 faixas de tamanho para o sítio de Botelho.

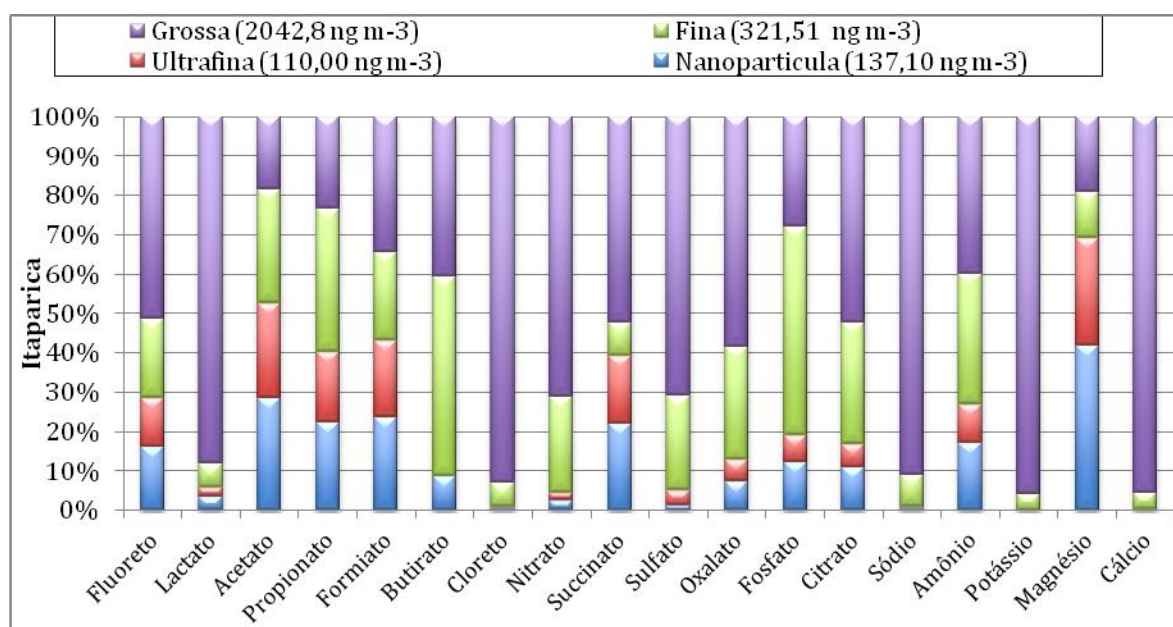
Em BNA (Figura 4), 56% do amônio, 75% do acetato, 68% do formiato, 90% do propionato e 65,3% do nss-sulfato determinados neste sítio estavam presentes nas frações nanométrica, ultrafinas e finas de modo a evidenciar contribuições de origem antrópica e 90% do sódio, 92% do cloreto, 93% do potássio, 74% do magnésio e 66% do cálcio estavam presentes nas frações grossas do material particulado atmosférico neste sítio, provavelmente proveniente de ressuspensão de poeira do solo e spray marinho.





**Figura 2** Distribuição percentual das espécies agrupadas em 4 faixas de tamanho para o sítio de BNA.

No sítio de Itaparica (Figura 5), foram encontradas contribuições de 65% do nss-sulfato, 65% do formiato, 81% do acetato, 76% do propionato, 72% do fosfato e 81% do magnésio estavam presentes nas frações manométricas, ultrafinas e finas, um indicativo de contribuições antrópicas, enquanto que 71% do nitrato, 58% do oxalato, 91% do sódio, 96% do potássio e 95% do cálcio foram encontrados nas frações grossas, provavelmente emitidos por ressuspensão de poeira e spray marinho.



**Figura 3** Distribuição percentual das espécies agrupadas em 4 faixas de tamanho para o sítio de Itaparica.

### 3.1 Compostos Carboxílicos

Os sítios de Botelho, BNA e Itaparica apresentaram contribuições significativas de compostos carboxílicos, eles representam percentuais de 7,3%; 6,7%; 3,8% e 1,5% em Botelho, 47,8%; 29,7%; 14,0%; e 4,1% em Base Naval de Aratu e de 53,5%; 55,1%; 23,9% e 4,6% de todos os

íons determinados nestes sítios nas nanopartículas, partículas ultrafinas, partículas finas e partículas grossas, respectivamente. Níveis significativos de compostos carboxílicos sugerem a formação de origem secundária na atmosfera por reações fotoquímicas (Kawamura e Yasui 2005). Desta maneira, pode-se prever que as concentrações de ácidos carboxílicos são provavelmente de origem secundária para os sítios de BNA e Itaparica, esta tese se apoia no fato de que há elevada emissão de combustíveis fósseis na região mais impactada pela RMS (Região Metropolitana de Salvador) que não é o caso de Botelho, onde não há tráfego de veículos.

#### 4 *Balanço Iônico e Razões Diagnóstico*

Neste estudo foi observado que as partículas, em todos os sítios, apresentaram déficit de cátions (Tabela 2) o que pode significar que elas possuem caráter ácido (Anatolaki e Tsitouridou, 2009). Uma possível explicação em razão da deficiência de cátions é a falta de íons  $H^+$ , que não foram determinados neste estudo, podendo este estar associado aos ânions no material particulado atmosférico.

Com exceção das partículas de Itaparica, todas as outras apresentaram déficit de  $NH_4^+$  em relação ao  $SO_4^{2-}$ , isto indica que o  $SO_4^{2-}$  não foi totalmente neutralizado pelo  $NH_4^+$ . Com exceção de Botelho, que apresentou razão  $NH_4^+/NO_3^- = 1,5$ , os demais sítios não apresentaram concentrações de  $NH_4^+$  suficientes para a neutralização do  $HNO_3$ .

As razões formiato/acetato (Tabela 3) foram ligeiramente superiores a uma unidade para o sítio de Botelho indicando a presença de reações fotoquímicas em todas as frações. Os demais sítios, com exceção da fração grossa de Itaparica, apresentaram razões inferiores a uma unidade para todas as demais frações de BNA e Itaparica, o que indica a emissão direta destes compostos, uma vez que a exaustão de veículos automotores promove o aumento das concentrações de ácido acético na atmosfera (Kawamura et al. 1985).

**Tabela 2** Balanço iônico para as espécies determinadas nos sítios de Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica (neq m<sup>-3</sup>).

	Nanométrica			Ultrafina			Fina			Grossa		
	Botelho	BNA	Itaparica	Botelho	BNA	Itaparica	Botelho	BNA	Itaparica	Botelho	BNA	Itaparica
F <sup>-</sup>	0,487	0,064	0,349	0,432	0,134	0,274	0,303	0,329	0,436	1,018	0,409	1,121
Lactato	0,00	0,564	0,551	0,00	0,385	0,390	0,00	0,925	0,968	0,00	11,61	14,21
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	7,911	47,62	44,18	5,952	36,26	36,74	6,473	36,89	44,99	8,285	39,64	28,58
Propionato	0,00	2,257	1,565	0,00	1,715	1,274	0,00	1,614	2,564	0,00	0,611	1,642
HCOO <sup>-</sup>	8,935	28,64	23,18	6,228	21,51	19,25	6,446	21,36	22,1	10,19	32,74	33,90
Butirato	0,895	0,163	0,079	0,655	0,33	0,00	0,802	0,589	0,47	0,619	0,141	0,375
Cl <sup>-</sup>	8,492	7,073	3,916	3,218	5,537	2,52	85,73	75,84	58,70	714,1	1036,1	865,6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12,11	6,612	2,971	4,246	8,022	2,186	53,48	33,96	28,64	105,6	90,18	83,62
Succinato	2,553	1,858	2,546	0,86	0,969	1,987	1,567	0,956	1,002	4,358	4,792	6,058
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	178,7	52,74	3,496	147,2	104	10,48	154,9	209,6	64,53	221,8	175,9	192,0
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,709	1,078	0,918	4,455	1,825	0,700	5,849	6,147	3,676	5,492	6,136	7,429
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,594	0,384	0,711	1,488	0,549	0,403	2,778	0,88	3,082	5,423	1,746	1,620
Citrato	2,123	0	0,377	0,00	0,00	0,208	0,00	0,00	1,081	1,766	1,409	1,825
Na <sup>+</sup>	25,06	5,242	3,462	12,46	5,75	2,233	121,9	64,94	54,86	687,1	745,4	625,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	46,39	5,443	8,707	38,54	10,85	5,078	19,61	17,51	16,90	7,073	26,06	20,41
K <sup>+</sup>	5,789	0,00	0,00	1,345	0,00	0,00	25,40	7,579	4,568	132,9	113,0	105,5
Mg <sup>2+</sup>	22,63	12,16	40,07	13,17	9,175	26,21	24,67	7,806	11,31	43,57	84,08	18,31
Ca <sup>2+</sup>	55,11	0,057	0,00	31,91	5,071	0,031	50,98	5,619	1,637	137,6	20,70	35,37
Σ ânions	229,5	149,1	84,8	174,8	181,3	76,41	318,3	389,1	232,2	1079	1401	1238
Σ cátions	155	22,9	52,24	97,43	30,84	33,55	242,5	103,5	89,28	1008	989,2	804,8
Σ ânions / Σ cátions	1,481	6,508	1,624	1,794	5,877	2,278	1,312	3,761	2,601	1,07	1,417	1,538

**Tabela 3** Razões diagnóstico para espécies iônicas determinadas nos três sítios estudados.

Espécies	Botelho				Base Naval				Itaparica			
	Nano	Ultra	Fina	Grossa	Nano	Ultra	Fina	Grossa	Nano	Ultra	Fina	Grossa
Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,34	0,26	0,70	1,04	1,35	0,96	1,17	1,39	1,13	1,13	1,07	1,38
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,26	0,26	0,13	0,03	0,10	0,10	0,08	0,15	2,49	0,49	0,26	0,11
2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,52	0,52	0,25	0,06	0,21	0,21	0,17	0,30	4,98	0,97	0,52	0,21
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,83	9,08	0,37	0,07	0,82	1,35	0,52	0,29	2,93	2,32	0,59	0,24
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	5,46	12,0	0,23	0,01	0,77	1,96	0,23	0,03	2,22	2,02	0,29	0,02
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup> )/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,40	0,35	0,91	3,13	0,20	0,16	0,39	4,39	3,48	0,70	1,11	3,36
Formiato/Acetato	1,13	1,05	1,00	1,23	0,60	0,59	0,58	0,83	0,53	0,52	0,49	1,19

## 5 *Espécies Derivadas da água do mar*

A fração do material particulado que tem contribuições relativamente altas oriundas de sal marinho é, geralmente, a grossa. No presente estudo, foi investigado se o spray marinho teve alguma contribuição relativa importante para as frações finas (< 56 – 3200 nm), já que os pontos de coleta de amostras estão localizados muito próximos do mar.

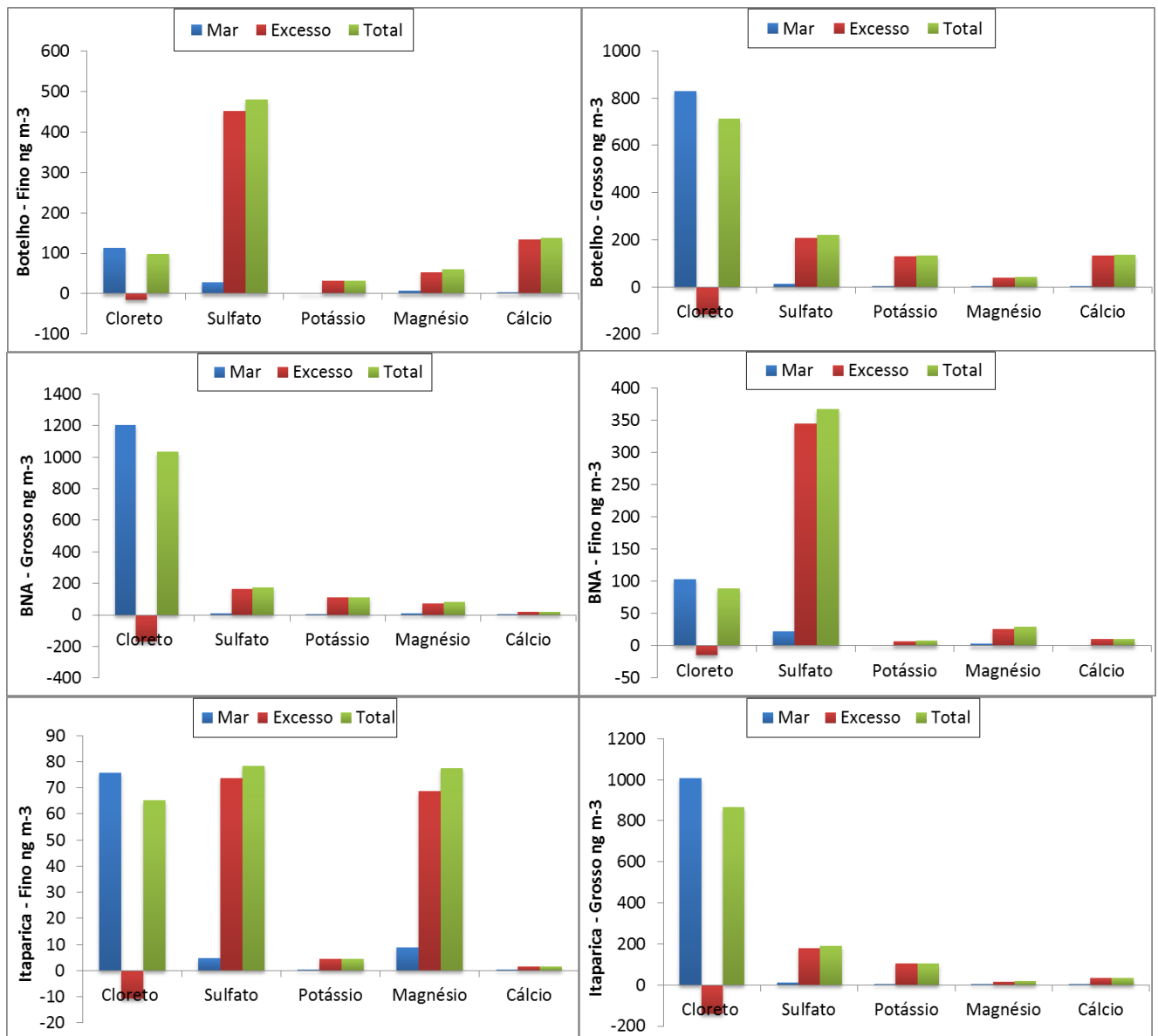
Segundo Souza et al. (2010), os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes no material particulado atmosférico podem ser oriundos da água do mar (Tsai et al. 2012a; Souza et al. 2010). Os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  podem também constituir a fração proveniente de minerais formadores da crosta terrestre. O íon  $\text{Na}^+$  é utilizado como traçador de contribuição marinha, possibilitando estimar, matematicamente, qual percentual destes íons foi proveniente de origem marinha. Isso pode ser feito através da Equação 1:

$$[\text{X}]_{\text{mar}} = \{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}} \times [\text{Na}^+]_{\text{analisado}} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde,  $[\text{X}]_{\text{mar}}$  é a concentração de um dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes no MP cuja origem é atribuída exclusivamente à água do mar, e  $\{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}}$  é a razão entre as concentrações dos íons X e  $\text{Na}^+$  na água do mar e  $[\text{Na}^+]_{\text{analisado}}$  corresponde à concentração do íon  $\text{Na}^+$  determinada no MP. As razões molares  $\{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}}$  para os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , são, respectivamente, 1,1637; 0,1126; 0,0219; 0,0218 e 0,0602. A diferença entre a concentração do íon X determinado no MP, designada por  $[\text{X}]_{\text{total}}$ , e a concentração atribuída à água do mar,  $[\text{X}]_{\text{mar}}$  (Equação 1) fornece a concentração do íon X atribuída a outras fontes (naturais e/ou antrópicas). Essa diferença é designada concentração em excesso (em relação à água do mar), representada por  $[\text{X}]_{\text{excesso}}$  na Equação 2 (Souza et al. 2010; de Ávila 2011):

$$[\text{X}]_{\text{excesso}} = [\text{X}]_{\text{total}} - [\text{X}]_{\text{mar}} \quad (\text{eq. 2})$$

As distribuições das concentrações dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  nas respectivas frações fina e grossa atribuídas à água do mar e outras fontes (naturais e/ou antrópicas) estão representadas na Figura 7. Observa-se uma comparação entre as concentrações de cálcio, magnésio, potássio e sulfato de origem marinha, não-marinha e a concentração total dessas espécies para (A1) Botelho fração fina, (A2) Botelho fração grossa, (B1) Base Naval de Aratu fração fina, (B2) Base Naval de Aratu fração grossa, (C1) Itaparica fina, e (C2) Itaparica grossa.



**Figura 4** Concentrações médias dos íons inorgânicos determinados em Botelho, BNA e Itaparica, bem como as representações das parcelas oriundas dos aerossóis de sal marinho (Mar) e aos excessos (Excesso) associados ao MP fino e grosso. Valores negativos representam déficit em relação à parcela total originária do sal marinho.

Na **Figura 7** observa-se que a fração em excesso é a predominante para os íons  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  nas duas faixas de tamanho do MP em todos os sítios. O déficit de  $\text{Cl}^-$  é observado nas duas faixas de tamanho para as duas frações dos três sítios estudados, possivelmente de reações químicas na atmosfera. Tal fato deve estar ocorrendo por conta da reação entre o NaCl oriundo da água do mar e os ácidos nítrico e sulfúrico que levam à formação de HCl, que é volátil (Ponto de ebulição  $-85.1\text{ }^\circ\text{C}$ ), este fator é ampliado em atmosferas muito poluídas (Finlayson-Pitts 2003; Souza et al. 2010).

É possível observar que, para os três sítios estudados, o  $\text{SO}_4^{2-}$  deve ter sido formado, principalmente, por outra fonte que não a marinha, provavelmente antrópica (veicular e/ou industrial) devido à proximidade dos sítios com a Região Metropolitana de Salvador (RMS), ao Polo Petroquímico de Camaçari e aos Portos de Salvador e Aratu.

## 6 *Distribuição de tamanho*

No sítio de Botelho, os íons acetato, formiato, butirato, sulfato, oxalato, fosfato, amônio e magnésio estão predominantemente nas frações finas do material particulado ( $< 56 - 1800$  nm) enquanto que potássio, sódio, nitrato e cloreto apresentam-se prioritariamente nas frações grossas ( $> 1800$  nm) conforme o trabalho realizado por Wall e colaboradores (1988)

Os íons fluoreto, acetato, propionato, formiato, butirato, sulfato, oxalato, fosfato e amônio foram encontrados predominantemente nas frações finas de Base Naval de Aratu. No entanto, os íons lactato, cloreto, nitrato, succinato, citrato, sódio, potássio, magnésio e cálcio foram

encontrados na predominantemente nas frações grossas, assim como apresentado no trabalho de Ma e Tang 2003 (Ma e Tang 2003).

Os íons acetato, propionato, formiato, butirato, fosfato, amônio e magnésio também foram encontrados predominantemente nas frações finas do MPA de Itaparica. Já fluoreto, lactato, cloreto, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, citrato, sódio, potássio e cálcio encontravam-se predominantemente nas frações grossas. Estes dados são condizentes com os encontrados em no trabalho de Tsai (Tsai et al. 2012a).

As distribuições por tamanho de partícula (Figura 5) mostraram que os compostos de origem crustal e/ou spray marinho como cloreto, sódio, potássio, cálcio e magnésio apresentaram suas maiores concentrações nas faixas mais grossas do material particulado assim como visto no trabalho realizado por da Rocha et al. (2005) estudo feito em São Paulo - Brasil e no trabalho de Wang et al. (2012) realizado em Newark – EUA. Estes resultados eram esperados e mostram a forte influência de contribuições por spray marinho, uma vez que os sítios estudados se situam às margens da Baía de Todos os Santos.

As concentrações de cálcio apresentadas nas frações finas podem estar aliadas ao transporte de partículas finas oriundas da queima de matéria vegetal (Souza et al. 2010). Apesar de os íons  $K^+$  e  $Mg^{2+}$  apresentarem maiores concentrações nas frações mais grossas, uma porção significativa destes íons apresentam-se nas frações mais finas ( $> 1800$  nm), um indicativo de contribuições industriais e/ou combustão de biomassa. Tal resultado é observado em todos os sítios estudados neste trabalho.

O  $NO_3^-$  aparece, em sua maioria, nas frações mais grossas, no entanto, as frações mais finas apresentam contribuições significativas indicando que podem ser oriundas de emissões veiculares e/ou industrial ou até mesmo ter sido transformado na atmosfera por reações fotoquímicas como demonstrado em Madrid no trabalho de Plaza et al. (Plaza et al. 2011).

Este aspecto fica mais evidente quando se observa que o nitrato é responsável por 6% da

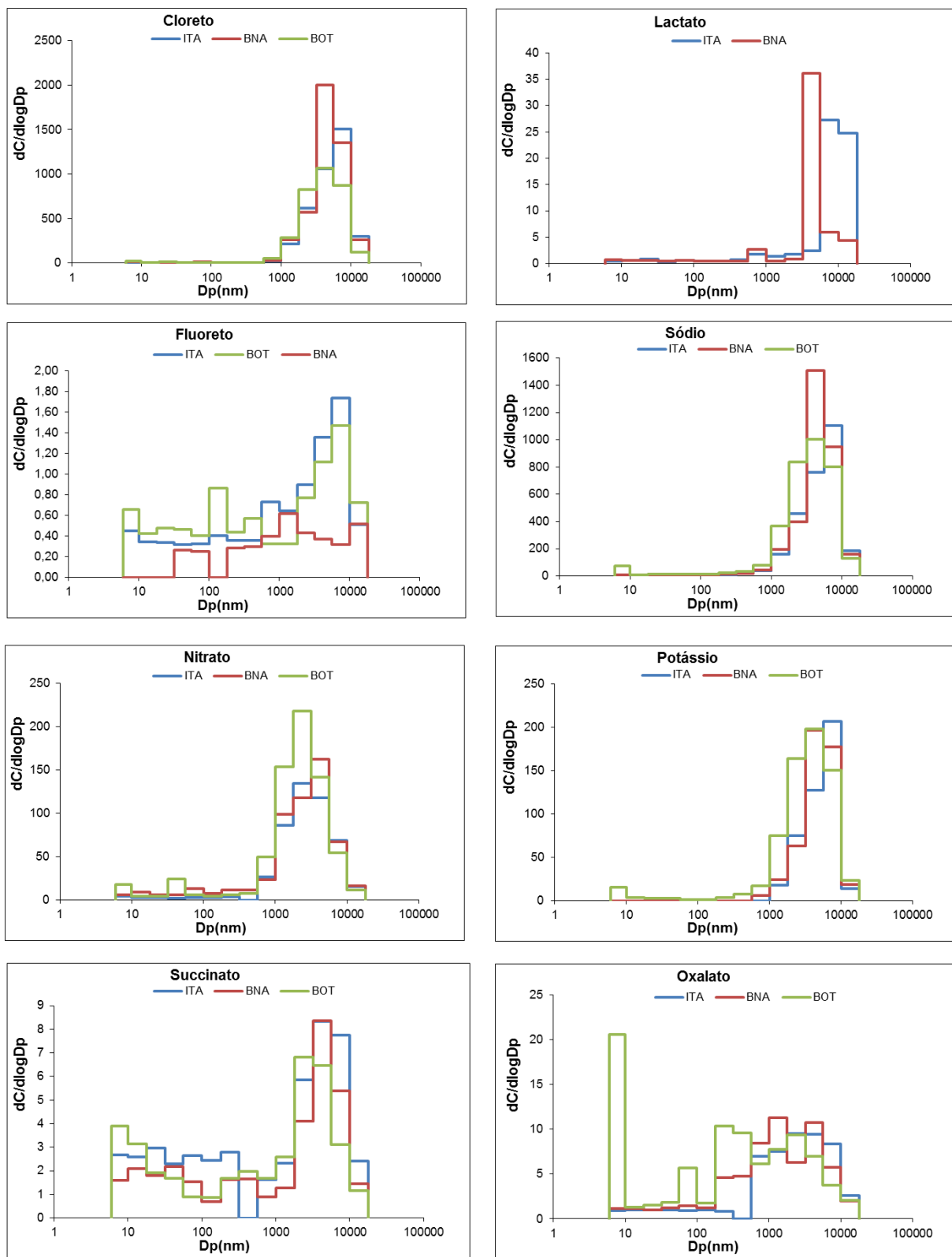


massa dos íons determinados nas frações finas (> 1800 nm), 5,5% e 11,4% em Botelho, BNA e Itaparica respectivamente.

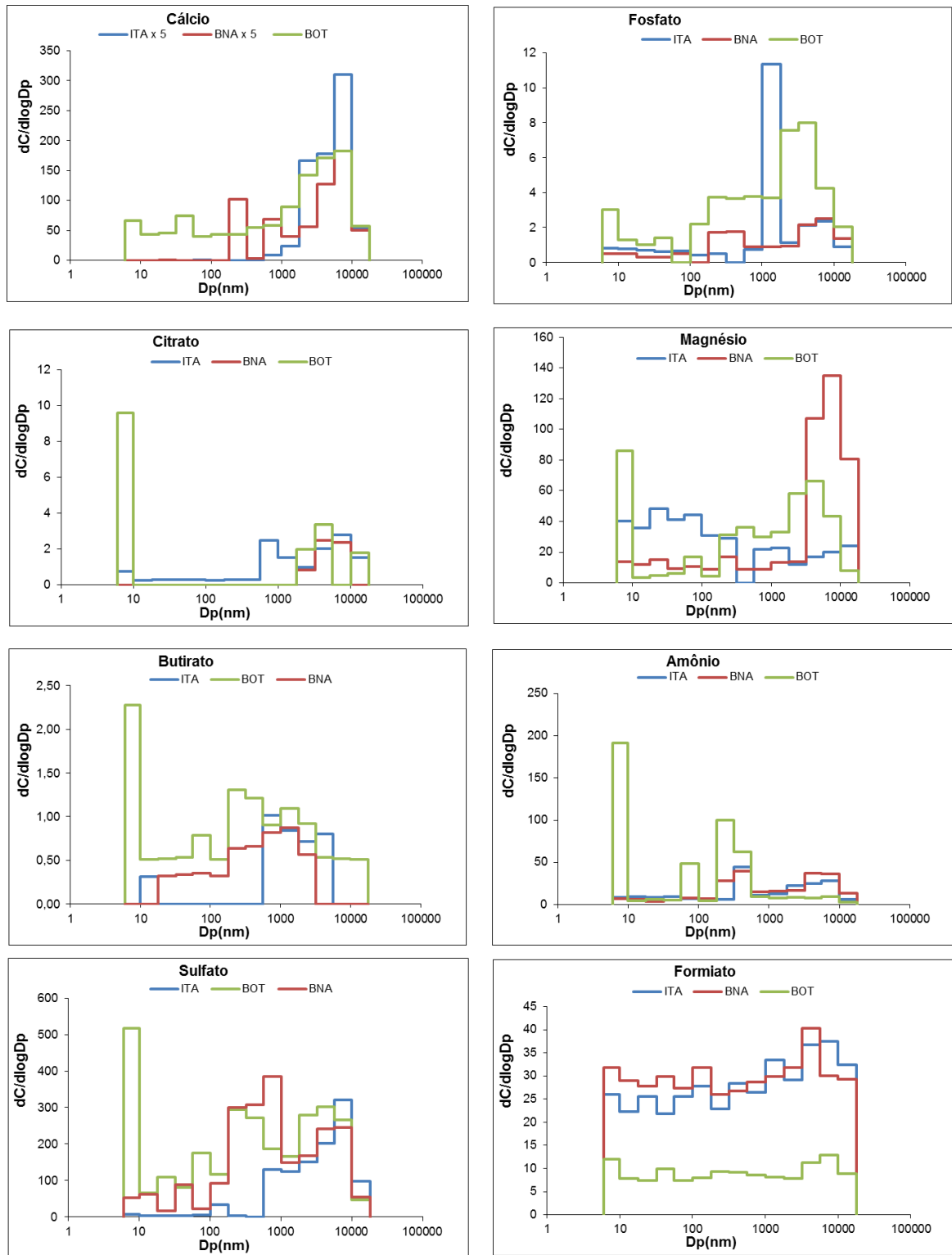
O sulfato tem comportamento parecido com o nitrato, no entanto, suas concentrações relativas nas frações mais finas são mais significativas em Botelho, representando 39,5% da massa dos íons determinados neste sítio nas frações > 1800 nm de diâmetro aerodinâmico. Em BNA esse percentual é de 42% e em Itaparica é de 14%. Os resultados de Zhao e Gao em 2008 na costa leste dos Estados Unidos mostraram similaridades com as concentrações relativas de sulfato nas frações até 1800 nm. No mesmo trabalho, além de ser o íon predominante nesta fração, o percentual de sulfato foi de aproximadamente 31%, ficando bem próximo das encontradas no sítio de Botelho (Zhao & Gao, 2008).

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  foram os principais componentes (Zhao et al. 2011) dentre as espécies iônicas inorgânicas solúveis em água encontradas nos sítios de Botelho, BNA e Itaparica 57%, 70% e 53% respectivamente. Os compostos  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  também apresentaram similaridades entres os sítios em uma distribuição trimodal. A  $\text{NH}_4^+$  apresentou distribuições bimodais para os três sítios estudados e assim como relatado por Li et al. na zona urbana de Jing-Jin-Ji, China, representam mais de 93%, 57 % e 60% está concentrada nas frações finas para os sítios de Botelho, BNA e Itaparica respectivamente (Li et al., 2013a).

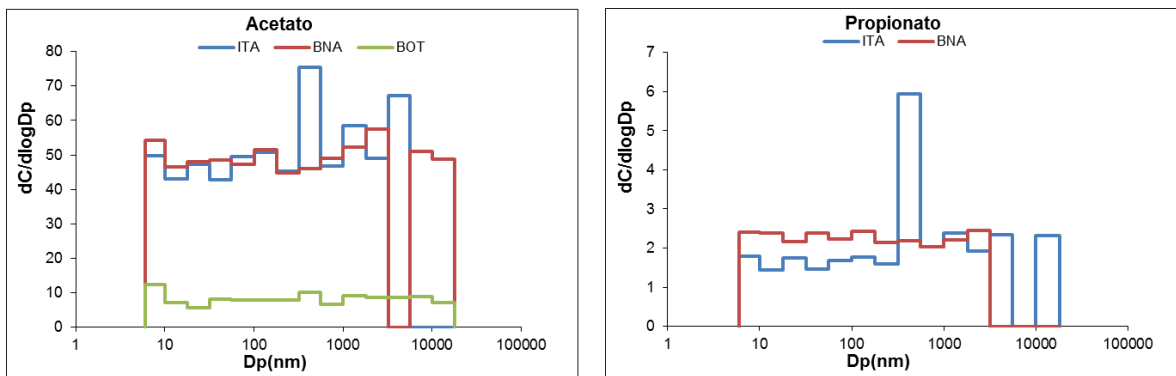
Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  apresentam similaridades na distribuição bimodal em que há predominâncias destas espécies nas frações mais grossas (Figura 5). Estes compostos são característicos de ressuspensão de poeira do solo e contribuições marinhas (Zhao et al., 2011).



**Figura 5** Concentrações de espécies iônicas distribuídas em 14 faixas de tamanho nos sítios Botelho (BOT), Base Naval de Aratu (BNA) e Itaparica (ITA).



**Figura 5 - Continuação** Concentrações de espécies iônicas distribuídas em 14 faixas de tamanho nos sítios Botelho (BOT), Base Naval de Artau (BNA) e Itaparica (ITA).



**Figura 5 - Continuação** Concentrações de espécies iônicas distribuídas em 14 faixas de tamanho nos sítios Botelho (BOT), Base Naval de Aratu (BNA) e Itaparica (ITA).

## 7 Conclusão

A caracterização do material particulado atmosférico coletado por NanoMOUDI nos sítios de Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica mostraram que Botelho obteve as maiores concentrações de íons totais com números com contribuições expressivas de sulfato, nitrato nas frações finas,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  nas frações grossas. Em Itaparica, as concentrações expressivas de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CHOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CHOO}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  estiveram preferencialmente nas frações finas e  $\text{NO}_3^-$ , oxalato,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  se localizaram preferencialmente nas frações grossas. E em BNA foram encontradas nas frações finas fortes contribuições de  $\text{SO}_4^{2-}$ , propionato,  $\text{CH}_3\text{CHOO}^-$  e  $\text{NH}_4^+$  que estiveram preferencialmente nas frações finas e o sódio, potássio e magnésio estiveram preferencialmente nas frações mais grossas. Estes são fatos relevantes de contribuições antrópicas provindas de emissões veiculares e atividades industriais, além da expressiva contribuição de spray marinho evidenciada pelas altas concentrações de sódio, cloreto e cálcio. Outro forte indício é a ressuspensão de poeira do solo, caracterizada pelas concentrações expressivas de magnésio, cálcio, potássio e sódio nas frações grossas de todos os sítios estudados.

## 8 *Bibliografia*

Allen, A. G., Cardoso, A. A., da Rocha, G. O., *Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. Atmospheric Environment*, 38(30), pp.5025–5038. 2004.

Anatolaki, C., Tsitouridou, R., *Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation. Atmospheric Research*, 92(1), pp.100–113. 2009.

Campos, V.P., Costa, A.C. a & Tavares, T.M., *Partial neutralization of rain by seaspray: the case of Recôncavo, Bahia-Brazil. Journal of environmental management*, 84(2), pp.204–12. 2007.

Colbeck, I., e Lazaridis, M. *Aerosols and environmental pollution. Die Naturwissenschaften*, 97(2), 117–31. 2010.

Da Rocha, G. O., Guarieiro, A. L. N., de Andrade, J. B., Eça, G. F., de Aragão, N. M., Aguiar, R. M., ... Hatje, V. (). *Contaminação na Baía de Todos os Santos. REvista Virtual de Química*, 4(5). 2012a

Da Rocha, G. O. Da, Vasconcellos, P. C., Ávila, S. G., Souza, D. Z., Reis, E. A. O., Oliveirab, P. V., & Sanchez-Ccoylloc, O., *Seasonal Distribution of Airborne Trace Elements and Water-Soluble Ions in São Paulo Megacity, Brazil. Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(10), 1915–1924. 2012b.

Da Rocha, G O., Lopes, W., Pereira, P. A., Vasconcellos, P., C., Oliveira, F. S., Carvalho, L. S., Conceição, L. S., *Andrade, J. B., Quantification and source identification of atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes at three sites in Salvador Basin, Brazil, impacted by mobile and stationary sources. Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(4), pp.680–692. 2009.

Da Rocha, G. O., Allen, A. G., Cardoso, A. A., *Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. Environmental science & technology*, 39(14), pp.5293–301. 2005.

Da Rocha, G.O., Franco, A., Allen, A. G., Cardoso, A. A., *Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. Journal of Geophysical Research*, 108(D7), 1–11. 2003.

David, P., des Francs-Small, C. C., Sévignac, M., Thareau, V., Macadré, C., Langin, T., Geffroy, V., *Three highly similar formate dehydrogenase genes located in the vicinity of the B4 resistance gene cluster are differentially expressed under biotic and abiotic stresses in Phaseolus vulgaris. TAG. Theoretical and applied genetics. Theoretische und angewandte Genetik*, 121(1), pp.87–103. 2010.

DENATRAN – Dpaartamento Nacional de Transito – <http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm>. Visitado em janeiro de 2014.

Deshmukh, D. K., Deb, M. K., & Mkoma, S. L., *Size distribution and seasonal variation of size-segregated particulate matter in the ambient air of Raipur city, India*. **Air Quality, Atmosphere & Health**, 6 (1), 259–276. 2012.

Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.A., *An association between air pollution and mortality in six US cities*. *The New England Journal of Medicine*, 329(24), pp.1753–1759. 1993.

Domingos, J. S. S., Regis, A. C. D., Santos, João V.S., de Andrade, J. B., da Rocha, G. O., *A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices*. **Journal of Chromatography A**, 1266, pp.17–23. 2012.

Fang, G.-C. Wu, Y-S., Chang, S-Y., Rau, J-Y., Huang, S-H., Lin, C-K., *Characteristic study of ionic species in nano, ultrafine, fine and coarse particle size mode at a traffic sampling site*. **Toxicology and Industrial Health**, 22(1), pp.27–37. 2006.

Finlayson-Pitts, B.J., *The tropospheric chemistry of sea salt: a molecular-level view of the chemistry of NaCl and NaBr*. **Chemical reviews**, 103(12), pp.4801–22. 2003.

Hirsikko, A., Nieminen, T., Gagné, S., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Ehn, M., Hörrak, U., Kerminen, V.-M., Laakso, L., McMurry, P. H., Mirme, A., Mirme, S., Petäjä, T., Tammets, H., Vakkari, V., Vana, M., Kulmala, M., *Atmospheric ions and nucleation: a review of observations*. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 11(2), pp.767–798. 2011.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2013.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=informacoes/cartaProdutoServicoCidadao>. Visitado em 14 de janeiro de 2014.

IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*. **Cambridge University Press**, p. 996. 2007.

Kawamura, K. & Yasui, O., *Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere*. **Atmospheric Environment**, 39(10), pp.1945–1960. 2005.

Kawamura, K., Ng, L.-L., Kapan, I.R., *Determination of Organic Acids (C1-C110) in the Atmosphere, Motor Exhausts, and Engine Oils*. **Environmental Science & Technology**, 19(11), pp.1082–1086. 1985.

Kolb, C.E. & Worsnop, D.R., *Chemistry and composition of atmospheric aerosol particles*. **Annual review of physical chemistry**, 63, pp.471–91. 2012.

Li, X., Wang, L., Ji, D., Wen, T., Pan, Y., Sun, Y., Wang, Y., *Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: Spatial/temporal variability, size distribution and sources*. **Atmospheric Environment**, 77, pp.250–259. 2013a.

Lin, C.-C., Chen, S.-J., Huang, K.-L., Lee, W.-J., Lin, W.-Y., Liao, C.-J., Chung, H.-C., Chiu, C.-H., *Water-soluble ions in nano/ ultrafine/ fine/ coarse particles collected near a busy road and at a rural site. Environmental pollution*, 145(2), pp.562–70. 2007.

Ma, J. & Tang, J., *Size distributions of ionic aerosols measured at Waliguan Observatory: Implication for nitrate gas-to-particle transfer processes in the free troposphere. Journal of Geophysical Research*, 108(D17), p.4541. 2003.

Mkoma, S. L., da Rocha, G. O. Domingos, J. S. S., de Andrade, J. B., *Characteristics of Low-Molecular Weight Carboxylic Acids in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Ambient Aerosols From Tanzania, Atmospheric Aerosols - Regional Characteristics - Chemistry and Physics. Ed. Intech*. 2012.

Mkoma, S. L., da Rocha, G. O., Regis, A. C. D., Domingos, J. S. S., Santos, J. V. S., de Andrade, S. J., Carvalho, L. S., de Andrade, J. B., *Major ions in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. Fuel*, 115(x), 109–117. 2014.

Myhre, G., *Consistency between satellite-derived and modeled estimates of the direct aerosol effect. Science*, 325(5937), pp.187–90. 2009.

Plaza, J., Pujadas, M., Gómez-Moreno, F.J., Sánchez, M., Artíñano, B., *Mass size distributions of soluble sulfate, nitrate and ammonium in the Madrid urban aerosol. Atmospheric Environment*, 45(28), pp.4966–4976. 2011.

Pereira, P. A. P., Lopes, W. A., Carvalho, L. S., da Rocha, G. O., Bahia, N. C., Loyola, J., Andrade, J. B., *Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. Atmospheric Environment*, 41(36), 7837–7850. 2007.

Quaas, J., *Atmosphere Smoke and climate change. Science*, 325(5937), pp.153–4. 2009.

Safai, P. D., Budhavant, K. B., Rao, P. S. P., Ali, K., Sinha, A., *Source characterization for aerosol constituents and changing roles of calcium and ammonium aerosols in the neutralization of aerosol acidity at a semi-urban site in SW India. Atmospheric Research*, 98, 78–88. 2010.

Sarkar, S., Khillare, P. S., Jyethi, D. S., Hasan, A., Parween, M., *Chemical speciation of respirable suspended particulate matter during a major firework festival in India. Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), pp.321–30. 2010.

Shen, Z., Cao, J., Arimoto, R., Han, Z., Zhang, R., Han, Y., Liu, S., Okuda, T., Nakao, S., Tanaka, S., *Ionic composition of TSP and PM<sub>2.5</sub> during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China. Atmospheric Environment*, 43(18), pp.2911–2918. 2009.

Shimamura, T., Shimamura, T., Iwashita, M., Iijima, S., Shintani, M., Takaku, Y., *Major to ultra-trace elements in rainfall collected in suburban Tokyo. Atmospheric Environment*, 41(33), pp.6999–7010. 2007.

Sillapapiromsuk, S., Chantara, S., Tengjaroenkul, U., Prasitwattanaseree, S., Prapamontol, T., *Determination of PM10 and its ion composition emitted from biomass burning in the chamber for estimation of open burning emissions. Chemosphere*, 93(9), pp.1912–9. 2013.

Souza, P.A., Mello, W. Z. *Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). Química Nova*, 33(6), pp.1247–1253. 2010.

Stone, V., *Environmental air pollution. American journal of respiratory and critical care medicine*, 162(2 Pt 2), pp.S44–7. 2000.

Tsai, J-H., Huang, K-L., Lin, N-H., Chen, S-J., Lin, T-C., Chen, S-C., Li, C-C., Hsu, S-C., Lin, W-Y., *Influence of an Asian Dust Storm and Southeast Asian Biomass Burning on the Characteristics of Seashore Atmospheric Aerosols in Southern Taiwan. Aerosol and Air Quality Research*, 12, pp.1105–1115. 2012 b.

Tsai, J-H., Lin, J-H., Yao, Y-C., Chiang, H-L., *Size Distribution and Water Soluble Ions of Ambient Particulate Matter on Episode and Non-episode Days in Southern Taiwan. Aerosol and Air Quality Research*, 12(2008), pp.263–274. 2012 a.

Vicars, W. C., Sickman, J. O., & Ziemann, P. J., *Atmospheric phosphorus deposition at a montane site: Size distribution, effects of wildfire, and ecological implications. Atmospheric Environment*, 44(24), 2813–2821. 2010.

Vasconcellos, P. C., Souza, D. Z., Sanchez-Ccoyllo, O., Bustillos, J. O. V, Lee, H., Santos, F. C. Nascimento, Katia H., Araújo, M. P., Saarnio, K., Teinilä, K., Hillamo, R., *Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. The Science of the Total Environment*, 408(23), 5836–44. 2010.

Wall, S.M., John, W. & Ondo, J.L., *Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. Atmospheric Environment* (1967), 22(8), pp.1649–1656. 1988.

Wang, H., Zhu, B., Shen, L., Kang, H., *Size distributions of aerosol and water-soluble ions in Nanjing during a crop residual burning event. Journal of Environmental Sciences*, 24(8), pp.1457–1465. 2012.

Yao, X., Fang, M., Chan, C. K., Ho, K.F., Lee, S.C., *Characterization of dicarboxylic acids in PM2.5 in Hong Kong. Atmospheric Environment*, 38(7), pp.963–970. 2004.

Zhao, J., Zhang, F., Xu, Y., Chen, J., *Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen. Atmospheric Research*, 99(3-4), pp.546–562. 2011.

Zhao, Y. & Gao, Y., *Mass size distributions of water-soluble inorganic and organic ions in size-segregated aerosols over metropolitan Newark in the US east coast. Atmospheric Environment*, 42(18), pp.4063–4078. 2008.



# **Caracterização da fração solúvel dos íons majoritários em partículas fracionadas por tamanho de uma estação de ônibus**

**José S. S. Domingos<sup>\*</sup>, Jailson B. de Andrade, G. O. da Rocha**

Instituto de Química, Universidade Federal Bahia, Ondina Campus, 40170-029, Salvador, BA, Brasil

**Salvador**

**Abril 2014**

## Resumo

Este estudo foi feito no subsolo de uma estação de ônibus localizada no Bairro da Lapa em Salvador, Bahia, Brasil durante 20 dias entre abril e maio de 2010 com um impactador em cascata (NanoMOUDI) que fraciona o material particulado atmosférico em 14 faixas de tamanho. Neste trabalho foram determinados 25 íons majoritários orgânicos e inorgânicos, encontrados nas frações nanométrica ( $dp < 56 \text{ nm}$ ), ultrafina ( $56 \text{ nm} < dp < 320 \text{ nm}$ ), fina ( $320 \text{ nm} < dp < 1,8 \text{ }\mu\text{m}$ ) e fração grossa ( $1,8 \text{ }\mu\text{m} < dp < 18 \text{ }\mu\text{m}$ ). Neste sítio foram os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $110,4 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $101,9 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $66,5 \text{ ng m}^{-3}$ ) e  $\text{Na}^+$  ( $46,9 \text{ ng m}^{-3}$ ) que foram responsáveis por 68% dos íons determinados na fração nanométrica. Por sua vez, o  $\text{Mg}^{2+}$  ( $73,5 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $43,5 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $24,6 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Na}^+$  ( $24,0 \text{ ng m}^{-3}$ ) e  $\text{NO}_3^-$  ( $19,4 \text{ ng m}^{-3}$ ) foram 64% dos íons determinados na fração ultrafina. O  $\text{Mg}^{2+}$  ( $148,7 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $146,7 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Na}^+$  ( $45,4 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $42,6 \text{ ng m}^{-3}$ ) e  $\text{Ca}^+$  ( $35,2 \text{ ng m}^{-3}$ ) foram 78% dos íons determinados na fração fina. Ainda, o cloreto ( $488,2 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Na}^+$  ( $431,5 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $316,1 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $172,6 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Ca}^+$  ( $117,7 \text{ ng m}^{-3}$ ) e lactato ( $110,2 \text{ ng m}^{-3}$ ) são responsáveis por 85% dos íons determinados na fração grossa. As frações nanométrica, ultrafina, intervalo de acumulação e grossa apresentaram caráter básico.

*Palavras-chave:* íons majoritários, material particulado fracionado por tamanho, NanoMOUDI, estação de ônibus e emissões veiculares.

## 1. *Introdução*

Partículas atmosféricas são uma das mais importantes classes de poluentes atmosféricos nas áreas urbanas (Colbeck e Lazaridis 2010; Li et al. 2013). Estas partículas podem espalhar ou absorver tanto a radiação solar quanto a radiação térmica emitida a partir da superfície da Terra, isso pode contribuir diretamente para alteração do balanço de radiação e assim contribuir para aumentos dos efeitos das mudanças climáticas no meio ambiente (Wang et al. 2009; Bellouin et al. 2005; Gui et al. 2010).

Material particulado é o termo utilizado para uma mistura complexa de partículas sólidas e gotas de líquidos encontrados na atmosfera (Alves 2005; Kong et al. 2012). Algumas dessas partículas podem ser grandes, escuras e, portanto, visíveis, tais como a fumaça ou a fuligem. Outras são tão pequenas que somente podem ser vistas através de um microscópio (Queiroz et al. 2007). O material particulado atmosférico se distribui desde alguns nanômetros até 100  $\mu\text{m}$ . (Souza e Mello 2010; Hoffmann 2006; Finlayson-Pitts e Pitts Jr 2000).

As emissões veiculares são um dos maiores responsáveis pela contaminação do ar em áreas urbanas e os veículos pesados são os principais contribuintes para as emissões de material particulado atmosférico (Martins et al. 2012).

O material particulado atmosférico pode ser classificado de acordo com o seu tamanho. As partículas são subdivididas nas frações nanométrica ( $dp < 56 \text{ nm}$ ), ultrafina ( $56 \text{ nm} < dp < 320 \text{ nm}$ ), fina ( $320 \text{ nm} < dp < 1,8 \mu\text{m}$ ) e fração grossa ( $1,8 \mu\text{m} < dp < 18 \mu\text{m}$ ).

Cada uma destas faixas de tamanho são oriundas de uma fonte de emissão característica, as frações acima de 1,8  $\mu\text{m}$  de diâmetro são oriundas de emissões naturais como vulcões, ressuspensão de poeira do solo, spray marinho e atividade biológica, enquanto as frações inferiores são oriundas de atividade humana, como por exemplo, motores de combustão interna e atividade industrial (Colbeck e Lazaridis 2010; Li et al. 2013).

Considerando o amplo espectro de tamanho das partículas atmosférica e suas diferentes implicações, o estudo da composição das partículas segregadas por tamanho tem ganhado importância nos últimos anos (Vicars et al. 2010; Li et al. 2013; Zhao et al. 2011; Deshmukh et al. 2012).

Aerossóis troposféricos causam impactos significativos sobre a saúde humana e alterações climáticas. No entanto, estes efeitos dependem da sua composição química e de como as espécies que os compõem apresentam-se no material particulado considerando sua distribuição de tamanho (Li et al. 2011). A composição de aerossóis atmosféricos está diretamente associada à toxicidade e seus efeitos na saúde humana, meio ambiente, bem como nas mudanças climáticas (Hsieh et al. 2009; Costabile et al. 2010; Allen et al. 2004; Mkoma et al. 2012).

Estudos mostram uma associação entre as frações finas (partículas finas, partículas ultrafinas e partículas nanométricas) do material particulado atmosférico (MPA) (Xu et al. 2011) com a incidência de doenças cardiovasculares, respiratórias, má formação fetal e câncer (Wen e Fang 2007; Dockery et al. 1993; Russell e Brunekreef 2009; Brunekreef et al. 2009; Hoek et al. 2013; Michelozzi et al. 1998; Fernandes et al. 2010; Delfino et al. 2005, Delfino et al. 2010; Davidson et al. 2005; Tsai e Cheng 2004). Desta forma, torna-se indispensável a caracterização do MPA por fracionamento de tamanho, de modo que seja possível a caracterização das frações mais nocivas.

Partículas que compõem a fração grossa de aerossóis atmosféricos têm vida útil relativamente curta na atmosfera e tendem a se depositar de volta à superfície terrestre. Gotas de nuvem ou cristais de gelo tendem a precipitar (deposição úmida), e outras grandes partículas de aerossóis são removidas por uma combinação de sedimentação gravitacional e dinâmica atmosférica (deposição seca) (Kolb e Worsnop 2012).

O diâmetro e a composição química das partículas podem sofrer modificações (Kawamura e Yasui 2005) através de processos físicos atmosféricos tais como condensação de vapor, evaporação e coagulação através de colisões devido aos movimentos brownianos, forças elétricas e/ou gravitacionais (Inomata et al. 2009). Eles costumam variar de acordo com a origem, composição química e propriedades ópticas, levando a determinados padrões de deposição no trato respiratório humano (Seinfeld e Pankow 2003).

As emissões veiculares brasileiras são peculiares, uma vez que são caracterizadas, principalmente, pelo uso do etanol em grande escala (estima-se que 50% de todo o combustível queimado no Brasil seja etanol hidratado) (CETESB, 2008), uso de gasool (mistura de gasolina e etanol) e o uso de biodiesel (mistura de 5% adicionado ao diesel de origem fóssil). Por sua vez, a Região Metropolitana de Salvador (RMS) apresenta-se como uma das mais densamente povoadas do país com cerca de 3,9 milhões de habitantes (IBGE 2013; Cirano e Lessa 2007) e uma grande frota veicular. Em dezembro de 2013 a RMS tinha frota veicular superior a 1 milhão automóveis, dos quais 74% são veículos com motores do ciclo Otto, 14 % do ciclo Diesel e 12 % são motocicletas (DENATRAN, 2013). Apesar disso, até o presente momento nenhuma investigação considerou a composição química de MP fracionados por tamanho emitidos por veículos em um país com matriz energética tão peculiar.

No presente estudo foi avaliada a presença de íons majoritários orgânicos e inorgânicos em partículas fracionadas por tamanho (frações nanométrica, ultrafina, fina e grossa) emitidos por veículos de grande porte sob condições reais. Para tanto, foram coletadas amostras fracionadas por tamanho em quatorze intervalos de tamanho utilizando um impactador em cascata no subsolo de uma estação de ônibus em Salvador, Bahia. Durante esse estudo foram considerados os perfis de distribuição de íons majoritários em partículas segregadas por tamanho e os resultados são apresentados a seguir.

## 2. Parte Experimental

### 2.1 Sítio de amostragem e coleta de amostras

A campanha de amostragem foi realizada durante os meses de abril e maio de 2010 no subsolo do Terminal de ônibus da Lapa (12°58'59.54"S, 38°30'39.25"W, altitude de 52 m)

Figura 1.

**Figura 1** Foto de satélite e do interior da estação subterrânea da Lapa, Salvador, Bahia,



Brasil.

Este terminal de ônibus é o de maior movimentação da capital baiana. Estes ônibus usam como combustível misturas binárias de diesel/biodiesel conhecido como B5 (95%/ 5% v/v) (Mkoma et al. 2014) prioritariamente em veículos com motores do tipo ciclo diesel. Os ônibus, entre uma corrida e outra, quando chegam ao subsolo da estação da Lapa permanecem estacionados com os seus motores ligados. Durante esse período, a exaustão dos ônibus é liberada no subsolo e como esse andar da estação é um ambiente “semi-fechado”, não é favorecida a dispersão ou mesmo a remoção do que é emitido para o ar. Por sua vez, as pessoas que se encontram na estação, seja trabalhando ou como passageiros, podem possivelmente sofrer os efeitos da emissão contínua da queima do combustível dos ônibus.

Considerando as condições aqui descritas, o subsolo da Estação da Lapa apresenta-se como um ambiente propício ao estudo da emissão de veículos movidos à mistura B5 (5% de biodiesel adicionado no diesel fóssil), sob condições reais (Pereira et al 2007, da Rocha et al 2009, Mkoma et al 2014).

As amostras foram coletadas por sistema de amostragem por fracionamento de tamanho usando um impactador de cascata do tipo NanoMOUDI (modelo 125B MSP Co., USA). As amostras foram coletadas com filtro de membrana de PTFE (47 mm diâmetro, 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro, Sartorius). O amostrador separou o material particulado por impactação em 14 faixas de tamanho, sendo elas  $dp < 10 \text{ nm}$  (pós-filtro), 10-18 nm, 18-32 nm, 32-56 nm, 56-100 nm, 100-180 nm, 180-320 nm, 320-560 nm, 560 nm -1.0  $\mu\text{m}$ , 1.0-1.8  $\mu\text{m}$ , 1.8-3.2  $\mu\text{m}$ , 3.2-5.6  $\mu\text{m}$ , 5.6-10  $\mu\text{m}$ , e 10-18  $\mu\text{m}$ ). As amostras foram coletadas por 24h com fluxo de  $30 \text{ L min}^{-1}$ , entre os dias 28 de abril a 17 de maio de 2010, totalizando doze conjuntos de amostras sob as condições médias de 92% de umidade relativa do ar e temperatura de  $26,6^\circ\text{C}$ . Após a coleta, as amostras foram dobradas e colocadas em envelopes de papel-manteiga e estes em sacos tipo zip de polietileno e depois armazenados em potes plásticos em polipropileno com vedação de borracha e estocados em geladeira a temperaturas inferiores a  $-4^\circ\text{C}$  até o momento da análise.

## ***2.2 Preparo de amostras***

As amostras de material particulado foram extraídas adicionando-se 1 mL de uma solução 2 % (v/v) de isopropanol (Grau analítico J. T. Baker) em água ultrapura (Millipore purification system - Millipore Corporation, USA – com resistividade superior a  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  e condutividade de  $0.054 \mu\text{S cm}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ ) sobre os filtros inteiros em tubos falcon. Em seguida, os tubos foram levados à agitação mecânica por 10 min. em um agitador tipo Vortex (3800 RPM, Fanem, Mod. 251). Os extratos foram filtrados com filtros descartáveis para

seringa IC Millex (membrana de PTFE modificada hidrofílica, 15 mm de diâmetro 0,22µm de poro, Millipore, U.S.A) acoplados a seringas descartáveis e diretamente transferidos para vials de injeção (polipropileno, 5 mL capacidade, DIONEX, USA) e injetadas em um cromatógrafo de íons.

### ***2.3 Instrumentação analítica e determinação de íons majoritários***

O cromatógrafo de íons utilizado foi de duplo canal, modelo ICS 2100 (para ânions) e ICS 1100 (para cátions) (DIONEX, USA), equipado com injetor automático modelo AS-DV 40, e sistema de geração eluentes (EGC III - KOH), e detector de condutividade elétrica, todos da DIONEX. O cromatógrafo foi equipado com colunas DIONEX modelo IonPac AS11-HC (coluna analítica, 2 × 250 mm, 2 mm diâmetro) e IonPac AG11-HC (coluna de guarda, 2 × 50 mm, 2 mm diâmetro, DIONEX, USA) para ânions e a IonPac CS16 (coluna analítica, 3 × 250 mm, 2 mm diâmetro, DIONEX, USA) e IonPac CG16 (coluna de guarda, 3 × 50 mm, 2 mm diâmetro, DIONEX, USA) para cátions. A supressão do sinal do eluente foi feita pelo modo eletrolítico utilizando célula supressora SRS (Self Regenerating Suppressor) de modelo CSRS-300 (2 mm de espessura de filme, DIONEX, USA) e ASRS-300 (2 mm de espessura de filme, DIONEX, USA) para cátions e ânions, respectivamente.

Durante as análises foi utilizada a metodologia desenvolvida para determinação de 8 cátions e 24 ânions orgânicos e inorgânicos para as seguintes espécies iônicas em suas respectivas ordens de eluição: (i) Cátions – Lítio ( $\text{Li}^+$ ), Sódio ( $\text{Na}^+$ ), Amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), Potássio ( $\text{K}^+$ ), Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ); (ii) Ânions – Fluoreto ( $\text{F}^-$ ), Lactato ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ ), Acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), Propionato ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), Formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), Butirato ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), Metanossulfonato ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ), Piruvato ( $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ ), Monocloroacetato ( $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ), Bromato ( $\text{BrO}_3^-$ ), Cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), Trifluoroacetato ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), Brometo ( $\text{Br}^-$ ), Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), Succinato ( $^- \text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ),



Sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), Tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ), Molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), Fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), Cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), Citrato ( $^-\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), conforme apresentado no capítulo 3 Para espécies iônicas estudadas foram obtidos limites de detecção entre 12 e 114  $\text{pg m}^{-3}$  e limites de quantificação entre 35 e 342  $\text{pg m}^{-3}$  para o potássio e sulfito, respectivamente. Os íons  $\text{Li}^+$ , metanosulfonato, monocloroacetato,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  e  $\text{MoO}_4^{2-}$  não foram encontrados em níveis acima do limite de detecção nas amostras deste estudo e por isso foram desconsiderados.

Neste trabalho foi utilizado método com o seguinte gradiente: (i) ânions, a concentração inicial de 1,10  $\text{mmol L}^{-1}$  KOH foi mantida até 7,0 min; aumento até 9  $\text{mmol L}^{-1}$  KOH por 13,0 min, em seguida aumento até 16  $\text{mmol L}^{-1}$  KOH a até 20,0 min, aumento a 20  $\text{mmol L}^{-1}$  KOH a até 27,0 min e um ultimo aumento para 36  $\text{mmol L}^{-1}$  KOH a até 37,0 min.

O tempo total da corrida foi 37,0 min, fluxo do eluente de 0,38  $\text{mL min}^{-1}$  e corrente de supressão de 38 mA; (ii) cátions foi utilizada solução 25 mM de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eluente em modo isocrático de concentração de eluentes, mas com variação de fluxo do eluente. O fluxo inicial foi de 0,36  $\text{mL}^{-1}$  até 16,0 min, subindo até 0,5  $\text{mL}^{-1}$  até 17,0 min. permanecendo até 37,0 min, com tempo total de corrida de 37,0 min, com corrente de supressão de 74 mA. O volume de injeção foi de 50  $\mu\text{L}$  para ambos os casos.

### **3. Resultados e Discussão**

As amostras coletadas neste sítio entre abril e maio de 2010 (Tabela 1) apresentaram as concentrações médias, mediana e intervalo de concentrações dos íons majoritários investigados divididos em quatro grandes faixas de tamanho do material particulado nas frações nanométrica ( $\text{dp} < 56 \text{ nm}$ ), ultrafina ( $56 \text{ nm} < \text{dp} < 320 \text{ nm}$ ), fina ( $320 \text{ nm} < \text{dp} < 1,8 \mu\text{m}$ ) e fração grossa ( $1,8 \mu\text{m} < \text{dp} < 18 \mu\text{m}$ ). Considerando os diferentes intervalos de tamanho do MP, nas partículas nanométricas foram encontradas concentrações expressivas de

sulfato ( $110,4 \text{ ng m}^{-3}$ ), magnésio ( $101,9 \text{ ng m}^{-3}$ ), cálcio ( $66,5 \text{ ng m}^{-3}$ ) e sódio ( $46,9 \text{ ng m}^{-3}$ ) que foram responsáveis por 68% dos íons determinados nessa faixa enquanto que na fração de partículas ultrafinas 64% das espécies determinadas nessa fração foram  $\text{Mg}^{2+}$  ( $73,5 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $43,5 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $24,6 \text{ ng m}^{-3}$ ),  $\text{Na}^+$  ( $24,0 \text{ ng m}^{-3}$ ) e  $\text{NO}_3^-$  ( $19,4 \text{ ng m}^{-3}$ ). Por sua vez, na fração fina 78% dos íons determinados são os íons magnésio ( $148,7 \text{ ng m}^{-3}$ ), sulfato ( $146,7 \text{ ng m}^{-3}$ ), sódio ( $45,4 \text{ ng m}^{-3}$ ), cloreto ( $42,6 \text{ ng m}^{-3}$ ) e cálcio ( $35,2 \text{ ng m}^{-3}$ ). E por último, as partículas da fração grossa os íons cloreto ( $488,2 \text{ ng m}^{-3}$ ), sódio ( $431,5 \text{ ng m}^{-3}$ ), magnésio ( $316,1 \text{ ng m}^{-3}$ ), sulfato ( $172,6 \text{ ng m}^{-3}$ ), cálcio ( $117,7 \text{ ng m}^{-3}$ ) e lactato ( $110,2 \text{ ng m}^{-3}$ ) foram responsáveis por 85% dos íons determinados nesta fração.

A Figura 2 apresenta os íons majoritários distribuídos entre as 4 frações (nanométrica, ultrafina, fina e grossas), em termos percentuais. Considerando como frações finas aquelas compreendidas entre partículas nanométricas, ultrafinas e finas (aquelas diretamente associadas a possíveis efeitos deletérios a saúde) e como grossas as superiores a estas. Desta forma, observa-se que os íons propionato (58%), formiato (59%), butirato (64%), piruvato (67%), monocloroacetato (100%), nitrito (72%), trifluoroacetato (98%), brometo (77%), succinato (71%), sulfato (62%), oxalato (65%), cromato (100%), citrato (59%), amônio (74%), magnésio(51%), cálcio (55%) e estrôncio (63%) apresentaram-se preferencialmente nas frações finas do material particulado atmosférico, enquanto que fluoreto (67%), lactato (70%), acetato (53%), cloreto (86%), nitrato (58%), fosfato (51%), sódio (79%), e potássio (70%) estavam presentes preferencialmente na fração grossa.

Pôde-se observar que os compostos oriundos de ressuspensão de partículas e spray marinho como sódio, cloreto e cálcio estão, coerentemente, presentes nas frações mais grossas do material particulado e os oriundos de atividade humana como sulfato, amônio e nitrito compreendem-se entre as porções finas.

**Tabela 1** Sumário estatístico para os íons majoritários coletados em 14 frações por NanoMOUDI e agrupados em 4 faixas de tamanho na Estação da Lapa em 2010.

	Nanopartículas (dp < 56 nm)					Ultrafinas (56 nm < dp < 320)					Finas (320 nm < dp < 1,8 µm)					Grossas (1,8 µm < dp < 18 µm)				
	Média	Med.	RSD	Máx	Mín	Média	Med.	RSD	Máx	Mín	Médi	Med.	RSD	Máx	Mín	Médi	Med.	RSD	Máx	Mín
F <sup>-</sup>	0,55	0,55	0,11	0,79	0,33	0,37	0,36	0,06	0,54	0,24	0,40	0,40	0,09	0,6	0,16	2,69	0,82	3,34	12,7	0,18
Lactato	16,3	16,9	2,40	21,3	10,5	15,5	11,6	7,01	36,5	9,99	14,7	13,9	2,84	18,8	11,4	110,2	127,9	45,8	161,9	39,6
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	15,5	15,2	1,03	18,6	14,2	11,0	11,0	2,80	16,6	3,65	11,1	10,6	1,41	14,9	9,04	42,7	45,6	20,7	69,6	12,1
Propionato	3,47	1,30	2,94	12,2	1,18	1,07	1,07	0,10	1,21	0,94	1,69	0,86	1,29	5,57	0,70	3,81	1,02	4,84	18,3	0,47
HCOO <sup>-</sup>	14,8	15,9	2,70	19,0	9,41	12,2	12,9	2,18	14,7	9,13	11,1	11,16	1,32	13,6	8,88	24,2	23,4	5,02	35,5	16,4
Butirato	0,24	0,19	0,21	0,72	nd	0,09	0,05	0,09	0,31	nd	0,20	0,15	0,13	0,54	nd	0,09	0,06	0,09	0,21	nd
Piruvato	0,45	0,47	0,22	0,89	nd	0,27	0,28	0,21	0,55	nd	0,25	0,13	0,2	0,84	nd	0,44	0,18	0,47	1,84	nd
ClCH <sub>2</sub> CO	nd*	nd	nd	nd	nd	0,02	0,1	0,04	0,14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cl <sup>-</sup>	20,4	18,5	5,8	32,5	13,1	13,8	13,9	2,97	20,9	8,01	42,6	33,2	25,3	118,6	6,52	488,2	415,5	266,2	1250	108,1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,28	5,58	0,75	6,17	3,04	5,20	5,14	1,69	7,24	3,23	5,74	5,61	2,02	10,1	1	6,28	5,4	2,15	9,84	3,51
CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,76	0,96	3,5	13,26	nd	1,86	0,34	2,44	9,19	0	1,71	0	2,7	9,8	0	0,10	0	0,16	0,59	0
Br <sup>-</sup>	2,23	2,01	1,2	4,73	0,43	1,99	1,61	1,25	4,08	0,43	0,62	0,38	0,43	1,83	0,21	1,21	0,93	1,00	2,93	0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	28,2	16,5	18,9	61,7	11,2	19,4	10,7	14,5	62,7	7,64	32,4	23,3	17,2	67,1	11,1	110,5	70,6	79,7	324,8	27,4
Succinato	3,84	3,00	2,14	10,27	1,25	3,8	1,95	2,94	8,43	1,18	1,42	1,37	0,39	2,14	0,73	3,61	3,87	1,43	5,72	1,35
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	110,4	44,4	106	297,8	16,9	24,6	21,9	8,04	38,2	11,9	146,7	43,5	172,9	665,3	26,3	172,6	157,7	71,2	349,7	78,7
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,43	1,95	2,42	10,69	1,62	4,27	1,8	3,54	10,4	1,09	2,27	1,68	0,8	3,63	1,64	5,33	5,28	1,70	8,27	2,79
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,71	0,81	0,27	1,11	0,21	0,76	0,66	0,27	1,45	0,36	0,74	0,70	0,26	1,31	0,32	2,43	2,26	0,83	3,91	1,28
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,35	0,27	0,29	0,79	nd	0,06	0,1	0,10	0,35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Citrato	0,74	0,59	0,41	1,37	nd	0,70	0,6	0,32	1,21	0,27	0,42	0,56	0,28	0,74	0	1,28	1,49	0,76	2,76	nd
Na <sup>+</sup>	46,9	28,5	30,8	139,3	23	24,0	20,9	5,57	36,7	17,5	45,4	35,4	24,0	116,6	18,2	431,5	383,1	245,9	1103	27,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20,9	21,8	2,84	24,8	16,5	19,9	21,4	2,72	22,7	15,0	19,6	18,6	4,08	25,5	14,6	21,6	21,5	2,26	25,6	17,7
K <sup>+</sup>	11,5	10,3	3,52	20,1	6,24	7,52	7,07	1,06	10,1	5,82	9,71	8,98	3,67	15,2	4,71	67,0	69,7	30,49	136,5	8,75
Mg <sup>2+</sup>	101,9	104,6	32,5	157,1	40,4	73,5	57,7	31,4	167,6	41,5	148,7	64,8	116,9	491,9	56	316,1	335,9	126	583,2	81,2
Ca <sup>2+</sup>	66,5	57,9	28,2	142,6	28,4	43,5	41,7	16,9	72,7	21,4	35,2	34,2	8,59	49,7	17,6	117,7	115,1	33,5	181,3	58,1
Sr <sup>2+</sup>	4,60	4,13	0,97	6,54	3,51	3,96	3,52	1,30	7,85	2,01	2,52	2,62	0,45	3,41	1,41	6,43	6,28	1,22	8,26	4,06

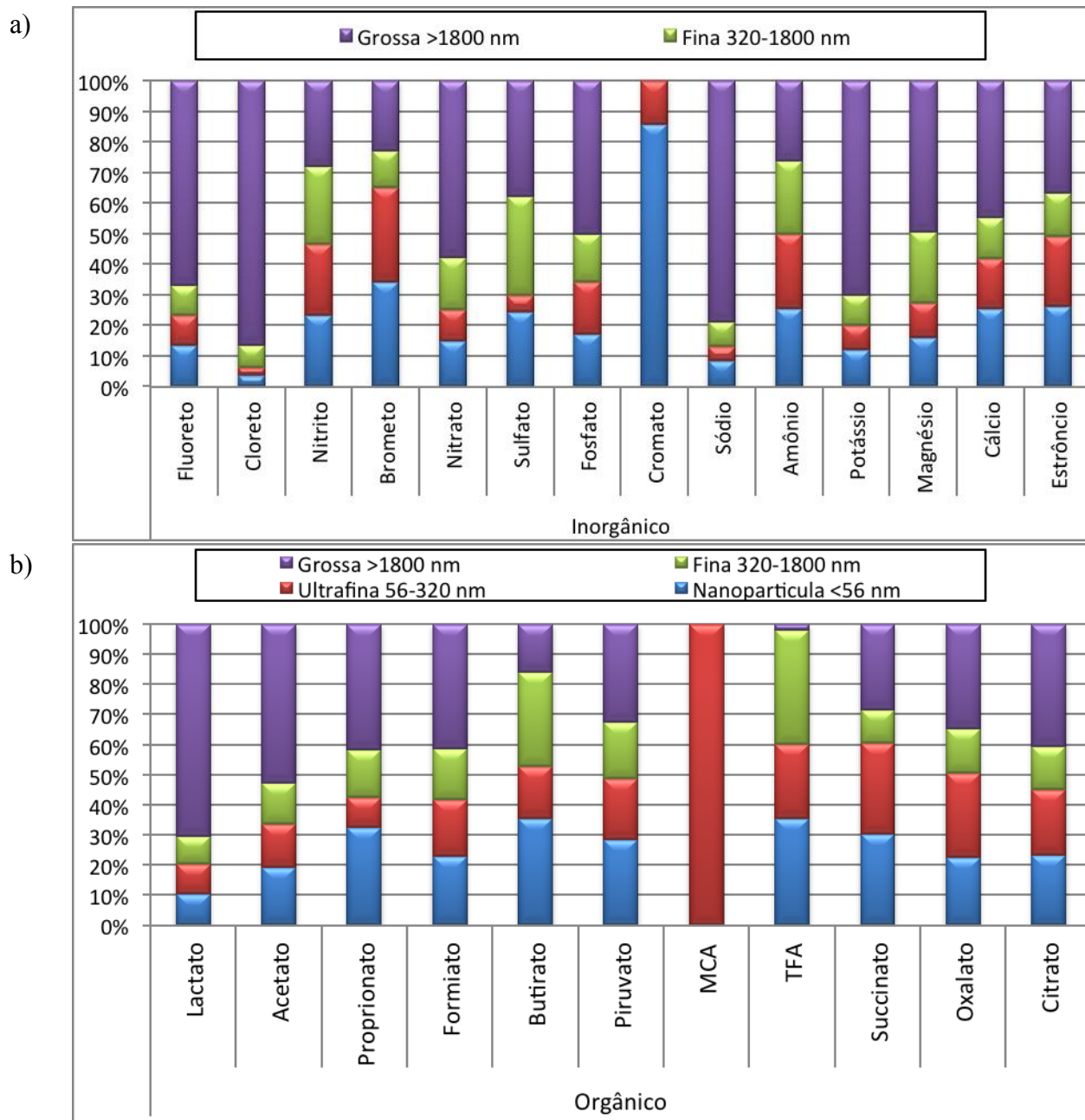
\*

nd

=

Não

detectado

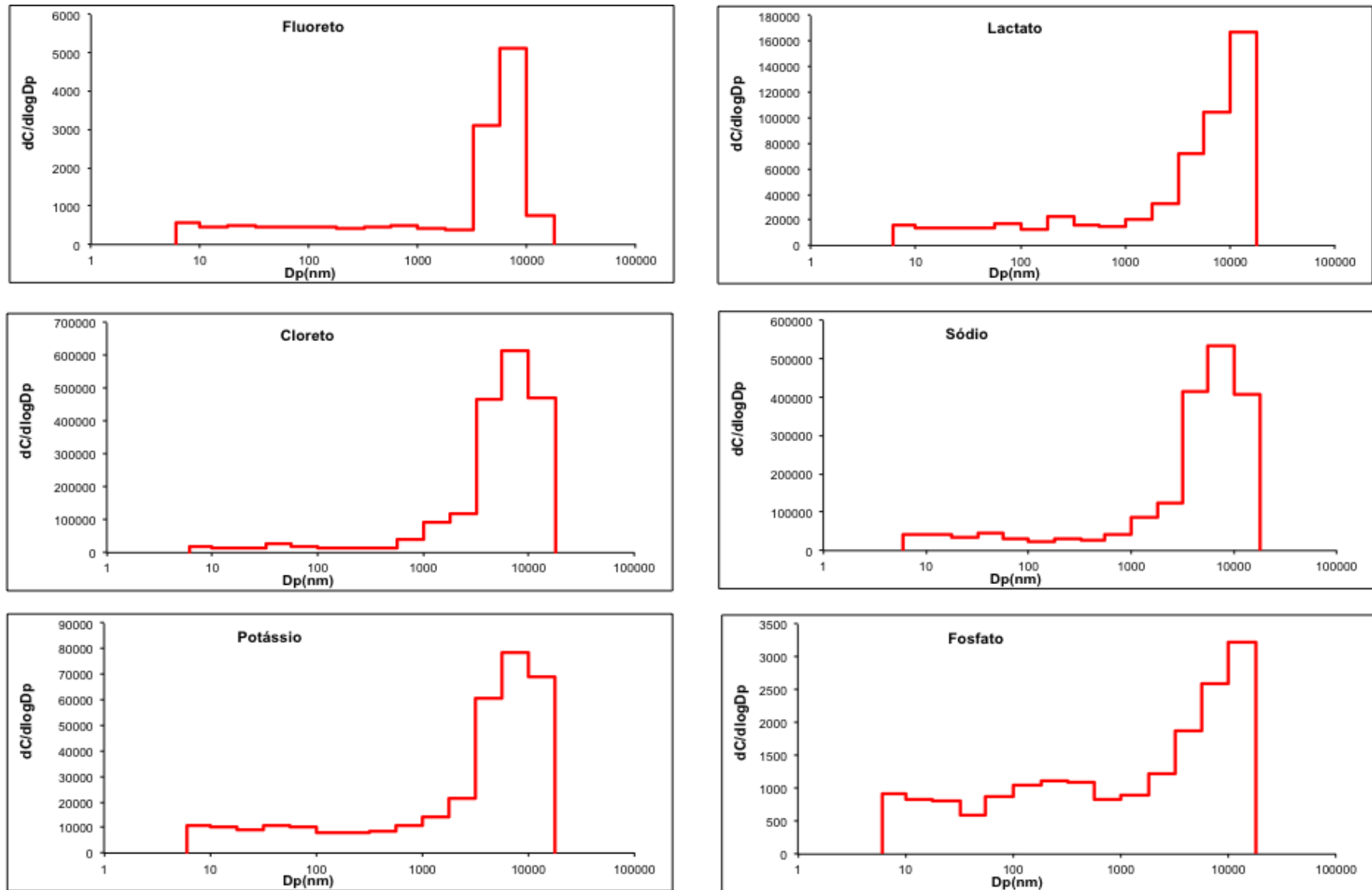


**Figura 2** Distribuição percentual das espécies inorgânicos (a) e orgânicas (b) determinadas na Estação da Lapa em quatro faixas de tamanho. (TFA = Trifluoroacetato – MCA= Monocloroacetato).

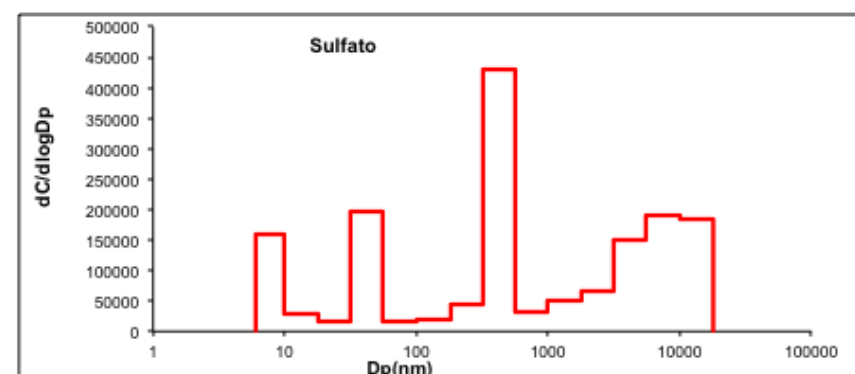
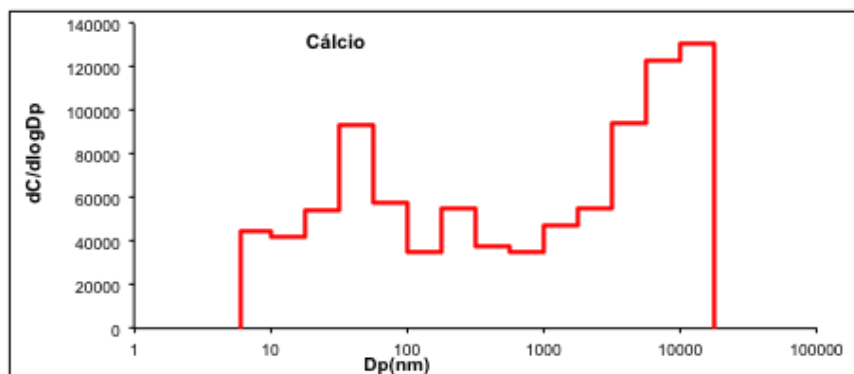
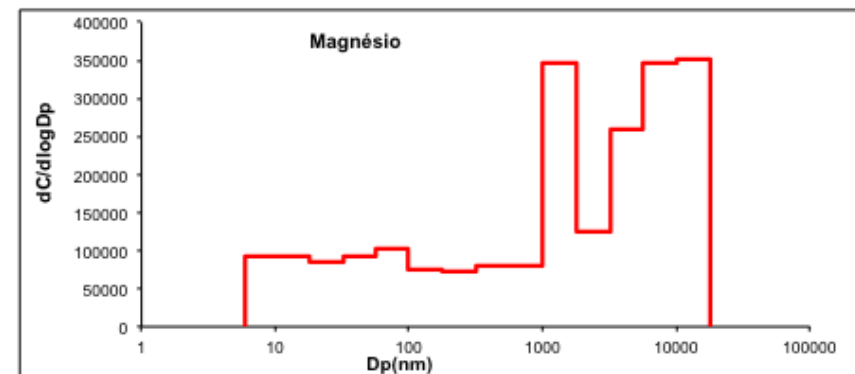
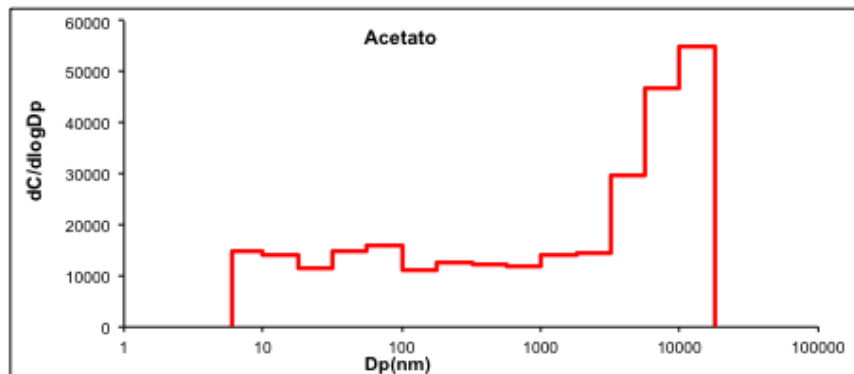
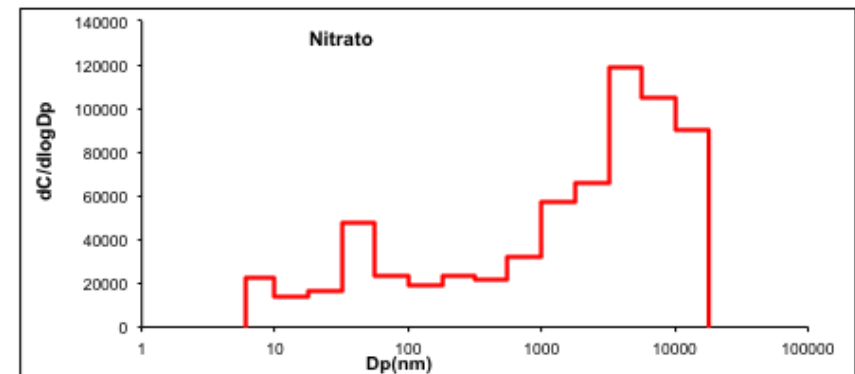
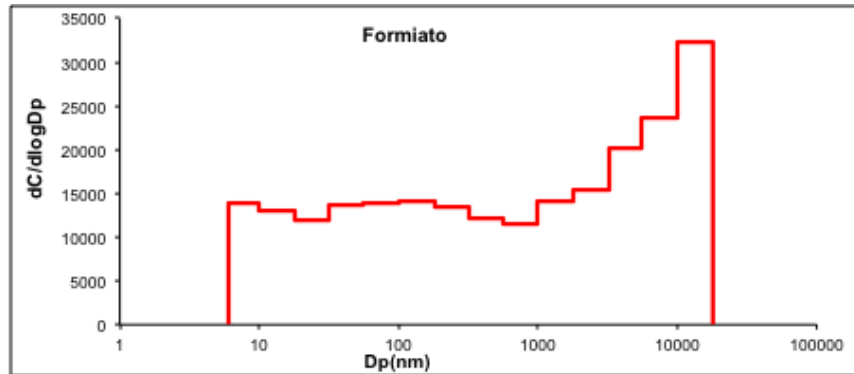
### 3.1 Distribuição de tamanho

As curvas de distribuição por tamanho são apresentadas na Figura 3. Estas curvas mostram a predominância das espécies nos diferentes tamanhos das partículas. As similaridades nos perfis das curvas de distribuição das espécies determinadas no material particulado atmosférico podem contribuir na identificação de prováveis fontes, de mecanismos de geração e/ou remoção e modelos de transporte (Koulouri et al. 2008; Marques e Solci 2009).

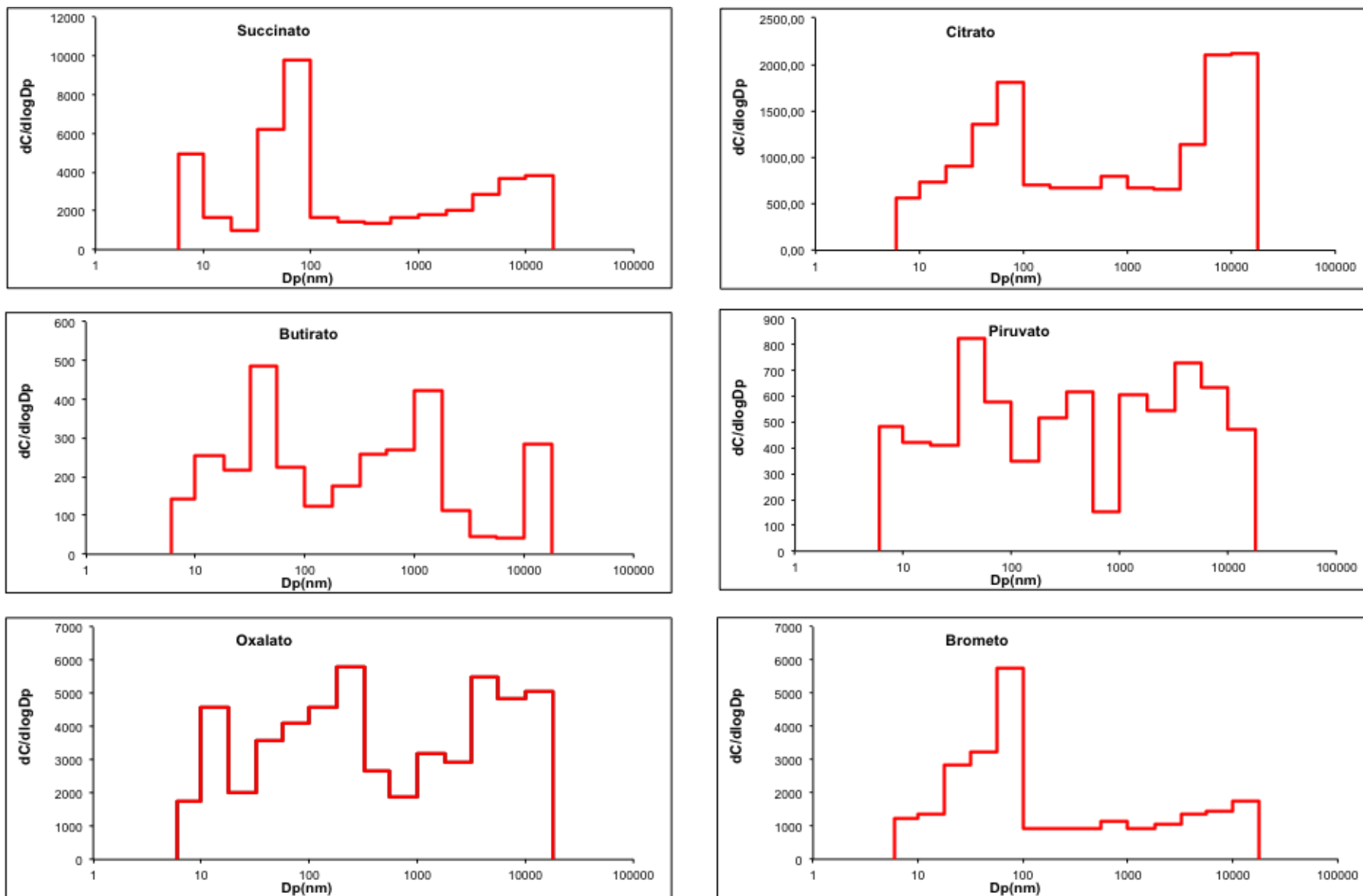
Na Figura 3 observam-se as distribuições em quatorze faixas de tamanho do material particulado dos íons majoritários determinados nas amostras da Estação da Lapa. Nesta figura podem ser observadas algumas similaridades como o número de modas que cada espécie está distribuída. Os íons distribuídos por tamanho podem ser separados em cinco grupos: (i) espécies com distribuição com uma única moda nas partículas grossas:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , lactato, acetato, e formiato; (ii) espécies com distribuição em uma moda nas nanopartículas/partículas ultrafinas:  $Br^-$ , succinato e cromato; (iii) distribuição bimodal com modas nas nanopartículas/partículas ultrafinas e nas partículas grossas:  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e citrato; (iv) distribuição trimodal, sendo as modas nas nanopartículas/partículas ultrafinas, nas partículas finas e partículas grossas:  $NH_4^+$ , oxalato,  $NO_2^-$ , butirato e piruvato; e (v) distribuição com quatro modas discretas nas nanopartículas, partículas ultrafinas, partículas finas e partículas grossas:  $SO_4^{2-}$ , trifluoracetato e propionato. Diferentemente das espécies que compõem o grupo (v), para as espécies dos demais grupos não foi possível distinguir uma separação nítida entre as frações de nanopartículas e partículas ultrafinas visto que foi formada uma única moda para essas duas frações.



**Figura 3** Concentrações de espécies iônicas distribuídas em 14 faixas de tamanho no Sítio da Estação de Ônibus da Lapa - Salvador, Bahia.

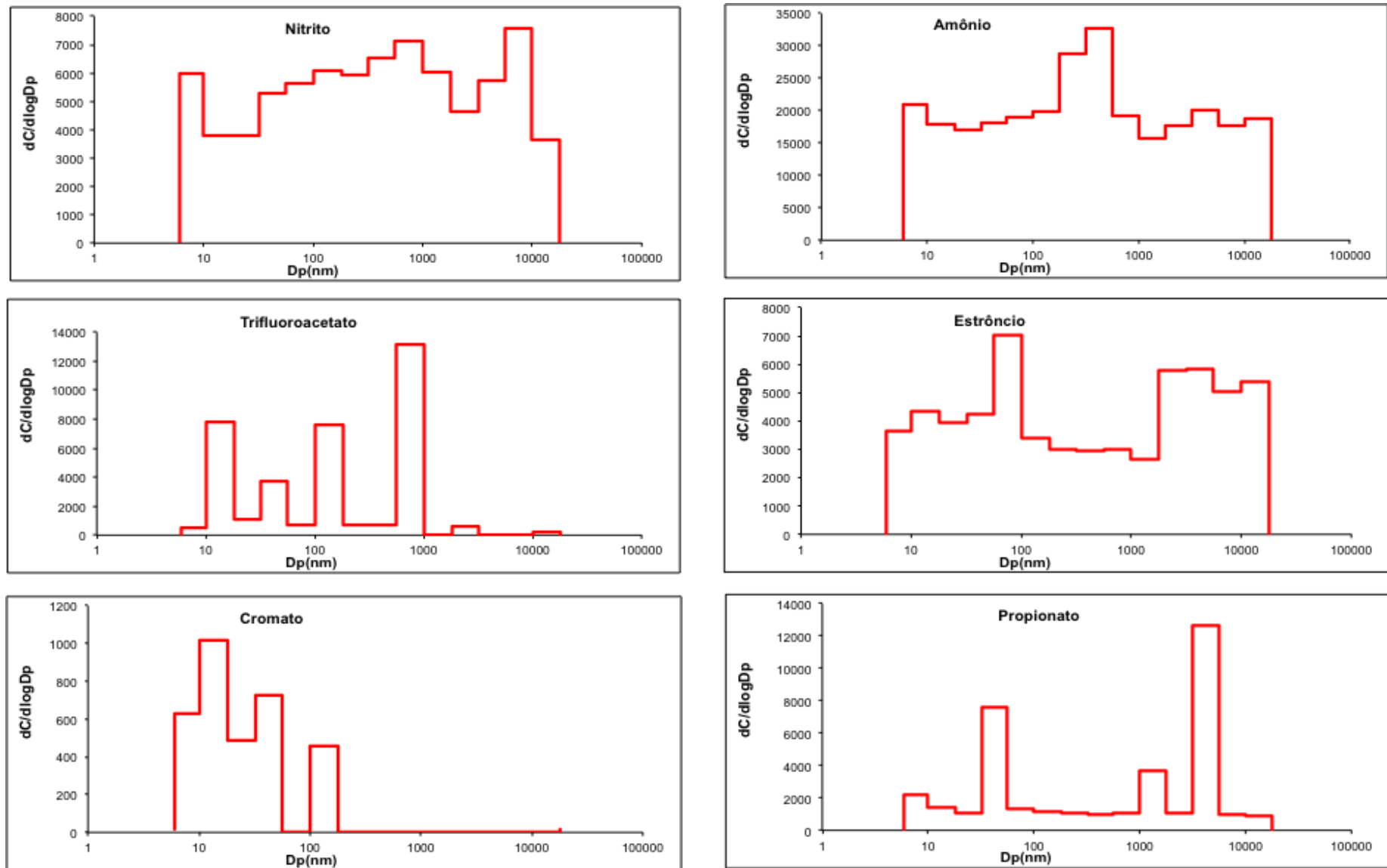


**Figura 3 – Continuação** Concentrações de espécies iônicas distribuídas em 14 faixas de tamanho no Sítio da Estação de Ônibus da Lapa - Salvador, Bahia.



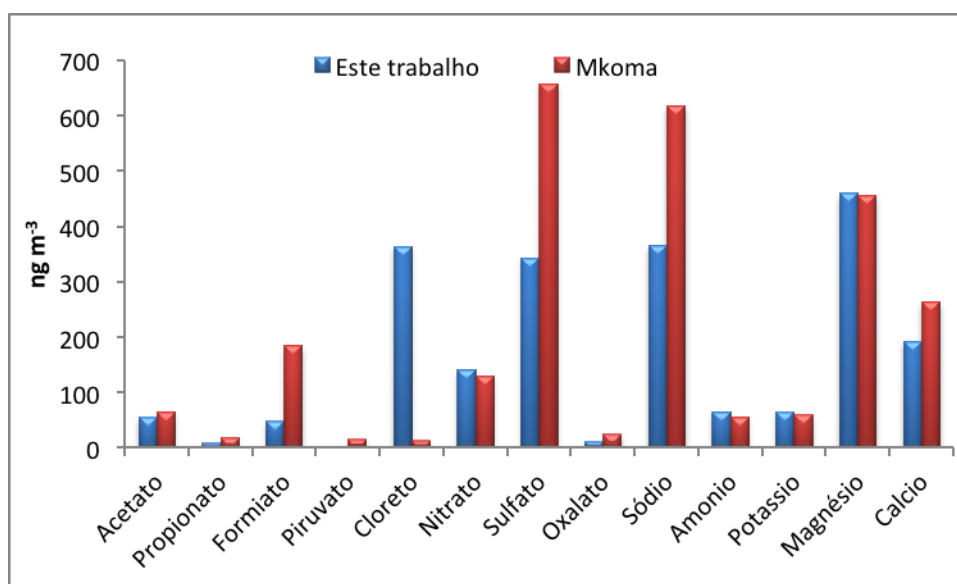
**Figura 3 – Continuação** Concentrações de espécies iônicas distribuídas em 14 faixas de tamanho no Sítio da Estação de Ônibus da Lapa - Salvador, Bahia.





**Figura 3 – Continuação** Concentrações de espécies iônicas distribuídas em 14 faixas de tamanho no Sítio da Estação de Ônibus da Lapa - Salvador, Bahia.

Em outro estudo realizado por (Mkoma et al. 2014) foi determinada a concentração de espécies iônicas no material particulado atmosférico das frações PM10 e PM2,5 na mesma estação de ônibus e coletados em paralelo com as amostras do NanoMOUDI do presente estudo. Quando comparadas com resultados obtidos na fração de PM2.5 coletadas com Hi-Vol do trabalho de Mkoma et al. (2014) com a média dos estágios do NanoMOUDI combinada para obter a fração PM2.5 (Figura 4), foi possível observar que as concentrações dos íons dos dois estudos são aproximadamente comparáveis, relativamente similares. As diferenças entre os resultados dos dois estudos deve-se à utilização de amostradores com princípios de coleta diferentes entre si (por impactação para o NanoMOUDI e por filtração para os Hi-Vol PM2.5) e que contribui para que os amostradores apresentem eficiências de coleta diferentes. A comparabilidade dos níveis de concentração dos íons estudados nos dois estudos dá a idéia de que não houve problemas durante os dois tipos de coleta de amostras e que as curvas de distribuição íons estudados em diferentes tamanhos de partículas provavelmente refletem a real distribuição de tamanho destes no ambiente.



**Figura 4** Gráfico comparativo entre as concentrações de íons determinadas por Mkoma 2009 PM10 e as realizadas neste trabalho (soma de frações NanoMOUDI PM10).

### 3.2 *Balanço iônico*

Os cálculos de balanço de iônico são ferramentas frequentemente usadas para investigar o equilíbrio entre ânions e cátions presentes no aerossol ou em outras amostras ambientais (Zhang et al. 2011; Koçak et al. 2007).

Para tanto, é necessário fazer o cálculo de equivalente iônico, assim é feita a razão entre a concentração do íon presente em determinada faixa de tamanho de partícula pela sua respectiva massa molar multiplicada pela carga do íon. Considerando que o material particulado é eletricamente neutro, a soma dos equivalentes dos cátions presentes nas partículas deve ser igual à soma dos equivalentes dos ânions. (Leal et al. 2004). Na tabela 2 encontra-se o balanço iônico para o presente estudo.

O equilíbrio iônico para todas as faixas de tamanho de partículas foi abaixo de uma unidade ( $\sum \text{ânions} / \sum \text{cátions} < 1$ ) (Tabela 2). Isso sugere que as cargas positivas dos cátions não são completamente neutralizadas pelas cargas negativas dos ânions. Isto pode ser devido a contribuições de outros ânions não medidas aqui, tais como  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . A fração de carga positiva incompletamente neutralizada seria proveniente de íons dos metais alcalinos ou alcalino-terrosos, dando assim um caráter básico ao MP. Essa basicidade do MP pode ser consequência de ressuspensões de poeira do solo causada pelo movimento de ônibus e pessoas na Estação da Lapa. Além disso, são acentuadas as concentrações de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes em abundância no concreto (Amaral et al. 2009), isto por que se levarmos em consideração que o sítio de amostragem é uma estação de ônibus subterrânea feita em concreto armado, material rico em carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e sais de magnésio, estas podem ser algumas das explicações para este déficit acentuado de ânions.

**Tabela 2** Balanço iônico calculado para as amostras da Estação da Lapa em  $\text{neq m}^{-3}$ . (n = 10).

	Nanopartícula	Ultrafina	Fina	Grossa
	<56 nm	56-320 nm	320-1800 nm	>1800 nm
F <sup>-</sup>	0,02	0,02	0,02	0,12
Lactato	0,16	0,15	0,14	1,06
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,23	0,17	0,16	0,62
Propionato	0,04	0,01	0,02	0,05
HCOO <sup>-</sup>	0,28	0,23	0,21	0,51
Piruvato	0,01	0,00	0,00	0,01
Cl <sup>-</sup>	0,49	0,33	1,03	11,8
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,10	0,10	0,11	0,12
CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,03	0,02	0,03	0,00
Br <sup>-</sup>	0,03	0,02	0,01	0,02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,39	0,27	0,45	1,53
Succinato	0,06	0,06	0,02	0,05
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,97	0,44	2,62	3,08
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,07	0,08	0,04	0,10
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,02	0,02	0,02	0,07
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00
Citrato	0,01	0,01	0,01	0,02
Na <sup>+</sup>	1,75	0,89	1,69	16,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,99	0,95	0,93	1,03
K <sup>+</sup>	0,25	0,16	0,21	1,47
Mg <sup>2+</sup>	7,19	5,18	10,5	22,3
Ca <sup>2+</sup>	2,85	1,86	1,51	5,04
Sr <sup>2+</sup>	0,09	0,08	0,05	0,13
Σ ânions	3,92	1,95	4,9	19,2
Σ cátions	13,1	9,12	14,9	46
Σ ânions / Σ cátions	0,3	0,21	0,33	0,42

### **3.3 Razões diagnóstico e PCA**

#### **3.3.1 Traçadores**

Para determinar a origem do material particulado atmosférico são utilizadas tanto espécies iônicas traçadoras, que têm uma determinada atividade como fonte principal, quanto o fracionamento por tamanho, geralmente partículas finas menores que 1,8  $\mu\text{m}$  são emitidas por fontes antrópica e as maiores por fontes biogênicas.

As partículas grandes são geralmente formadas por processos mecânicos, tais como a ressuspensão de poeira. Elas são geralmente ricas em material de ocorrência natural da crosta como, por exemplo,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  (Domingos et al. 2012).

As partículas finas podem ser ricas em carbono, nitratos, sulfatos, e íons de amônio. Estas espécies são, geralmente, formadas por combustão ou conversão gás partícula. As partículas dos dois modos não só diferem na sua origem, mas também têm diferentes destinos atmosféricas (Colbeck e Lazaridis 2010).

No entanto, o sítio de amostragem fica protegido de luz solar o que desfavorece sua contribuição fotoquímica. Deste modo, a emissão veicular que é corroborada pela concentração de sua massa prioritariamente nas frações finas, características de emissões veiculares (Tsai 2012; Wang et al. 2012).

#### **3.3.2 Razões diagnóstico**

A ferramenta de razões diagnóstico (Tabela 3) é utilizada para investigar como os íons estão relacionados entre si, isto ajuda a obter informações importantes sobre a origem e o processo de formação da partícula.

Nas frações ultrafinas, o óxido de enxofre pode ter sido oxidado a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por reações em fase gasosa, fase aquosa ou multifases com oxidantes ou radicais por condensação ou nucleação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no material particulado ou por conversão gás partícula (Tsai 2012).

A razão molar entre [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] foi 2,15 nas frações ultrafinas (Tabela 3). Este resultado indica que o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pode ter neutralizado o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na forma de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na fração ultrafina por reação de conversão gás partícula (da Rocha et al. 2012). A razão NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) indica que os gases NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> reagiram na fase vapor nas frações ultrafinas.

**Tabela 3** Razões diagnósticos dos íons coletados por NanoMOUDI na Estação de ônibus da Lapa, Salvador, Bahia (neq m<sup>-3</sup>).

Razões Diagnóstico	Partículas			
	Nano	Ultrafinas	Finas	Grossas
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,50	2,15	0,36	0,33
2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,01	4,31	0,71	0,67
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,54	3,53	2,08	0,67
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	2,01	2,83	0,90	0,09
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup> )/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,39	4,19	1,00	5,56
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,42	1,34	0,30	0,22
Na <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,89	2,04	0,65	5,22
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> )/Σ ânions	0,77	1,05	0,58	0,97
Formiato/ Acetato	1,25	1,45	1,30	0,74
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,06	1,64	5,84	2,02

#### 4 *Análises de Componentes Principais*

O modelo ajustado apresentou três componentes para as amostras de NanoMOUDI divididas em 4 faixas de tamanho, sendo nanopartículas, partículas ultrafinas, partículas finas e partículas grossas. Estas componentes explicam 75% das variâncias deste estudo (Tabela 4). A componente 1 explica 33,9% e possui pesos elevados para fluoreto (>1800 nm), acetato (>1800 nm), cloreto (>1800 nm), nitrito (>1800 nm), brometo (>1800 nm), succinato (>1800

nm), sulfato (>1800 nm), oxalato (>1800 nm), potássio (>1800 nm), magnésio (>1800 nm), sódio (>1800 nm) e cálcio (>1800 nm) esta parte da componente formada pelos altos pesos para as frações grossas é relacionada para a ressuspensão de poeira do solo e, oxalato (320-1800 nm), sódio (320-1800 nm), amônio (320-1800 nm), potássio (320-1800 nm), cálcio (56-320 nm), formiato (<56 nm), nitrato (<56 nm), acetato (<56 nm) representam as contribuições por emissões veiculares e queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis.

A componente 2 é responsável por explicar 21,3% das variâncias encontradas neste estudo e apresenta pesos elevados para brometo (<56 nm), sulfato (<56 nm), cromato (<56 nm), succinato (56-320 nm), acetato (320-1800 nm) sulfato (56-320 nm), brometo (56-320 nm) cromato (<56 nm) que são indicativos de emissões diretas de motores movidos a combustíveis fósseis.

E, por fim, a PC 3, responsável por explicar 19,8% das variâncias, apresentou pesos elevados para lactato (<56 nm), sódio (56-320 nm), magnésio (<56 nm) e cálcio (320-1800 nm). Esta componente é responsável por pesos elevados nas frações finas do NanoMOUDI, um forte indicativo conversão gás-partícula ou deposição de gases ácidos em partículas pré-existentes.

**Tabela 4** Análises de Componentes Principais (PCA) para o NanoMOUDI agrupado em quatro frações.

	<b>PC1</b> <b>(33,9%)</b>	<b>PC2</b> <b>(21,3%)</b>	<b>PC3</b> <b>(19,8%)</b>
Fluoreto <56 nm	0,33	0,46	0,53
Fluoreto 56-320 nm	0,31	0,28	0,47
Fluoreto 320-1800 nm	0,23	<b>0,78</b>	0,56
Fluoreto >1800 nm	<b>0,70</b>	-0,48	0,41
Lactato <56 nm	0,43	0,07	<b>-0,80</b>
Lactato 56-320 nm	0,47	0,59	-0,64
Lactato 320-1800 nm	0,27	0,24	-0,62
Lactato >1800 nm	0,69	0,14	-0,15
Acetato <56 nm	-0,08	0,14	0,03
Acetato 56-320 nm	0,47	0,35	-0,41

Acetato 320-1800 nm	0,32	<b>0,69</b>	-0,50
Acetato >1800 nm	<b>0,86</b>	0,19	-0,03
Acetato <56 nm	<b>0,70</b>	-0,53	0,44
Acetato 56-320 nm	0,49	-0,62	0,29
Acetato 320-1800 nm	-0,41	0,58	0,52
Acetato >1800 nm	0,13	0,10	0,11
Formiato <56 nm	<b>-0,95</b>	-0,05	-0,19
Formiato 56-320 nm	0,29	-0,15	<b>-0,75</b>
Formiato 320-1800 nm	-0,01	-0,60	-0,57
Formiato >1800 nm	-0,19	0,37	-0,17
Butirato <56 nm	0,55	-0,33	0,74
Butirato 56-320 nm	0,24	-0,34	0,12
Butirato 320-1800 nm	-0,50	-0,08	0,36
Butirato >1800 nm	0,05	0,20	<b>0,79</b>
Piruvato <56 nm	0,55	<b>-0,82</b>	-0,03
Piruvato 56-320 nm	0,19	-0,64	-0,30
Piruvato 320-1800 nm	0,76	-0,56	0,31
Piruvato >1800 nm	0,39	0,03	0,09
Monocloroacetato 56-320 nm	0,66	-0,52	0,41
Cloreto <56 nm	0,63	-0,60	0,40
Cloreto 56-320 nm	0,26	0,67	-0,46
Cloreto 320-1800 nm	<b>0,73</b>	-0,25	0,51
Cloreto >1800 nm	<b>0,88</b>	-0,31	0,32
Nitrito <56 nm	0,38	0,62	0,62
Nitrito 56-320 nm	<b>0,95</b>	0,18	-0,05
Nitrito 320-1800 nm	0,49	<b>0,72</b>	-0,04
Nitrito >1800 nm	-0,06	0,26	0,59
Trifluoroacetato <56 nm	0,65	-0,49	0,50
Trifluoroacetato 56-320 nm	0,63	-0,46	0,51
Trifluoroacetato 320-1800 nm	-0,55	-0,52	-0,51
Trifluoroacetato >1800 nm	-0,45	0,52	0,58
Brometo <56 nm	0,28	<b>-0,91</b>	0,23
Brometo 56-320 nm	0,33	<b>-0,78</b>	-0,15
Brometo 320-1800 nm	<b>0,70</b>	0,47	-0,52
Brometo >1800 nm	<b>0,86</b>	0,33	-0,05
Nitrato <56 nm	<b>0,87</b>	0,12	-0,32
Nitrato 56-320 nm	0,49	0,61	-0,61
Nitrato 320-1800 nm	<b>0,84</b>	0,13	-0,45
Nitrato >1800 nm	<b>0,72</b>	0,42	-0,51
Succinato <56 nm	-0,60	-0,64	-0,36
Succinato 56-320 nm	0,09	<b>-0,86</b>	-0,16
Succinato 320-1800 nm	0,66	-0,27	-0,15
Succinato >1800 nm	<b>0,94</b>	0,20	-0,12
Sulfato <56 nm	0,09	<b>0,83</b>	-0,16
Sulfato 56-320 nm	0,24	<b>0,89</b>	0,10
Sulfato 320-1800 nm	-0,39	0,52	0,60



Sulfato >1800 nm	<b>0,93</b>	-0,28	0,16
Oxalato <56 nm	0,05	0,01	0,06
Oxalato 56-320 nm	0,44	0,49	-0,30
Oxalato 320-1800 nm	<b>0,89</b>	-0,02	-0,09
Oxalato >1800 nm	<b>0,94</b>	0,17	-0,19
Fosfato <56 nm	-0,62	0,12	-0,30
Fosfato 56-320 nm	0,60	0,52	-0,37
Fosfato 320-1800 nm	-0,44	0,02	-0,76
Fosfato >1800 nm	0,63	0,32	-0,21
Cromato <56 nm	-0,40	<b>-0,77</b>	-0,23
Cromato 56-320 nm	-0,45	0,52	0,58
Citrato <56 nm	0,50	-0,55	0,00
Citrato 56-320 nm	-0,35	0,42	0,47
Citrato 320-1800 nm	0,47	0,23	0,28
Citrato >1800 nm	0,69	0,11	0,08
Sódio <56 nm	-0,46	-0,59	-0,54
Sódio 56-320 nm	0,29	0,30	<b>-0,82</b>
Sódio 320-1800 nm	<b>0,82</b>	-0,42	0,27
Sódio >1800 nm	<b>0,90</b>	-0,23	0,33
Amônio <56 nm	0,33	0,67	0,43
Amônio 56-320 nm	<b>0,78</b>	0,43	0,35
Amônio 320-1800 nm	<b>0,98</b>	0,14	-0,01
Amônio >1800 nm	0,54	0,23	0,71
Potássio <56 nm	-0,19	<b>-0,72</b>	-0,50
Potássio 56-320 nm	0,74	0,16	-0,61
Potássio 320-1800 nm	<b>0,84</b>	-0,12	-0,17
Potássio >1800 nm	<b>0,93</b>	-0,11	0,29
Magnésio <56 nm	-0,05	-0,24	<b>-0,94</b>
Magnésio 56-320 nm	0,53	0,50	-0,67
Magnésio 320-1800 nm	-0,35	0,66	0,46
Magnésio >1800 nm	<b>0,82</b>	0,45	-0,21
Cálcio <56 nm	0,64	-0,65	0,36
Cálcio 56-320 nm	<b>0,93</b>	-0,16	0,20
Cálcio 320-1800 nm	0,38	-0,23	<b>-0,88</b>
Cálcio >1800 nm	<b>0,97</b>	0,03	0,21
Estrôncio <56 nm	-0,29	-0,01	0,32
Estrôncio 56-320 nm	-0,33	0,64	0,68
Estrôncio 320-1800 nm	0,63	0,03	-0,63
Estrôncio >1800 nm	-0,14	0,53	-0,57

## 5 Conclusão

Na Estação de ônibus da Lapa, as emissões foram caracterizadas como oriundas de emissões diretas de veículos pesados movidos a diesel/biodiesel nas frações mais finas e por ressuspensão de poeira do chão evidenciadas nas frações mais grossas.

Os íons  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NO_3^-$  e  $PO_4^{3-}$  foram provavelmente provenientes de partículas ressuspensas do chão e os íons formiato, acetato e lactato podem ter sido primeiramente emitidos na fase gasosa com seus ácidos correspondentes e então podem ter sofrido conversão gás-partícula. Os íons cromato, succinato e brometo foram provavelmente emitidos diretamente pela queima do combustível e/ou desgaste do veículo. Os íons  $Ca^{2+}$  e  $Sr^{2+}$  a moda das partículas grossas devem ter sido provenientes da ressuspensão de partículas.

As nanopartículas foram provavelmente nucleadas pelas reações em fase gasosa entre  $NH_3$  (g) com  $SO_2$  (g) e  $NH_3$  (g) com oxalato, formando  $(NH_4)_2SO_4$  (s) e  $(NH_4)_2C_2O_4$  (s), respectivamente, formando sais não-voláteis e gerando assim, uma nova partícula (nanopartículas e/ou partículas ultrafinas). Reações similares podem ter acontecido entre a amônia e os respectivos ácidos dos íons  $NO_2^-$ , butirato, piruvato, propionato e trifluoracetato na mesma moda. Os sais de amônio são voláteis e os mesmos podem ter retornado da fase particulada para fase gasosa.

A queima da mistura diesel/biodiesel pode ter emitido diretamente partículas com todos os íons dos compostos amônio, oxalato, nitrito, butirato e piruvato. Provavelmente a emissão veicular também é responsável pelas modas das partículas finas e grossas. A presença de íons propionato corrobora com a hipótese da emissão veicular. O propionato teria sido formado pela oxidação de resíduos de glicerol presente no combustível, proveniente da reação de transesterificação do óleo utilizado para a formação do biodiesel.

## 4 Referências

- Allen, A. G., Cardoso, A. A., Rocha, G.O., *Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil*. **Atmospheric Environment**, 38(30), pp.5025–5038. 2004.
- Alves, C., Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos De Formação e Composição Orgânica. *Química Nova*, 28(5), pp.859–870. 2005.
- Amaral, L.F., Oliveira, I. R., Pandolfelli, V. C., Carlos, S., *Quelantes como aditivos anti-hidratação da magnésia (Chelants as magnesia anti-hydration additives)*. **Cerâmica**, 55, pp.400–407. 2009.
- Bellouin, N., Boucher, O., Haywood, J., Reddy, M S., Global estimate of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements. *Nature*, 438(7071), pp.1138–41. 2005.
- Brunekreef, B., Hoek, G., Schouten, L., Bausch-goldbohm, S., Fischer, P., Armstrong, B., Hughes, E., Jerrett, M., Brandt, P., *Effects of Long-Term Exposure on Respiratory and Cardiovascular Mortality in the Netherlands : The NLCS-AIR Study*. **Health Effects Institute**, (139). 2009.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de Qualidade do ar. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>2008. Acessado em dezembro de 2013.
- Cirano, M. e Lessa, G.C., *Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil*. **Revista Brasileira de Geofísica**, 25(4), pp.363–387. 2007.
- Colbeck, I. e Lazaridis, M., *Aerosols and environmental pollution*. **Die Naturwissenschaften**, 97(2), pp.117–31. 2010.
- Costabile, F., Amoroso, A., Wang, F., *Sub- $\mu$ m particle size distributions in a suburban Mediterranean area. Aerosol populations and their possible relationship with HONO mixing ratios*. **Atmospheric Environment**, 44(39), pp.5258–5268. 2010.
- da Rocha, G. O., Lopes, W. A., Pereira, P. A. P., Vasconcellos, P. C., Oliveira, F. S., Carvalho, L. S., Conceição, L. S., Andrade, J. B., *Quantification and source identification of atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes at three sites in Salvador Basin, Brazil, impacted by mobile and stationary sources*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 20(4), pp.680–692, 2009.
- da Rocha, G.O., Vasconcellos, P. C., Ávila, S. G., Souza, D. Z., Reis, E. A. O., Oliveira, P. V., Sanchez-Ccoylloc, O., *Seasonal Distribution of Airborne Trace Elements and Water-Soluble Ions in São Paulo Megacity, Brazil*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23(10), pp.1915–1924. 2012.
- Davidson, C. I., Phalen, R. F. & Solomon, P., *Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review*. **Aerosol Science and Technology**, 39(8), pp.737–749. 2005.

Delfino, R.J. Delfino, R. J., Staimer, N., Tjoa, T., Arhami, M., Polidori, A., Gillen, D. L., Kleinman, M. T., Schauer, J. J., Sioutas, C., *Association of biomarkers of systemic inflammation with organic components and source tracers in quasi-ultrafine particles. Environmental health perspectives*, 118(6), pp.756–62. 2010.

Delfino, R.J., Sioutas, C. & Malik, S., *Potential Role of Ultrafine Particles in Associations between Airborne Particle Mass and Cardiovascular Health. Environmental Health Perspectives*, 113(8), pp.934–946. 2005.

DENATRAN – Departamento Nacional de Transito, [www.denatran.gov.br](http://www.denatran.gov.br), acessado em 05/01/2014.

Deshmukh, D.K., Deb, M.K. & Mkoma, S.L., *Size distribution and seasonal variation of size-segregated particulate matter in the ambient air of Raipur city, India. Air Quality, Atmosphere & Health*, 6(1), pp.259–276. 2012.

Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.A., *An association between air pollution and mortality in six US cities. The New England Journal of Medicine*, 329(24), pp.1753–1759. 1993.

Domingos, J.S.S., Regis, A. C. D., Santos, J. V. S. De Andrade, J. B., Da Rocha, G. O., *A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. Journal of chromatography. A*, 1266, pp.17–23. 2012.

Fernandes, J. S., Carvalho, A. M., Campos, J. F., Costa, L. O., Filho, G. B., *Poluição atmosférica e efeitos respiratórios, cardiovasculares e reprodutivos na saúde humana. Revista de Medicina de Minas Gerais*, 20(1), pp.92–101. 2010.

Finlayson-Pitts, B.J. & Pitts Jr, J.N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, San Diego, California, USA: **Academic Press**. 2000.

Gui, D., Lei, J., Zeng, F., Mu, G., Zhu, J., Wang, Hu., Zhang, Q., *Characterizing variations in soil particle size distribution in oasis farmlands—A case study of the Cele Oasis. Mathematical and Computer Modelling*, 51(11-12), pp.1306–1311. 2010.

Hoek, G., Krishnan, R. M., Beelen, R., Peters, A., Ostro, B., Brunekreef, B., Kaufman, J. D., *Long-term air pollution exposure and cardio-respiratory mortality: a review. Environmental health*, 12(1), p.43. 2013.

Hoffmann, T., *Atmospheric Analytical Chemistry. Analytical and bioanalytical chemistry*, 385(1), pp.16–7, 2006.

Hsieh, L.-Y., Kuo, S.-C., Chen, C.-L., Tsai, Y. I., *Size distributions of nano/micron dicarboxylic acids and inorganic ions in suburban PM episode and non-episodic aerosol. Atmospheric Environment*, 43(29), pp.4396–4406. 2009.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br), acessado em 10/01/2014.

Inomata, Y., Igarashi, Y., Chiba, M., Shinoda, Y., Takahashi, H., *Dry and wet deposition of water-insoluble dust and water-soluble chemical species during spring 2007 in Tsukuba, Japan. Atmospheric Environment*, 43(29), pp.4503–4512. 2009.

IPCC 2007, 2007. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), United Kingdom. Kawamura, K. & Yasui, O., *Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere. Atmospheric Environment*, 39(10), pp.1945–1960. 2005.

Koçak, M., Mihalopoulos, N. & Kubilay, N., *Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. Atmospheric Environment*, 41(34), pp.7351–7368. 2007.

Kolb, C.E. & Worsnop, D.R., *Chemistry and composition of atmospheric aerosol particles. Annual review of physical chemistry*, 63, pp.471–91. 2012.

Kong, S., Lu, B., Ji, Y., Bai, Z., Xu, Y., Liu, Y., Jiang, H., *Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in size- differentiated re-suspended dust on building surfaces in an oil field city, China. , 55, pp.7–16. 2012.*

Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., *Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean. Atmospheric Environment*, 42(26), pp.6542–6550. 2008.

Leal, T.F.M., Fontenele, A.P.G. & Pedrotti, J.J., *Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. Química Nova*, 27(6), pp.855–861. 2004.

Li, J., Wang, G., Zhou, B., Cheng, C., Cao, J., Shen, Z., An, Z., *Chemical composition and size distribution of wintertime aerosols in the atmosphere of Mt. Hua in central China. Atmospheric Environment*, 45(6), pp.1251–1258. 2011.

Li, X., Li, X., Wang, L., Ji, D., Wen, T., Pan, Y., Sun, Y., Wang, Y., *Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions in the Jing-Jin-Ji urban agglomeration: Spatial/temporal variability, size distribution and sources. Atmospheric Environment*, 77, pp.250–259, 2013.

Marques, A. De & Cristina, M., *Caracterização do MP10 E MP2,5 e Distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e Rural De Londrina. Química Nova*, 32(7), pp.1750–1754. 2009.

Martins, L.D., da Silva Júnior, C. R., Solci, M. C., Pinto, J. P., Souza, D. Z., Vasconcellos, P., Guarieiro, A. L. N., Guarieiro, L. L. N., Sousa, E. T., de Andrade, Jailson B., *Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. Environmental Monitoring and Assessment*, 184(5), pp.2663–76. 2012.

Michelozzi, P., Forastiere, F., Fusco, D., Perucci, C., Ostro, B., Ancona, C., Pallotti, G., *Air pollution and daily mortality in Rome, Italy. Occupational and Environmental Medicine*, 55(9), pp.605–610. 1998.

Mkoma, S. L., da Rocha, G. O. Domingos, J. S. S., de Andrade, J. B., *Characteristics of Low-Molecular Weight Carboxylic Acids in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> Ambient Aerosols From Tanzania, Atmospheric Aerosols - Regional Characteristics - Chemistry and Physics*. Ed. **Intech**. 2012.

Mkoma, S. L., Rocha, G. O., Regis, A. C. D., Domingos, José S.S., Santos, João V.S., Andrade, S. J., Carvalho, L. S., de Andrade, J. B., *Major ions in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions*. **Fuel**, 115(x), pp.109–117. 2014.

Pereira, P.A.P., Lopes, W. A., Carvalho, L. S., da Rocha, G. O., Bahia, N. C., Loyola, J., Quiterio, S. L., Escaleira, V., Arbilla, G., de Andrade, Jailson B., *Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil*. **Atmospheric Environment**, 41, pp.7837–7850. 2007.

Queiroz, P.G.M., Jacomino, V.M.F. & Menezes, M.Â.B.C., *Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de sete lagoas, Minas Gerais*. **Química Nova**, 30(5), pp.1233–1239. 2007.

Russell, A.G. & Brunekreef, B., *A focus on particulate matter and health*. **Environmental science & technology**, 43(13), pp.4620–5. 2009.

Seinfeld, J.H. & Pankow, J.F., *Organic atmospheric particulate material*. **Annual review of physical chemistry**, 54, pp.121–40. 2003.

Souza, P. A., Souza, P. A., Mello, W. Z., Mariani, R. L., Sella, S. M., *Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração Inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP)*. **Química Nova**, 33(6), pp.1247–1253, 2010.

Tsai, J.-H., Lin, J.-H., Yao, Y.-C., Chiang, H.-L., *Size Distribution and Water Soluble Ions of Ambient Particulate Matter on Episode and Non-episode Days in Southern Taiwan*. **Aerosol and Air Quality Research**, 12(2008), pp.263–274, 2012.

Tsai, Y.I. & Cheng, M.T., *Characterization of chemical species in atmospheric aerosols in a metropolitan basin*. **Chemosphere**, 54(8), pp.1171–81. 2004.

Vicars, W.C., Sickman, J.O. & Ziemann, P.J., *Atmospheric phosphorus deposition at a montane site: Size distribution, effects of wildfire, and ecological implications*. **Atmospheric Environment**, 44(24), pp.2813–2821. 2010.

Wang, H., Zhu, B., Shen, L., Kang, H., *Size distributions of aerosol and water-soluble ions in Nanjing during a crop residual burning event*. **Journal of Environmental Sciences**, 24(8), pp.1457–1465. 2012.

Wang, X., Westerdahl, D., Chen, L. C., Wu, Y., Hao, J., Pan, X., Guo, X., Zhang, K. M., *Evaluating the air quality impacts of the 2008 Beijing Olympic Games: On-road emission factors and black carbon profiles*. **Atmospheric Environment**, 43(30), pp.4535–4543. 2009.

Wen, C.-C. & Fang, G.-C., *Characterization of size-differentiated particle composition of ionic species between Taichung Harbor (TH) and WuChi Traffic (WT) near Taiwan Strait during 2004–2005*. **Atmospheric Environment**, 41(18), pp.3853–3861. 2007.

Xu, H., Du, S., Cui, Z., Zhang, H., Fan, G., Yin, Y., *Size distribution and seasonal variations of particle-associated organochlorine pesticides in Jinan, China. Journal of Environmental Monitoring*, 13(9), pp.2605–11. 2011.

Zhang, T., Cao, J.J., Tie, X.X., Shen, Z.X., Liu, S.X., Ding, H., Han, Y.M., Wang, G.H., Ho, K.F., Qiang, J., Li, W.T., *Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources. Atmospheric Research*, 102(1-2), pp.110–119. 2011.

Zhao, J., Zhang, F., Xu, Y., Chen, J., *Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen. Atmospheric Research*, 99(3-4), pp.546–562. 2011.