



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**



Rogério Luiz da Silva

**HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (*n*-alcanos)
ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO DA ESTAÇÃO DA LAPA E REGIÕES NO
ENTORNO DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS**

**Salvador – Bahia
Dezembro de 2014**

Rogério Luiz da Silva

**HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (*n*-alcanos)
ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO DA ESTAÇÃO DA LAPA E REGIÕES NO
ENTORNO DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS**

*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: Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira

**Salvador – Bahia
Dezembro de 2014**

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Silva, Rogério Luiz da.

Hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) associados ao material particulado atmosférico da estação da Lapa e regiões no entorno da Baía de Todos os Santos / Rogério Luiz da Silva. - 2015.

157 f.:il.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2014.

1. Ar - Poluição - Lapa(Salvador, BA). 2. Ar - Poluição - Todos os Santos, Baía de (BA). 3. Ar - Análise. 4. Material particulado atmosférico. 5. Hidrocarbonetos alifáticos. I. Pereira, Pedro Afonso de Paula. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD - 363.7392

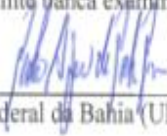
CDU - 504.3.054

TERMO DE APROVAÇÃO


ROGÉRIO LUIZ DA SILVA


HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (N-ALCANOS) ASSOCIADOS A MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA ESTAÇÃO DA LAPA E REGIÕES NO ENTORNO DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Gisele Olímpio da Rocha 
Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Wilson Araújo Lopes 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Pérola de Castro Vasconcellos 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Sandro Navckiene 
Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)
Universidade Federal de Sergipe

Aos meus pais, Ivanete Lustosa e Reginaldo Luiz, meu irmão Luciano, minha esposa Mônica Moreira e os filhos Thalles e Túcito e toda minha família. Além, é claro, de todos os meus amigos, em especial a Marcelo, Priscila, Ediglesia, Jeancarlo, Luciane, Rebsen, Ana Carla, Nina, Ana Celia, Aldo e Juliana.

“Tudo o que um sonho precisa para ser realizado é alguém que acredite que ele possa ser realizado.”

Roberto Shinyashiki

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e pela presença viva na minha caminhada e na realização de meus sonhos.

Aos meus pais Ivanete e Reginaldo e meu irmão Luciano, que sempre acreditaram em mim, que torceram, rezaram e sofreram junto comigo, a vocês o meu amor e minha gratidão eterna.

A Minha esposa Mônica que com sua paciência e amor me ajudou a enfrentar todas as dificuldades, falta de fé, momentos tristes e difíceis desta caminhada, que soube esperar e abdicar de momentos nossos e que não voltam mais, mas que acima de tudo acreditou que a vitória era nossa.

A Thalles e Tarcito pela força, pelas tantas idas e vindas semanalmente da rodoviária.

Ao meu orientador Professor Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira, pela dedicação, paciência, amizade, conhecimentos. E mesmo com todas as minhas limitações, não ter desistido de mim. Ao senhor meu muito obrigado por tudo que proporcionou em minha vida acadêmica e principalmente por ter me dado à chance de aprender e crescer como pessoa e acadêmico.

Ao professor Dr. Sandro Navickiene, por durante o mestrado ter tido a paciência em me conduzir na pesquisa, me ensinando a andar com minhas próprias pernas no laboratório e ter aceitado a contribuir mais uma vez na minha vida acadêmica agora no Doutorado como membro de minha banca de defesa.

A Professora Dra. Gisele Olímpio da Rocha, pelo conhecimento e amizade, e em especial nos períodos de amostragem, sendo fundamental para realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Wilson Araújo Lopes por ter quebrado tanto meu galho no GC/MS e pela dedicação e amizade.

A Professora Dra. Pérola de Castro Vasconcellos por ter aceitado contribuir na banca de minha defesa, para mim é uma honra sua participação nesse momento tão especial.

A todos os professores e servidores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA, em especial aos professores: Dr. Jailson Bittencourt de Andrade, Dra. Luciana Almeida Silva, Dr. Luiz Souza Carvalho.

A Dra. Eliane Teixeira Sousa pelo apoio, amizade, conhecimentos, sendo fundamental no desenvolvimento deste trabalho, meu muito obrigado mesmo.

Ao Dr. Jeancarlo Pereira dos Anjos, amigo e parceiro de todas as horas, não tenho palavras para agradecer por tudo que você fez por mim, por tudo que você contribuiu nesse trabalho, pelos conhecimentos passados, pela paciência, pela força de todos os dias, pela revisão textual da tese, pela força nas amostragens e acima de tudo por ter feito acreditar que eu podia vencer.

A Luciane Bastos, irmã científica, amiga e parceira, que tanto contribuiu para o desenvolvimento e o crescimento deste trabalho, pela paciência e ajuda incondicional, meu muito obrigado.

Ao Gueri, amigos, irmãos e parceiros para todas as horas e que foram fundamentais neste trabalho, pela paciência e pelos grandes momentos vividos neste período de estudos, farras, congressos e almoços no 36, Portinha, Tampinha, RU, dentre outros restaurantes de “luxo”. E em especial a Aldo, Ana Carla, Nina, Ana Celia, Leila, Elayne, Luciane, Daniela, Juliana, Paula e Jeancarolo.

Aos amigos do LPQ, pela colaboração, paciência e pelos grandes momentos vividos neste período, a Rafael Yoshimoura, Rafael Dourado, Rodrigo Araujo, Alain Gaujac, Lucas, Fábio, Victor, Manuela, Lilian, Aline, Neto, Luciano, Sandro Andrade, Melo, Ricardo Leal, Samanta, Adriele, e Elisson Andrade.

Ao Dr Robson Mota, por toda ajuda na parte estatística deste trabalho, pela parceria na amostragem da Lapa, pelo conhecimento passado, pela amizade e paciência, meu muito obrigado de coração.

Ao Dr. Adalberto Meneses por ter sido a pessoa a me ajudar nos primeiros passos dados na UFBA, me encaminhando o orientando.

Ao amigo, irmão e parceiro Lourival Santos, por ter aberto as portas de sua casa para minha estadia nesses mais de 4 anos, pela amizade, companheirismo e força nos momentos de desanimo.

Ao meu amigo, irmão e Compadre Marcelo Souza e minha comadre Priscila, por não terem medidos esforços para que no início de minha vida na UFBA pudesse permanecer em Salvador, mesmo sem a bolsa de estudos, que me incentivaram e acreditaram em mim, que um dia eu poderia ser um doutor em Química.

Aos amigos, professores e alunos do Colégio Estadual Felisbelo Freire e Elísio Carmelo, pelo apoio e compreensão durante a realização deste trabalho.

A Capitania dos Portos da Bahia - Marinha do Brasil, por ter fornecido tanto na Base de Aratu como na Base de Itaparica para a coleta das amostragens, sendo fundamental para a realização desse trabalho.

A Girlândia dos Santos por ter liberado o pavimento superior de sua residência para que fosse possível a realização das amostragens no sítio de Botelho.

A CAPES, pelo auxílio financeiro essencial na realização deste trabalho.

A Universidade Federal da Bahia, pelo ensino público, gratuito e de qualidade.

A todos que torceram, rezaram e oraram por mais essa vitória em minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTAS DE ABREVIATURAS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	01
2.0 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	03
2.1 – Atmosfera e a qualidade do ar.....	03
2.2 – Material Particulado Atmosférico.....	04
2.2.1 – Classificação e Processos de formação.....	05
2.2.2 – Fontes de Material Particulado Atmosférico.....	09
2.2.3 – Influência do material particulado sobre processos físicos ou químicos na atmosfera.....	11
2.2.4 – Efeitos do material particulado sobre a saúde humana.....	12
2.3 – Hidrocarbonetos Alifáticos (<i>n</i> -alcanos) associados à Material Particulado Atmosférico.....	15
2.3.1 – Definição.....	15
2.3.2 – Fontes de hidrocarbonetos alifáticos no MP.....	15
2.3.3 – Reatividade dos <i>n</i> -alcanos na atmosfera e produtos de reação.....	16
2.3.4 – <i>n</i> -alcanos como marcadores de processos naturais e antrópicos.....	19
2.4 – Métodos de amostragem, extração e análise de <i>n</i> -alcanos em Material Particulado.....	25
2.4.1 – Amostragem.....	26
2.4.2 – Extração.....	28
2.5 – Análise Instrumental.....	29
2.5.1 – Cromatografia à gás e espectrometria de massas.....	29
2.6 – Legislação sobre controle de emissões de <i>n</i> -alcanos em material particulado.....	29
3.0 – OBJETIVOS.....	33
3.1 – Objetivo geral.....	33
3.2 – Objetivos específicos.....	33

4.0 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 – Materiais.....	34
4.2 – Reagentes e solventes.....	34
4.3 – Preparo das soluções.....	34
4.4 – Limpeza dos materiais.....	34
4.5 – Equipamentos.....	35
4.6 – Amostragem.....	35
4.6.1 – Descrição dos locais de Amostragem.....	35
4.6.2 – Procedimento de Coleta das amostras.....	38
4.6.3 – Extração dos <i>n</i> -alcanos das amostras.....	40
4.7 – Análises Instrumental.....	41
5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1 – Otimização das condições cromatográficas para a determinação de <i>n</i> -alcanos em material particulado por GC-MS.....	42
5.2 – Otimização das condições de extração dos <i>n</i> -alcanos do material particulado atmosférico.....	45
5.3 – Método para determinação de <i>n</i> -alcanos em material particulado atmosférico.....	46
5.3.1 – Validação do método.....	46
5.3.1.1 – Curvas analíticas (linearidade) e faixa de trabalho.....	46
5.3.1.2 – Sensibilidade.....	50
5.3.1.3 – Limites de detecção (LD) e Limites de quantificação (LQ).....	50
5.3.1.4 – Precisão do método.....	54
5.3.1.5 – Exatidão do método.....	55
5.4 – Análise dos Dados Meteorológicos.....	55
5.5 – Concentrações de <i>n</i> -alcanos em material particulado (MP ₁₀) nos sítios amostrados.....	60
5.5.1 – LAPA – Terminal Rodoviário de Salvador (Estação Clériston Andrade).....	62
5.5.1.1 – Concentração do Material Particulado em suspensão.....	62
5.5.1.2 – Concentração de <i>n</i> -alcanos em MP ₁₀ (LAPA 2010 e 2013).....	64
5.5.1.2.1 – Em relação aos dias de amostragem.....	64

5.5.1.2.2 – Concentrações de <i>n</i> -alcanos, MP e relação <i>n</i> -alcano/MP ₁₀ por turnos de amostragem.....	70
5.5.1.2.3 – Comparativo da LAPA 2010 com a LAPA 2013.....	75
5.5.1.2.4 – Índice Preferencial de Carbono (IPC) e Carbono Máximo (C _{max}).....	78
5.5.1.2.5 – Índice WNA (Wax Normal Alkene).....	80
5.5.2 – BTS – Baía de Todos os Santos.....	82
5.5.2.1 – Concentração de MP em suspensão para o BTS.....	83
5.5.2.1.1 – Botelho.....	83
5.5.2.1.2 – Base Naval.....	84
5.5.2.1.3 – Itaparica.....	84
5.5.2.2 – Concentração de <i>n</i> -alcanos em MP ₁₀ para Botelho, Base Naval e Itaparica.....	86
5.5.2.2.1 – Botelho.....	86
5.5.2.2.2 – Base Naval.....	88
5.5.2.2.3 – Itaparica.....	90
5.5.2.2.4 – Comparativo dos resultados obtidos com os dados da literatura.....	93
5.5.2.2.5 – Índice Preferencial de Carbono (IPC) e C _{max} para os sítios Botelho, Base Naval e Itaparica.....	93
5.5.2.2.6 – Índice WNA (Wax Normal Alkane).....	97
5.5.3 – Análise exploratória multivariada.....	100
5.5.3.1 – Análise de Componentes Principais (<i>Principal Components Analysis</i> – <i>PCA</i>).....	100
5.5.3.2 – Análise de Agrupamentos Hierárquicos (<i>Hierarchical Clusters Analysis</i> – <i>HCA</i>).....	101
5.5.3.3 – Aplicação do PCA e HCA.....	102
5.5.3.3.1 – Análise de Componentes Principais (PCA).....	102
5.5.3.3.1.1 – LAPA 2010 versus LAPA 2013.....	109
5.5.3.3.2 – Botelho, Base Naval e Itaparica (Ano 2010).....	113
5.5.3.3.3 – Botelho, Base Naval, Itaparica e Lapa 2010.....	116
5.5.3.3.4 – Análises de Agrupamento Hierárquico.....	119
6.0 – CONCLUSÕES.....	121
6.0 – PESPECTIVAS FURURAS.....	123
7.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da atmosfera terrestre.....	03
Figura 2 – Agregados de partículas oriunda do processo de combustão.....	06
Figura 3 – Esquema da distribuição granulométrica do aerossol troposférico....	07
Figura 4 – Ciclo atmosférico do material particulado.....	09
Figura 5 – Esquema de reação para o ataque de radicais HO• à molécula de propano formando compostos carbonílicos.....	18
Figura 6 – Estruturas moleculares dos isoprenóides pristano e fitano.....	25
Figura 7 – Esquema geral para determinação de n-alcenos em material particulado.....	26
Figura 8 – Esquema de um amostrador de grande volume.....	27
Figura 09 – Sistema GC-MS utilizado na determinação de hidrocarbonetos alifáticos, associados a material particulado.....	35
Figura 10 – Mapa de Salvador e região Metropolitana, incluída a BTS, assim distribuídos. 1 - Botelho, Ilha de Maré (12°47'7,8" 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) e 4 – Salvador (Estação da LAPA) (12°58'58"S e 38°30'41"W).....	36
Figura 11 – Subsolo da Estação da Lapa: em destaque, o local onde foi realizada a amostragem.....	38
Figura 12 – Amostrador do tipo Hi-Vol utilizado na amostragem: em destaque, filtros (1) antes e (2) após a amostragem.....	39
Figura 13 – Carta gráfica do horâmetro após 24 horas de amostragem.....	40
Figura 14 – Resumo do Procedimento de extração e análise dos <i>n</i> -alcenos provenientes do material particulado atmosférico.....	41
Figura 15 – Cromatograma de uma solução padrão de <i>n</i> -alcenos (C ₈ – C ₄₀), 3,3 mg L ⁻¹ modo SIS.....	44
Figura 16 – Cromatograma de uma solução padrão de alcano Deuterado (C ₂₄ D ₅₀), 0,2 mg L ⁻¹ modo SIS.....	44
Figura 17 – Curvas analíticas obtidas da solução padrão de <i>n</i> -alcenos: (a) C ₁₆	

e (b) C ₁₇ na faixa de concentração de 50 a 550 µg L ⁻¹	48
Figura 18 – Curvas analíticas obtidas da solução padrão dos <i>n</i> -alcanos: (a) C ₂₅ , (b) C ₂₆ e C ₂₉ na faixa de concentração de 300 a 3300 µg L ⁻¹	49
Figura 19 – Gráficos da distribuição de frequência da direção dos ventos nos sítios de: a) Botelho; b) Base Naval de Aratu e c) Itaparica.....	56
Figura 20 – Índices Pluviométricos de Botelho (A); Base Naval (B) e Itaparica (C).....	57
Figura 21 – Dados de velocidade dos ventos de Botelho (a); Base Naval (b) e Itaparica (c).....	58
Figura 22 – Cromatogramas por CG-MS da fração de <i>n</i> -alcanos para o sítio da LAPA nos períodos de 2010 e 2013.....	62
Figura 23 – Concentrações médias (MP ₁₀) por dia de amostragem: Lapa 2010 e LAPA 2013.....	63
Figura 24 – Concentrações médias (MP ₁₀) por turno de amostragem: Lapa 2010 e Lapa 2013.....	63
Figura 25 - Perfil da concentração de <i>n</i> -alcanos para a LAPA 2010.....	66
Figura 26 – Contribuição relativa, por dia, para as concentrações médias de cada <i>n</i> -alcano, determinada na Estação da Lapa em 2010.....	67
Figura 27 - Perfil da concentração de <i>n</i> -alcanos para a LAPA 2013.....	68
Figura 28 – Contribuição relativa, por dia, para as concentrações médias de cada <i>n</i> -alcano, determinado na Estação da Lapa em 2013.....	69
Figura 29 – Perfil da concentração de <i>n</i> -alcanos, por turno, para a Lapa 2010...	71
Figura 30 – Contribuição relativa, por turno, para as concentrações médias de cada <i>n</i> -alcano, determinado na Estação da Lapa em 2010.....	72
Figura 31 – Perfil da concentração de <i>n</i> -alcanos, por turno, para a Lapa 2013...	73
Figura 32 – Contribuição relativa, por turno, para as concentrações médias de cada <i>n</i> -alcano, determinado na Estação da Lapa 2013.....	74

Figura 33 – Comparativo dos resultados de <i>n</i> -alcanos totais (C ₁₂ -C ₃₄) por dia de amostragem para Lapa nos períodos de 2010 e 2013.....	76
Figura 34 – Comparativo dos resultados de <i>n</i> -alcanos totais (C ₁₂ -C ₃₄) por turno de amostragem para Lapa nos períodos de 2010 e 2013.....	76
Figura 35 – Comparativo dos resultados das médias de <i>n</i> -alcanos (C ₁₂ -C ₃₄) por turno de amostragem para Lapa nos períodos de 2010 e 2013.....	77
Figura 36 – Contribuição natural (WNA) para os <i>n</i> -alcanos (C ₁₂ – C ₃₄) para a LAPA 2010 e 2013, respectivamente.....	82
Figura 37 – Concentrações de MP em suspensão para Botelho.....	83
Figura 38 – Concentrações de MP em suspensão para Base Naval.....	84
Figura 39 – Concentrações de MP em suspensão para Itaparica.....	85
Figura 40 – Perfil da concentração de <i>n</i> -alcanos para a Botelho.....	86
Figura 41 – Contribuição relativa, por dia, para as concentrações médias de cada <i>n</i> -alcano, determinado para a Botelho.....	87
Figura 42 – Perfil da concentração de <i>n</i> -alcanos para a Base Naval.....	88
Figura 43 – Contribuição relativa, por dia, para as concentrações médias de cada <i>n</i> -alcano, determinado para a Base Naval.....	89
Figura 44 – Perfil da concentração de <i>n</i> -alcanos para Itaparica.....	90
Figura 45 – Contribuição relativa, por dia, para as concentrações médias de cada <i>n</i> -alcano, determinado para Itaparica.....	91
Figura 46 – Concentrações totais de <i>n</i> -alcanos por dia de amostragem para os sítios Botelho, Base Naval e Itaparica.....	92
Figura 47 – Índice Preferencial de Carbono petrogênico (IPC _{petrogênico}) e índice Preferencial de Carbono Biogênico (IPC _{biogênico}) para a Botelho.....	95
Figura 48 – Índice Preferencial de Carbono petrogênico (IPC _{petrogênico}) e índice Preferencial de Carbono Biogênico (IPC _{biogênico}) para a Base Naval.....	96

Figura 49 – Índice Preferencial de Carbono petrogênico ($IPC_{\text{petrogênico}}$) e índice Preferencial de Carbono Biogênico ($IPC_{\text{biogênico}}$) para a Itaparica.....	96
Figura 50 – Contribuição Natural (WNA) para os homólogos ($C_{11} - C_{35}$) para os sítios de Botelho, Base Naval e Itaparica.....	99
Figura 51 – Exemplo de dendograma.....	102
Figura 52 – Gráfico de <i>loadings</i> das componentes principais PC1 versus PC2 para LAPA Ano 2010.....	105
Figura 53 – Gráficos dos escores das componentes principais PC1 versus PC2.	106
Figura 54 – Gráfico de <i>loadings</i> das componentes principais PC1 versus PC2 para a LAPA ano 2013.....	108
Figura 55 – Gráficos dos escores das componentes Principais PC1 versus PC2 para a Estação da LAPA 2013.....	109
Figura 56 – Gráfico dos <i>loadings</i> da componente principal PC1 versus PC2, para as amostras de dois períodos de Coleta (LAPA Ano 2010 e LAPA Ano 2013) obtidos a partir da análise por GC-MS.....	112
Figura 57 - Gráfico do escores da componente principal PC1 versus PC2, para as amostras de dois períodos de Coleta (LAPA Ano 2010 e LAPA Ano 2013) obtidos a partir da análise por GC-MS.....	113
Figura 58 – Gráfico dos <i>loadings</i> das componentes principais PC1 versus PC2 Ilha de maré, Base Naval e Itaparica.....	115
Figura 59 – Gráfico dos escores da componente principal PC1 versus PC2, para as amostras de dois períodos de Coleta (Base Naval, Ilha de Maré (Botelho) e Itaparica.....	116
Figura 60 – Gráfico dos <i>loadings</i> das componentes principais PC1 versus PC2 Ilha de maré, Base Naval, Itaparica e LAPA 2010.....	117
Figura 61 – Gráfico dos escores principais PC1 versus PC2 Ilha de maré, Base Naval, Itaparica e LAPA 2010.....	119
Figura 62 – Dendograma obtido para HCA para as amostras de n-alcenos dos sítios Ilha de Maré, Base Naval, Itaparica e LAPA (2010).....	120

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades das partículas de 0,1-2,5 µm e de 2,5-10µm no meio ambiente.....	08
Tabela 2 – Resumo dos estudos epidemiológicos sobre efeitos à saúde por exposição a material particulado.....	13
Tabela 3 – Constantes de velocidade para a reação entre diferentes alcanos e radicais HO• a 25°C (298K).....	17
Tabela 4 – Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (CONAMA, 2013).....	31
Tabela 5 – Limites máximos de emissão de HC para Veículos Automotores Leves.....	31
Tabela 6 – Limites máximos de emissão de HC para Veículos Automotores Pesados.....	32
Tabela 7 – Fórmula Molecular, massas moleculares e tempos de retenção para os <i>n</i> -alcanos analisados.....	42
Tabela 8 – Avaliação do melhor solvente de extração para o método analítico.....	46
Tabela 9 – Parâmetros das curvas analíticas e os respectivos coeficientes de determinação (r^2).....	47
Tabela 10 – Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para os <i>n</i> -alcanos analisados.....	51
Tabela 11 – Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para os <i>n</i> -alcanos analisados, considerando o volume amostrado.....	52
Tabela 12 - Médias das áreas dos picos ($n = 6$) e coeficientes de variação (CV) obtidos para cada pesticida na avaliação da precisão do método.....	54
Tabela 13 – Dados meteorológicos coletados na miniestação meteorológica em cada sítio de amostragem.....	56
Tabela 14 – Médias diárias de temperatura e umidade relativa do ar na Estação da Lapa nos períodos de amostragem.....	59
Tabela 15 – Concentração média, mínima, máxima e total de <i>n</i> -alcanos (ng m^{-3}) nos sítios estudados.....	61
Tabela 16 - Concentração de <i>n</i> -alcanos totais ($C_{12} - C_{34}$), PM_{10} e relação <i>n</i> -alcano/ PM_{10} para a LAPA 2010 e 2013, respectivamente.....	65
Tabela 17 - Concentração total de <i>n</i> -alcanos, PM_{10} e relação <i>n</i> -alcano/ PM_{10} , por turno, para a LAPA 2010 e 2013 respectivamente.....	70

Tabela 18 – Parâmetros diagnósticos de n-alcenos para a LAPA.....	79
Tabela 19 – Estimativas das contribuições natural e antrópica para <i>n</i> -alcano (C ₁₂ -C ₃₄) na Estação da Lapa.....	81
Tabela 20 – Parâmetros diagnósticos de n-alcenos para os sítios estudados.....	94
Tabela 21 – Variação da contribuição natural dos <i>n</i> -alcenos (C ₁₂ – C ₃₄).....	97
Tabela 22 – Variância explicada ao longo das componentes principais.....	103
Tabela 23 – Valores de loadings das duas primeiras componentes principais PC1 e PC2 para as concentrações dos <i>n</i> -alcenos para as amostras da estação da Lapa (2010).....	104
Tabela 24 – Variância explica ao longo das componenetes principais.....	106
Tabela 25 – Valores de <i>loadings</i> para duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) para os <i>n</i> -alcenos para as amostras da Estação da LAPA 2013.....	107
Tabela 26 – Variância explicada para os dois períodos de amostragem na Lapa 2010 e 2013 ao longo dos componentes principais.....	109
Tabela 27 – Valores de <i>loadings</i> para duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) para as amostras da Lapa 2010 versus Lapa 2013.....	111
Tabela 28 – Variância explicada ao longo das componentes principais, para as amostras de Botelho, Base Naval e Itaparica.....	113
Tabela 29 – Valores de <i>loadings</i> das duas primeiras componentes principais PC1 e PC2 para as análises por GC-MS, sendo Botelho, Base Naval e Itaparica.....	114
Tabela 30 – Variância explicada ao longo das componentes principais.....	116
Tabela 31 – Valores de <i>loadings</i> das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) para as amostras de Botelho, Base Naval, Itaparica e Lapa 2010.....	117

LISTAS DE ABREVIATURAS

AGV – Amostrador de grande volume

BTS - Baía de Todos os Santos

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental

CG-EM – Cromatografia à gás/Espectrometria de Massas

CODEBA – Companhia das Docas do Estado da Bahia

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

COV - Compostos Orgânicos Voláteis

EPA – Environmental Protection Agency

HC – Hidrocarbonetos alifáticos

HCA - Análise de Agrupamento Hierárquico (do inglês, Hierarchical Cluster Analysis)

IARC – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

INMETRO – Instituto Nacional de Meteorologia

IPC – Índice Preferencial de Carbono

MCR – Mistura complexa não resolvida

MO – Material Orgânica

MP – Material particulado

MP_{2,5} – Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm)

MP₁₀ – Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm)

MPA – Material particulado atmosférico

OMS – Organização Mundial de Saúde

PCA – Análise de Componentes Principais (do inglês, Principal Component Analysis)

PCI – Produto de Combustão Incompleta

PF – Partículas finas

PROCONVE – Programa de Controle da Poluição de Ar por Veículos

Automotores

PTS – Partículas Totais em Suspensão

PUF – Partículas Ultra finas

TON – Toneladas

WHO – Organização mundial da Saúde (do inglês, World Health Organization)

WNA – do inglês, Wax Normal Alkane

RESUMO

O material particulado atmosférico (MP) compõe-se de partículas de materiais sólidos ou líquidos que ficam suspensas no ar nas formas de fumaça, poeira, neblina, dentre outras, cujo diâmetro pode ser de até 100 μm . A distribuição, concentração e composição são importantes para medir o grau de toxicidade. Os *n*-alcanos presentes no MP podem ser oriundos de fontes naturais ou antrópicas, tendo a possibilidade de investigação das fontes de emissão do MP. O objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos de média e alta massa molecular (C_{10} a C_{35}), associados ao material particulado atmosférico, em localidades do entorno da Baía de Todos os Santos e da Estação Clériston Andrade (LAPA), na cidade de Salvador-BA. A quantificação dos *n*-alcanos no MP envolveu duas etapas: a extração por ultrassom e a determinação por CG-EM. Os parâmetros analíticos, limites de detecção e quantificação e precisão, foram adequados. A exatidão foi avaliada com o padrão de alcano deuterado ($C_{24}D_{50}$). As recuperações também avaliadas em três níveis de recuperação (200, 600 e 1200 $\mu\text{g L}^{-1}$), alcançaram valores de 80%, 95,16% e 98,07%. Nos sítios da BTS e da Estação da LAPA, as amostras foram coletadas utilizando Hi-Vol (MP_{10}). As concentrações de MP obtidas da média diária dos turnos manhã, tarde e noite foram de 141,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a Lapa (2010) e 91 $\mu\text{g m}^{-3}$ para Lapa (2013). O somatório das concentrações de *n*-alcanos médias, mínimas e máximas (C_{10} a C_{35}) obtiveram-se valores de 184,9, 77,94 e 294,22 ng m^{-3} para LAPA (2010), 180,0, 114,74 e 238,5 ng m^{-3} para a LAPA (2013); 32,70, 24,0 e 44,2 ng m^{-3} para Botelho; 27,30, 20,30 e 51,31 ng m^{-3} para a Base Naval e 62,10, 49,0 e 83,1 ng m^{-3} para Itaparica. Foram encontrados para os sítios estudados C_{max} de C_{32} (LAPA 2010), C_{29} (LAPA 2013); C_{32} (Botelho); C_{32} (Base Naval) e C_{29} (Itaparica). Em relação ao IPC pode-se observar valores de 0,96 a 1,06 para Lapa 2010, 1,04 a 1,08 para Lapa 2013; 0,92 (Botelho), 0,95 (Base Naval) e 0,96 (Itaparica), indicativo de emissões por fontes antrópicas. Os resultados da Lapa 2013, apesar de apresentar perfil semelhante aos resultados de 2010, houve uma redução das concentrações de *n*-alcanos e já a comparação dos resultados obtidos para os sítios da BTS e da LAPA com outras localidades demonstram que os níveis tanto para a concentração de *n*-alcano, quanto para a massa de material particulado estão próximos aos encontrados na literatura. Parâmetros com a razão $C_{\text{ímpar}}:C_{\text{par}}$, contribuição biogênica (WNA) e C_{max} , determinaram um perfil de *n*-alcanos emitidos por fontes antrópicas. As análises estatísticas (PCA e HCA) demonstraram que boa parte das concentrações de *n*-alcanos encontrados está relacionada a fontes antrópicas, o que confirma os demais parâmetros analisados. No caso da Lapa 2010 as duas componentes principais explicam 67,28% e a Lapa 2013 72,38% da variância total, e em relação ao comparativo entre os dois períodos esse valor foi de 72,62%. Já para as amostras de Botelho, Base Naval e Itaparica foi de 88,89% para as duas primeiras componentes, e ao analisá-las foi possível observar a não predominância de carbono ímpar-par, característico de emissões antrópicas. Um fator importante foi a confirmação de dados verificados nas análises das concentrações de *n*-alcanos, como as semelhanças entre as amostras de Botelho e Base Naval e as diferenças em relação a Lapa e Itaparica, sendo confirmado pela análise de agrupamento hierárquico (HCA).

Palavras Chaves: Material particulado, *n*-alcanos, Extração por Ultrassom, CG-EM, Estação da Lapa e Baía de Todos os Santos.

ABSTRACT

The atmospheric particulate matter (PM) is made up of particles of solid or liquid materials which remain suspended in the air in the form of smoke, dust, fog, among others, whose diameter can be up to 100 micrometers. The distribution, composition and concentration are important to measure the toxicity thereof. The n-alkanes present in the MP can be from natural or anthropogenic sources, which gives the compound the ability to research the sources of emissions from the MP. The aim of this study was determine the atmospheric concentrations of aliphatic hydrocarbons of medium and high molecular weight (C₁₀ to C₃₅) associated with particulate matter in the surrounding towns of Todos os Santos Bay and Clériston Station Andrade (LAPA), the city Salvador-BA, estimating the contributions of these species in soil-atmosphere exchanges. The quantification of n-alkanes in MP involved two steps: extraction by ultrasound bath and the determination using GC-MS. The analytical parameters, such as threshold detection, quantitation and accuracy are suitable for the purpose. The accuracy of the extraction was evaluated using the standard deuterated alkane (C₂₄D₅₀). The recoveries achieved rates accepted by the literature. In the BTS sites and the LAPA station, samples were collected using Hi-Vol (MP 10). Concentrations of MP obtained considering the average daily shifts morning, afternoon and evening was 141.3 $\mu\text{g m}^{-3}$ for the Lapa (2010) and 91 $\mu\text{g m}^{-3}$ for Lapa (2013). The concentrations of maximum total n-alkanes (C₁₀ to C₃₅) yielded values ranging from 209-418 ng m^{-3} to Lapa (2010) 114-238 ng m^{-3} to Lapa (2013). The samples analyzed in BTS sites showed maximum values of total n-alkanes 51.27 ng m^{-3} (Tide Island), 41.8 ng m^{-3} (Naval Base) and 88.4 ng m^{-3} (Itaparica). The comparison of the results obtained for the BTS sites and LAPA with other localities show that the levels for both the concentration of n-alkane, and for the mass of particulate matter are close to those found in the literature. Parameters with Címpar reason: C_{PAR}, biogenic contribution (WNA) and C_{max} determined a profile of n-alkanes emitted by anthropogenic sources. Statistical analyzes (PCA and HCA) showed that much of the concentrations of n-alkanes found is related to anthropogenic sources, which confirms the remaining parameters.

Key words: Particulate matter, n-alkanes, Ultrasonic straction, GC-MS, Lapa, Todos os Santos Bay.

1 – INTRODUÇÃO

O material particulado atmosférico (MP) desempenha um importante papel na química da atmosfera e na saúde humana. Vários estudos epidemiológicos vêm associando exposições diárias de pessoas ao MP com o aumento de incidência de mortes prematuras e problemas respiratórios em crianças. Entre as várias espécies orgânicas e inorgânicas associadas ao MP, destacam-se os metais, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e também os hidrocarbonetos alifáticos de média e alta massa molecular (HC) (Pereira et al., 2007; Da Rocha et al., 2009).

A despeito do fato de os HC não apresentarem tantos efeitos prejudiciais aos sistemas biológicos como os HPA e seus derivados nitrados e oxigenados, seu papel na química da atmosfera é igualmente importante. Hidrocarbonetos alifáticos formam uma fração considerável da matéria orgânica total presente no material particulado atmosférico, além de conterem vários marcadores importantes, que podem fornecer informações importantes sobre os tipos de fontes atuantes no local. A reação inicial dos HC na atmosfera geralmente se dá através dos radicais HO \cdot , produzindo água e um radical alquil do tipo \cdot R, via abstração de hidrogênio. As taxas de velocidade da reação à temperatura ambiente são da ordem de 10^{-11} cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, aumentando conforme o aumento do tamanho da cadeia e da complexidade estrutural do HC (Finlayson e Pitts, 2000). Uma vez formados, os radicais alquil são convertidos, através de reações, em radicais alquilperóxi (\cdot ROO) e alcóxi (\cdot RO), os quais em seqüência agirão como precursores para a formação de ozônio, nitratos de alquila e compostos carbonílicos. Os efeitos tóxicos desses oxidantes fotoquímicos são bem conhecidos (Finlayson-Pitts, 2000; Pereira et al., 1999). Por outro lado, estudos conduzidos em câmaras de *smog* têm mostrado que compostos alifáticos e aromáticos, mutagênicos, contendo substituintes nitrogenados, são produzidos na atmosfera quando hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos são expostos a NO_x e radiação solar (De Andrade et al., 2002). Dessa maneira, as reações que ocorrem na atmosfera com alguns dos compostos que são emitidos primariamente, podem ter um efeito significativo no potencial genotóxico do ar ambiente.

Em trabalho anterior, foram reportadas concentrações atmosféricas e variações ao longo do dia na estação da Lapa e no túnel Américo Simas, localizados na cidade de Salvador – BA, para onze hidrocarbonetos alifáticos (C₁₉ a C₂₉) associados ao material

particulado. Seus níveis e perfis foram discutidos e comparados aos de HPA coletados nos mesmos locais. Como resultado, observou-se que na estação da Lapa as concentrações atingiram um máximo durante o dia, correspondendo ao horário de maior movimento, em concordância com as observações para os HPA. Adicionalmente, os valores de C_{max} e das razões entre as concentrações de C_{impar} e C_{par} sugeriram que, em ambos os sítios, a fonte de emissões para os hidrocarbonetos alifáticos eram de origem petrogênica, mais especificamente as emissões provenientes da exaustão de veículos leves e pesados (Pereira et al., 2003; Claxton et al., 2004). Com relação a outros sítios receptores, todavia, não se pode desprezar a *priori* a possível contribuição das emissões biogênicas. Sendo assim, o conhecimento das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos de média e alta massa molecular na atmosfera, bem como o estabelecimento de seus perfis e identificação das principais fontes, é de grande importância para o diagnóstico da qualidade do ar.

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – Atmosfera e a qualidade do ar

A atmosfera terrestre corresponde a toda camada gasosa que envolve a Terra e estende-se por muitos quilômetros, com início na superfície terrestre. Ela é bastante uniforme por toda a sua extensão em relação aos seus principais componentes químicos; entre os quais pode-se destacar o nitrogênio, com 780.900 ppm; oxigênio com 209.400 ppm; argônio com 9.300 ppm e dióxido de carbono com 370 ppm, entre outros. O ar, porém, está longe de ser uniforme sob outros aspectos. Ele fica mais rarefeito quanto maior for a altitude; e a densidade cai, quase que exponencialmente, quanto maior for a distância da superfície. Na Figura 1 é mostrado um esquema ilustrativo da atmosfera terrestre. (Martins et al., 2003).

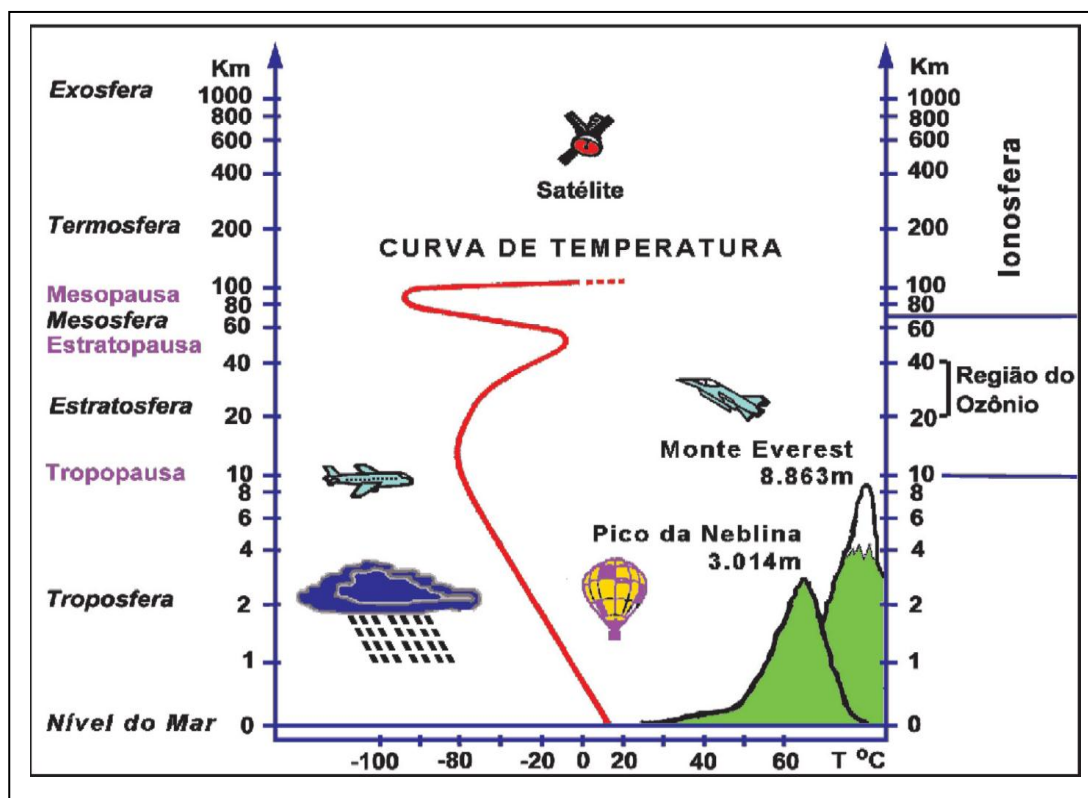


Figura 1 - Representação da atmosfera terrestre. (Fonte: Martins et al., 2003).

Tendo papel fundamental para a vida existente no planeta, a atmosfera serve como uma proteção e como um meio de transporte de calor e água (de Andrade, 2002).

Dividindo-se a atmosfera terrestre em compartimentos de acordo com a altitude, temos primeiramente a troposfera, região em que vivemos, a qual estende-se da superfície do solo até a tropopausa. Sua altitude varia entre cerca de 18 km nos trópicos,

12 km em latitudes médias e 6 a 8 km nos pólos; caracteriza-se por um decréscimo progressivo da temperatura com o aumento da altitude e, particularmente na ausência de poluição, sua composição é homogênea e predominantemente composta de N₂, O₂, CO₂ e H₂O (Martins et al., 2003).

Além disso, Martins et al, 2003, destaca que, “Na troposfera acontece a maior parte das reações químicas envolvendo as espécies presentes na atmosfera, bem como nela residem os principais mecanismos de remoção de substâncias e os processos climáticos e meteorológicos. Imediatamente acima da troposfera tem-se a estratosfera, que vai até uma altitude de aproximadamente 50 km, delimitada pela estratopausa. Nesta camada, a temperatura obedece a um gradiente positivo, resultante da energia de reações fotoquímicas envolvendo o ozônio e oxigênio molecular. Cerca de 90% do ozônio contido na atmosfera está na estratosfera, sendo este ozônio responsável pela filtração da radiação ultravioleta de alta energia, proveniente da luz solar...” (p. 29).

Braum et al.,2003, destaca ainda que, “a atmosfera torna-se ainda mais importante, pois, por dia, aproximadamente 12 m³ (15 kg) de ar são inalados pela maioria dos indivíduos, quantidade essa que pode variar com a idade e nível de atividade de cada pessoa. É de se esperar que a qualidade do ar respirado, afete o funcionamento do metabolismo celular do organismo e, portanto, a saúde do indivíduo” (p.472).

2.2 – Material Particulado Atmosférico

Além dos gases presentes na atmosfera, destacam-se também as partículas em suspensão, as quais são constituídas de poeira, fumaça e todo tipo de material sólido ou líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho (Pereira et al., 1999; de Andrade et al., 2002).

Melo et al., 2010, define material particulado (MP) atmosférico como sendo, “constituído por uma mistura complexa de partículas líquidas e sólidas dispersas no ar (aerossóis), de tamanho na faixa entre poucos nanômetros até aproximadamente 100 µm. Essa faixa de tamanho compreende desde núcleos constituídos por poucas moléculas agrupadas, até gotículas de nuvens e partículas provenientes da litosfera, hidrosfera e biosfera. Essas partículas podem ser emitidas diretamente de suas fontes ou formadas por reações

químicas na atmosfera, constituindo, respectivamente, as chamadas partículas primárias e secundárias” (p. 1247).

O material particulado desempenha um papel importante no clima e na química da atmosfera, além de causar efeitos nocivos à saúde humana. A interação das partículas com a radiação solar afeta as mudanças climáticas porque elas podem absorver ou refletir a radiação solar, ou ainda, atuar como núcleo de condensação de nuvens (Melo et al., 2010).

Alves, 2005, destacou que, "os aerossóis participam em diversos fenômenos naturais, como a formação de nuvens e a precipitação, o balanço radiativo da atmosfera, a visibilidade, as permutas de material em suspensão entre o oceano e a troposfera e as eventuais modificações na camada de ozônio (...) e pelas características qualitativas e importância quantitativa da sua presença na atmosfera, o material particulado se constitui ainda num dos principais tipos de poluentes monitorados nas redes de medida da qualidade do ar” (p. 859).

A forma mais comum de se medir a concentração do material particulado atmosférico é o índice de material particulado (MP), que é definido como a massa de material particulado em um determinado volume de ar. A unidade mais comum do índice de MP é o micrograma por metro cúbico ($\mu\text{g m}^{-3}$). Vale ressaltar que, como será discutido posteriormente, partículas menores têm um maior efeito prejudicial à saúde humana do que partículas maiores (Kotz et al., 2009).

O material particulado tem sua classificação pelo tamanho, considerando o diâmetro aerodinâmico médio das partículas. Com isso, as partículas inaláveis grossas (MP_{2,5-10}) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio no intervalo de 2,5 a 10 μm enquanto as partículas finas ou respiráveis (MP_{2,5}) são as inferiores a 2,5 μm . O MP com diâmetro inferior a 2,5 μm ainda pode ser subdividido em material particulado quase-ultrafino ($d_p < 1,0 \mu\text{m}$) e ultrafino ($d_p < 0,1 \mu\text{m}$).

2.2.1 – Classificação e processos de formação

Embora a maioria das partículas atmosféricas apresente formatos irregulares (Figura 2), é conveniente tratá-las como se fossem esféricas (Barone et al., 2008).

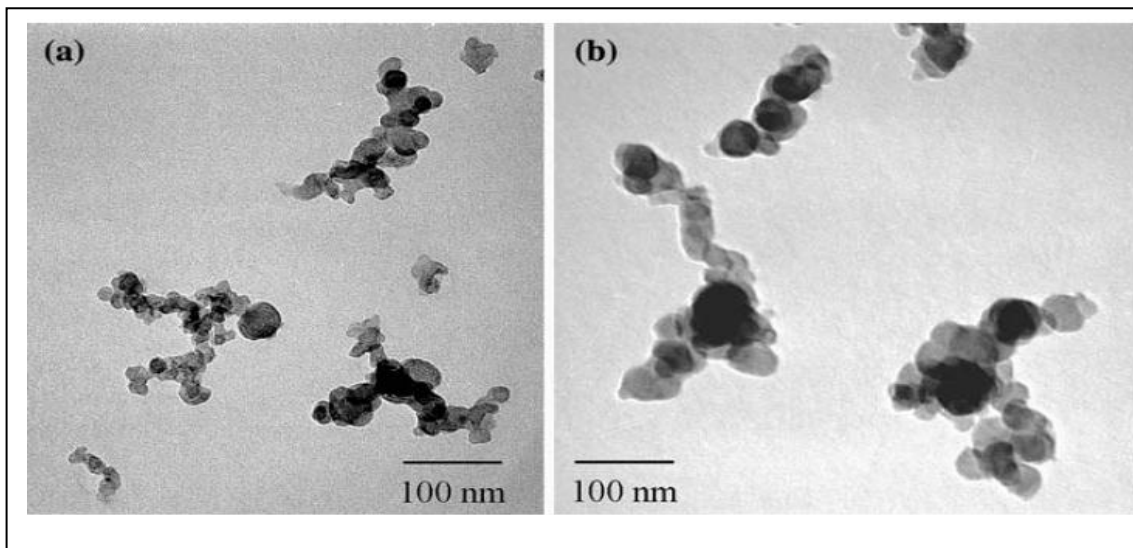


Figura 2- Agregados de partículas oriundas do processo de combustão (Fonte: Barone et al, 2006 e 2008).

Em 1973, Whitby (Whitby, K. T.; III International Conference on Nucleation, Leningrad, URSS, 1973) iniciou a representação das distribuições por tamanhos em gráficos com eixos logarítmicos. Nessa distribuição classificou as partículas de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico em grossas ($d_p > 2,5 \mu\text{m}$) e finas ($d_p \leq 2,5 \mu\text{m}$). Outro tipo de classificação é quanto ao processo de formação e crescimento, nesse as partículas são subdivididas em modo de nucleação ($d_p = 0,001-0,1 \mu\text{m}$), modo de acumulação ($d_p = 0,1 - 1 \mu\text{m}$) e modo de sedimentação ($d_p > 1,0 \mu\text{m}$). Assim, no modo de nucleação incluem-se os aerossóis que resultam da conversão gás-partícula; o modo de acumulação é formado por coagulação e condensação heterogênea; e o modo de sedimentação engloba as partículas produzidas por processos mecânicos (Figura 3) (Finlayson-Pitts, 2000)

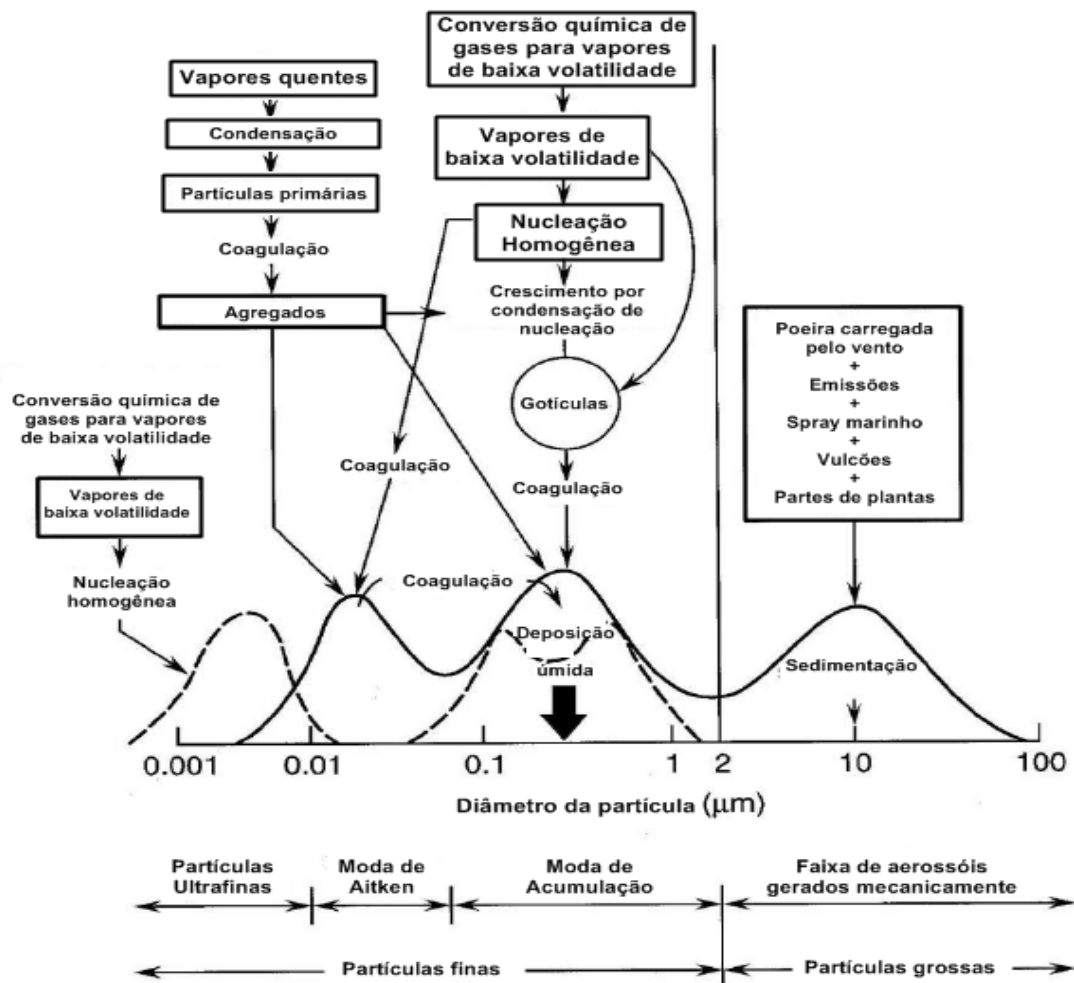


Figura 3- Esquema da distribuição granulométrica do aerossol troposférico. Fonte: adaptado de FINLAYSON-PITTS e PITTS JR., 2000.

Na fração grossa, o material particulado inclui sal marinho, poeira proveniente do solo e fragmentos biológicos; na fração fina, incluem-se íons solúveis em água, tais como o sulfato, nitrato e amônio, que resultam da conversão gás-partícula após oxidação, e na fase gasosa, de compostos gasosos de sulfatos nitrogenados e uma mistura de hidrocarbonetos e de compostos orgânicos oxigenados (Oliveira, 2006).

As partículas grossas tendem a sedimentar enquanto as partículas finas podem ser transportadas pelo ar durante dias ou até mesmo semanas, dependendo do diâmetro aerodinâmico e turbulência do ar. Enquanto que as partículas grossas são formadas por processos mecânicos, o material particulado fino forma-se principalmente por reações químicas e pela coagulação (processo também chamado de acumulação) de partículas ainda menores, incluindo a condensação de moléculas gasosas (Silva, 2011). Na Tabela

1 estão descritas as principais propriedades das partículas finas e grossas que compõem o material particulado.

Tabela 1- Propriedades das partículas de 0,1-2,5 μm e de 2,5-10 μm no meio ambiente. (Fonte: Silva, 2011).

Propriedades	Partículas de 0,1-2,5 μm	Partículas de 2,5-10 μm
Fontes	Gases	Partículas grandes/gotículas
Processos de formação	Reações químicas; nucleação; condensação e coagulação	Ruptura mecânica
Solubilidade	Em grande parte solúvel e higroscópica	Pouco solúvel e não-higroscópica
Tempos de permanência na atmosfera	Dias a semanas	Minutos a horas
Distância de viagem	Centenas de milhares de quilômetros	De um a dezenas de quilômetros

A formação das partículas secundárias em várias faixas de tamanho através de reações químicas na atmosfera, pode ocorrer através de numerosos mecanismos, como ilustrado na Figura 3.

Uma vez na atmosfera, ocorrem interações/transformações químicas e físicas nas partículas, as quais promovem alterações em seu tamanho, número e composição, até que sejam removidas por processos naturais. A Figura 4 é ilustra um modelo de ciclo atmosférico para o material particulado.

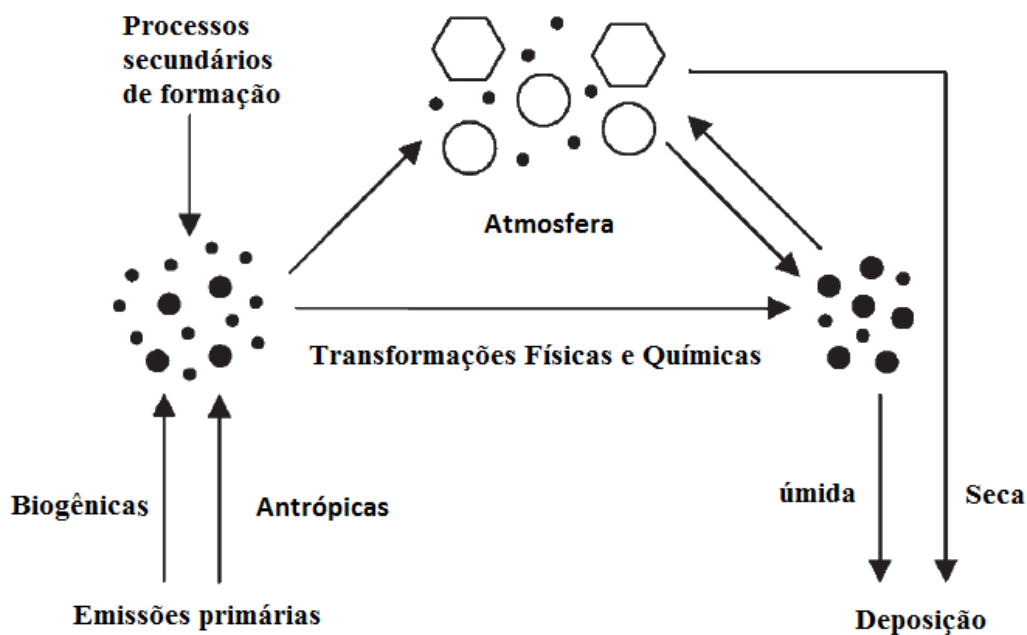


Figura 4: Ciclo atmosférico do material particulado (Fonte: Pöchl, 2005).

O principal mecanismo de remoção do material particulado da atmosfera está relacionado com fenômenos de precipitação – deposição úmida. Outros mecanismos de remoção são o transporte convectivo, a difusão e a deposição seca. Em escala local, a deposição seca tem importante relevância, devido aos efeitos na qualidade do ar, uma vez que provoca tantos danos na saúde quanto em edificações (Pöchl, 2005).

O estudo do material particulado, em especial o de partículas finas ($D_p < 2,5\mu\text{m}$) tem ganhado destaque nas últimas décadas, por se tratar de uma mistura complexa de muitas espécies, derivadas de várias fontes. O entendimento de sua composição química é necessário para a identificação da sua origem e, conseqüentemente, para o controle da poluição atmosférica (Hu et al., 2006).

2.2.2 – Fontes de Material Particulado Atmosférico

As fontes de material particulado podem ser classificadas em primárias e secundárias. As fontes primárias são derivadas de múltiplos processos naturais ou antrópicos, abrangendo a combustão natural, as erupções vulcânicas, os incêndios florestais, as emanações derivadas de certas atividades industriais e viárias, o “spray” marinho e alguns materiais biológicos. Outra parte importante são as fontes secundárias,

que resultam de mecanismos de nucleação e condensação de produtos gasosos, podendo constituir-se de aerossóis de sulfato, aerossóis de nitrato e aerossóis orgânicos secundários (Alves, 2005).

Segundo Alves (2005), às fontes primárias podem-se destacar:

Poeira do solo: apesar da contribuição natural ser considerada preponderante, tem sido demonstrado que o revolvimento dos solos nas atividades agrícolas pode constituir 50% das emissões globais, principalmente em anos de estiagem e ventosos. As propriedades ópticas do MPA derivado de ressuspensão de poeiras constituem também em uma área de estudo com importância crescente, dado que a dispersão ou a absorção da radiação solar pelos constituintes silicosos podem contribuir para as alterações climáticas globais;

Emissões vulcânicas: Os vulcões são fontes esporádicas relativamente importantes de aerossóis. Estima-se que a atividade vulcânica seja responsável pelo lançamento para a atmosfera de 15-90 Ton ano⁻¹ de partículas. Uma fração importante das partículas produzidas por estas fontes apresenta dimensões bastante reduzidas ($d_p \approx 1 \mu\text{m}$), permanecendo por longos períodos na atmosfera;

Partículas de sal marinho: O sal marinho apresenta tamanhos variáveis e os tempos de residência na atmosfera podem oscilar entre alguns minutos e semanas. O sal marinho contribui positivamente para a dispersão da luz e para o aumento dos núcleos de condensação de nuvens (NCN) em atmosferas remotas de regiões marinhas onde são desprezíveis outras fontes de material particulado;

Partículas resultantes de atividades de serviços e industriais: Entre as atividades de serviço e industriais, responsáveis pela produção de aerossóis primários, contam-se os transportes de cargas e passageiros, a combustão de carvão, a indústria de processamento de cimento, a metalurgia e a incineração de resíduos, sendo que, pelo fato destas fontes representarem o impacto ambiental mais proeminente, vem sendo objeto de regulamentações cada vez mais restritivas;

Emissões Veiculares: Automóveis, veículos de carga, motocicletas, embarcações e aviões.

Partículas biogênicas: Os aerossóis primários biogenicamente emitidos são constituídos por componentes vegetais (ceras cuticulares, fragmentos foliares, etc.), matéria húmica e partículas microbianas (bactérias, fungos, vírus, algas e esporos).

Já entre as fontes secundárias, Alves (2005) destacam:

Aerossóis de sulfato: formados pela oxidação a SO_2 e, posteriormente, a ácido sulfúrico, de H_2S emitido em processos biológicos, por vulcões ou pela transformação deste e de outros compostos resultantes de atividades antrópicas;

Aerossóis de nitrato: derivam da oxidação e neutralização de compostos de NO_x e NH_3 naturalmente emitidos ou resultantes de atividades humanas;

Aerossóis orgânicos: formados por processos de condensação de compostos voláteis emitidos pelas plantas, transportes e indústrias.

2.2.3 – Influência do material particulado sobre processos físicos ou químicos na atmosfera

Nos últimos anos, a preocupação com a poluição atmosférica e em especial com a poluição associada ao MP vem crescendo em todo o mundo, sendo comprovado com um número cada vez maior de pesquisas relacionadas ao tema, tendo como principal motivo o fato de que o material particulado afeta os processos climáticos tanto diretamente, pela absorção e espalhamento da radiação solar, quanto indiretamente, pela formação de núcleos de condensação de nuvens (NCN), o que pode contrabalançar o aquecimento global (Bellouin et al., 2005; Pio et al., 2007). Além disso, o material particulado atmosférico afeta a visibilidade nos grandes centros, devido a elevadas concentrações de partículas finas (Cheung et al., 2005; Liu et al., 2008; Yang et al., 2007).

As alterações provocam mudanças relevantes nos fluxos de energia da radiação solar (espectro de radiação visível) e da radiação terrestre (espectro de radiação infravermelha), na atmosfera. Essas alterações são induzidas por alterações antrópicas ou biogênicas na composição da atmosfera e da superfície terrestre tem como variações na atividade solar (Pöchl, 2005).

Os efeitos diretos incluem a absorção e dispersão da radiação por parte do material particulado, enquanto os indiretos incluem efeitos como o albedo (poder

refletor) das nuvens (partículas mais numerosas e de menor dimensão refletem mais a radiação solar), efeitos no tempo de vida das nuvens (partículas de menor dimensão diminuem a eficiência da precipitação), efeitos termodinâmicos e efeitos de glaciação (Pöchl, 2005).

2.2.4 – Efeitos do material particulado sobre a saúde humana

Em seres humanos, o principal meio de absorção das partículas finas é através dos pulmões. Assim, apesar de ser absorvida em qualquer lugar do corpo através da pele, essa maior interação com os pulmões, além de causar efeitos adversos à saúde, é a principal responsável pelo que tem sido chamado de patologia cardiopneumática. Devido ao seu tamanho ao penetrarem nos pulmões, chegam até os alvéolos, as partículas finas entram na corrente sanguínea. De lá, são transferidas para o fígado, medula óssea, cérebro e coração, levando a infecções sistêmicas. Estudos em cães confirmaram essa evidência e, em ratos, foi verificado que houve uma significativa transferência das partículas finas para o fígado (EPA, 2004).

Em geral, estudos epidemiológicos tentam correlacionar a exposição de populações a partículas com os seus efeitos na saúde através de exames médicos e laboratoriais (Morawska et al., 2004). Dessa forma, características das partículas, como tamanho, concentração e composição, que poderiam estar associadas a mortalidade e efeitos de morbidade, são associadas a fatores sociais e médicos que possam agravar os riscos à saúde, tais como um aumento da poluição atmosférica. Um resumo dos principais estudos epidemiológicos, associando efeitos para a saúde com a exposição a partículas de diversas faixas de tamanho é apresentado na Tabela 2. A grande maioria desses estudos foi conduzida no âmbito do Programa Europeu de Estudos Epidemiológicos por um grupo de pesquisadores da Finlândia, Alemanha e Holanda (Politis et al., 2008).

Tabela 2 – Resumo de estudos epidemiológicos sobre efeitos à saúde por exposição a material particulado

Referências e local do estudo	Tipos de partículas	Grupos experimentais	Efeitos examinados	Resultados
Osunsanya et al., 2001 (Reino Unido)	MP ₁₀ PUF	44 adultos >50 anos com doenças respiratórias crônicas	Sintomas respiratórios	Não foi encontrada associação entre a PUF, sintomas respiratórios e pico de fluxo expiratório (PEF). A correlação foi encontrada entre os sintomas respiratórios e o PM ₁₀ .
Pekkanen et al., 2002 (Finlândia)	PUF Por massa MP _{1,0} MP _{2,5} MP ₁₀	45 adultos com doenças do coração	Sintomas cardiovasculares	Correlações independentes foram observadas entre PF e PUF. Nenhuma correlação foi encontrada para as partículas grossas. As correlações tenderam a ser mais fortes entre as pessoas que não usam β-bloqueadores. Conclusões: Os resultados mostraram que o efeito da exposição a partículas sobre os sintomas cardiovasculares é pelo menos indireta, aumentando a sensibilidade à Isquemia Miocárdica.
Wichmann et al., 2000 (Alemanha)	Por tamanho PUF Por massa MP _{2,5} MP ₁₀	População Geral	Problemas cardiovasculares e respiratórios	Foi estabelecido que PF e PUF estão associadas com aumento da mortalidade. No entanto, as PF tiveram efeitos mais diretos em comparação com as PUF. Além disso, os resultados diretos foram mais evidentes nos casos associados a problemas respiratórios, enquanto que os efeitos retardados foram mais evidentes em casos associados a problemas cardiovasculares.

PUF – Partícula ultrafina.

Em 2003 a Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou uma revisão sobre poluição atmosférica, no qual concluiu que existe uma relação entre a exposição ao material particulado e os efeitos sobre a saúde. Vários estudos vêm mostrando que partículas finas ($d_p < 2,5 \mu\text{m}$) estão fortemente ligadas com a mortalidade prematura e a hospitalização por doenças pulmonares (Schnelle-Kreis et al., 2005).

O material particulado tem um impacto negativo significativo sobre a saúde humana (Ma et al., 2002; Vinitketkumnuen et al., 2002; Li et al., 2003; Harri et al., 2005; Schober et al., 2006; Oliveira et al., 2007), como destacado por vários estudos epidemiológicos (Nawrot et al., 2006; Valavanidis et al., 2006; Nawrot et al., 2007). Em Flandres, região norte da Bélgica, estima-se que, dos cinco meses de vida saudável que cada habitante perde por causa da poluição ambiental, 71% seriam atribuídos à exposição a partículas inaláveis com um diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm (Mirat-t, 2004). Por outro lado, os mecanismos pelos quais a toxicidade e a

genotoxicidade do material particulado atuam ainda é uma questão de discussão (Langenhove et al., 2010).

Os níveis de poluição do ar por material particulado foram relacionados à mortalidade em 151 áreas metropolitanas dos Estados Unidos, no período de 1982 a 1985, em estudo realizado pelo governo com 500 mil adultos. Esse estudo revelou que os índices de mortalidade (mortes/ano.100.000 pessoas) estão relacionados com as concentrações de partículas de sulfato e com o $PM_{2,5}$. É importante reconhecer que uma correlação entre duas variáveis não comprova uma relação de causa e efeito entre elas. Aqui, a existência da correlação entre o $PM_{2,5}$ e o índice de mortalidade não prova que os mesmos causaram as mortes. Porém, com base nesse e outros estudos, a EPA propôs definir o nível de $PM_{2,5}$ permitido para uma dose crônica como sendo de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e para uma dose instantânea como sendo de $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A EPA estimou que as novas regulamentações poderiam evitar 15 mil mortes prematuras, assim como 250 mil casos de asma agravados, por dia, anualmente (Kotz et al., 2009).

Schnelle-Kreis et al. (2005) analisaram as massas de $PM_{2,5}$ em dois períodos distintos, na cidade de Augsburg Alemanha. Um na estação quente e outro na estação fria. Os resultados não demonstraram diferenças significativas nas concentrações entre os dois períodos, mesmo em diferentes condições meteorológicas. Porém, ocorreu um aumento significativo no número de partículas da estação quente para a fria, passando de $5645 \text{ contagens}/\text{cm}^3$ na estação quente para $7300 \text{ contagens}/\text{cm}^3$ de partículas na estação mais fria. No entanto, esse aumento no número de partículas não significa necessariamente aumento na massa e na concentração, sendo que para o $PM_{2,5}$ obteve-se $12,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $11,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para os meses quentes e frios, respectivamente. Os autores destacaram que as massas do $PM_{2,5}$ foram altamente correlacionadas ($r = 0,87 - 0,94$, $p < 0,005$); já o número de partículas teve baixa correlação com a massa das partículas o que, segundo os autores, justifica a diferença encontrada.

Wingfors et al. (2011) determinaram a concentração de material particulado ($PM_{2,5}$) em duas cidades no Afeganistão (Kabul e Mazar-e Sharif). Após a análise foram determinadas concentrações máximas de 146 e $124 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Kabul e Mazar-e-Sharif respectivamente. Nesse estudo também se fez uso de contador de partículas e os resultados mostraram que em Kabul as maiores quantidades de partículas estavam na fração entre $0,3-0,5 \mu\text{m}$, chegando a valores de $188 \times 10^6 \text{ contagens}/\text{m}^3$.

ZHO et al. (2011) estudaram as concentrações de $PM_{2,5}$ na área industrial da Coreia do Norte, onde encontraram uma média de $31,72 \mu\text{g m}^{-3}$ para $PM_{2,5}$, e máximo de $131,00 \mu\text{g m}^{-3}$. Nesse estudo os autores puderam identificar um pico significativo às 10 h da manhã e às 18 h, que representam os horários de trânsito intenso pela manhã e no final da tarde, sendo responsáveis pela elevação na concentração do $PM_{2,5}$.

2.3 – Hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) associados ao material particulado atmosférico

2.3.1 – Definição

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia aberta não ramificada, que, associados ao material particulado, podem ser emitidos por fontes naturais e antrópicas. São apolares e bastante estáveis em seu comportamento químico, de modo que podem ser quantificados mais facilmente que outros grupos orgânicos. São encontrados em aerossóis coletados em áreas marítimas, urbanas, florestais ou remotas (Puxbaum et al., 2008; Azevedo et al., 2010).

Quando se trata de *n*-alcanos associados ao material particulado atmosférico, estes podem ser encontrados em dois tipos básicos de distribuição: os que são derivados de fontes biológicas (ceras de plantas terrestres, solo, fitoplâncton marinho, bactérias, além da combustão da biomassa e da transformação genética de precursores biogênicos); e que mostram uma distribuição ímpar-par com forte predominância dos homólogos ímpares e alto índice preferencial de carbono (será discutido em detalhes mais adiante). Já os que são derivados de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, dentre outros) seguem um perfil onde não existe predominância de homólogos ímpares ou pares, características essas que podem contribuir bastante para avaliar as fontes de emissão desses compostos (Readman et al., 2002; Puxbaum et al., 2008; Emídio et al., 2010; Azevedo et al., 2012).

2.3.2 – Fontes de hidrocarbonetos alifáticos no MP

Os hidrocarbonetos alifáticos fazem parte do ciclo do carbono no ambiente, podendo ser produzidos pelas plantas terrestres e marinhas, sendo normalmente encontrados em baixas concentrações, ou podem ser provenientes de gases que escapam da Terra, de emissões por animais e de gases vulcânicos, entre outros, diferentemente dos hidrocarbonetos de origem antrópica, amplamente distribuídos e derivados de

diferentes fontes, tais como carvão, petróleo e madeira, através de seus produtos de combustão. Assim, os hidrocarbonetos derivados de fontes antrópicas são encontrados principalmente em cidades altamente povoadas, associados a atividades industriais e à queima de combustíveis por veículos automotores, movidos principalmente a gasolina e/ou diesel (Simoneit et al., 1995).

2.3.3 – Reatividade dos *n*-alcanos na atmosfera e seus produtos da reação

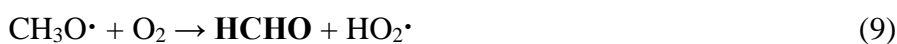
O radical hidroxila, HO·, é uma das espécies químicas reativas mais importantes encontradas na atmosfera. Ele é formado por vários mecanismos; na alta atmosfera, podem ser formado pela fotólise da água ou do ozônio, seguida pela reação da espécie excitada de oxigênio com água, conforme ilustrado nas Equações 1, 2 e 3 (de Andrade, 2002).



Radicais hidroxila são espécies-chave em muitas transformações químicas da atmosfera; muitas dessas reações envolvem espécies presentes em nível de traço e o HO·. Entre as reações de hidrocarbonetos emitidos para a atmosfera, podem-se destacar as que ocorrem pelo ataque de radicais HO· ao metano, dando origem ao formaldeído, como é mostrado na sequência de reações nas Equações de 4-10 (de Andrade, 2002).



Ou



Essas reações durante o dia são bastante rápidas. A produção de compostos carbonílicos é determinada pela formação de radicais R^\bullet , a qual depende da concentração de espécies reativas e das constantes de velocidades das reações entre essas espécies e os radicais hidroxila na troposfera. As constantes de velocidade para a reação entre alcanos e radicais HO^\bullet aumentam com o aumento da cadeia carbônica, conforme ilustrado na Tabela 3 (de Andrade, 2002).

Tabela 3 – Constantes de velocidade para a reação entre diferentes alcanos e radicais HO^\bullet a 25°C (298K).

Alcano	Constante de velocidade ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Metano	$8,0 \times 10^{-15}$
Etano	$2,7 \times 10^{-13}$
Propano	$1,2 \times 10^{-12}$
Butano	$2,58 \times 10^{-12}$

Fonte: De Andrade, 2002.

A Figura 5 mostra um esquema de reação através de ataque de radicais HO^\bullet à molécula de propano. É importante verificar que no curso das reações apresentadas a partir do propano pode-se obter diversos compostos carbonílicos com três ou menos átomos de carbono.

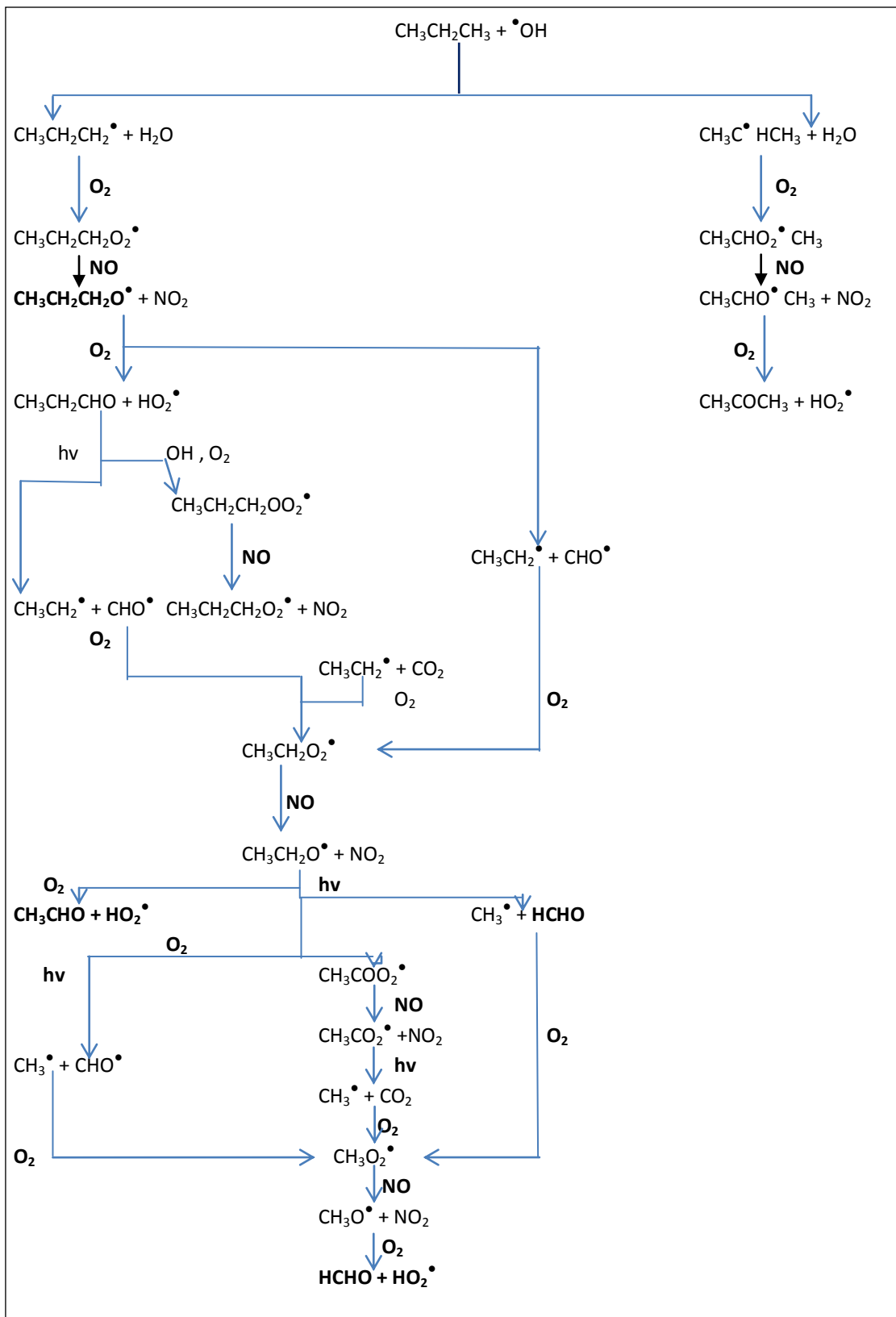


Figura 5 – Esquema de reação para o ataque de radicais $\text{HO}\cdot$ à molécula de propano formando compostos carbonílicos. (de Andrade, 2002).

2.3.4 – *n*-alcanos como marcadores de processos naturais e antrópicos

Os *n*-alcanos pertencem à classe dos hidrocarbonetos são substâncias não polares e relativamente estáveis, que são estudados mais em função da origem e destino dos aerossóis atmosféricos do que em razão dos próprios compostos. Isso porque estão presentes em todo tipo de aerossol, independentemente da sua origem ser urbana, continental ou marítima, derivados tanto de fontes naturais quanto antrópicas, sendo diferenciadas através de sua distribuição. São importantes por serem compostos facilmente adsorvidos em partículas atmosféricas e por agirem como um reservatório de contaminantes hidrofóbicos e biomarcadores (Gelencsér et al., 1998; Wu et al., 2001; Wang et al., 2002).

Suas características, como baixa reatividade e baixa volatilidade (*n*-alcanos de alta massa molecular) os tornam adequados à sua utilização como marcadores para o monitoramento do transporte atmosférico, assim como para entender a origem das partículas. Uma característica importante dos *n*-alcanos originados de fontes antrópicas é favorecerem a formação de partículas finas (partículas menores que 2,5 µm) (Gelencsér et al., 1998).

As emissões de fumaça, seja pela queima de combustíveis fósseis ou da biomassa, afetam a formação das nuvens e as propriedades ópticas da atmosfera. Os gases traços emitidos em processos de combustão reagem na fase aquosa, influenciando a capacidade oxidativa da atmosfera e no nível de O₃ (Barros et al., 2004).

A determinação de *n*-alcanos tem sido bastante interessante para os estudos voltados para origem e o destino dos aerossóis atmosféricos (Vasconcellos, 2011). Devido à sua reatividade relativamente baixa, eles têm sido usados com sucesso como marcadores da poluição atmosférica, tanto no transporte como na identificação das suas fontes.

Dois parâmetros frequentemente utilizados, como ferramentas de diagnóstico para a identificação dos tipos de fontes, e que envolvem os *n*-alcanos, são o IPC (Índice Preferencial de Carbono) e o Carbono máximo (C_{max}). O IPC é expresso como o somatório das concentrações dos homólogos ímpares, dividido pelo somatório das concentrações dos homólogos pares (Equação 12), em um mesmo intervalo, sendo que valores próximos a unidade refletem a origem antrópica. Já valores acima da unidade,

próximos a 3, indicam a origem biogênica (Simoneit et al., 1995).

$$\text{IPC} = \frac{\Sigma \text{concentração dos homólogos ímpares}}{\Sigma \text{concentração dos homólogos pares}} \quad (12)$$

Por outro lado, o parâmetro C_{max} (homólogo de carbono com concentração máxima) fornece um indicativo sobre os n -alcanos serem provenientes de fontes biogênicas ($C_{\text{max}} \geq C_{27}$), da queima de combustíveis fósseis ou “petrogênica” ($C_{\text{max}} \leq C_{23}$) ou de fontes mistas ($C_{23} > C_{\text{max}} < C_{26}$). A determinação do C_{max} fornece uma informação mais exata da contribuição antrópica versus a biogênica. Além disso, prevalecem os homólogos ímpares entre os n -alcanos de origem natural, em especial o C_{25} . Os homólogos ímpares C_{29} , C_{31} e C_{33} são mais abundantes nas plantas que os homólogos C_{28} , C_{30} e C_{32} (Bray et al., 1961; Puxbaum et al., 2008;).

Segundo Puxbaum et al. (2008), o termo Índice Preferencial de Carbono (IPC), como parâmetro para identificar as origens dos n -alcanos, foram introduzidos por Bray & Evans no ano de 1961 (Bray et al., 1961). Este índice é usado até os dias atuais e representa um diagnóstico da distribuição dos homólogos associados com a formação de aerossóis, podendo ser calculados pelo índice geral (Equação 13) ou equações específicas de indicativo das fontes (Equações 14 e 15).

$$\text{Conjunto de } n\text{-alcanos (índice geral): } \text{IPC} = [\Sigma(C_{13}\text{-}C_{35})] / [\Sigma(C_{12}\text{-}C_{34})] \quad (13)$$

$$n\text{-alcanos de origem petrogênica: } \text{IPC}_2 = [\Sigma(C_{13}\text{-}C_{25})] / [\Sigma(C_{12}\text{-}C_{24})] \quad (14)$$

$$n\text{-alcanos de origem biogênica: } \text{IPC}_3 = [\Sigma(C_{25}\text{-}C_{35})] / [\Sigma(C_{24}\text{-}C_{34})] \quad (15)$$

O Índice Preferencial de Carbono utilizado como parâmetro para identificação da origem dos n -alcanos, é discutido em detalhes em diversos trabalhos (Simoneit et al., 1991; Rogge et al., 1993a e Gogou et al., 1998;). Resumidamente, pode-se dizer que quando se trata de homólogos de origem antrópica, derivados principalmente da queima de combustíveis fósseis, os valores de IPC são próximos à unidade e são calculados da Equação 14. Porém, subtraindo-se a contribuição dos homólogos $< C_{24}$ do índice geral, encontramos o valor do IPC para os homólogos originários de fontes biogênicas como descrito na Equação 15.

É citado na literatura que os perfis de distribuição dos alcanos derivados de fontes biológicas (ceras de plantas, solos, microorganismo, suspensão direta de pólen,

etc.), exibem um padrão típico, com uma forte predominância das espécies homólogas com número ímpar de carbonos. Os alcanos derivados de componentes de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, etc.) mostram um perfil sem nenhuma predominância do número de carbonos. A maioria dos produtos oriundos do petróleo contém *n*-alcanos na faixa de 1 a 35 carbonos, sem predomínio na distribuição ímpar-par dos carbonos, e com uma distribuição assemelhada à gaussiana. Devido a essas características, o perfil dos *n*-alcanos tem sido utilizado para explicar a origem de componentes orgânicos dos aerossóis atmosféricos (Simoneit et al., 1989; Rogge et al., 1993a; Rogge et al., 1993e; Cincinelli et al., 2007; Puxbaum et al., 2008; Zhou et al., 2008; Azevedo et al., 2010; Barros et al., 2004).

Diversos trabalhos foram publicados sobre a importância dos *n*-alcanos como marcadores de fontes de poluição atmosférica, pois as concentrações relativas de seus homólogos e a forma como eles se distribuem dá um direcionamento da sua origem. Entretanto a utilização de *n*-alcanos como marcadores da poluição atmosférica só se tornou foco a partir da década de 90 (Rogge et al., 1991; Rogge et al., 1993a; Rogge et al., 1993b; Rogge et al., 1993c; Rogge et al., 1993d; Rogge et al., 1993e; Rogge et al., 1994; Rogge et al., 1997a; Rogge et al., 1997b; Rogge et al., 1998). Destaca-se o trabalho de Simoneit et al. (1995), no qual se investigou a composição de hidrocarbonetos na região sudeste do Mediterrâneo, nas partículas de precipitação atmosférica. Das diversas substâncias encontradas, 37% foram hidrocarbonetos, dos quais 68% foram alifáticos e 32% aromáticos. Considerando os *n*-alcanos, as amostras analisadas apresentaram uma maior predominância de homólogos ímpares, de C₂₃ a C₃₁, o que indicou a predominância de contribuição de plantas e produtos naturais, caracterizando uma maior predominância de fontes biogênicas.

Simoneit et al. (1984) utilizaram em seus estudos os biomarcadores pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano), tendo encontrado concentrações máximas de 13 µg/g e 17 µg/g respectivamente, o que indicaram uma origem petrogênica muito comum na precipitação da cidade de Alexandria (Costa do Mediterrâneo no centro norte do Egito), região do estudo.

Gelencsér et al. (1998) desenvolveram um estudo, em Balaton (Hungria) sobre a distribuição de *n*-alcanos de forma sazonal nos períodos de primavera/verão e outono/inverno. Foram determinadas as concentrações individuais dos compostos; a concentração total; o IPC e o número médio de carbonos nas cadeias. Os resultados

mostraram uma variação muito grande da distribuição dos *n*-alcanos durante os dois períodos. A variação mais significativa foi com o IPC, que variou entre 1,09 (outono/inverno) a 6,79 (primavera/verão). No caso da primavera/verão o IPC está de acordo com o período de crescimento das plantas, enquanto no caso do outono/inverno, período latente para as plantas, o IPC tende a mostrar uma maior contribuição antrópica. Porém, mesmo numa época de maior influência antrópica, consequência da maior utilização da queima de carvão para aquecimento doméstico, o perfil de distribuição de *n*-alcanos continuou a apontar a influência de fonte biogênica. Os autores justificaram o resultado alegando que esse perfil se deve a existência de microorganismos, que são ativos durante todo ano e são capazes de produzir *n*-alcanos principalmente os derivados da decomposição da matéria orgânica.

Kavouras et al. (1999) investigaram a distribuição dos *n*-alcanos em Santiago do Chile, e lá os hidrocarbonetos alifáticos variaram entre C₁₆ e C₃₆, com uma contribuição significativa de uma mistura complexa não resolvida, composta de alcanos cíclicos, insaturados e ramificados, sendo que a C_{max} variou entre C₂₅ e C₃₁, indicando as diferentes contribuições das fontes antrópicas e biogênicas. Os valores encontrados para o IPC foram próximos a unidade, indicando que as atividades antrópicas foram mais importantes que as fontes naturais para este estudo.

Wang et al. (2002), realizaram um estudo sobre a distribuição de *n*-alcanos em partículas totais em suspensão (aerossóis) na cidade Taipei, um grande centro urbano de Taiwan. Nesse estudo, os autores comprovaram que as emissões veiculares têm um importante papel na origem das partículas finas neste local. Porém, isso só foi possível através do estudo da distribuição de *n*-alcanos e do índice preferencial de carbono. Nesse estudo, os autores observavam que mudanças no clima, como por exemplo, na época de fortes chuvas, contribuíram para reduzir significativamente as concentrações dos *n*-alcanos. Nas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos determinados em Taipei pode-se observar altas concentrações de C₁₉, C₂₄ e C₂₅, o que indica as contribuições de escapamentos de veículos e resíduos de lubrificantes, que são caracterizados por esse tipo de distribuição.

Schnelle-kreis et al. (2005) realizaram um estudo da distribuição de alcanos em clima frio e quente. Constataram que no clima frio a contribuição antrópica foi maior devido ao fato de que, nessa época na região estudada (Augsburg – Alemanha) há um aumento das fontes por queima de combustíveis fósseis e, em especial, os usados para

aquecimento doméstico. Isso foi comprovado ao se analisar a distribuição dos homólogos de *n*-alcanos de C₁₇ a C₄₀, onde foi encontrada uma alta concentração dos homólogos de C₁₇ a C₂₆, com um máximo em C₁₉ e C₂₅. De acordo com Rogge et al. (1993a), as emissões de veículos a gasolina caracterizam-se pela distribuição de *n*-alcanos na faixa de C₁₉ a C₃₂, com um máximo em C₂₅; já as emissões por veículos a diesel tem seu máximo em C₂₀. Segundo os mesmos autores, as fontes biogênicas têm sua distribuição na faixa de C₂₄ a C₃₅ com máximo em C₂₉ e C₃₁, o que também é confirmado por Simoneit (2002). Logo, nesse estudo as contribuições biogênicas não foram significativas.

Hu et al. (2006), em seus estudos na cidade de Pequim, na China, mostraram que a presença de *n*-alcanos (C₁₆-C₃₅) foi bastante significativa, representando 24% do total de compostos orgânicos estudados, sendo que as concentrações variaram entre 20 e 750 ng/m³ durante o ano. Outro fator importante foi a grande variação sazonal, com maior concentração no inverno (média de 477 ng/m³) e mínima no verão (média de 39 ng/m³).

Há diversas fontes responsáveis pela emissão de *n*-alcanos para a atmosfera, incluindo fontes biogênicas e antrópicas. No caso de Pequim, no verão houve uma maior intensidade na emissão de *n*-alcanos com número elevado de carbonos e de predominância ímpar, indicando um perfil de origem biogênica. Já no inverno, houve a predominância de alcanos contendo menor número de carbonos, com perfil de origem petrogênica, derivados principalmente da queima de combustíveis fósseis, o que está de acordo com outros estudos realizados em Los Angeles e Hong Kong, (Rogge et al., 1993a; Zheng et al., 2000).

Cincineli et al. (2007), em seu trabalho em Prato, na Itália, analisaram os *n*-alcanos tanto na fase gasosa quanto na fase particulada. Para a fase gasosa, os *n*-alcanos apresentaram valores de IPC próximos à unidade, o que mostra a importância das contribuições das emissões de combustíveis fósseis. Já na fase particulada, os valores de IPC encontrados foram superiores à unidade, sugerindo assim uma maior predominância de fontes de emissão biogênicas. Além disso, nas amostras analisadas, observou-se que os *n*-alcanos estavam presentes em maior quantidade em fase gasosa e em frações menores na fase particulada.

Puxbaum et al. (2008), identificaram o padrão de distribuição de *n*-alcanos em amostras de material particulado atmosférico coletadas em Viena (Itália) e foi observado que tanto na primavera/verão (abril a setembro) como no inverno (dezembro

a março), as áreas estudadas obtiveram resultados bastantes próximos. No inverno a principal influência foi das emissões provenientes de aquecimento doméstico (gás natural, petróleo e a queima de madeira). No verão, a maior contribuição foi a biogênica, comprovada pelas maiores concentrações dos homólogos C_{27} , C_{29} e C_{31} . Além disso, cerca de 81% dos n-alcenos de C_{24} a C_{33} , das amostras MP_{10} nos meses de inverno, originaram-se dos resíduos de petróleo, ao passo que no verão essa contribuição caiu para 63%.

Em trabalho realizado por Pereira et al. (2003), foram reportadas concentrações atmosféricas e variações ao longo do dia na estação da Lapa e no túnel Américo Simas (Salvador – BA) para onze hidrocarbonetos alifáticos (C_{19} a C_{29}) associados ao material particulado, sendo os seus níveis e perfis comparados aos de HPA coletados nos mesmos locais. Como resultado, observou-se que na estação da Lapa as concentrações atingiram seu máximo durante o dia, correspondendo ao horário de maior movimento, em concordância com as observações para os HPA. Adicionalmente, os valores de C_{max} e das razões entre as concentrações de C_{impar} e C_{par} sugeriram que, em ambos os sítios, a principal fonte impactando nas concentrações de HC eram de origem petrogênica mais especificamente as emissões provenientes da exaustão de veículos leves e pesados.

Dois hidrocarbonetos bastante utilizados como biomarcadores são os isoprenóides pristano (2,6,10,14 - tetrametilpentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano) (Figura 6). Ambos são homólogos de baixa massa molecular produzidos a partir da degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), e não são constituintes primários da biota terrestre. A formação de um ou outro está associada a condições oxidantes (pristano) ou redutoras (fitano). Com isso são muito utilizados como biomarcadores para confirmação de emissões de origem petrogênica, principalmente às derivadas de escapamentos de motores da frota veicular (Simoneit et al., 1995).

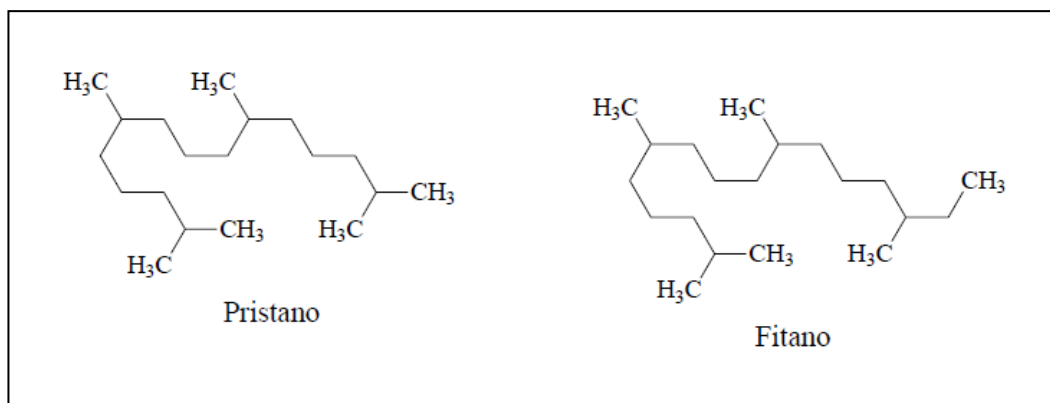


Figura 6 – Estruturas moleculares dos isoprenóides pristano e fitano.

Desse modo, a relação pristano/fitano pode indicar a fonte de emissão, sendo que resultados com valores próximos a unidade ou acima de 2 indicam, respectivamente, que a fonte é antrópica ou biogênica. Outra forma de cálculo que pode ser realizada com uma amostra ambiental são as relações entre $n\text{-C}_{17}$ /pristano e $n\text{-C}_{18}$ /fitano, no qual valores maiores que 1 indicam a presença de óleo recente, enquanto que valores menores que 1 são decorrentes de óleo degradado (Wu et al., 2001).

Alguns autores também utilizam a relação entre os isoprenóides para obter informações a respeito do ambiente deposicional da matéria orgânica geradora de petróleo. Valores da razão Pristano/Fitano menores que 1 indicariam que as condições do ambiente seriam redutoras, enquanto que maiores que 1 indicariam condições oxidantes. Porém de acordo com Powell, 1988, as diferentes variedades de fontes em um ambiente limitariam o uso desses compostos como biomarcadores.

2.4 – Métodos de amostragem, extração e análise de n -alcanos em material particulado.

Um método para a análise de n -alcanos em material particulado, tal como em outras matrizes orgânicas, inclui a etapa de amostragem, um procedimento de preparação da amostra e um método de determinação dos analitos, que no caso dos n -alcanos pode ser por cromatografia a gás. A Figura 7 apresenta um fluxograma com as etapas básicas exigidas em uma análise de n -alcanos (Pereira et al, 2003).

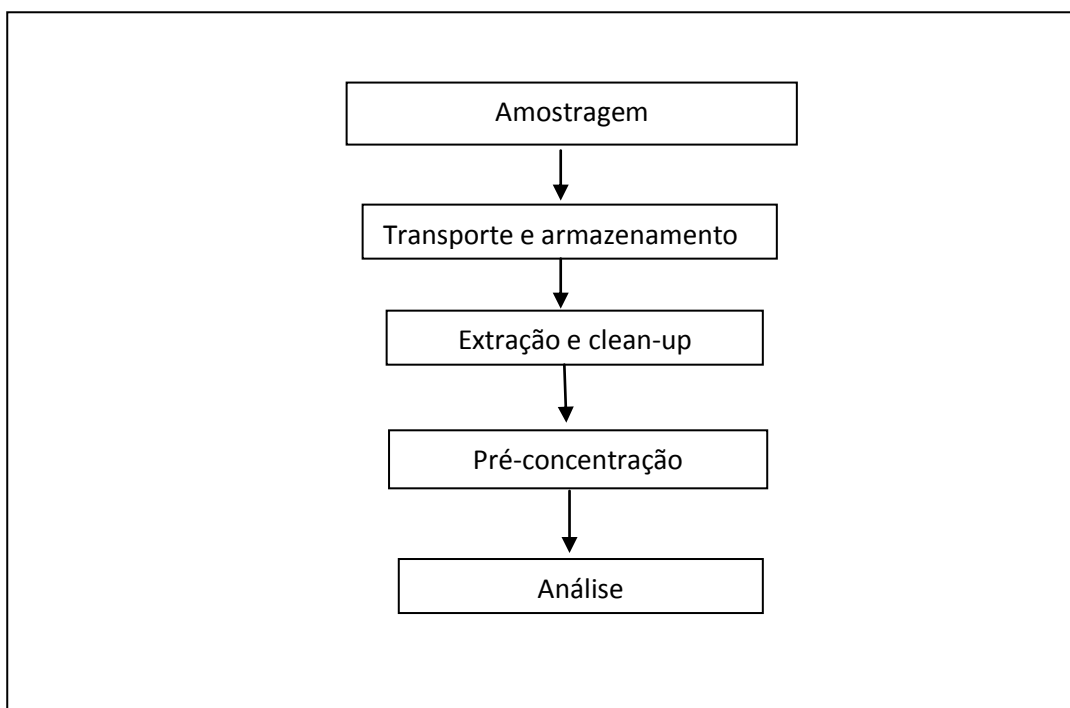


Figura 7 – Fluxograma para determinação de *n*-alcenos em material particulado (Pereira et al., 2003)

2.4.1 – Amostragem

A amostragem requer um planejamento prévio com a definição e descrição de todas as etapas do processo, isso porque, normalmente exige um tempo relativamente longo e, em certos casos, o ingresso em locais muitas vezes de difícil acesso (Lanças, 2004).

A amostragem de *n*-alcenos em material particulado é normalmente feita com amostradores de grande volume (AGV) do tipo MP_{2,5} e MP₁₀. Os amostradores de grande volume, devidamente instalados em um local de medição, amostram um volume determinado de ar ambiente através de um filtro, instalado dentro de uma casinhola/abrigo, durante um determinado tempo de amostragem de acordo com os objetivos do estudo. A vazão de coleta de ar pelo aparelho, em torno de 1,13 m³/min., e a geometria da entrada da cabeça de separação, favorecem a coleta de partículas com diâmetro aerodinâmico $\leq 2,5 \mu\text{m}$ e/ou $\leq 10 \mu\text{m}$, no caso dos amostradores indicados acima (MP_{2,5} e MP₁₀), respectivamente. As partículas são coletadas num filtro de fibra de quartzo ou fibra de vidro, equilibrado e pesado antes e após a amostragem, a fim de se determinar o ganho de massa da amostra. A duração da amostragem é controlada por um programador de tempo com exatidão de pelo menos ± 15 minutos em 24 horas e medida com um horômetro. A Figura 8 a seguir ilustra um amostrador de grande volume.

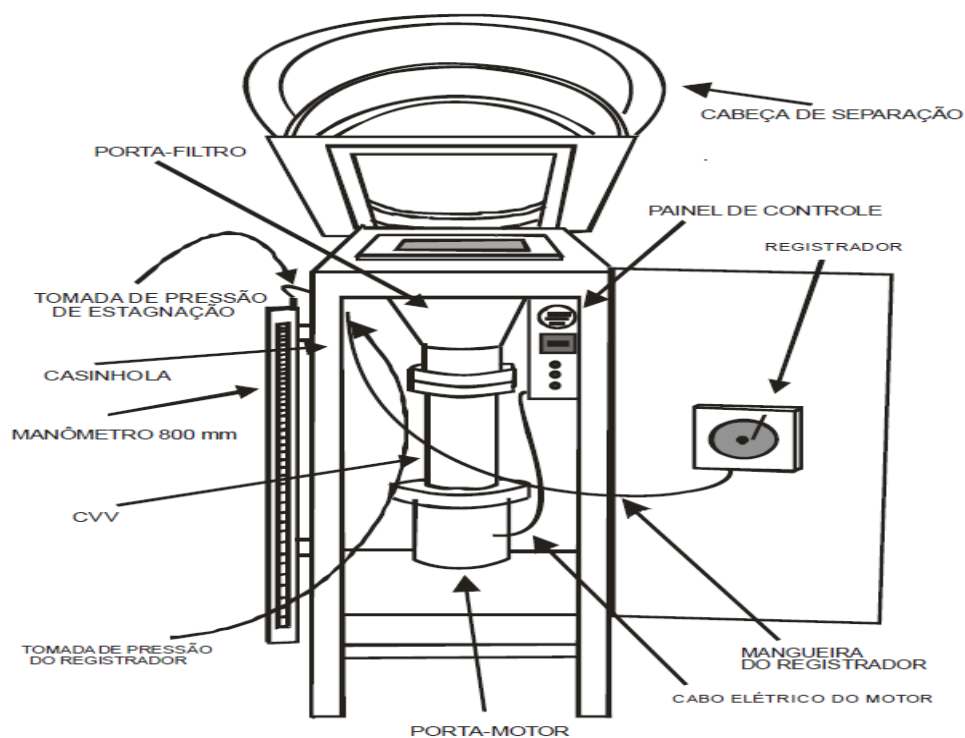


Figura 8 – Esquema de um amostrador de grande volume (Fonte: Dias, 2009).

A discriminação das partículas de um determinado tamanho (diâmetro aerodinâmico), aqui denominado “ponto de corte”, é normalmente obtida em função da geometria da cabeça de separação do amostrador e da vazão de operação do aparelho. O ar ambiente, aspirado para dentro da cabeça de separação, é evacuado da zona de amortecimento e direcionado para a câmara de impactação e para o meio filtrante (filtro de quartzo ou fibra de vidro). Os jatos de aceleração têm diâmetros críticos calculados e testados, de modo a proverem a velocidade necessária para o fracionamento correto dos tamanhos de partículas dentro da câmara de impactação. Visto que as velocidades são críticas para se manter um certo ponto de corte de MP dentro da cabeça de separação, torna-se de suma importância manter-se a correta vazão de projeto ($1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \pm 10\%$) em condições reais de pressão e temperatura (Dias, 2009).

Outro fator muito importante em uma amostragem é o tipo de filtro utilizado. Em amostradores de grande volume, são usados os filtros de fibra de vidro, os quais em geral são alcalinos, com pH acima de 7,5. O ideal é utilizar filtros com pH na faixa de 6,5 a 7,5. O segundo tipo de filtro mais usado é o filtro de fibra de quartzo, que também é de “qualidade espectroscópica”, e geralmente superior aos filtros de fibra de vidro. Com pH normalmente abaixo de 7,5, o filtro de fibra de quartzo atende plenamente às

exigências da norma (ABNT NBR 13412, de junho de 1995), e por esse motivo tem sido empregado atualmente, apesar de ter um custo muito mais alto que os filtros de fibra de vidro (Dias, 2009).

2.4.2 – Extração

A extração é a etapa mais crítica e complexa de preparo da amostra. Em muitos casos, a extração pode ser combinada com a pré-concentração dos analitos, a derivatização e outros procedimentos, em uma única etapa de preparo da amostra. Existem várias técnicas de extração, dependendo das características químicas e físicas da amostra, da complexidade da matriz e dos compostos a serem extraídos (Lanças, 2008).

A extração de *n*-alcanos de material particulado é basicamente feita por dois métodos: Soxhlet e ultrassom. A extração por Soxhlet é um dos métodos mais antigos e eficientes de extração de misturas sólidas. O processo é contínuo e pode ser realizado até a completa extração do analito. Tem como desvantagens a utilização de grandes quantidades de solvente e tempo longo de extração, normalmente entre 12h e 24h (Simoneit et al., 1991; Vasconcellos, 1998; Kavouras et al., 1999; Cincinelli et al., 2007; Wang et al., 2002).

A extração por ondas ultrassônicas, utilizando um banho de ultrassom, é também muito utilizada para a extração de material particulado. Entre as principais vantagens da técnica, pode-se destacar: redução do tempo de extração devido à maior energia de interação entre o sólido e o solvente extrator; redução da quantidade de solvente utilizada para extração; a possibilidade de proceder a dissolução em sistema aberto; a possibilidade de adição de reagentes durante a sonicação; possibilidade de aplicar o processo simultaneamente a várias amostras; o favorecimento da solubilização do analito de interesse em um solvente orgânico; e possibilidade de simplificação de alguns sistemas, o que implica na redução de custos. (Barbosa, 1992; Gelencsér, 1998; Hu 2006; Cincinelli 2007; Puxbaum 2008; Wang 2009b; Wingfors 2009).

2.5 – Análise Instrumental

Em se tratando de compostos apolares, voláteis ou semivoláteis, a análise dos *n*-alcanos normalmente é feita por cromatografia em fase gasosa com detector por ionização em chama (FID) (Simoneit, 1991 e Wang, 2002) ou cromatografia a gás/espectrometria de massas (Simoneit, 1991; Gelencsér, 1998; Kavouras, 1999; Hu, 2006; Cincinelli, 2007; Puxbaum, 2008; Wang, 2009a e 2009b).

2.5.1 – Cromatografia a gás/espectrometria de massas

O detector mais utilizado para análise de *n*-alcanos são o FID, devido principalmente a sua alta sensibilidade e resposta quase universal, porém apenas a compostos orgânicos. A espectrometria de massas, em que uma medida baseada na razão massa/carga (m/z) das substâncias eluídas da coluna. É a técnica recomendada para identificar e quantificar compostos desconhecidos, consagrando-se assim como uma técnica bastante adequada para análise de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis (Skoog et al., 2002; Pereira et al., 2003; Wang et al., 2009; Azevedo et al., 2010; Emídio et al., 2010; Vasconcellos et al., 2011; Wingfors et al., 2019).

2.6 - Legislação sobre controle de emissões de *n*-alcanos em material particulado

Em um cenário em que o setor de transportes avança cada vez mais, tanto de passageiros como de cargas, problemas decorrentes desse aumento associado às emissões atmosféricas, principalmente nos grandes centros urbanos, têm exigido melhorias na qualidade dos combustíveis e avanço na tecnologias dos veículos, além de soluções de mobilidade urbana, que caracterizam um conjunto de medidas necessárias ao alcance e manutenção de padrões de qualidade do ar com foco principal na proteção da saúde da população (PROCONVE, 2014).

As deficiências no sistema de transporte coletivo vêm provocando um considerável crescimento da motorização individual, o que tem intensificado o tráfego nos grandes centros urbanos. Além de um problema muito comum nos dias de hoje, que são os congestionamentos constantes, que traz consigo a degradação ambiental, devido à poluição do ar e sonora, esse crescente aumento na frota de veículos eleva os custos socioeconômicos e provoca sérios danos à saúde humana, devendo ser controlado por meio da adoção de medidas eficazes de controle da poluição veicular, direta ou indiretamente (IBAMA, 2014).

Os padrões de qualidade do ar definem legalmente o limite máximo para a concentração de um determinado poluente na atmosfera, de forma que prejudique a saúde das pessoas. No Brasil, os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar foram estabelecidos pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente – IBAMA e aprovados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução CONAMA nº 03 de 28 de junho de 1990 e suas alterações. Esses padrões são baseados em estudos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (Santos, 2012; Mendonça, 2013).

Segundo esta resolução, “poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

I - impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;

II - inconveniente ao bem-estar público;

III - danoso aos materiais, à fauna e flora;

IV - prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” (CONAMA, 1990).

Em 06 de maio de 1986, a Resolução nº 18 (CONAMA) e em 26 de fevereiro de 2002, a Resolução nº 297 (CONAMA), com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação atmosférica por fontes móveis (veículos automotores) criou respectivamente o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE – automóveis) e o Programa de Controle da Poluição do Ar por Ciclomotores, Motociclos e similares – (PROMOT – motocicletas) fixando prazos, limites máximos de emissão e estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores, nacionais e importados (PROCONVE, 2014).

Em relação aos *n*-alcanos, ainda não se tem, na legislação nacional, resoluções específicas para o controle de emissões. O que se tem no CONAMA são resoluções que tratam das emissões de hidrocarbonetos totais (HC). Na Tabela 4, são apresentados os Padrões de Qualidade do Ar da Resolução CONAMA nº 456, de 29 de abril de 2013, referente aos Hidrocarbonetos (HC), relacionados às emissões de motocicletas e veículos leves de passageiros.

Tabela 4 – Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (CONAMA, 2013)

Categoria		Data de vigência	Velocidade máxima (km/h)	Limites máximos HC* (g/km)
			< 130	0,8
Motociclos e similares	modelos novos	01/01/2014	≥130	0,3
	todos os modelos		< 130	0,56
	modelos	01/01/2016	≥130	0,25

*HC = hidrocarbonetos totais.

O PROCONVE também estabelece limites máximos de emissão de hidrocarbonetos totais (HC) tanto para veículos leves de passageiros, Tabela 5, como para veículos pesados (Tabela 6) (PROCONVE, 2014).

Tabela 5 – Limites máximos de emissão de HC para Veículos Automotores Leves.

Veículos Leves	HC (g/km)	HC não Metano (g/Km)
passageiros	0,30 ^{1,2}	0,05 ²
massa < 700 Kg	0,30 ^{1,3}	0,05 ³
massa > 700 Kg	0,50 ^{1,3}	0,06 ³

(1) Aplicável somente a veículos movidos a gás natural veicular (GNV);

(2) Em 2014 – para todos os novos lançamentos e, a partir de 2015, todos os veículos comercializados;

(3) Em 2014 – para novos lançamentos de veículos do ciclo Otto e a partir de 2015 para todos os veículos comercializados.

Tabela 6 – Limites máximos de emissão de HC para Veículos Automotores Pesados.

Veículos Pesados	Hidrocarboneto (HC em g/K W.h)
Ciclo teste ESC/ELR	0,46
Ciclo teste ETC	0,55
Ciclo teste ESC/ELR	0,46
Movidos a GNV (Ciclo teste ETC)	0,55

E.T.C = Ciclo Europeu em regime Transiente; E.S.C = Ciclo Europeu em Regime Constante; E.R.L = Ciclo Europeu de Resposta em Carga.

No caso de ônibus e veículos pesados (massa maior que 2800 kg) limite máximo de emissão de HC deve ser de 1,2 g/km sendo esse limite determinado pela Resolução CONAMA nº 15 de 13 de dezembro de 1995 (CONAMA, 1995).

3.0 – OBJETIVOS

3.1 – Objetivos geral

Determinar as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos de média e alta massa molecular (C_{12} a C_{35}), associados ao material particulado atmosférico, em localidades do entorno da Baía de Todos os Santos e da Estação Clériston Andrade (LAPA), na cidade de Salvador-BA, comparando os seus perfis e as prováveis fontes de emissão predominantes.

3.2 – Objetivos específicos

- Desenvolver, otimizar e validar método analítico, para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos de média e alta massa molecular (HC), em material particulado atmosférico;
- Comparar, em termos temporais e espaciais, ao longo do tempo de duração do estudo, as concentrações no ar de hidrocarbonetos alifáticos associados ao material particulado atmosférico, em localidades do entorno da Baía de Todos os Santos e da Estação Clériston Andrade (LAPA);
- Identificar com auxílio dos parâmetros C_{max} e a razão $C_{ímpar} : C_{par}$ as possíveis fontes que contribuem para as concentrações atmosféricas de HC nas localidades avaliadas;
- Avaliar por meio de ferramentas estatísticas (PCA e HCA) possíveis discriminantes que permitam diferenciar os locais estudados em termos de seus perfis de HC.

4.0 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Materiais

Béquer (25, 50 e 250 mL), bastão de vidro, proveta (10,0 a 100,0mL), balão volumétrico (5; 10 e 25 mL), estufa (FANEM, modelo 315 SE, São Paulo, Brasil), micropipeta (2-20, 20-200 e 100-100 0mL, Eppendorf, Hamburgo, Alemanha), e seringa para injeção manual dos padrões no GC (10 µL, Hamilton, Nevada, USA).

4.2 – Reagentes e solventes

Padrões certificados de hidrocarbonetos alifáticos (C₈ a C₄₀) (500 µg mL⁻¹), foram adquiridos da AccuStandard (New Haven, EUA), com grau de pureza superior a 99,0% e padrão certificado de hidrocarboneto alifático deuterado, tetracosano-D50 (98% de pureza), adquirido da Sigma-Aldrich (Somerset, NJ, EUA). Metanol e acetonitrila grau HPLC foram adquiridos da J. T. Baker (Phillipsburg, NJ, EUA) e *n*-hexano adquirido da Merck (Darmstadt, Alemanha).

4.3 – Preparo das soluções

As soluções-padrão estoque foram preparadas com concentrações de 50 µg mL⁻¹ em *n*-hexano e foram armazenadas em freezer a -18°C. A partir destas, foram preparadas soluções-padrão de trabalho em *n*-hexano com concentrações de 10 µg mL⁻¹ para a mistura de hidrocarbonetos alifáticos. As soluções de trabalho também foram armazenadas no freezer a -18°C e utilizadas no máximo por três semanas, em função de perdas de HC por evaporação do solvente.

4.4 – Limpeza dos materiais

Os materiais utilizados no preparo das soluções e durante as extrações foram lavados seguindo o procedimento:

- Enxágue em água corrente, por três vezes;
- Lavagem com solução de Extran neutro a 2%;
- Enxágue em água corrente, por três vezes;
- Lavagem com solução de potassa alcoólica;

- Enxágue em água corrente, por três vezes;
- Enxágue com água ultra-pura;
- Enxágue com acetonitrila e secagem;
- Cobrir com papel filme as extremidades abertas e guardar em armários fechados.

4.5 – Equipamentos

A otimização das condições de extração dos hidrocarbonetos alifáticos de média e alta massa molar, associados ao material particulado por extração em ultrassom e determinação por GC-MS. A Figura 9 mostra o sistema GC- MS utilizado.



Figura 9 – Sistema GC-MS utilizado na determinação de hidrocarbonetos alifáticos, associados a material particulado.

Para a extração dos hidrocarbonetos alifáticos foi utilizado um banho de ultrassom (Ultrasonic Cleaner – modelo 1440D), balança analítica (Sartorius analytic, Goettinger, Alemanha),.

4.6 – Amostragem

4.6.1 – Descrição dos locais de Amostragem

Para a realização deste trabalho, foram escolhidos quatro sítios de amostragem: Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica, situados na Baía de Todos os Santos (BTS), e a

Estação Clériston Andrade, conhecida como Estação da Lapa, em Salvador, de forma a se obter informações importantes sobre emissões de *n*-alcanos em regiões de alto a médio impacto de atividades antrópicas (Figura 10).



Figura 10 – Mapa de Salvador e região Metropolitana, incluída a BTS, assim distribuídos. 1 - Botelho, Ilha de Maré ($12^{\circ}47'7,8''$ 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) e 4 – Salvador (Estação da LAPA) ($12^{\circ}58'58''$ S e $38^{\circ}30'41''$ W) (Fonte: Santos, 2012).

A Baía de Todos os Santos (BTS) é a segunda maior Baía do Brasil, centrada entre a latitude de $12^{\circ} 50'S$ e longitude de $38^{\circ} 38'W$, apresentando uma área total de 1.233 km^2 . No entorno da BTS, há uma contingente populacional superior a três milhões de habitantes, incluída a 3ª maior cidade do Brasil, Salvador. Nesta Baía, encontram-se aproximadamente 55 ilhas e ilhotas de tamanhos variáveis. Entre elas, a maior é conhecida como Ilha de Itaparica, com cerca de 35 quilômetros de comprimento por cerca de 10 quilômetros de largura. Esta região concentra grandes terminais portuários, uma área industrial, tendo como destaque o maior polo do hemisfério sul, o polo Industrial de Camaçari (Santos, 2012).

O Polo Industrial de Camaçari, funciona como centro de atração para diversas atividades da área industrial e comercial, além disso, a cidade conta com estações

ferroviárias e é intenso o fluxo de veículos automotores de médio e grande porte (Teles, 2014).

Os sítios de Base Naval e Botelho estão próximos ao importante Centro Industrial de Aratu (CIA) e do Porto de Aratu. Este porto está localizado na enseada de Caboto, região Nordeste da Baía de Todos os Santos, próximo à entrada do canal de Cotegipe, em frente à costa leste da Ilha de Maré. Oferece suporte ao Centro Industrial de Aratu (CIA) e ao Pólo Industrial de Camaçari. Possui terminais para produtos gasosos, líquidos e granéis sólidos. O Porto de Aratu é tipicamente graneleiro, constituído de terminais especializados na movimentação de granéis sólidos (capacidade de 1,8 milhão de toneladas/ano), líquidos (capacidade de 1,380 milhão de toneladas/ano) e gasosos (capacidade de 780 mil toneladas/ano) (Santos, 2012).

A Ilha de Itaparica fica a 45 min. de Salvador por balsa ou pelo sistema de transporte marítimo de Mar Grande. É a única estância hidromineral a beira mar das Américas, e entre suas principais atividades destaca-se o turismo, artesanato e esporte náuticos. Nela encontra-se a Fortaleza de São Lourenço (local da amostragem) localizada no extremo norte da ilha, conhecido como ponto de baleia, sua localização estratégica impedia o desembarque no único porto natural da Ilha, além de proteger e abrigar as embarcações que abasteciam a cidade através do Recôncavo ou da Barra do Jaguaripe (www.itaparica.ba.gov.br).

Na região que engloba a BTS estão presentes importantes empreendimentos industriais em diversas áreas como: química, petróleo, metal-mecânico, calçadista, alimentos, metalurgia, minerais não metálicos, plásticos, fertilizantes, eletroeletrônicos, bebidas, logística, moveleiro, têxtil, serviços e comércio (Santos, 2012).

Salvador, capital do estado da Bahia, e do Brasil até 1763, situa-se no Recôncavo Baiano, às margens da Baía de Todos os Santos, que se estende para o Oceano Atlântico. Predominam, na cidade, as atividades de serviços, turismo e comércio, apesar do marcante crescimento da industrialização. Na Grande Salvador, temos o Centro Industrial de Aratu, criado em 1967, que incentivou a instalação de unidades fabris, as quais têm crescido em número e diversificação de produtos. As principais indústrias são do setor têxtil, alimentício, de construção civil, de transformação de couro, fumo e cacau (Teles, 2014).

No caso de Salvador, a área escolhida para a realização da amostragem foi a Estação de Transbordo da LAPA em seu subsolo, área esta em que funciona uma plataforma de embarque e desembarque de passageiros de ônibus (Figura 11). Neste local a ventilação é bastante reduzida, o que compromete a circulação de ar. O comércio ambulante é permitido, sendo comercializados lanches, água, café e miudezas, entre outros. O ambulante que tem quiosques permanece neste ambiente cerca de oito horas por dia. O local é impactado principalmente pelas emissões dos ônibus, que entram e saem da estação continuamente, com uma frota de 511 coletivos que operam a uma frequência média de 325 ônibus por hora e com uma circulação diária de aproximadamente 300 mil pessoas (TRANSALVADOR, 2013).



Figura 11 - Subsolo da Estação da Lapa: em destaque, o local onde foi realizada a amostragem.

4.6.2 – Procedimento de Coleta das Amostras

Na coleta das amostras foi utilizado um amostrador de grande volume (Hil-Vol) modelo AGV MP₁₀ (Energética), equipado com separador inercial de partículas modelo G1200 *Thermo Andersen* 10 µm InletTM (Thermo Electron Corp) para coleta de material particulado atmosférico com diâmetro aerodinâmico $\leq 10 \mu\text{m}$, horâmetro, programador de tempo, controlador de vazão volumétrica (tipo venturi) e medidor de pressão. O AGV PM₁₀ opera a uma vazão média de $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, confirmado pela calibração do equipamento antes de cada amostragem (Figura 12).

A amostragem foi realizada em conformidade com a norma da ABNT NBR 13412, de junho de 1995, a qual prescreve método para determinação da concentração mássica de material particulado inalável em suspensão na atmosfera. As amostras foram coletadas em filtros de microfibras de quartzo (20,3 x 25,4 cm), utilizando-se o

amostrador de grande volume (Hi-Vol) supracitado colocado ao nível do chão no subsolo, no caso da Estação da LAPA; no caso de Ilha de Maré, Base Naval e Itaparica as amostragens foram realizadas em ambiente aberto, próximo ao mar e à vegetação.



Figura 12 - Amostrador do tipo Hi-Vol utilizado na amostragem: em destaque, um dos filtros (1) antes e (2) após a amostragem.

As amostragens foram realizadas nos seguintes períodos, no ano de 2010: Botelho (18 a 31 de julho de 2010), Base Naval (14 a 26 de setembro de 2010), Itaparica (16 a 30 de novembro de 2010), todos com período de amostragem de 24 h. Na Estação da Lapa (27 de abril a 17 de maio de 2010), os períodos de amostragem foram de 8 h, tendo sido realizadas, portanto, três coletas de MP ao longo do dia. Para o ano de 2013, tivemos apenas a amostragem na LAPA, que aconteceu de 16 a 24 de outubro, com períodos de amostragem de 8 h, como realizado em 2010.

Os filtros foram identificados após a coleta, dobrados ao meio com o material particulado para dentro, acondicionados em papel vegetal, colocados em sacos plásticos com vedação e transportados para o laboratório, onde foram colocados em freezer até a realização da análise.

A coleta das amostras de *n*-alcanos em material particulado (MP) no subsolo da Estação da Lapa (ambiente semiaberto) foi realizada em intervalos de tempo de 6 a 8 horas, em função dos níveis muito elevados de concentração de material particulado naquele ambiente. Em locais altamente impactados por emissões de MP, a

exemplo das emissões oriundas do tráfego, as amostragens não podem ser realizadas em longos períodos de amostragem, pois pode ocorrer acentuada perda de carga, com comprometimento no processo de coleta do material. A duração das amostragens foi controlada por um programador de tempo (timer) com exatidão de pelo menos ± 5 minutos em 24 horas, e medidas com um horômetro (Figura 13).

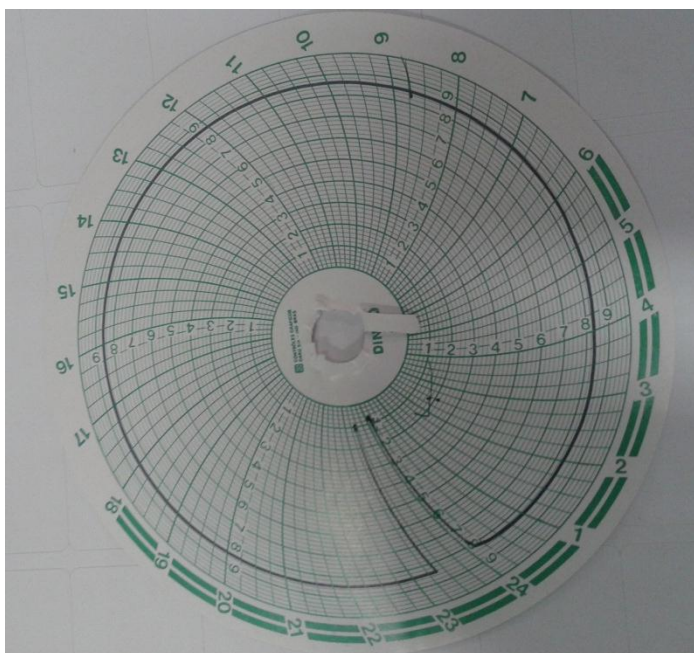


Figura 13 – Carta gráfica do horômetro após 24 horas de amostragem.

4.6.3 – Extração dos *n*-alcanos das amostras

A extração dos *n*-alcanos dos filtros amostrados foi baseada em um método desenvolvido por Pereira et al., (2001). Resumidamente, uma secção de 47 mm de diâmetro de cada filtro ($17,34 \text{ cm}^2$) foi cortada e utilizada para a análise dos *n*-alcanos. Este pedaço de filtro foi colocado em frascos de vidro de cor âmbar com tampa de 10 mL e, em seguida, adicionou-se 5 mL de uma mistura $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1 v/v) (grau cromatográfico e espectroscópico JT Baker, EUA). Os frascos foram fechados e submetidos a extração em ultrassom por 10 minutos. Os extratos foram então filtrados em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) de poros de $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro (marca Macherey-Nagel). Posteriormente, foi retirada uma alíquota de $500 \mu\text{L}$ da solução e levada a suave corrente de nitrogênio (N_2) até a secura, sendo em seguida o resíduo foi retomado a $50 \mu\text{L}$ com uma mistura $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1 v/v) e levada à análise por CG-MS. Um resumo do procedimento pode ser visualizado na Figura 14.

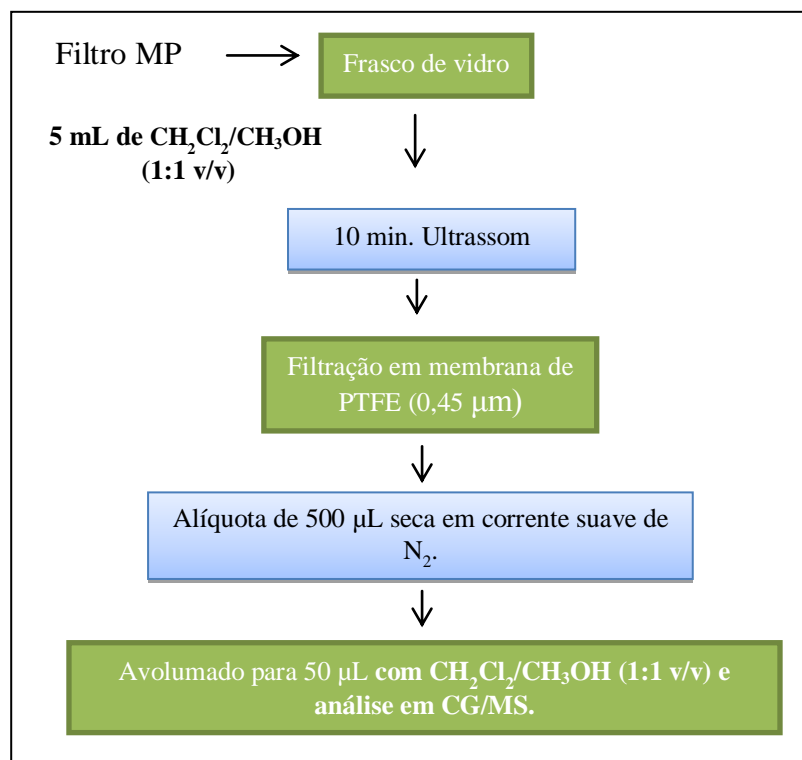


Figura 14 – Fluxograma do procedimento de extração e análise dos *n*-alcanos provenientes do material particulado atmosférico.

4.7 – Análise Instrumental

As análises por cromatografia a gás – espectrometria de massas, foram realizadas em um sistema Varian GC-MS modelo 431/200 MS, equipado com autoamostrador Varian CP-8410 e injetor tipo split/splitless, operando no modo splitless. Para a separação dos hidrocarbonetos alifáticos foi empregada uma coluna de sílica fundida BP5 MS- 5% de fenil e 95 % polidimetilsiloxano (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm), (marca SGE), utilizando hélio (pureza de 99,99%) como gás de arraste com vazão constante de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura da coluna seguiu a seguinte programação: 60°C por 1 min, aquecida até 90°C a 4,0°C min⁻¹; em seguida, aquecida até 140°C a 12°C min⁻¹; depois até 180°C a 9°C min⁻¹; e por fim aquecida até 330°C a 6°C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 6 min, com tempo total de análise de 48,11 min.

As condições de análise utilizadas no espectrômetro de massas foram: linha de transferência aquecida a 290°C, ionização por elétrons a 70 eV, ion trap aquecido a 220°C e manifold a 70°C com volume de injeção de 1 µL.

5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Otimização das condições cromatográficas para a determinação de *n*-alcanos em material particulado atmosférico por CG-MS

A otimização dos tempos de retenção dos *n*-alcanos foi realizada com injeção de 1,0 µL de soluções-padrão de uma mistura de *n*-alcanos de C₈ a C₄₀, na concentração de 3,3 mg L⁻¹ no modo SCAN e confirmação por comparação dos espectros de massas obtidos com os espectros de massas das bibliotecas eletrônicas NIST 2.0 e AMDIS versão 2.64. Com base na intensidade relativa (avaliada nos fragmentos obtidos nos espectros de massas de cada analito) foram selecionados os íons de quantificação e de confirmação de cada *n*-alcano para serem monitorados no modo SIS (Selected Íon System). Foram monitorados três íons para cada composto, utilizando o íon de maior intensidade para a quantificação (Íon 57) e os íons 57, 71 e 85 como qualificadores. Na Tabela 7 estão representada, a fórmula molecular, a massa molecular e o tempo de retenção de cada composto.

Tabela 7 – Fórmula molecular, massas moleculares e tempos de retenção para os *n*-alcanos analisados.

<i>n</i> -alcano	Fórmula molecular	Massa Molecular	t _R (min)
Dodecano	C ₁₀ H ₂₂	142	7,1
Undecano	C ₁₁ H ₂₄	156	9,8
Docosano	C ₁₂ H ₂₆	170	11,8
Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	184	13,4
Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	198	14,8
Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	212	16,1
Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	226	17,4
Heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	240	18,8
Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	254	20,2

Continuação: Tabela 7

Nonadecano	$C_{19}H_{40}$	268	21,6
Eicosano	$C_{20}H_{42}$	282	23,0
Heneicosano	$C_{21}H_{44}$	296	24,5
Docosano	$C_{22}H_{46}$	310	25,9
Tricosano	$C_{23}H_{48}$	324	27,3
Tetracosano	$C_{24}H_{50}$	338	28,6
Pentacosano	$C_{25}H_{52}$	352	29,9
Hexacosano	$C_{26}H_{54}$	366	31,2
Heptacosano	$C_{27}H_{56}$	380	32,4
Octacosano	$C_{28}H_{58}$	394	33,6
Nonacosano	$C_{29}H_{60}$	408	34,8
triacontano	$C_{30}H_{62}$	422	35,9
Hentriacontano	$C_{31}H_{64}$	436	36,9
Dotriacontano	$C_{32}H_{66}$	450	38,0
Tritriacontano	$C_{33}H_{68}$	464	39,0
Tetratriacontano	$C_{34}H_{70}$	478	40,0
Pentatriacontano	$C_{35}H_{72}$	492	41,0
Hexatriacontano	$C_{36}H_{74}$	506	41,9
Heptatriacontano	$C_{37}H_{76}$	520	42,8
Octatriacontano	$C_{38}H_{78}$	534	43,9
Nonatriacontano	$C_{39}H_{80}$	548	45,0
Tetracontano	$C_{40}H_{82}$	562	46,5

Foram testadas programações de temperatura, a fim de obter a melhor resolução adequada dos constituintes da amostra.

Na Figura 15 observa-se um cromatograma obtido no modo SIS, resultante da injeção de 1 μ L da mistura padrão de concentração 3,3 mg L⁻¹ enquanto, na Figura 16 observa-se um cromatograma no modo SIS resultante da extração do alcano deuterado C₂₄D₅₀ por ultrassom em matriz fortificada na concentração de 0,2 mg L⁻¹. É importante ressaltar que a utilização do padrão C₂₄D₅₀ foi necessária, pois não se dispunha de uma matriz isenta dos analitos nem de material certificado de material particulado atmosférico com *n*-alcanos.

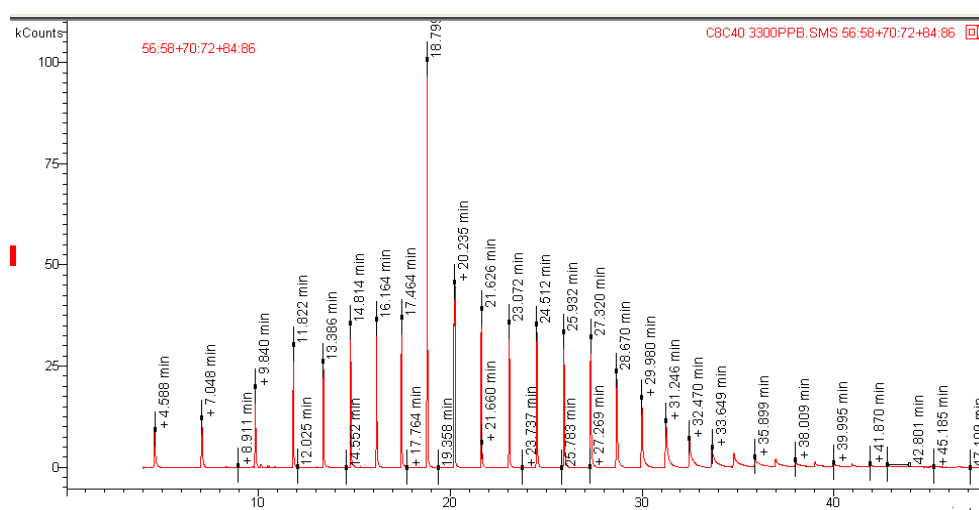


Figura 15 – Cromatograma CG-EM de uma solução padrão de *n*-alcanos (C₈ – C₄₀), 3,3 mg L⁻¹ modo SIS.

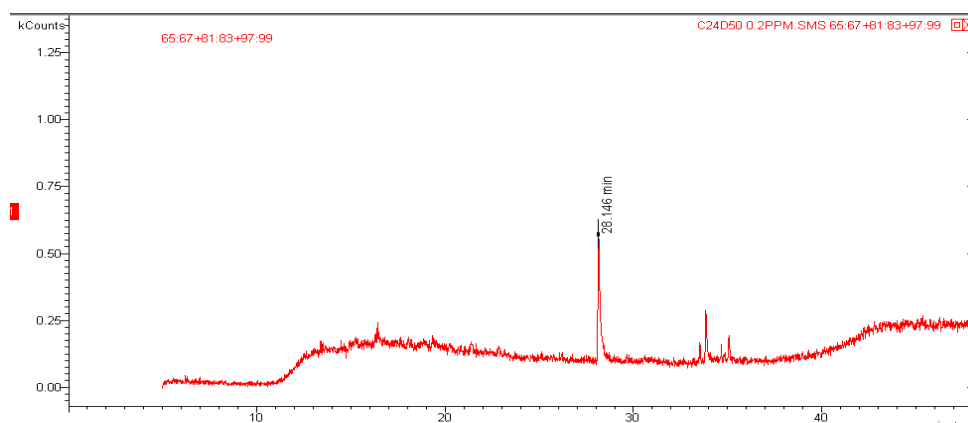


Figura 16 – Cromatograma CG-MS de um extrato de solução padrão de alcano deuterado (C₂₄D₅₀), 0,2 mg L⁻¹ modo SIS.

5.2 – Otimização das extração dos *n*-alcanos do material particulado atmosférico

A combinação de 5 mL de diclorometano:metanol (1:1 (v/v)) e tempo de sonicação de 10 min. em banho de ultrassom, utilizada em trabalhos anteriores (Pereira et al., 2001; Pereira et al., 2002; Pereira, et al., 2003) foi testada com o objetivo de avaliar sua eficiência na extração de *n*-alcanos em material particulado atmosférico.

Para isso, utilizou-se um padrão certificado de alcano deuterado, C₂₄D₅₀, na concentração de 3µg mL⁻¹, do qual foi retirada uma alíquota de 100 µL e adicionado a uma seção de 47 mm de diâmetro do filtro (17,34 cm²) contendo material particulado atmosférico coletado, deixando-se secar em um dessecador por 24 h. Em seguida, o filtro foi colocado em um frasco âmbar de vidro e feita a extração como descrito anteriormente na Figura 14. A eficiência da extração foi comprovada com uma recuperação de 95,16% do alcano deuterado, quando usada a mistura de diclorometano:metanol (v/v, 1:1).

A escolha de um solvente adequado é muito importante para a obtenção de uma boa seletividade e uma melhor eficiência de extração dos analitos. Assim, o solvente escolhido deve apresentar, boa estabilidade e, acima de tudo, ser capaz de extrair eficazmente os analitos (Kin & Huat, 2009).

Partindo desse pressuposto e com o objetivo de comprovar que a combinação de diclorometano e metanol tinha as características adequadas, viabilizam-se combinação proposta no trabalho de Pereira et al. (2003) com 5 mL de diclorometano e 5 mL de hexano, separadamente, já que não houve esse estudo no trabalho citado.

Para isso, utilizou-se do mesmo procedimento para avaliação do tempo e do volume de extração já descrito na Figura 14, onde agora foi feita a avaliação de outros solventes. Na Tabela 8, pode-se observar que o diclorometano:metanol 1:1 (v/v), teve uma maior recuperação (95,2%), comparada com o hexano (88,7%) enquanto para o diclorometano a recuperação calculada foi bastante superior a 100% (163%). Assim, a mistura diclorometano:metanol 1:1 (v/v) foi selecionada devido à sua melhor recuperação, além de apresentar maior estabilidade do extrato após a extração, pois foi observado durante os testes que o hexano evaporava com facilidade, concentrando o analito após a extração.

Tabela 8 – Avaliação do melhor solvente de extração para o método analítico

Solvente	Recuperação (%)
Diclorometano:Metanol (1:1, v/v)	95,2
Hexano	88,7
Diclorometano	163,0

5.3 – Método para a determinação de *n*-alcanos em material particulado atmosférico.

5.3.1 – Validação do método

A validação do método com as condições de extração e análise por GC-MS estabelecidas, foi realizada com o estudo das faixas de concentração de trabalho, linearidade, sensibilidade, limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), precisão intradia e interdia (RSD) e a exatidão pelo estudo da recuperação relativa em diferentes níveis de fortificação.

5.3.1.1 – Curvas analíticas (linearidade) e faixas de trabalho

Por meio da construção das curvas analíticas, foi possível avaliar a linearidade do método, pela estimativa dos coeficientes de determinação, referentes às equações das curvas, obtidas por regressão linear. Foram obtidos coeficientes de determinação variando de 0,9797 a 0,9984, mostrando a alta correlação linear entre a concentração dos compostos analisados e as áreas dos picos, com valores acima de 0,90 para o coeficiente de correlação, conforme recomendado por alguns órgãos de regulamentação de métodos analíticos tais como o INMETRO (INMETRO, 2003) (Tabela 9).

Tabela 9 – Parâmetros das curvas analíticas e os respectivos coeficientes de determinação (r^2)*.

Alcanos	Intervalo de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação da reta	Coeficiente de determinação (r^2)
C ₁₀	50 – 550	$y = 24,399x + 326,39$	0,9973
C ₁₁	50 – 550	$y = 26,268x - 1078,5$	0,9952
C ₁₂	50 – 550	$y = 30,072x - 1225,7$	0,9942
C ₁₃	50 – 550	$y = 34,926x - 1467,5$	0,9954
C ₁₄	50 – 550	$y = 34,067x - 1314,5$	0,9971
C ₁₅	50 – 550	$y = 38,361x - 1198,7$	0,9934
C ₁₆	50 – 550	$y = 32,302x - 565,19$	0,9955
C ₁₇	50 – 550	$y = 73,585x - 1635,4$	0,9982
C ₁₈	50 – 550	$y = 78,255x - 2989$	0,9934
C ₁₉	50 – 550	$y = 33,052x - 3154,6$	0,9953
C ₂₀	50 – 550	$y = 28,245x - 3816,3$	0,993
C ₂₁	50 – 550	$y = 17,813x - 2511,3$	0,9973
C ₂₂	50 – 550	$y = 9,8375x - 1370,1$	0,9934
C ₂₃	50 – 550	$y = 5,512x - 675,9$	0,9966
C ₂₄	50 – 550	$y = 3,4155x - 406,83$	0,995
C ₂₅	300 – 3300	$y = 43,643x - 12437$	0,9967
C ₂₆	300 – 3300	$y = 34,928x - 9223,6$	0,9984
C ₂₇	300 – 3300	$y = 28,209x - 8857,4$	0,9982
C ₂₈	300 – 3300	$y = 23,164x - 7516,9$	0,9984
C ₂₉	300 – 3300	$y = 15,555x - 4101$	0,9983
C ₃₀	300 – 3300	$y = 11,961x - 4155,5$	0,9970
C ₃₁	300 – 3300	$y = 9,244x - 7018,8$	0,9965
C ₃₂	300 – 3300	$y = 7,0397x - 5593$	0,9940

Tabela 9: Continuação

C ₃₃	300 – 3300	$y = 5,1395x + 4288,7$	0,9924
C ₃₄	300 – 3300	$y = 3,9976x - 3202,4$	0,9931
C ₃₅	300 – 3300	$y = 2,9627x - 2341,7$	0,9977
C ₃₆	300 – 3300	$y = 2,2663x - 1839,8$	0,9861
C ₃₇	300 – 3300	$y = 1,73x - 1284,1$	0,9956
C ₃₈	300 – 3300	$y = 1,7356x - 2055$	0,9931
C ₃₉	300 – 3300	$y = 0,9828x - 776,93$	0,9968
C ₄₀	300 – 3300	$y = 0,6092x - 519,55$	0,9797

*Regressão linear: $y = ax + b$

A seguir são apresentadas algumas figuras das curvas analíticas após o método validado.

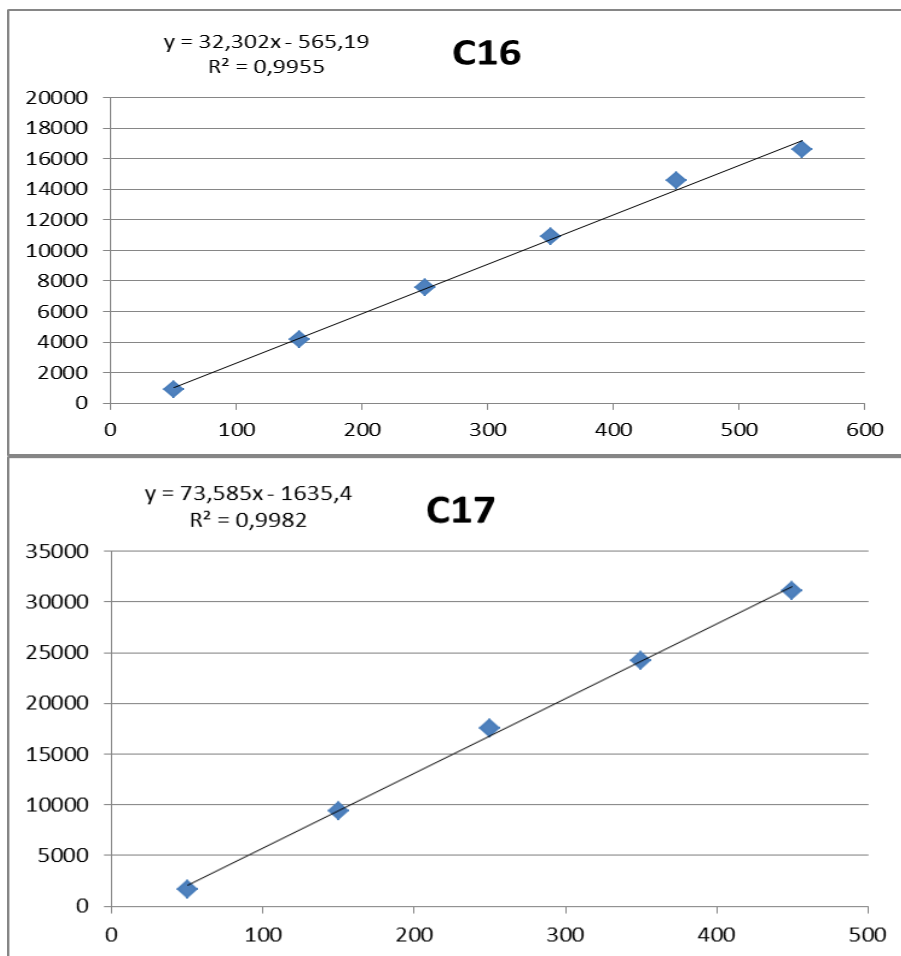


Figura 17 – Curvas analíticas obtidas da solução padrão dos *n*-alcanos: (a) C₁₆ e (b) C₁₇ na faixa de concentração de 50 a 550 $\mu\text{g L}^{-1}$.

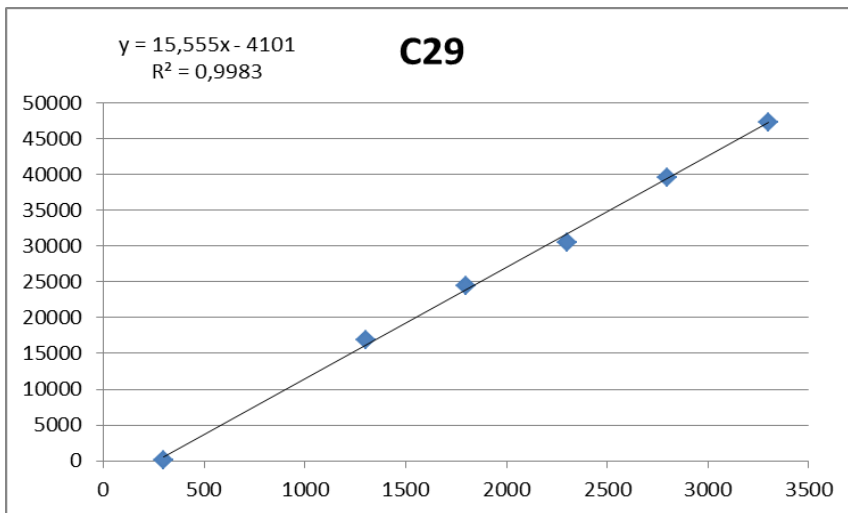
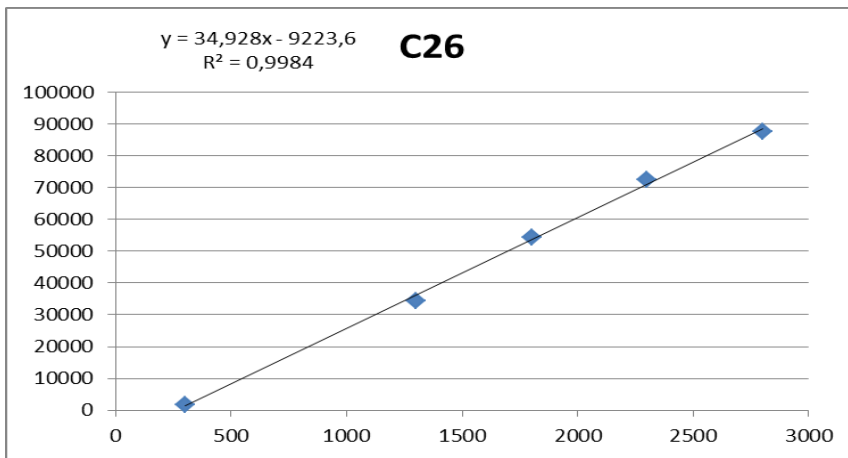
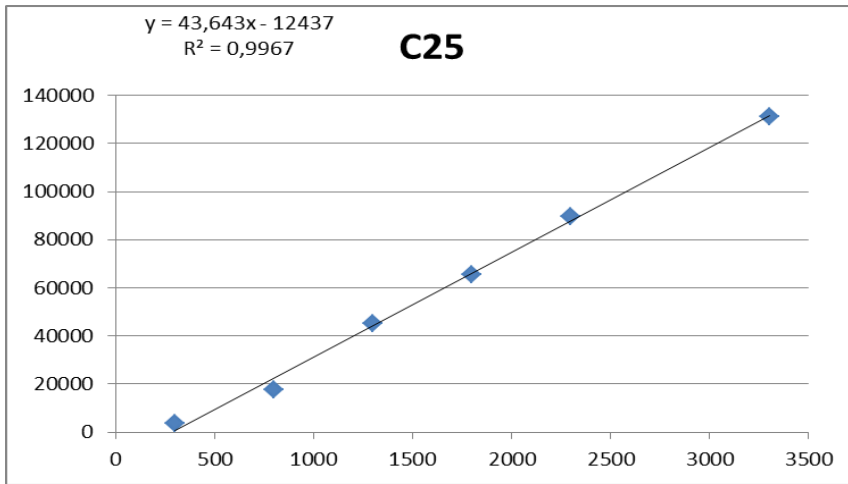


Figura 18 – Curvas analíticas obtidas da solução padrão dos *n*-alcanos: (a) C₂₅, (b) C₂₆ e (c) C₂₉ na faixa de concentração de 300 a 3300 $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.3.1.2 – Sensibilidade

Este parâmetro demonstra a capacidade que o método analítico tem de distinguir com confiança concentrações próximas de um analito. A sensibilidade pode ser expressa pela inclinação da reta, obtida por regressão linear no estudo da linearidade. A sensibilidade foi avaliada para um intervalo de concentração de 50 a 3300 $\mu\text{g L}^{-1}$ e está mostrada na Tabela 9 através dos coeficientes de inclinação das curvas de calibração.

Como podem ser observados na Tabela 9, os valores obtidos para S variaram de 0,609 (C_{40}) a 78,255 (C_{18}), ou seja, a sensibilidade do método para C_{18} foi cerca de 130 vezes maior que a sensibilidade para o C_{40} .

5.3.1.3 – Limites de detecção (LD) e Limites de quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental e o limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, com exatidão e com uma fidelidade determinada (Ribani et al., 2004; Harris, 2008).

Os limites de detecção e quantificação obtidos para o método analítico foram determinados com base no método visual, utilizando-se uma solução padrão em presença da matriz, em que foi possível distinguir ruído e sinal analítico pela visualização da menor concentração detectável. O LD e o LQ também foram determinados pelo método baseado nos parâmetros da curva analítica e por apresentar maior confiabilidade estatística, já que leva em consideração o intervalo de confiança da regressão foi adotado neste trabalho.

Os limites de detecção obtidos variaram de 28 $\mu\text{g L}^{-1}$ (C_{10}) a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ (C_{36} e C_{40}) enquanto os limites de quantificação foram assumidos como o menor nível de concentração da curva analítica. Os valores estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para os n-alcenos analisados.

Alcano	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
C10	28	50
C11	38	50
C12	41	50
C13	37	50
C14	29	50
C15	44	50
C16	42	50
C17	23	50
C18	38	50
C19	37	125
C20	46	150
C21	28	150
C22	44	150
C23	32	150
C24	38	150
C25	208	300
C26	133	300
C27	177	300
C28	145	300
C29	150	300
C30	197	300
C31	214	300
C32	243	300
C33	266	300
C34	261	300

Tabela 10: continuação

C35	151	300
C36	278	300
C37	181	300
C38	228	300
C39	203	300
C40	278	300

Pode-se observar que os limites de detecção e quantificação encontrados para os n-alcenos variaram respectivamente de 23 a 278 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 50 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Na Tabela 11, são apresentados os valores dos limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) considerando o volume de ar amostrado (massa total/somatório médio do volume), onde é possível observar valores entre 0,17 ng m^{-3} (C₁₇) e 2,10 ng m^{-3} (C₃₆) para o LD e valores entre 0,35 ng m^{-3} (C₁₇) e 2,10 ng m^{-3} (C₄₀) para os LQ. Esses valores estão próximos aos encontrados por Nascimento (2010) e Santos (2010) para análise de alcanos em material particulado, o que demonstra a boa sensibilidade do método. Diferenças nesses parâmetros podem ser provenientes de alterações nas condições cromatográficas empregadas, como na aparelhagem e/ou métodos de preparo de amostras adotados para a quantificação dos compostos (Ribani et al., 2004).

Tabela 11 – Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) para os n-alcenos analisados, considerando o volume amostrado.

Alcano	LD (ng m^{-3})	LQ (ng m^{-3})
C10	0,20	0,35
C11	0,28	0,35
C12	0,30	0,35
C13	0,27	0,35
C14	0,21	0,35
C15	0,32	0,35
C16	0,31	0,35

Tabela 11: Continuação

C17	0,17	0,35
C18	0,34	0,35
C19	0,27	0,87
C20	0,34	1,05
C21	0,20	1,05
C22	0,32	1,05
C23	0,23	1,05
C24	0,28	1,05
C25	1,54	2,10
C26	0,98	2,10
C27	1,31	2,10
C28	1,07	2,10
C29	1,11	2,10
C30	1,45	2,10
C31	1,58	2,10
C32	1,80	2,10
C33	1,91	2,10
C34	1,93	2,10
C35	1,11	2,10
C36	1,94	2,10
C37	1,34	2,10
C38	1,68	2,10
C39	1,50	2,10
C40	2,10	2,10

5.3.1.4 – Precisão do método

A precisão de um método é a expressão da concordância entre os vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas, podendo ser determinada através de repetibilidade (representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições; mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento; mesmo local e repetições em um curto intervalo de tempo) ou reprodutibilidade (medidas efetuadas de uma mesma amostra com um mesmo método em diferentes laboratórios, operadores e equipamentos) (Ribani et al., 2004; Lanças, 2004; INMETRO, 2003).

A precisão do método foi avaliada com o estudo da repetibilidade, realizando-se seis extrações no mesmo dia (precisão intradia) e durante seis dias consecutivos, efetuando-se três extrações em cada dia (precisão interdia ou precisão intermediária). Foram avaliadas as áreas dos picos cromatográficos obtidos a partir da adição do padrão de alcano deuterado a filtros contendo material particulado coletado na LAPA, em 3 níveis de concentração (200; 600 e 1200 $\mu\text{g L}^{-1}$). O estudo da precisão intradia apresentou coeficientes de variação satisfatórios com valores menores que 7%. No estudo da precisão interdia foram obtidos valores de CV variando entre 2,9% e 7,2%. Estes valores estão em acordo com os critérios de validação descritos por Ribani *et al.*, (2004) que estabelecem CV de até 20% para análises de traços, dependendo da complexidade da amostra. Os valores dos CV (%) obtidos no estudo da precisão nos três níveis de concentração (200; 600 e 1200 $\mu\text{g L}^{-1}$) são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Médias das áreas dos picos e coeficientes de variação (CV) obtidos na avaliação da precisão do método n=6, para a precisão intradia e n=8 para a precisão interdia.

Alcano Deuterado	200 $\mu\text{g L}^{-1}$		600 $\mu\text{g L}^{-1}$		1200 $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Área	CV (%)	Área	CV (%)	Área	CV (%)
C ₂₄ D ₅₀	Intradia					
	6802,4	6,39	40971,7	3,11	73038,7	1,53
	Interdia					
	7189,7	7,23	42234,4	5,28	68571,1	2,93

5.3.1.5 – Exatidão do método

A exatidão expressa a concordância entre o valor encontrado e o valor verdadeiro. Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são materiais de referência, comparação de métodos, adição de padrão e ensaios de recuperação. (Ribani et al., 2004; Lanças, 2004)

A recuperação é determinada pela equação:

$$\text{Recuperação (\%)} = [\text{valor obtido} / \text{valor adicionado}] \times 100$$

A exatidão do método analítico foi avaliada por meio de ensaios de recuperação. As recuperações foram avaliadas em três níveis de concentração (200; 600 e 1200 $\mu\text{g L}^{-1}$), recuperações de 80%, 95,2% e 98,07%, respectivamente. O nível de concentração com 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ teve menor recuperação, o que pode ter ocorrido devido ao fator diluição e/ou perdas durante a etapa de evaporação do solvente, já que se trata de um composto volátil.

5.4 – Análise dos Dados Meteorológicos

A coleta dos dados meteorológicos nos sítios de Botelho, Base Naval e Itaparica foi realizada com uma miniestação meteorológica (HOBO-U30) equipada com armazenamento de dados por “datalogger” e sensores de velocidade do vento, direção do vento, temperatura do ar, umidade relativa do ar, radiação total, pressão barométrica e precipitação, sendo feitas coletas dos dados em períodos de 10 minutos, durante todo o período da amostragem para cada sítio.

Os dados meteorológicos para os três sítios estão apresentados na Tabela 13 e Figuras 17 a 19. A Figura 19 mostra que Botelho predominaram os ventos N/NE o que de acordo com a Figura 10, indica o transporte de massas de ar vindas da direção de Camaçari, complexo do cobre e também do Porto Industrial de Aratu, regiões que se caracterizam como um misto de atividades industrial e emissões veiculares. Já para a Base Naval predominam os ventos SE, indicando a influência de massas de ar vindas das regiões de Salvador e Simões Filhos, regiões impactadas por emissões veiculares. Para Itaparica prevalecem os ventos S/SE.

Tabela 13 – Dados meteorológicos coletados na miniestação meteorológica em cada sítio de amostragem*

Sítios de Amostragem	Índice Pluviométrico (mm)	Intensidade Solar ($W m^2$)	Temperatura ($^{\circ}C$)	Umidade (%)	Velocidade dos ventos ($m s^{-1}$)
Base Naval	0 – 0,5	144,5 – 340,3	22,5 – 24,9	72,0 – 84,2	3,9 – 8,0
Botelho	0,8 – 9,8	111,7 – 510,8	20,7 – 25,4	72,8 – 88,2	1,5 – 6,2
Itaparica	0 – 21,2	80,5 – 509,6	23,5 – 28,6	69,9 – 89,4	1,4 – 5,4

*Os dados correspondem aos valores mínimos e máximos obtidos durante os respectivos períodos de amostragem.

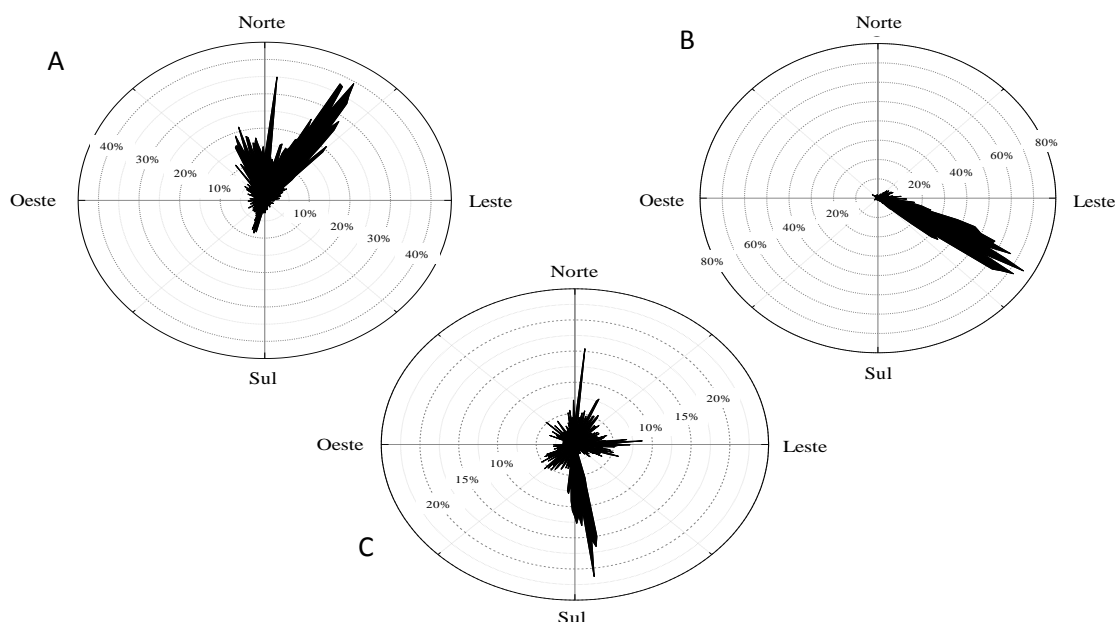


Figura 19 – Gráficos da distribuição de frequência da direção dos ventos nos sítios de: a) Botelho; b) Base Naval de Aratu e c) Itaparica (Fonte: Domingos, 2014).

Em relação aos índices pluviométricos, pode-se destacar que Botelho foi caracterizado por chuvas em praticamente em todos os dias de amostragem e em quantidades relativamente altas, e em Itaparica, praticamente não houve chuva, com exceção ao dia 20 de novembro de 2010, que apresentou índice relativamente elevado de 21,2 mm (Figuras 20).

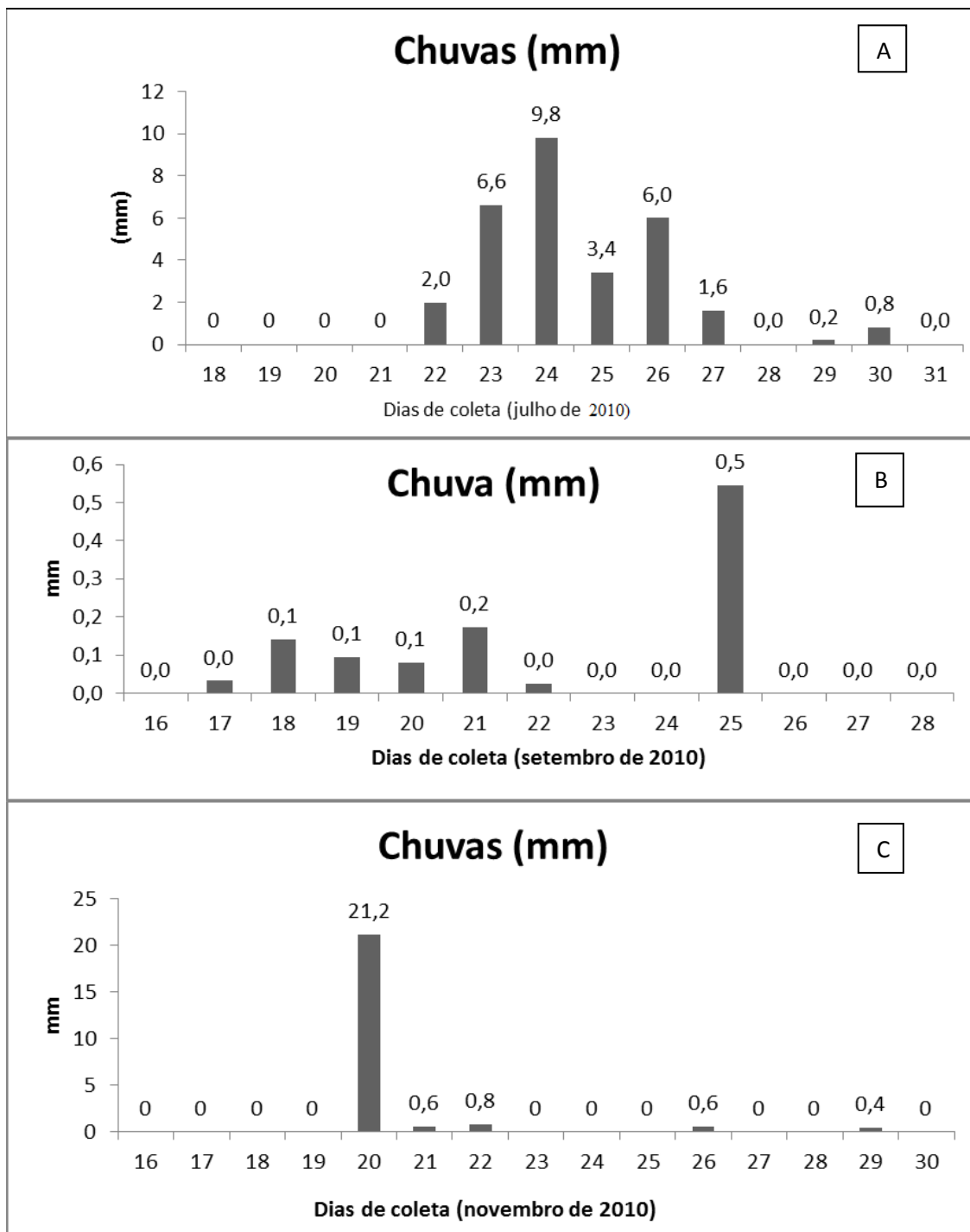


Figura 20 – Índice Pluviométrico de Botelho (A); Base Naval (B) e Itaparica (C).

De forma geral, pode-se avaliar que na Base Naval foram registradas as maiores velocidades dos ventos com média de $5,94 \text{ m s}^{-1}$, fator que certamente influenciou na concentração de alguns analitos. Em Botelho o dia 20 de julho de 2010 apresentou a maior velocidade e nos demais dias de coleta, a velocidade do vento se manteve entre 1,5 e 3,7, com média de $2,25 \text{ m s}^{-1}$; Já no caso de Itaparica não houve

muitas diferenças entre os dias de coletas com média de $2,78 \text{ m s}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 21.

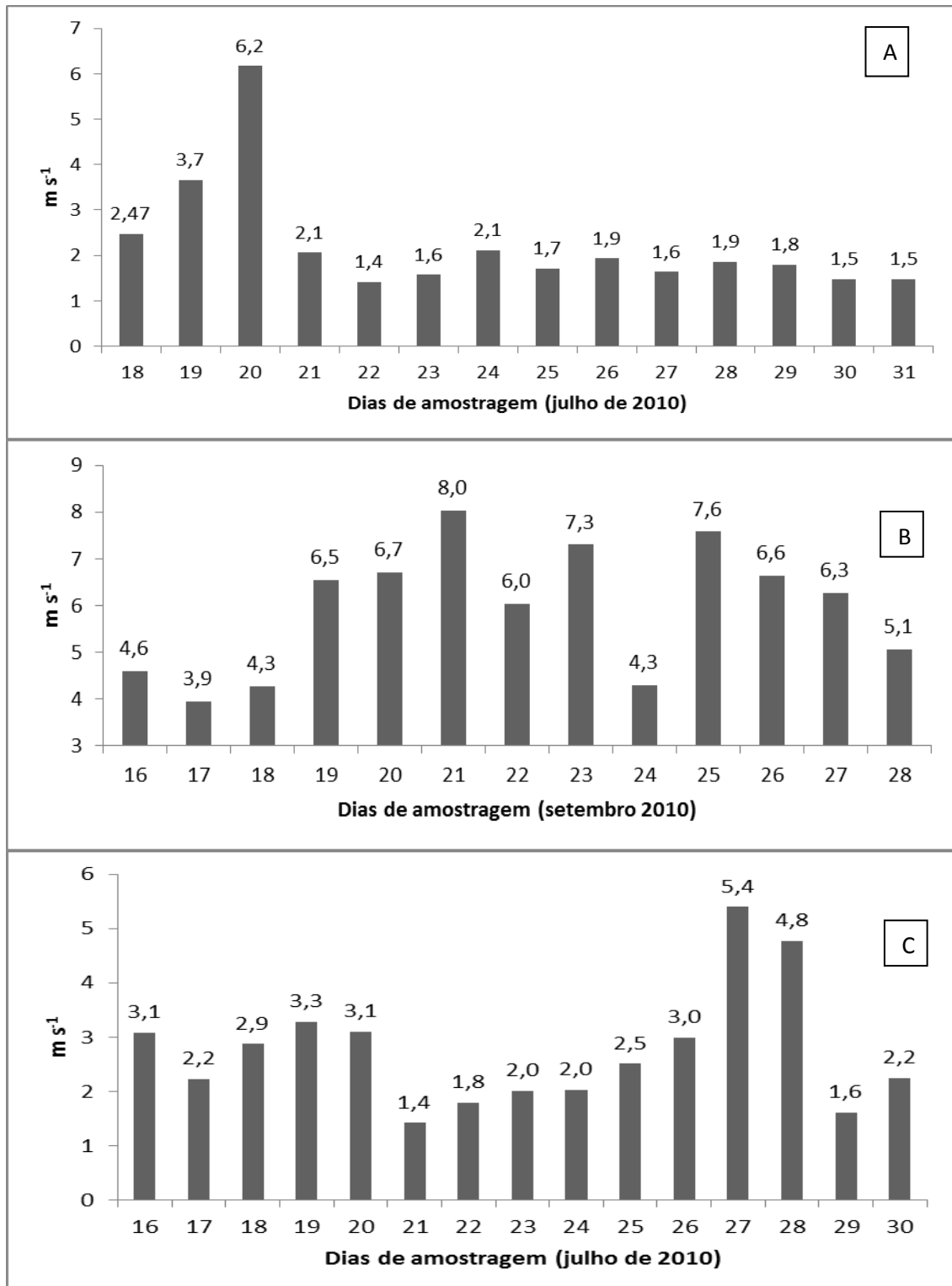


Figura 21 – Dados de velocidade dos ventos em Botelho (a); Base Naval de Aratu (B) e Itaparica (C).

Em relação às amostragens realizadas na Estação da Lapa, os dados meteorológicos considerados foram apenas a temperatura e a umidade relativa do ar. Para isso, as medições foram feitas antes e depois de cada troca de filtro, através de um termo higrômetro, modelo: HT-7020 da marca ICEL Manaus (faixa de 20 °C a 60 °C). Em relação à temperatura não houve grandes mudanças entre os períodos de coleta (2010 e 2013), porém em relação à umidade relativa do ar, enquanto no período de 2010 a média foi de 85,9 %, no período de 2013 observou-se uma média bem mais baixa (70 %) de umidade relativa do ar, provavelmente influenciada por mudanças arquitetônicas, como a abertura da plataforma C, o que proporcionou uma maior circulação do ar da estação. Os resultados referentes à média diária dos períodos de 27 de abril a 17 de maio de 2010 (LAPA 2010) e de 16 de outubro a 24 de outubro de 2013 (LAPA 2013) estão resumidos na Tabela 14.

Tabela 14 – Médias diárias de temperatura e umidade relativa do ar na Estação da Lapa nos dois períodos de amostragem.

Dias	LAPA 2010		LAPA 2013	
	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)
segunda-feira	25,7	84,5	28,0	69,8
terça-feira	27,1	91,5	28,2	62,5
quarta-feira	29,3	77,5	27,8	59,0
quinta-feira	28,5	87,5	28,0	69,8
sexta-feira	25,0	84,0	27,8	68,2
sábado	26,8	85,0	27,5	81,2
domingo	24,3	91,0	27,2	79,5
Média	26,7	85,9	27,8	70,0

Além disso, é importante observar que para o período de 2010, as amostragens foram realizadas na estação chuvosa em Salvador, diferentemente de 2013, em que o período era mais seco. De toda forma, a abertura da Plataforma foi um fator importante para a melhoria do ambiente no subsolo da estação.

5.5 – Concentrações de *n*-alcanos e material particulado (MP₁₀) nos sítios amostrados

As concentrações média, mínima e máxima dos *n*-alcanos (C₁₂ a C₃₄) nos sítios estudados estão apresentadas na Tabela 15. O sítio LAPA (referente a amostragem realizada no ano 2010) apresentou a maior concentração média de *n*-alcanos totais (184,9 ng m⁻³), com uma contribuição significativa dos *n*-alcanos de maior massa molecular (C₂₄ a C₃₄). No mesmo sítio, em trabalhos anteriores, Pereira et al (2003) coletados em 1998, encontraram concentrações de *n*-alcanos totais de 300 a 580 ng m⁻³, valores bem acima dos encontrados em LAPA 2010.

A avaliação desses resultados permite observar que houve uma redução significativa das concentrações de *n*-alcanos totais de 2003 para 2010 e 2013, na Estação da Lapa.

É importante destacar que ao se comparar a concentração total (C₁₂ a C₃₄) de *n*-alcanos na Lapa, em 2010 e 2013, os valores em 2010 foram só cerca de 3% maiores que em 2013. Além disso, a concentração máxima (294,2 ng m⁻³) ocorreu em 2010, enquanto em 2013 o valor máximo foi de 238,5 ng m⁻³.

Tabela 15 – Concentração média, mínima, máxima e média dos somatórios dos *n*-alcanos (ng m^{-3}) determinados nos sítios estudados.

n- alcanos	LAPA 2010	LAPA 2013	Base Naval 2010	Botelho 2010	Itaparica 2010
C12	1,17 (1,07 - 1,47)	ND	ND	ND	0,29(0,27-0,35)
C13	1,53 (0,67 - 2,36)	ND	ND	ND	0,31(0,3-0,38)
C14	1,76 (0,91 - 2,82)	1,74 (1,5 - 1,9)	ND	ND	0,41(0,32-0,55)
C15	1,56 (0,50 - 2,64)	1,55 (1,3 - 2,3)	0,27(0,26-0,28)	0,27 (0,23 - 0,29)	1,0(0,64-1,32)
C16	1,49 (0,51 - 3,08)	1,31 (0,6 - 2,1)	0,2 (0,1 - 0,27)	0,43 (0,2 - 0,5)	3,45(1,23-5,0)
C17	1,80 (0,63 - 3,74)	1,09 (0,8 - 1,5)	0,3 (0,2 - 0,6)	0,3 (0,23 - 0,44)	0,92(0,59-1,42)
C18	6,25 (2,38-11,34)	4,0 (3,2 - 5,4)	1,3 (0,9 - 2,46)	1,1 (0,9 - 1,3)	2,41(1,64-2,94)
C19	6,72 (5,11-13,00)	5,7 (4,68-7,98)	1,5 (1,1 - 3,0)	1,4 (1,2 - 1,57)	2,28(1,73-3,89)
C20	7,91 (6,05-15,16)	7,4 (5,7 - 11,2)	2,1 (1,5 - 3,6)	1,9 (1,6 - 2,2)	3,27(2,35-4,86)
C21	10,68 (6,4 - 17,2)	9,0 (6,3 - 12,3)	2,2 (1,6 - 4,6)	2,4 (1,9 - 2,8)	3,49(2,41-3,99)
C22	6,39 (3,30-11,60)	7,7 (4,9 - 12,1)	1,6 (1,1 - 3,0)	1,4 (0,9 - 1,97)	3,03(2,21-4,06)
C23	6,88 (5,20-10,18)	7,5 (5,0 - 10,4)	2,3 (2,1 - 5,1)	1,4 (1,3 - 1,6)	2,76(1,59-4,26)
C24	10,67 (8,6 - 17,5)	11,3 (8,5-10,9)	2,3 (1,9 - 4,5)	2,8 (2,2 - 3,6)	4,04(2,44-5,69)
C25	11,98 (5,2 - 18,5)	12,7 (9,6-21,7)	2,5 (2,0 - 4,8)	2,5 (2,2 - 2,9)	3,58(2,98-4,56)
C26	12,2 (5,08-19,91)	13,9(10,4-17,3)	2,2 (2,1 - 5,4)	2,9 (2,5 - 3,0)	3,49(2,96-4,11)
C27	12,97 (5,1-20,33)	13,6(10,7-17,6)	2,2 (2,1 - 5,4)	2,7 (2,4 - 3,1)	3,86(3,07-5,97)
C28	13,26 (5,3-21,20)	15 (12,4 - 20,7)	2,4 (2,3 - 8,8)	2,98 (2,6 - 3,3)	3,80(3,05-4,51)
C29	12,57(5,2-20,12)	17 (14 - 23,6)	2,5 (2,47-2,48)	2,9 (2,5 - 3,4)	5,34(3,89-8,72)
C30	11,2 (4,4-17,46)	13,9 (8,5-23,2)	2,2 (2,1 - 2,2)	2,5 (2,1 - 3,3)	3,42(2,18-4,53)
C31	11,1 (3,99-23,1)	12,8 (8,2-20,4)	2,2 (2,2 - 2,3)	2,6 (1,8 - 3,5)	3,20(1,99-5,19)
C32	13,7 (5,1-26,13)	12,9 (9,6-16,6)	2,5 (2,4 - 2,5)	3,4 (2,2 - 4,4)	3,92(2,49-5,26)
C33	11,8 (5,6-15,1)	14,7(13,6-18,6)	ND	3,1 (3,06 - 3,08)	3,58(2,80-4,97)
C34	9,5 (3,9 - 15,8)	12,2(11,2-13,4)	ND	2,98 (2,97 - 2,99)	4,19(2,34-5,21)
Σ Média	184,9(77,9-294,2)	180(114,7-238,5)	27,3(20,3-51,3)	32,7(24,0-44,2)	62,1(49,0-83,1)
C_{\max}	C_{32}	C_{29}	C_{32}	C_{32}	C_{29}

ND – Abaixo do limite de detecção

Em outros sítios urbanos previamente estudados, Azevedo et al., (1999) observaram uma concentração de $237,1 \text{ ng m}^{-3}$ para *n*-alcanos totais na região central do Rio de Janeiro, a qual apresenta um intenso fluxo de veículos. Gelencsér et al., (1998) em seu estudo em Tihany (Hungria) encontraram valores entre $19,1$ e $48,9 \text{ ng m}^{-3}$, estando estes valores próximo aos encontrados em Botelho e Itaparica, neste estudo.

5.5.1 – LAPA – Terminal Rodoviário de Salvador (Estação Clériston Andrade)

Na Figura 22 estão ilustrados os cromatogramas dos *n*-alcanos determinados no sítio da LAPA nos períodos de 2010 e 2013. Os números indicados correspondem ao número de átomos de carbono para cada um dos *n*-alcanos da série homóloga.

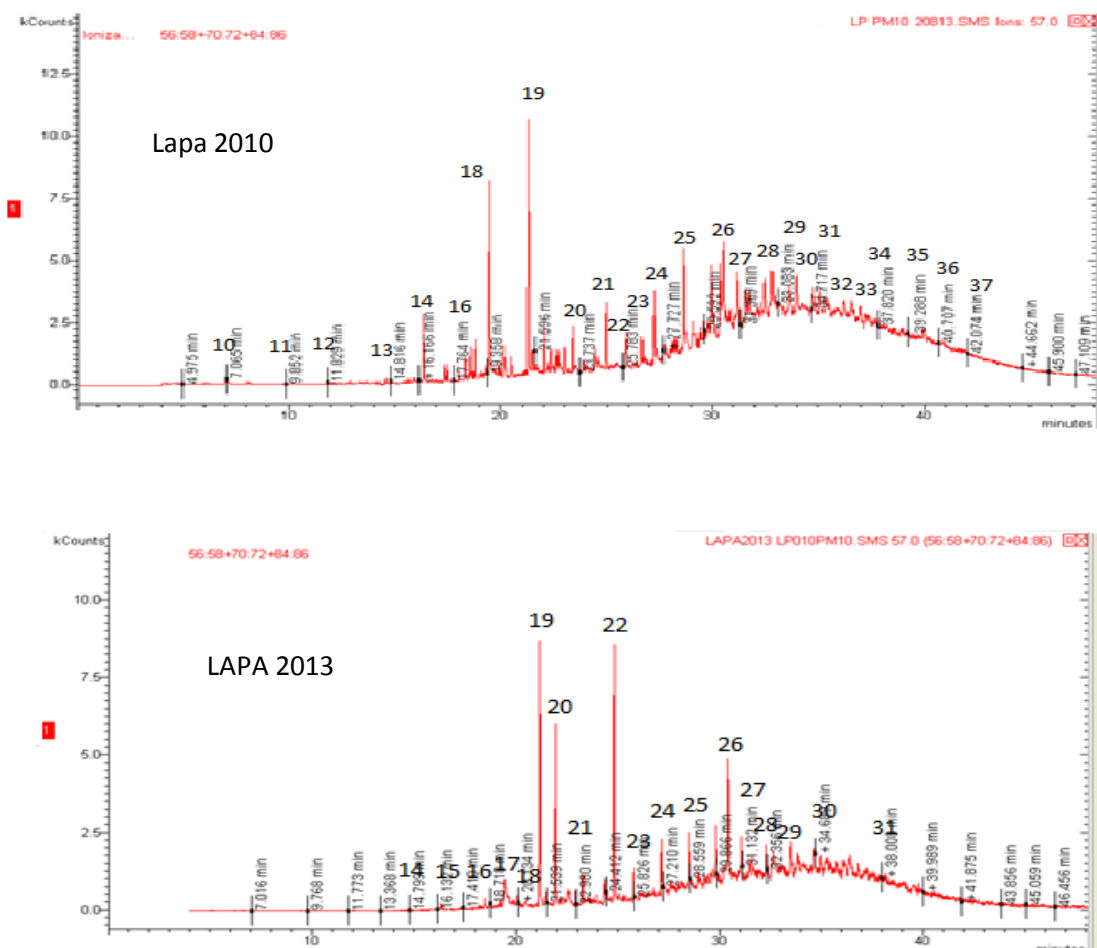


Figura 22 – Cromatogramas por CG-MS da fração de *n*-alcanos para o sítio da LAPA nos períodos de 2010 e 2013.

5.5.1.1 – Concentrações de Material Particulado em Suspensão

Os resultados das concentrações de MP_{10} , determinadas em 2010 e em 2013 por dias (média dos três turnos) e turnos, são apresentados nas Figuras 23 e 24.

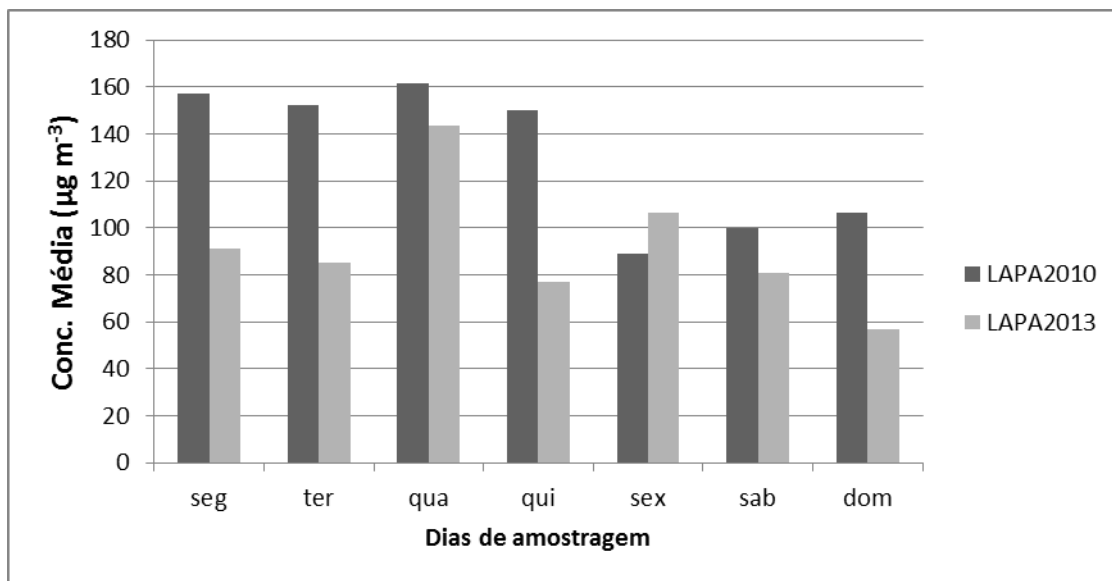


Figura 23 – Concentrações médias (MP₁₀) por dia de amostragem: Lapa 2010 e LAPA 2013.

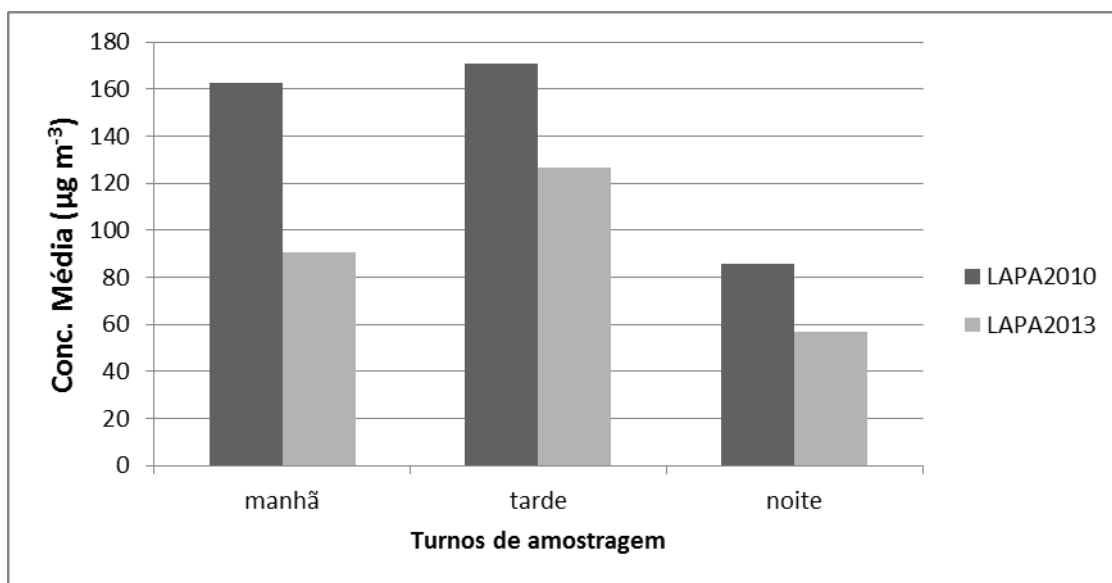


Figura 24 – Concentrações médias (MP₁₀) por turno de amostragem: Lapa 2010 e LAPA 2013.

As concentrações médias de MP₁₀ encontradas nos turnos da manhã, tarde e noite para LAPA 2010 foram de 162, 171 e 85 µg m⁻³ e para LAPA 2013 foram 91, 127 e 56 µg m⁻³, respectivamente. Os resultados estão coerentes com os encontrados no mesmo local por Lopes (2007) em 2005 (123,1; 140,4 e 62,5 µg m⁻³), porém, as concentrações médias de 2010 estão mais elevadas quando são comparadas os resultados de 2005. Isto pode ser explicado pelo aumento no número de veículos da

frota de ônibus, pois enquanto em 2005 circulavam 482 veículos por dia, em 2010 circulam em média 519 coletivos. Além disso, ocorreram modificações na arquitetura do local após 2005, quando, entre outros, foi retirado o sistema de exaustão, resultando em redução na circulação de ar na estação.

Por outro lado, para as amostras de 2013 houve uma redução de 44%, 26% e 34%, para os turnos da manhã, tarde e noite, respectivamente, quando comparados aos resultados obtidos em 2010. Nesse caso, o principal fator foi provavelmente uma nova modificação na arquitetura do local após 2012, quando foi aberta a plataforma C, proporcionando a circulação de ar para o subsolo. Outros fatores poderiam estar associados a uma renovação da frota e à melhoria da qualidade do combustível (diesel).

A média diária, considerando os turnos da manhã, tarde e noite foi de 141,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ em 2010 e 91 $\mu\text{g m}^{-3}$ em 2013. Esses resultados são de 2,8 a 1,8 vezes (LAPA 2010 e LAPA 2013, respectivamente) maiores que a do limite anual estabelecido pelo CONAMA (1990) e diária da WHO (2006), de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ para partículas inaláveis (Da < 10 μm). Vale ressaltar que os padrões estabelecidos pelo CONAMA, WHO e EPA são para amostragens de 24 h. É importante destacar que, apesar de em 2013 a concentração de MP ainda estar acima dos valores regulamentados pela legislação, houve uma melhoria significativa, se comparado ao encontrado por Pereira (2003) (319,0 $\mu\text{g m}^{-3}$), Lopes (2007) (108,7 $\mu\text{g m}^{-3}$) e o encontrado em 2010 (141,3 $\mu\text{g m}^{-3}$).

5.5.1.2 – Concentração de *n*-alcanos em MP₁₀ (LAPA 2010 e 2013).

5.5.1.2.1 – Em relação aos dias de amostragem

As concentrações totais de *n*-alcanos, partículas totais em suspensão e a razão entre as concentrações de *n*-alcanos e a concentração de MP para os dias de amostragem, considerando a média dos três turnos para a LAPA 2010 e 2103 estão descritos na Tabela 16. Nota-se que, apesar das concentrações de MP₁₀ terem caído em 2013, quando comparadas às amostras de 2010, a concentração mássica dos *n*-alcanos ($\text{ng } \mu\text{g}^{-1}$) aumentou no material particulado em até 2,25 vezes (sexta-feira), o que pode significar que em 2013, a contribuição dessas fontes para a massa total de MP₁₀, dentro da Estação, aumentou significativamente.

Tabela 16 - Concentração de *n*-alcanos totais (C₁₂ – C₃₄), PM₁₀ e relação *n*-alcano/PM₁₀ para a LAPA 2010 e 2013.

Dias de amostragem	<i>n</i> -alcanos totais (ng m ⁻³) (2010-2013)	PM ₁₀ (µg m ⁻³) (2010- 2013)	<i>n</i> -alcano/PM ₁₀ (ng µg ⁻¹) (2010-2013)
Segunda-feira	(228,1-152,1)	(157,3-91,1)	(1,4-1,7)
Terça-feira	(176,2-227)	(152,5-85,2)	(1,4-2,7)
Quarta-feira	(176,1-158,0)	(161,4-143,4)	(1,1-1,1)
Quinta-feira	(294,2-174,6)	(149,9-76,9)	(2,0-2,3)
Sexta-feira	(77,9-195,3)	(89,1-106,4)	(0,8-1,8)
Sábado	(195,8-238,5)	(100,1-80,8)	(2,0-2,9)
Domingo	(145,9-114,7)	(106,4-56,8)	(1,4- 2,0)
Média	(184,9-180,0)	(141,3-91,5)	(1,5-2,0)

As Figuras 25 a 28 mostram para a Estação da Lapa em 2010 e 2013, respectivamente, as concentrações individuais dos *n*-alcanos por dia da semana. Os gráficos expressão valores absolutos (Figuras 25 e 27) e relativos (Figuras 26 e 28). Nele é possível observar que com exceção da sexta-feira e domingo, as concentrações nos demais dias não sofrem muita variação. O perfil do distribuição dos *n*-alcanos apresentaram três modas em C₂₁, C₂₈ e C₃₂, além disso, as maiores concentrações foram observados para *n*-alcanos de maior massa molecular.

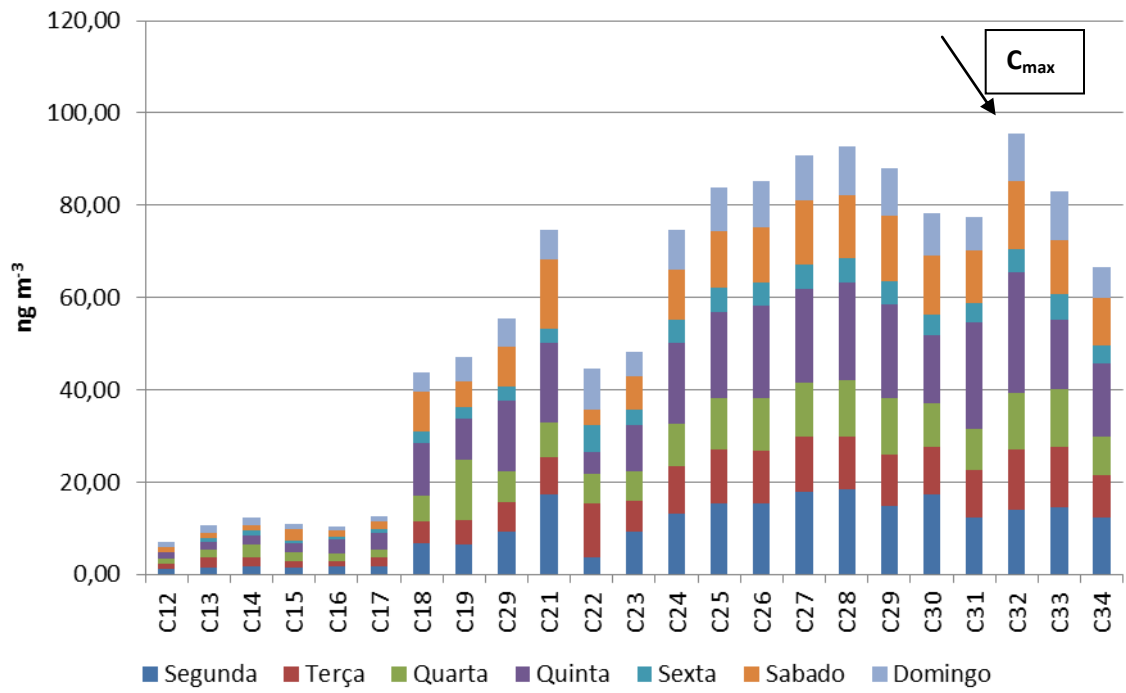


Figura 25 - Perfil da concentração dos *n*-alcanos para a LAPA 2010.

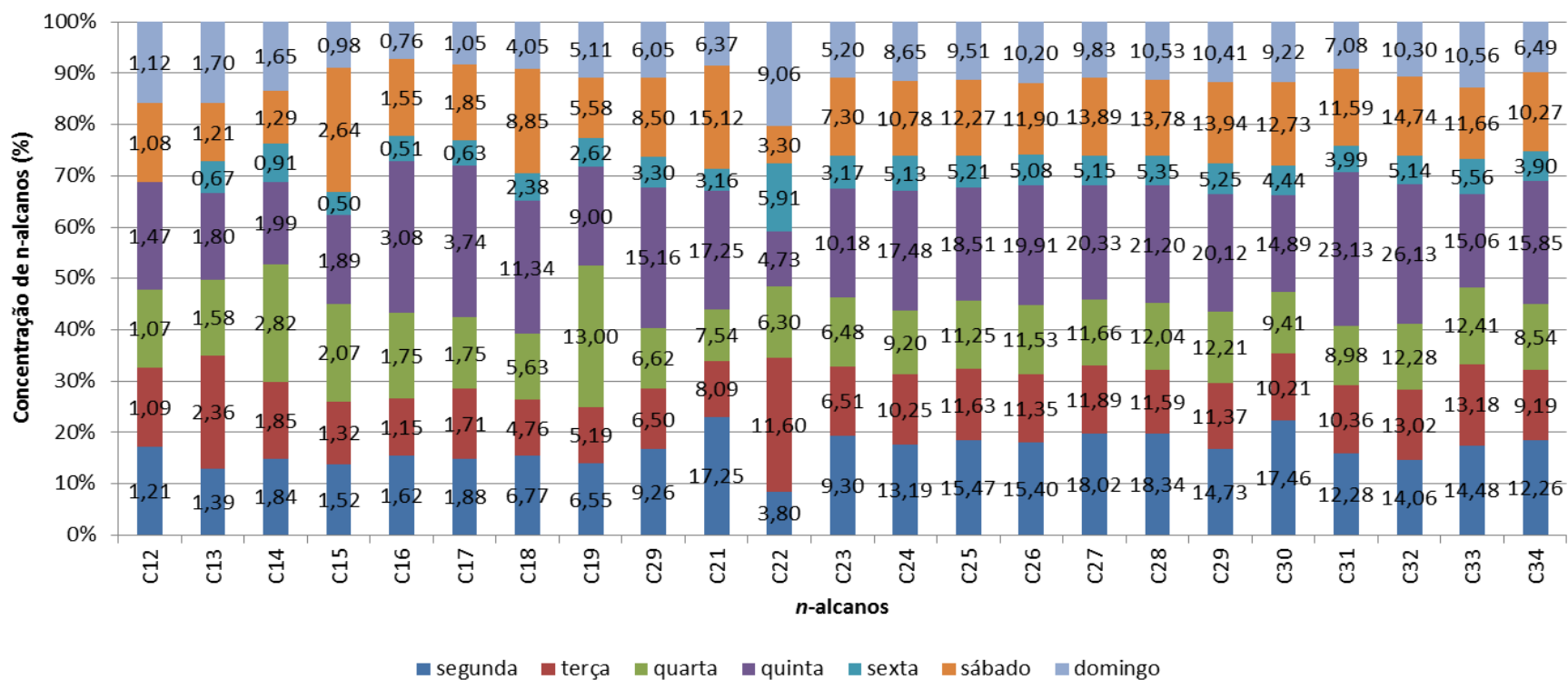


Figura 26 – Contribuição relativa, por dia, para as concentrações médias de cada *n*-alceno, determinado na Estação da Lapa em 2010.

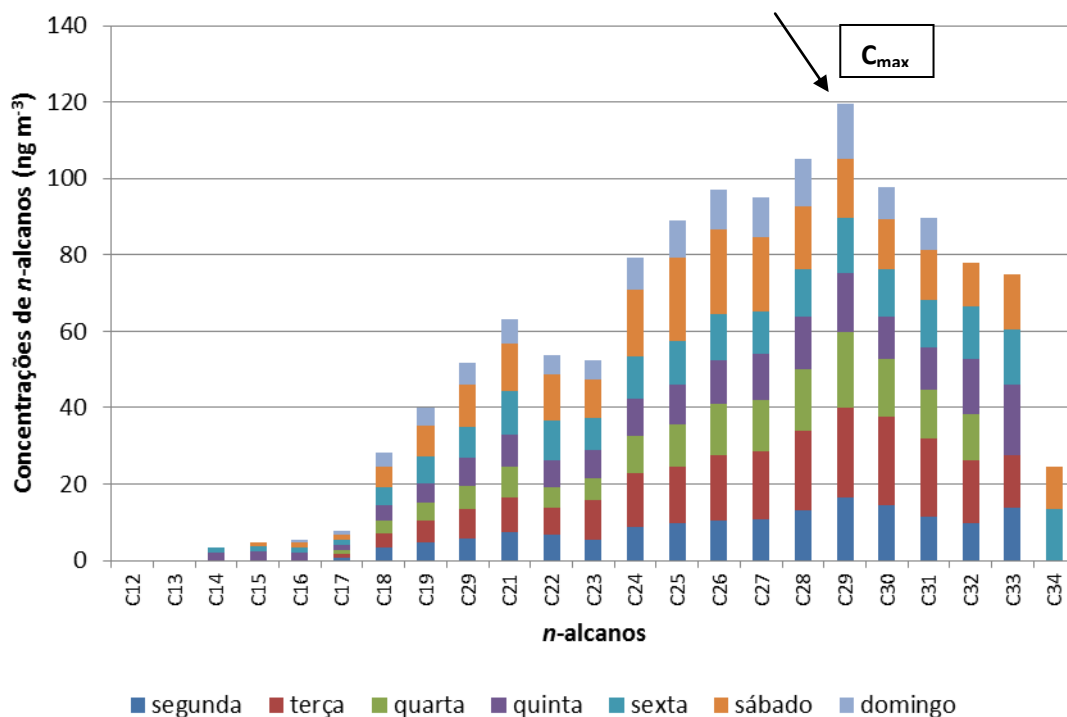


Figura 27 - Perfil da concentração de *n*-alcenos para a LAPA 2013.

Na Figura 27, é possível observar que o perfil tende para um aumento das concentrações para os *n*-alcenos de maior massa molecular. Verifica-se a existência de duas modas, C₂₁ e C₂₉, apresentando, assim, uma distribuição um pouco mais uniforme quando comparado a Lapa 2010. Além disso, os *n*-alcenos C₁₂ e C₁₃, C₃₂ e C₃₄ (domingo) tiveram concentrações abaixo do limite de quantificação do método e no caso do C₃₄, só pode ser determinado na sexta-feira e no sábado.

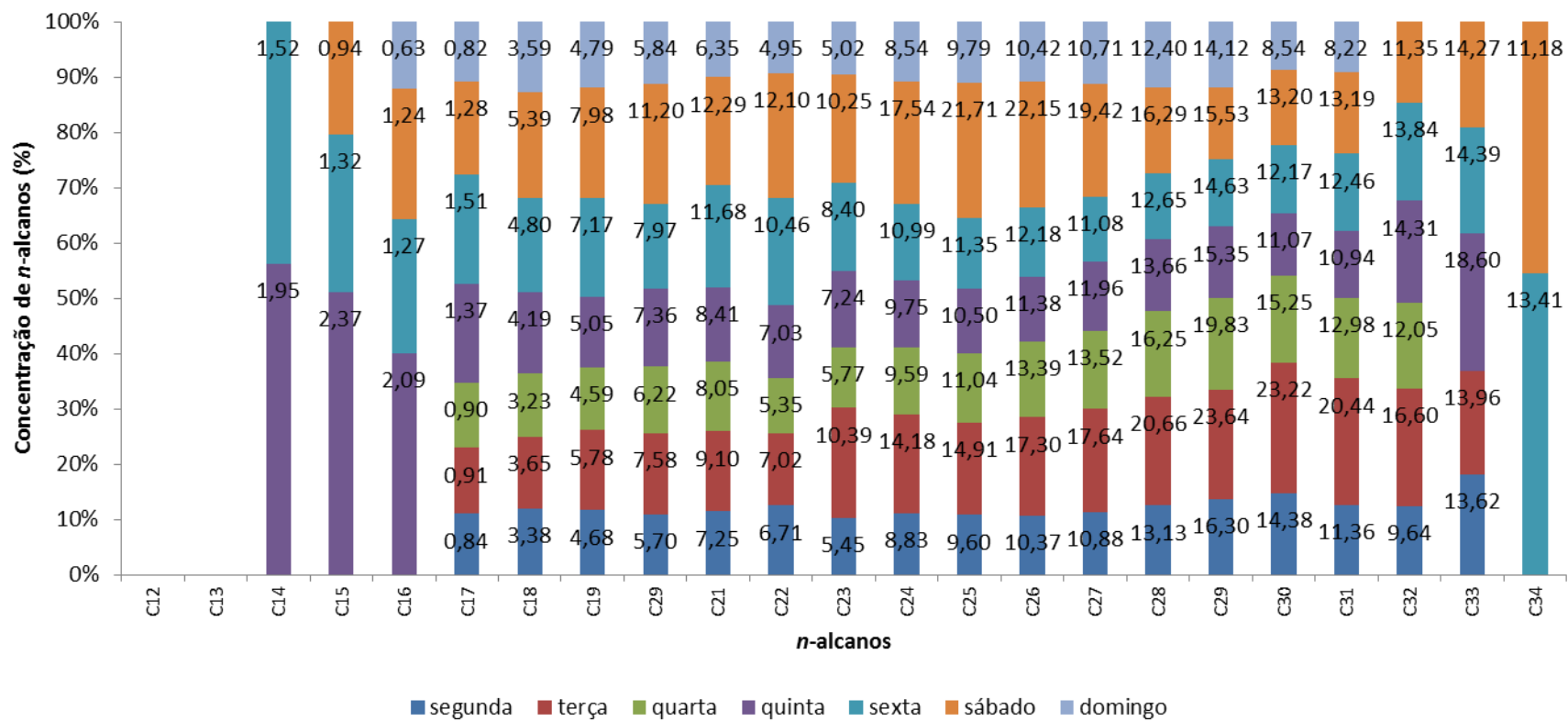


Figura 28 – Contribuição relativa por dia para as concentrações médias de cada *n*-alcano determinado na Estação da Lapa em 2013.

Nas Figuras 26 e 28 são apresentadas as contribuições percentuais da cada *n*-alcano para a Lapa nos períodos de 2010 e 2013, respectivamente. Nelas é possível observar que não houve predominância de *n*-alcanos de número ímpar ou par, fato esse característico de emissões por fontes antrópicas. Para as amostras de 2010, Figura 26, destaca-se a quinta-feira como o dia da semana que apresentou maiores concentrações para a maioria dos *n*-alcanos, também comprovado pela Tabela 17 onde se observou que no mesmo dia houve uma maior concentração de *n*-alcanos totais (294,2 ng m⁻³), e a sexta-feira com as menores concentrações. No caso da sexta-feira é importante destacar que só houve uma única amostra analisada para esse dia, e no período noturno, o que justifica as menores concentrações, já para o caso da quinta-feira não houve nenhum fato que pudesse caracterizar esse índice superior aos demais dias da semana.

No caso das amostras de 2013, Figura 28, observa-se uma contribuição mais uniforme entre os dias da semana. Para esse período, a segunda-feira teve uma ligeira alta nas concentrações dos *n*-alcanos, mas não muito distante dos valores encontrados para os demais dias da semana, com exceção do domingo que teve as menores concentrações, o que nesse caso justifica por ser um dia onde a frota de veículos é bastante inferior aos demais dias da semana.

5.5.1.2.2 – Concentração de *n*-alcanos, MP e relação *n*-alcano/MP₁₀ por turnos de amostragem.

As concentrações totais de *n*-alcanos, partículas totais em suspensão e a razão entre as concentrações de *n*-alcanos e a concentração de MP para os turnos de amostragem para a Lapa 2010 e 2013 estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Concentração total de *n*-alcanos, PM₁₀ e relação *n*-alcano/PM₁₀ por turno para a LAPA 2010 e 2013.

Turnos de amostragem	<i>n</i> -alcanos totais (ng m ⁻³) (2010-2013)	PM ₁₀ (µg m ⁻³) (2010-2013)	<i>n</i> -alcano/PM ₁₀ (ng µg ⁻¹) (2010-2013)
Manhã (06 – 14h)	(234-211)	(162 - 90)	(1,4-2,3)
Tarde (14 – 20h)	(255-202)	(170 - 126)	(1,5-1,6)
Noite (21 – 06h)	(195-105)	(85 - 56)	(2,3-1,8)

Enquanto que em 2010, a concentração mássica dos *n*-alcanos foi maior no período noturno, em 2013 ela foi maior no período da manhã. No caso de 2010 é possivelmente devido à condensação de *n*-alcanos no MP₁₀ durante à noite pelo abaixamento da temperatura no período da amostragem.

Nas Figuras 29 a 32 estão representadas para a Estação da Lapa em 2010 e 2013, respectivamente, as concentrações individuais dos *n*-alcanos, por turno. Os gráficos expressam valores absolutos (Figuras 29 e 31) e relativos (Figuras 30 e 32).

Na Figura 30, onde está apresentado o perfil da concentração dos *n*-alcanos em termos percentuais para os turnos da manhã, tarde e noite, é possível verificar pelo gráfico que, independente do turno de coleta, não há predominância de carbonos ímpar-par, característico de emissões por fontes antrópicas.

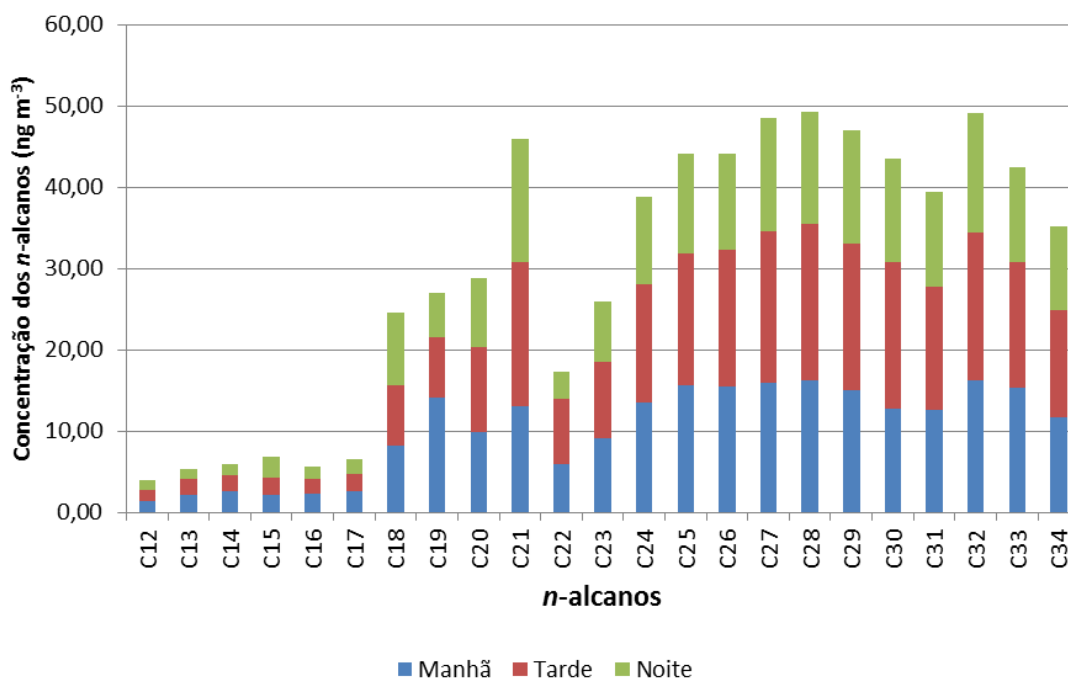


Figura 29 – Perfil da concentração de *n*-alcanos, por turno, para a Lapa 2010.

Na Figura 29, é possível observar que o perfil tende para um aumento das concentrações para os *n*-alcanos de maior massa molecular. Verifica-se a existência de três modas, C₂₁, C₂₈ e C₃₂, apresentando uma distribuição sem muitas variações de concentrações de *n*-alcanos entre os turnos.

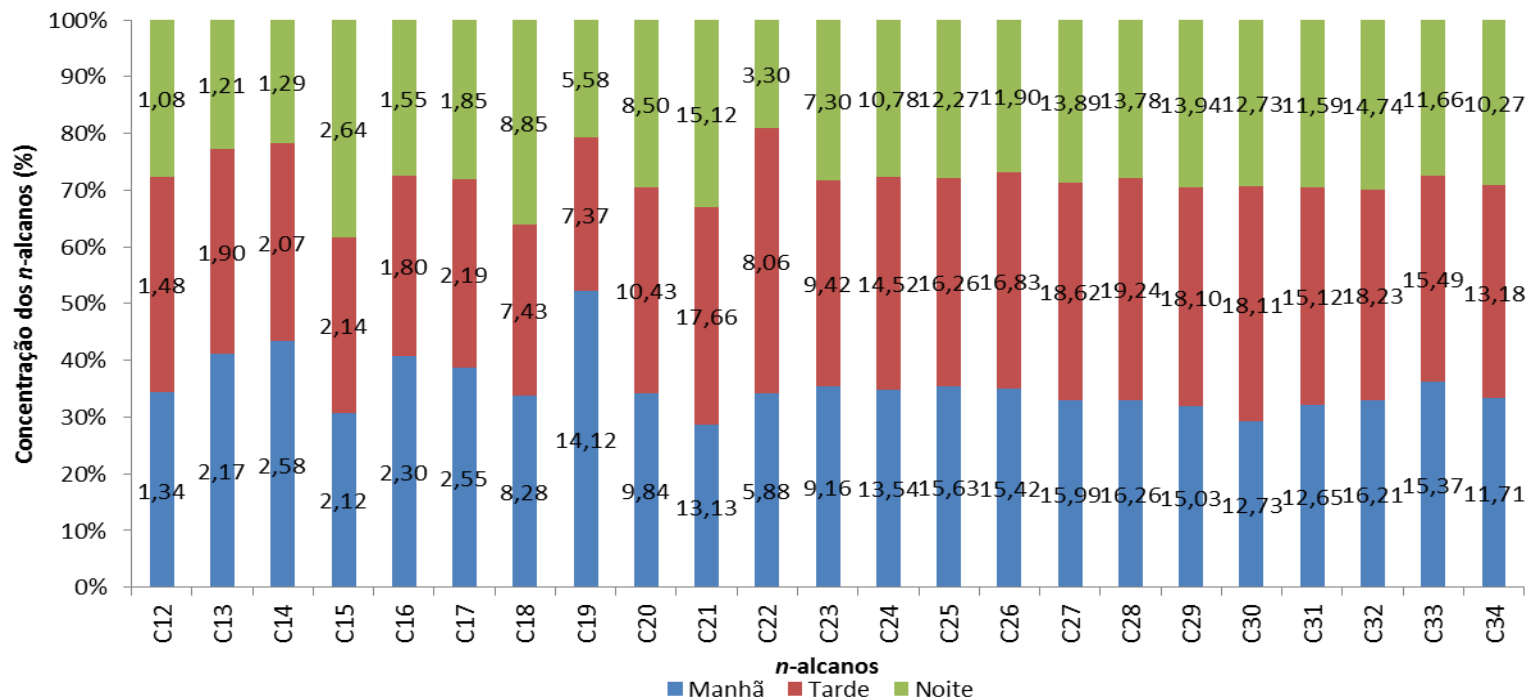


Figura 30 – Contribuição relativa, por turno, para as concentrações médias de cada *n*-alcano, determinado na Estação da Lapa em 2010.

Em 2013, Figura 31, há uma menor contribuição das amostras noturnas. Nota-se também que tanto para os *n*-alcanos mais leves (C₁₄ e C₁₅) quanto para os mais pesados (C₃₂ a C₃₄) não foi possível verificar contribuições no turno da tarde, possivelmente por problemas analíticos do sistema de análise por perda de sensibilidade do sistema de detecção.

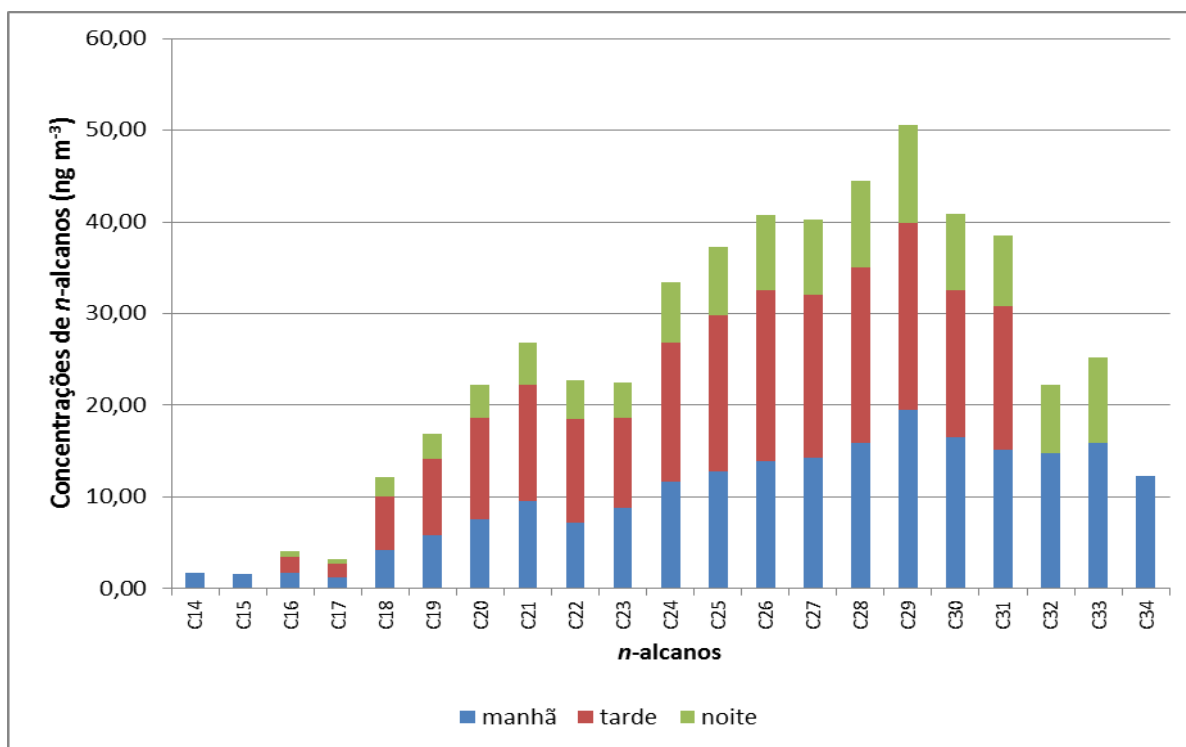


Figura 31 – Perfil da concentração de *n*-alcanos, por turno, para a Lapa 2013.

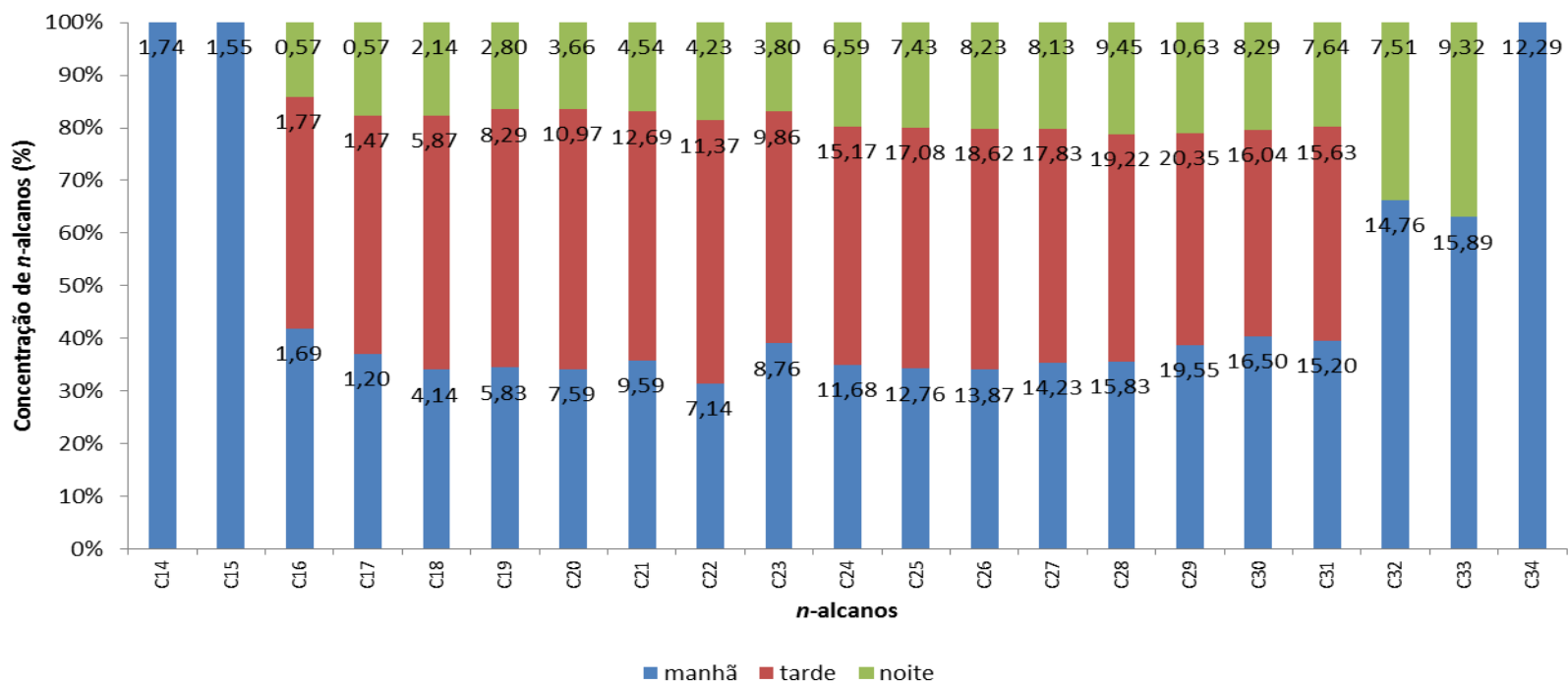


Figura 32 – Contribuição relativa, por turno, para as concentrações médias de cada *n*-alceno, determinado na Estação da Lapa 2013.

Na Figura 32, em que está apresentado o perfil da concentração dos *n*-alcanos em termos percentuais para os turnos da manhã, tarde e noite para o período de 2013, é possível verificar semelhanças aos resultados encontrado em 2010, como por exemplo a maior contribuição percentual no período da tarde. Mais uma vez não foi observada nenhuma predominância de carbonos ímpar-par e as menores concentrações dos *n*-alcanos no período noturno. Outro aspecto que se pode destacar é que os *n*-alcanos C₁₄, C₁₅ e C₃₄ só foram detectados no período da manhã.

5.5.1.2.3 – Comparativo da LAPA 2010 com LAPA 2013

As Figuras 33 a 35 mostram um comparativo entre os dois períodos, considerando as concentrações totais, por dia e turno, e as médias das concentrações dos *n*-alcanos por dia.

Na Figura 33 são apresentados os resultados das concentrações totais de *n*-alcanos por dia de amostragem. Nela, pode se observar que na terça-feira, sexta-feira e sábado houve um aumento das concentrações de 2013 em relação a 2010. Porém, no caso da sexta-feira, não se pode ter certeza que realmente esse aumento existiu, já que em 2010 só houve uma amostragem na sexta-feira e do período noturno. Já para os outros quatro dias, as concentrações totais foram maiores em 2010, especialmente na quinta-feira (~68% de diferença). Um ponto de semelhança entre os dois períodos foi o dia de sábado, que tanto em 2010 como em 2013 esteve entre os três dias de maiores concentrações para os *n*-alcanos totais.

Já a Figura 34 apresenta as concentrações totais de *n*-alcanos por turno de amostragem. É possível observar que em todos os turnos houve diminuição das concentrações em 2013, se comparado a 2010, tendo o período noturno o maior índice de redução em torno de 46%. Essa diminuição provavelmente está associada às melhorias arquitetônicas na estação da Lapa, além do que, à noite, há uma redução na circulação de veículos. A diminuição na concentração total dos *n*-alcanos se deve, muito provavelmente, a uma melhoria na ventilação, o que ocasiona uma maior renovação do ar.

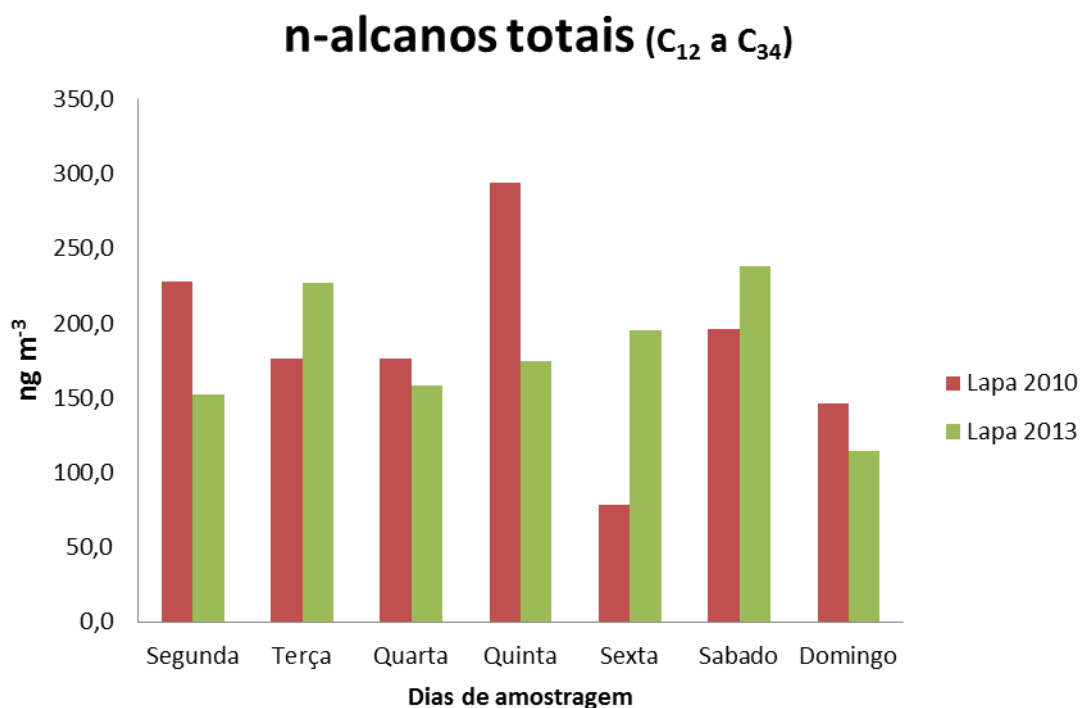


Figura 33 – Comparativo dos resultados de *n*-alcenos totais (C₁₂-C₃₄) por dia de amostragem para Lapa nos períodos de 2010 e 2013.

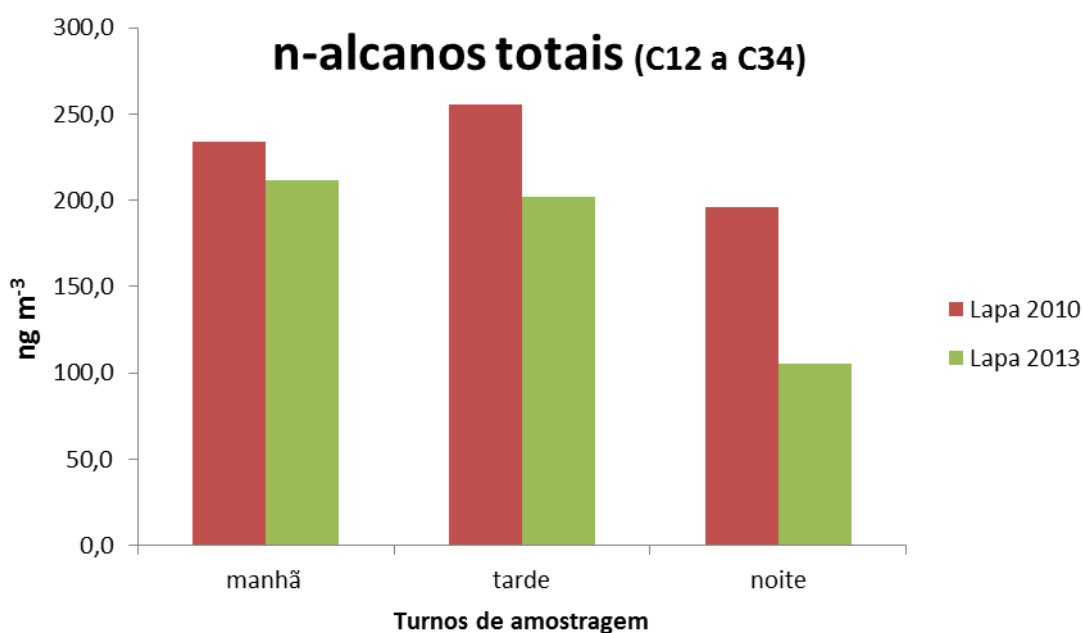


Figura 34 – Comparativo dos resultados de *n*-alcenos totais (C₁₂-C₃₄) por turno de amostragem para Lapa nos períodos de 2010 e 2013.

Na Figura 35 tem-se os perfis de concentração por *n*-alcano para as amostras analisadas em 2010 e 2013 na Estação da Lapa. É possível observar que há semelhança no perfil da concentração para os dois períodos como a não predominância de carbono

ímpar-par e uma maior concentração dos *n*-alcanos de média massa molecular. Em função das diferenças de concentração para cada *n*-alcano determinado não terem sido significativas entre 2010 e 2013, estes resultados se refletem nos valores próximos das concentrações de *n*-alcanos totais, conforme mostrado na Tabela 15 da página 60.

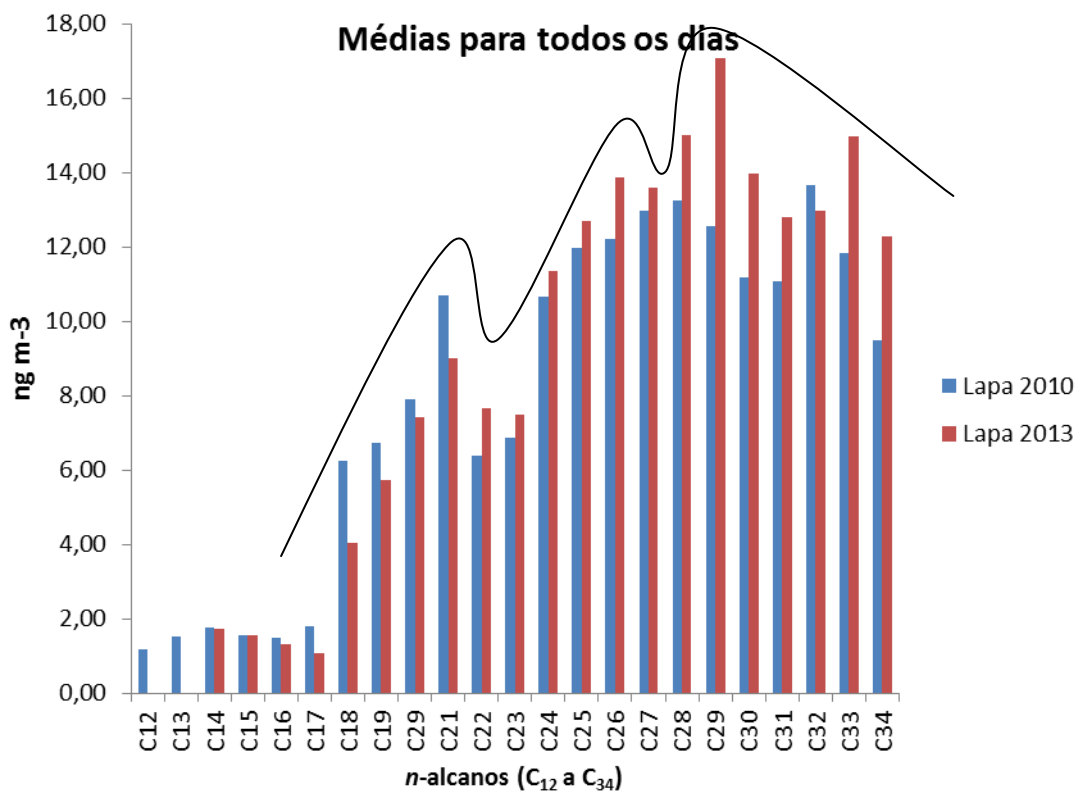


Figura 35 – Comparativo dos resultados das médias de *n*-alcanos (C₁₂-C₃₄) por turno de amostragem para LAPA nos períodos de 2010 e 2013.

As concentrações de *n*-alcanos totais encontradas nos dois períodos de amostragem estão de acordo com outros trabalhos realizados em sítios urbanos. Cincinelli et al., (2007) encontraram valores para as concentrações médias de *n*-alcanos na faixa de 48,9 a 276 ng m⁻³ na cidade do Prato, Itália, uma região industrial, em medições ocorridas entre março e novembro de 2002. Omar et al., (2007), em estudos numa área urbana de Kuala Lumpur, Malásia, obtiveram concentrações de *n*-alcanos de até 102,87 ng m⁻³, entre novembro de 1998 e janeiro de 1999.

Wang et al., (2006) realizaram estudos em Nanjing, um grande centro urbano da China, no período de 2001 e 2002, encontrando concentrações de *n*-alcanos de até 260 ng m⁻³, valores comparáveis aos encontrados por Alves et al., (2006) os quais

encontraram concentrações na faixa de 16 a 262 ng m⁻³, no período entre abril e maio de 2001, na cidade de Melpitz, uma região urbana e industrializada da Alemanha. Em Viena, Áustria, Puxbaum et al., (2008) encontraram valores para concentrações de *n*-alcanos na faixa de 6,88 a 127 ng m⁻³. Vascoellos et al., (2011) encontraram valores de concentrações de *n*-alcanos totais de 37,6 ng m⁻³ em Bogotá, Colômbia, 229,1 ng m⁻³ em Buenos Aires, Argentina, e 67,3 ng m⁻³ na cidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

É importante ressaltar que, enquanto os resultados acima citados correspondem a concentrações determinadas para ambientes abertos, nossos resultados são em um ambiente com pouca ventilação. Entretanto, cabe destacar que a concentração determinada para a cidade de Buenos Aires foi próxima aos valores máximos encontrados na Estação da Lapa particularmente em 2013.

5.5.1.2.4 – Índice Preferencial de Carbono (IPC) e Carbono Máximo (C_{max})

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) é um parâmetro diagnóstico que representa uma relação de proporcionalidade entre os alcanos com número ímpar de carbonos e os alcanos com número par de carbonos. A contribuição de contaminantes de fontes antrópicas leva a valores de IPC próximos a 1, enquanto valores superiores a 3 são indicativos da contribuição de constituintes derivados de fontes naturais no material particulado (Omar et al., 2007; Ladji et al., 2009; Nascimento, 2010).

Nos dois períodos de estudo na LAPA (2010 e 2013) os valores de IPC encontrados (Tabela 18), ficaram entre 0,87 e 1,43, o que denota a predominância de contribuições antrópicas, especialmente as derivadas das emissões veiculares, principalmente de motores a diesel, que são os utilizados pela frota de ônibus que circulam diariamente na Estação da LAPA.

Tabela 18 – Parâmetros diagnósticos de n-alcenos para a LAPA.

Turnos	IPC ^(a)	IPC ^(b)	IPC _{geral} ^(c)	C _{max} ^(d)
	(2010-2013)	(2010-2013)	(2010-2013)	(2010-2013)
Manhã	(1,43 – 1,21)	(1,04 – 1,11)	(1,06 – 1,07)	(C ₃₂ – C ₂₉)
Tarde	(1,30 – 1,07)	(1,03 – 0,99)	(1,02 – 1,04)	(C ₂₈ – C ₂₉)
Noite	(0,87 – 1,10)	(1,11 – 1,06)	(0,96 – 1,08)	(C ₂₁ – C ₂₉)

a) $IPC_{\text{petrogênico}} = \sum(C_{13}-C_{23}) / \sum(C_{12}-C_{24})$; b) $IPC_{\text{biogênico}} = \sum(C_{27}-C_{35}) / \sum(C_{26}-C_{36})$ e c) $IPC_{\text{geral}} = (\sum C_{\text{ímpar}} / \sum C_{\text{par}})$ (Omar et al., 2007); d) C_{max}: n-alceno com máxima concentração (Alves, 2008).

Quanto ao C_{max}, representado pelo alceno que apresenta a maior concentração na série homóloga, este fornece uma importante indicação da contribuição antrópica e biogênica. Pela determinação do C_{max} é possível reconhecer na série dos alcanos as contribuições de fontes naturais (biogênicas) (C_{max} ≥ C₂₇), petrogênicas (C_{max} < C₂₃) e mistas (C₂₃ > C_{max} < C₂₆) (Alves, 2008; Nascimento, 2010).

É interessante notar que, enquanto os valores de IPC apontam para predominância de fontes antrópicas, C_{max} sugere uma contribuição também significativa de fontes naturais, com exceção da estação da Lapa em 2010 durante o período noturno de amostragem.

Simoneit (1984) detectou valores mais elevados de C_{max} em emissões de diesel quando comparada à gasolina, podendo ser ainda maior quando da partida de motores a frio. Braum et al., (2003) verificaram que os hidrocarbonetos provenientes das emissões do diesel são, em média, muito mais pesados do que aqueles das emissões de gasolina. Perrone et al., (2014) em seus estudos com emissões por diferentes classes de veículos, entre elas os veículos movidos a diesel e gasolina verificaram uma mudança no perfil de homólogos de n-alcenos para emissões a diesel em ambiente fechado (túnel), onde constaram valores mais elevados de C_{max} para essas emissões (diesel) em comparação as emissões por veículos movido a gasolina.

Rapsomanikis (2009) em seus estudos na cidade de Atenas, Grécia, encontrou no mês de agosto concentração mínima de 0,76 ng m⁻³ (C₁₆) e máxima de 25,25 ng m⁻³ (C₂₇) e para o mês de março mínima de 0,76 ng m⁻³ (C₁₈) e máxima de 21,58 ng m⁻³ (C₂₃). Além disso estimou contribuições naturais através do WNA, como valores de 74% e 14% de contribuição natural para os meses de agosto e março respectivamente.

5.5.1.2.5 – Índice WNA (Wax Normal Alkane)

Os *n*-alcanos derivados de fontes antrópicas possuem IPC ≈ 1. No entanto, é possível subtrair da concentração total os derivados de fontes naturais. A contribuição relativa às emissões naturais é avaliada através do índice WNA (Wax Normal Alkane), que foi calculado nesse trabalho para os alcanos individuais com o objetivo de identificar qual a contribuição efetivamente antrópica. O Índice WNA é calculado considerando cada *n*-alcano individualmente e dele subtraindo a média dos homólogos pares consecutivos, anterior e posterior, substituindo pelo valor zero quando esse valor for negativo (Equação 21). O somatório para o WNA é dividido pelo somatório dos *n*-alcanos totais e multiplicado por 100 (Equação 22), tendo assim a percentagem da contribuição das emissões naturais (Rapsomanikis et al., 2009):

$$\text{WNA} = C_n - \left\{ \frac{C_{n-1} + C_{n+1}}{2} \right\} \quad (21)$$

$$\% \text{WNA} = [\sum \text{WNA} / \sum \text{NA}] \times 100 \quad (22)$$

De acordo com a Tabela 19, no sítio LAPA em 2010 as contribuições antrópicas foram responsáveis por 95,20% das emissões de *n*-alcanos e para a LAPA 2013 por 95,11%. Wang et al. (2006) obtiveram em cinco sítios urbanos estudados na cidade de Nanjing, China, valores de contribuição antrópica entre 83,1 - 88,2%; Nascimento (2010) em seu estudo em quatro sítios urbanos localizados na América do Sul (São Paulo, Brasil; Bogotá, Colômbia e Buenos Aires, Argentina) obteve valores de contribuição antrópica entre 90 e 94%. Esses valores estão próximos aos obtidos para a LAPA 2010 e LAPA 2013.

Tabela 19 – Estimativa da contribuição natural e antrópica para *n*-alcano (C₁₂ – C₃₄) na Estação da Lapa.

Sítios	WNA	%WNA	Antrópica (%)
LAPA 2010	0 – 4,0	4,8	95,2
LAPA 2013	0 – 4,2	4,9	95,1

A Figura 36 apresenta as contribuições natural e antrópica para cada alcano no sítio da LAPA nos dois períodos estudados. É possível observar que os *n*-alcanos tiveram contribuições naturais, com exceção do C₁₇ (Lapa 2010) e C₁₇ e C₂₃ (Lapa 2013). Além disso, C₁₉, C₂₁ e C₃₃ foram os principais *n*-alcanos associados às fontes naturais para a LAPA 2010 e C₂₁, C₂₉ e C₃₃ para a Lapa 2013, estando de acordo com a faixa encontrada em outros trabalhos (Wang et al., 2006; Rapsomanikis et al., 2009).

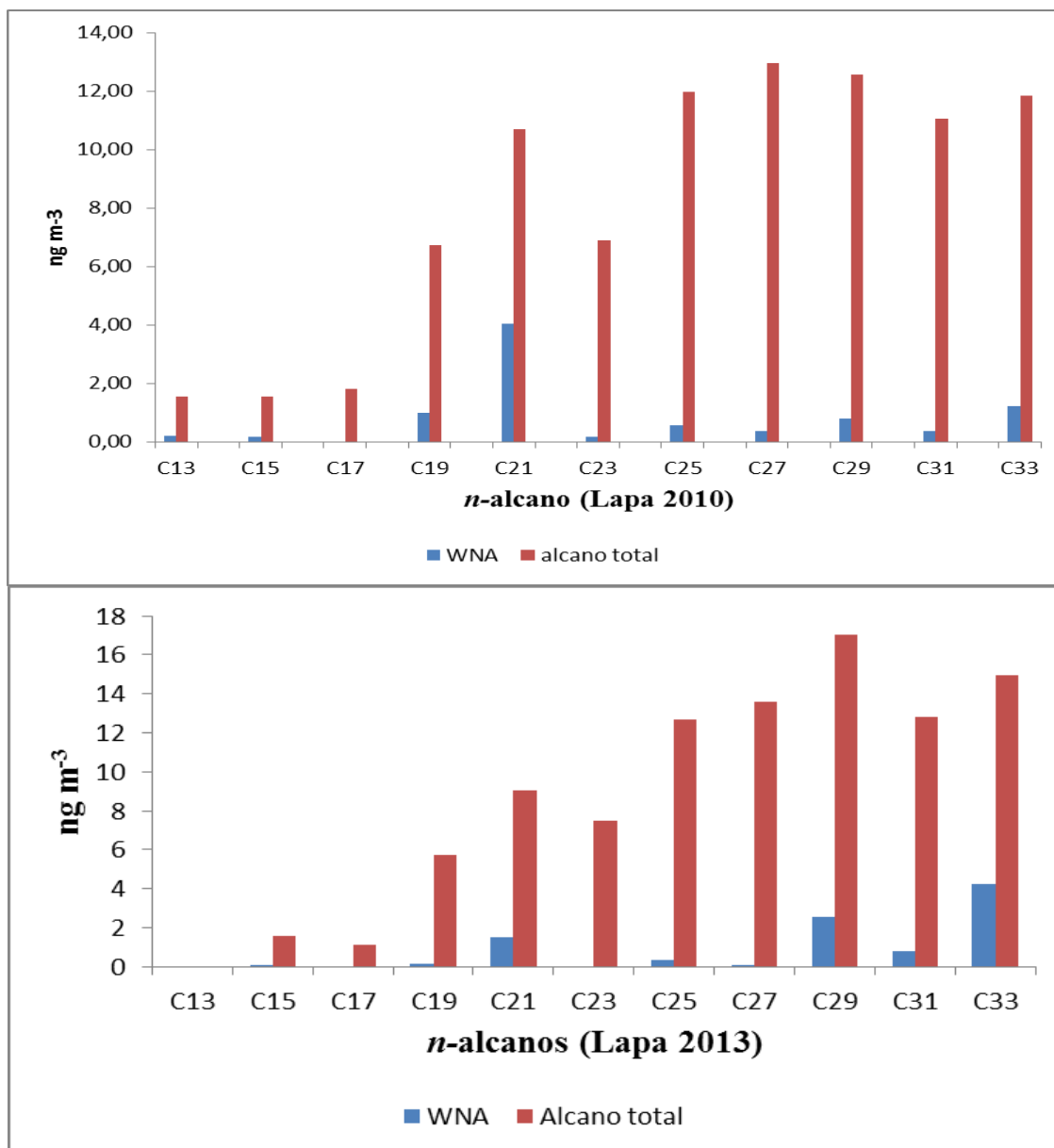


Figura 36 – Contribuição natural (WNA) para os *n*-alcanos (C₁₃ – C₃₄) para a LAPA 2010 e 2013.

5.5.2 – BTS – Baía de Todos os Santos

A coleta de *n*-alcanos em material particulado na BTS foi realizada nos sítios de amostragem da Ilha de Maré (Botelho) (18 de Julho a 31 de julho de 2010), Base Naval de Aratu (14 a 26 de setembro de 2010) e em Itaparica (16 a 30 de novembro de 2010), em períodos de coleta de 24 horas. Nas amostras coletadas nos três sítios, as maiores concentrações médias de *n*-alcanos totais foram observadas em Itaparica (62,1 ng m⁻³), seguida de Botelho (32,7 ng m⁻³) e Base Naval (27,3 ng m⁻³).

No caso da Ilha de Itaparica, existe uma grande influência do tráfego de veículos automotores, principalmente por se tratar de uma rota alternativa para a cidade de Salvador, através de Ferry Boat, além de pequenos barcos e navios mercantes que são provavelmente os emissores de *n*-alcanos para essa região.

Botelho, apesar de não possuir tráfego de veículos em suas imediações, está próximo ao Polo Industrial de Camaçari, Centro Industrial de Aratu, Porto de Aratu e Refinaria Landulpho Alves de Mataripe tendo esses pontos como prováveis fontes emissoras de *n*-alcanos.

5.5.2.1 – Concentração de MP em suspensão para o BTS

Os resultados das concentrações de MP₁₀ determinada nas coletas para os sítios Botelho, Base Naval e Itaparica, são mostrados nas Figuras 37 a 39.

5.5.2.1.1 – Botelho

Na Figura 37 são apresentadas as concentrações de material particulado em suspensão (MP₁₀).

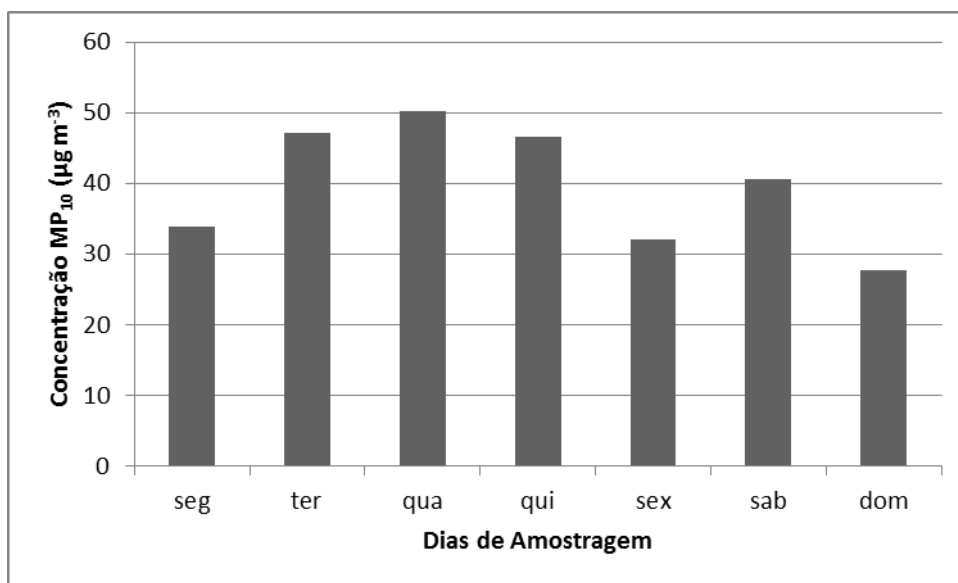


Figura 37 – Concentrações de MP₁₀ em suspensão para Botelho.

As maiores concentrações são encontradas de terça-feira a quinta-feira, tendo como maior concentração 54,24 µg m⁻³. É possível observar que existe um perfil de distribuição bem regular entre os dias da semana, com exceção a sexta-feira e o domingo, onde foram observadas as menores concentrações. Os valores apresentados na

Figura 37 são comparáveis à Estação da Lapa em 2013, no período noturno, sendo a média de $39,7 \mu\text{g m}^{-3}$, a mais alta entre os sítios de BTS avaliados.

5.5.2.1.2 – Base Naval de Aratu

Assim como Botelho, as amostras da Base Naval apresentaram um perfil de distribuição das concentrações de material particulado bem regular entre os dias da semana, com exceção do sábado que teve valor superior aos demais dias da semana. O valor mais alto determinado para o sábado, pode estar associado ao fato de uma das amostras, consideradas na média, só ter sido coletada no período da manhã, por problemas no amostrador. A concentração média do MP_{10} foi $28,1 \mu\text{g m}^{-3}$ e, se não considerarmos a amostra do sábado que apresentou problemas, foi $23,2 \mu\text{g m}^{-3}$, a mais baixa entre os sítios avaliados (Figura 38).

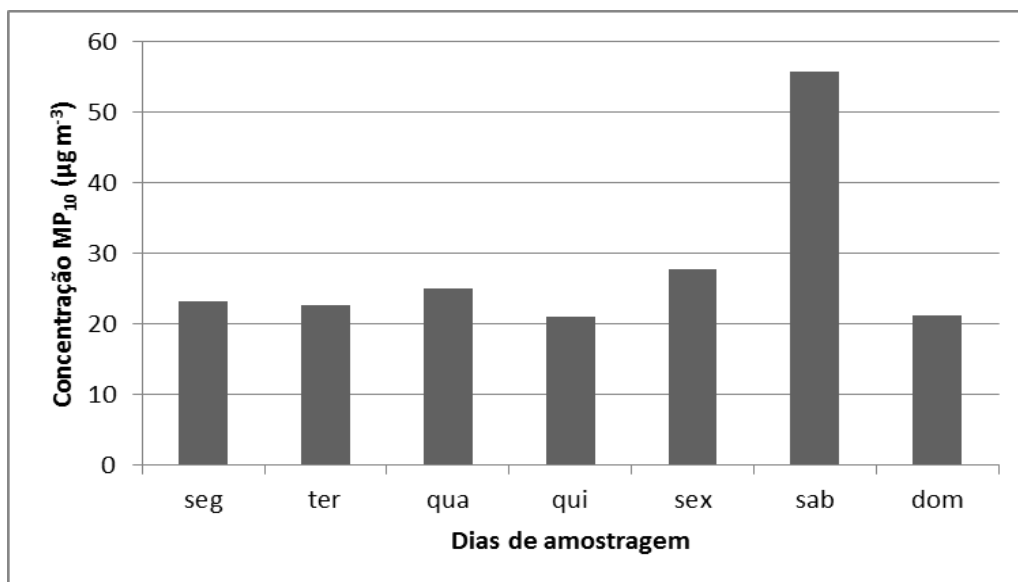


Figura 38 – Concentrações de MP em suspensão para Base Naval.

5.5.2.1.3 – Itaparica

Na Figura 39 são apresentadas as concentrações de material particulado para os dias de coleta de Itaparica, é possível observar que diferentemente de Botelho e Base Naval, este apresentou um crescimento mais regular de segunda-feira a sexta-feira, tendo esse dia com a maior concentração de MP, $38 \mu\text{g m}^{-3}$.

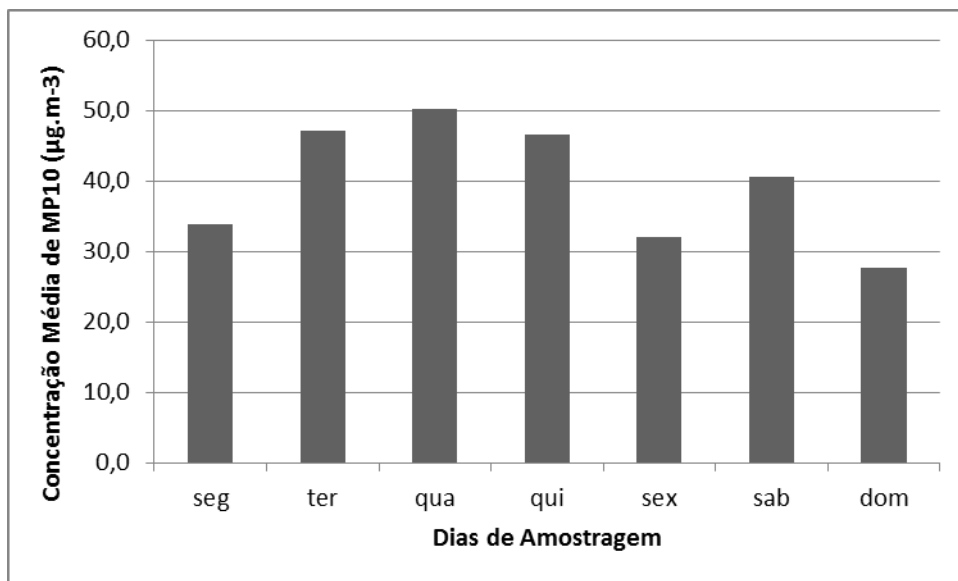


Figura 39 – Concentrações de MP em suspensão para Itaparica.

Comparando-se as concentrações encontradas com as de outros locais, verifica-se que, apesar de não se caracterizarem como grandes centros urbanos, elas apresentam valores próximos aos obtidos em Porto Alegre, Brasil ($40 \mu\text{g m}^{-3}$) (Braga et al., 2005); Yokohama, Japão ($34,3 \mu\text{g m}^{-3}$) (Okuda et al., 2004); Servilha, Espanha ($44 \mu\text{g m}^{-3}$), Roma, Italia ($47 \mu\text{g m}^{-3}$), Madri, Espanha ($37 \mu\text{g m}^{-3}$) (Apehis Programma, 2004); Paris, França ($22 \mu\text{g m}^{-3}$) e Milão, Italia ($48 \mu\text{g m}^{-3}$) (Baldasano et al., 2002). Porto de Aratu, Município de Candeias, localizado a 50 km de Salvador, que assim como Botelho, Base Naval e Itaparica se encontra na região da BTS, apresentou concentrações de $64,6 \mu\text{g m}^{-3}$ e $71,7 \mu\text{g m}^{-3}$ em dois locais de amostragem distintas, nos meses de outubro e novembro de 2004 (Pereira et al., 2007).

Observa-se que apesar regiões estudadas (Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica) não serem grandes centro urbanos e/ou industriais, suas concentrações de MP_{10} foram próximas às das cidades que tem um contingente urbano muito superior. Apesar disto, as cocentrações médias encontradas ficaram abaixo que a média anual exigida pela legislação brasileira (CONAMA, 1990) e diária da OMS, que é de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ para partículas inaláveis ($d_a < 10 \mu\text{m}$).

5.5.2.2 – Concentrações de *n*-alcanos em MP para Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica

5.5.2.2.1 – Botelho

A Figura 40 representa o perfil das concentrações médias diárias para cada *n*-alcano em todos os dias de amostragem. A Figura 41 mostra por outro lado as concentrações diárias e suas respectivas contribuições relativas para a média de cada *n*-alcano. É possível notar que há uma maior concentração dos *n*-alcanos de média massa molecular, C₂₄ a C₃₄, e um fator importante é que não há predominância de *n*-alcanos ímpar-par característico de fontes por emissões antrópicas.

O perfil é semelhante ao determinado para a Base Naval de Aratu, com valores de concentração ascendente a partir do C₁₈. Uma vez mais não houve a detecção dos *n*-alcanos C₁₂, C₁₃ e C₁₄.

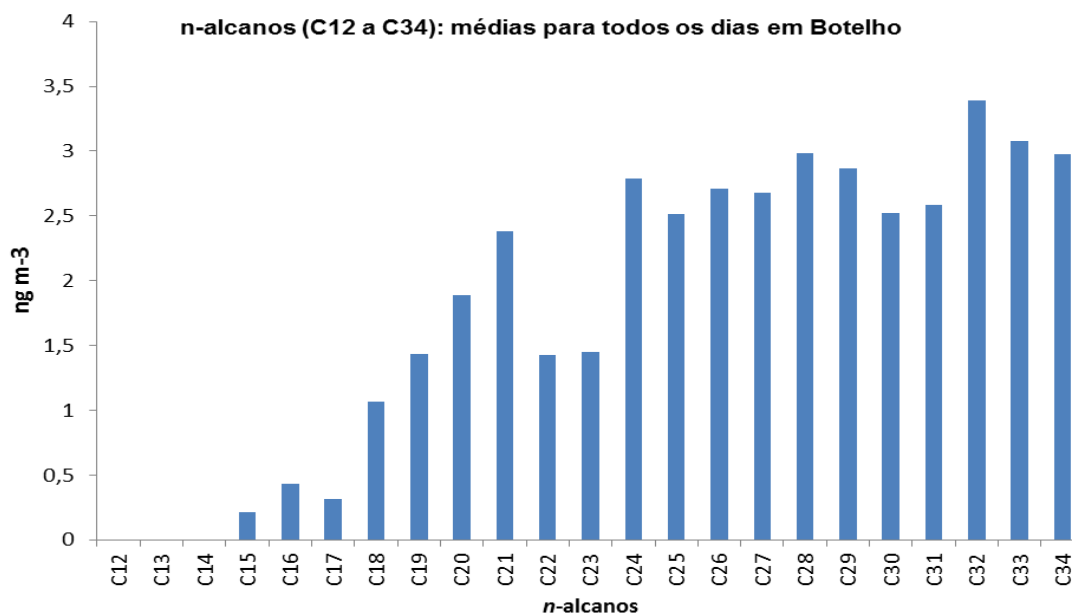


Figura 40 – Perfil da concentração de *n*-alcanos para o sítio de Botelho

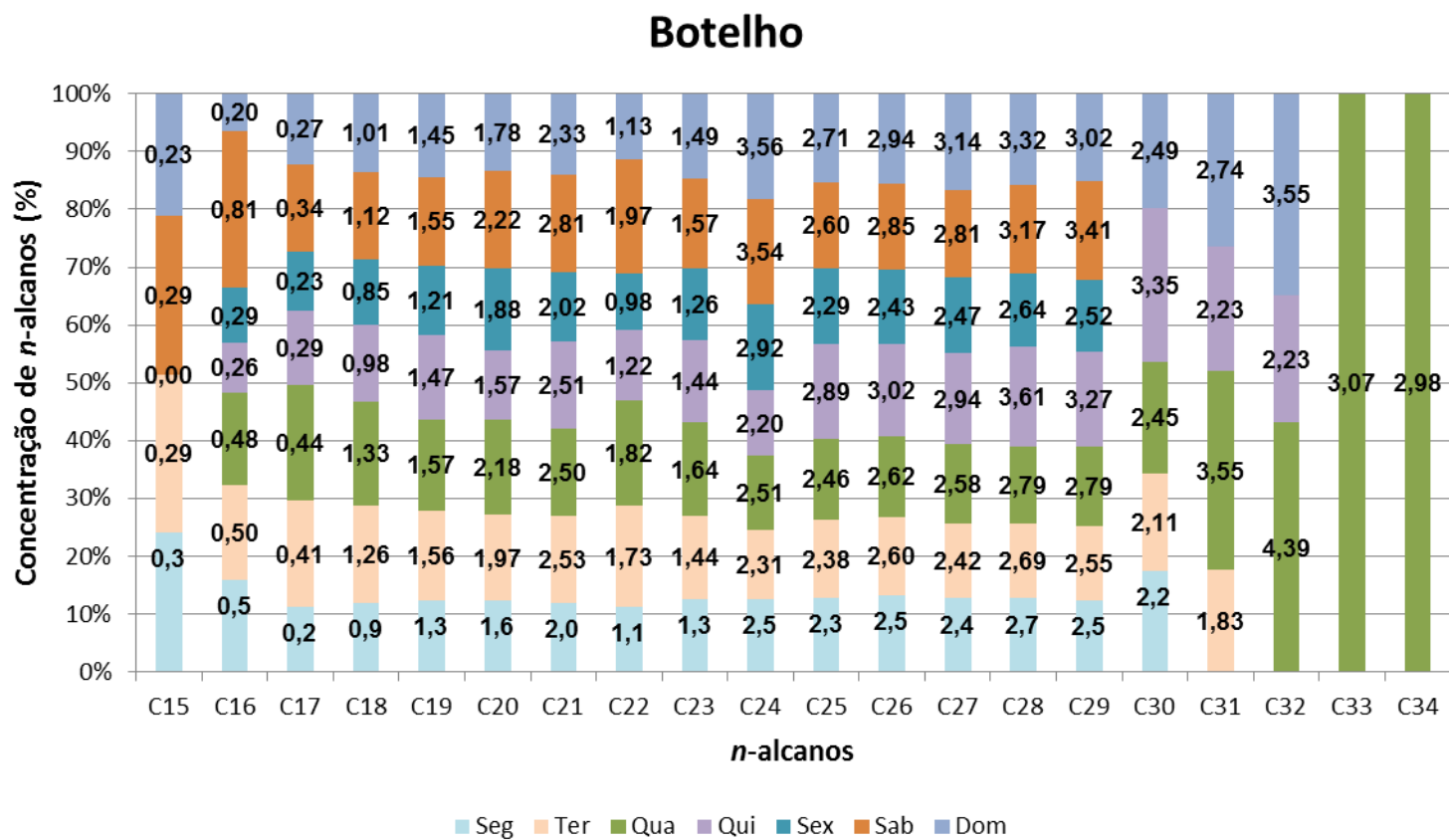


Figura 41 – Contribuição relativa por dia para as concentrações médias de cada *n*-alceno determinado para o sítio de Botelho

Na Figura 41 são apresentados os valores relativos para os *n*-alcanos de C₁₅ a C₃₄, é possível observar que não há predominância de *n*-alcanos ímpar-par, como foi observado no sítio da Base Naval. Entre o C₁₆ e C₂₉ não houve grande diferença nas concentrações calculadas para cada dia da concentração de *n*-alcanos.

5.5.2.2.2 – Base Naval de Aratu

A Figuras 42 representa o perfil das concentrações diárias, para cada *n*-alcano, em todos os dias de amostragem. A Figura 41 mostra por outro lado as concentrações diárias e suas respectivas contribuições relativas para a média de cada *n*-alcano. É possível notar que não foram detectados C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₃₃ e C₃₄ e há um aumento das concentrações dos alcanos de média massa molecular ascendendo a partir do C₁₈.

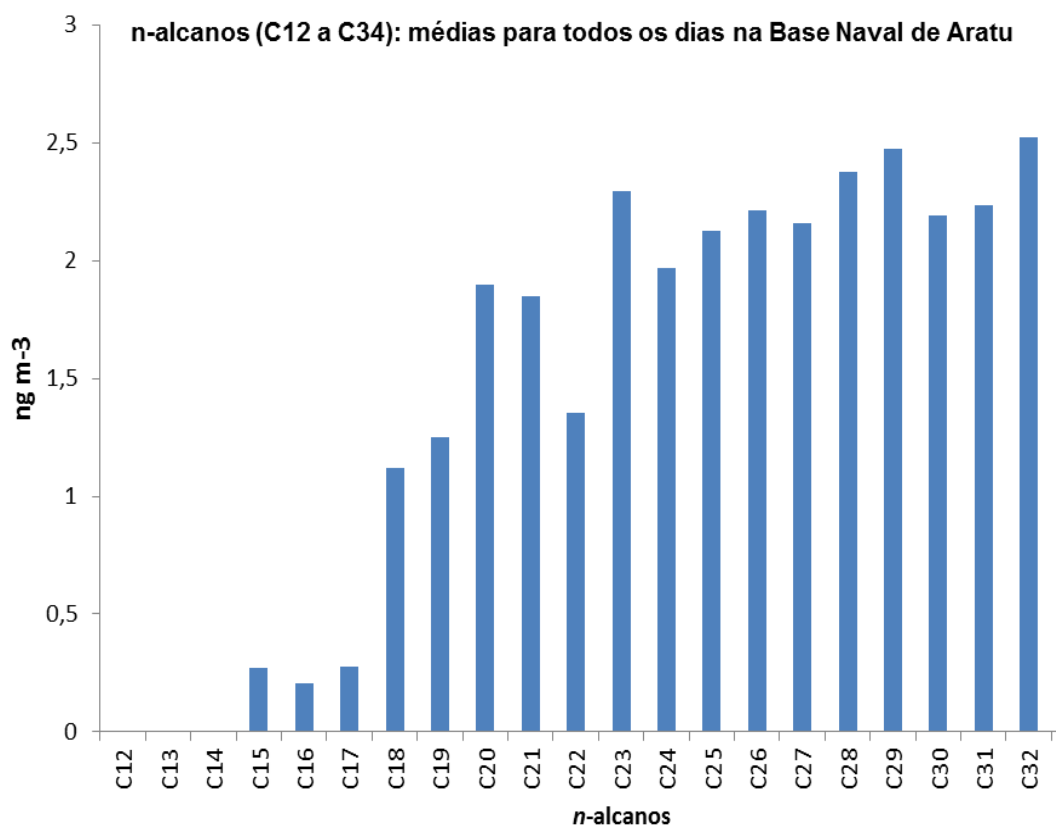


Figura 42 – Perfil da concentração de *n*-alcanos para o sítio Base Naval

Entre o C₁₇ e C₁₈, as concentrações são ligeiramente superiores aos sábados, e o C₁₅ é valor de uma única amostra assim como C₃₁ e C₃₂.

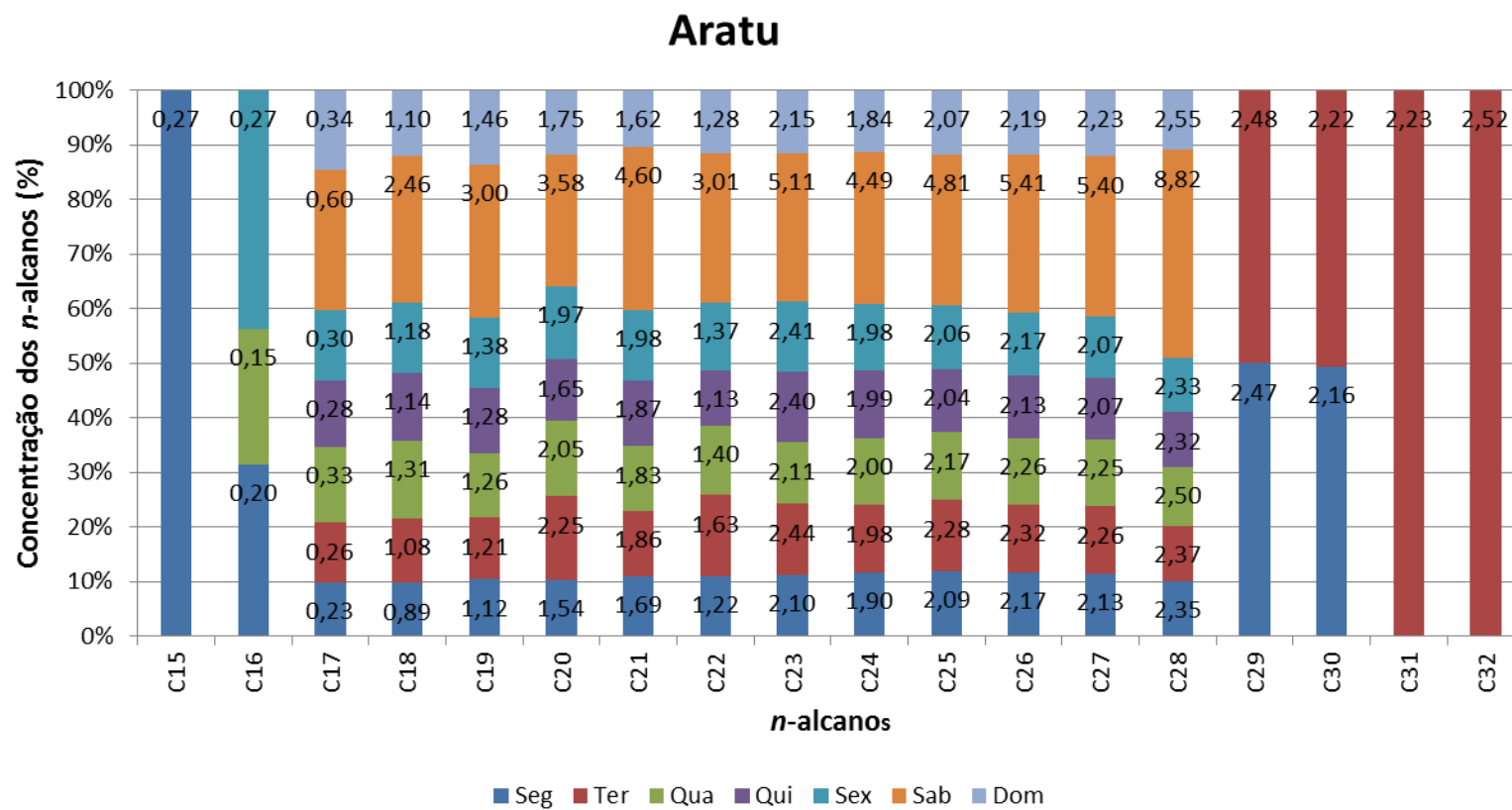


Figura 43 – Contribuição relativa por dia para as concentrações médias de cada *n*-alceno, determinado para o sítio Base Naval de Aratu

Em relação as concentrações diárias a Base Naval obteve-se uma regularidade em todos os dias da semana com valores muito próximos entre si, com exceção do sábado. Esse caso específico é reflexo da amostra do dia 25 de setembro de 2010, que devido a problemas no amostrador de grande volume (Hi Vol) a coleta foi realizada apenas nas seis primeiras hora da manhã e não 24 h como as demais. Outra fato importante que pode ser verificado na Figura 42 é que não houve predominância de carbono ímpar-par, indicativo de emissões por fontes antrópicas

5.5.2.2.3 – Itaparica

A Figuras 44 mostra o perfil das concentrações diárias, para cada *n*-alcano, em todos os dias de amostragem. A Figura 45 mostra por outro lado as concentrações diárias e suas respectivas contribuições relativas para a média de cada *n*-alcano. Nesse, o perfil é diferente em relação aos de Botelho e Base Naval com as concentrações mais altas a partir do C₁₆ e tendendo a um patamar. O alcano C₁₆ apresenta valor de concentração relativamente alto diferentemente dos outros dois locais.

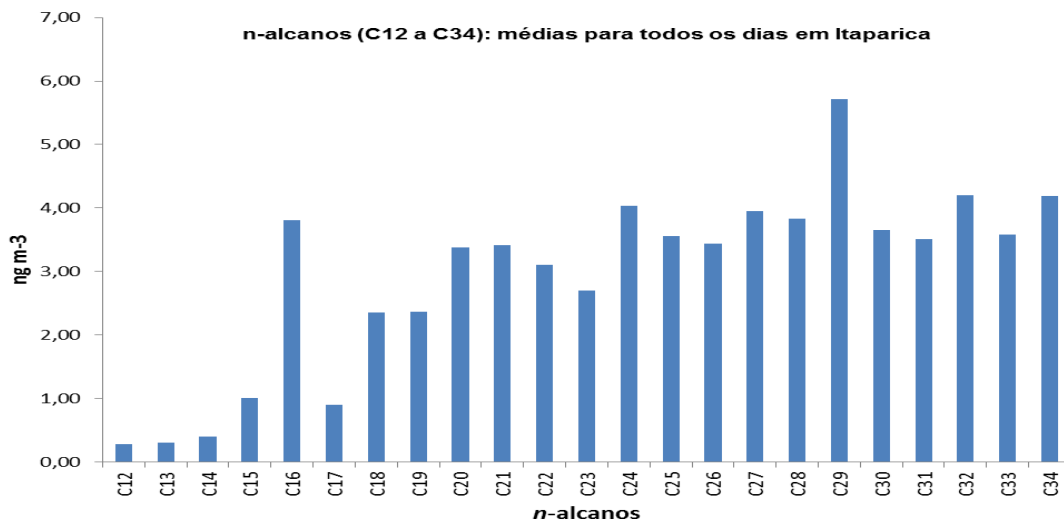


Figura 44 – Perfil da concentração de *n*-alcenos para Itaparica, Bahia.

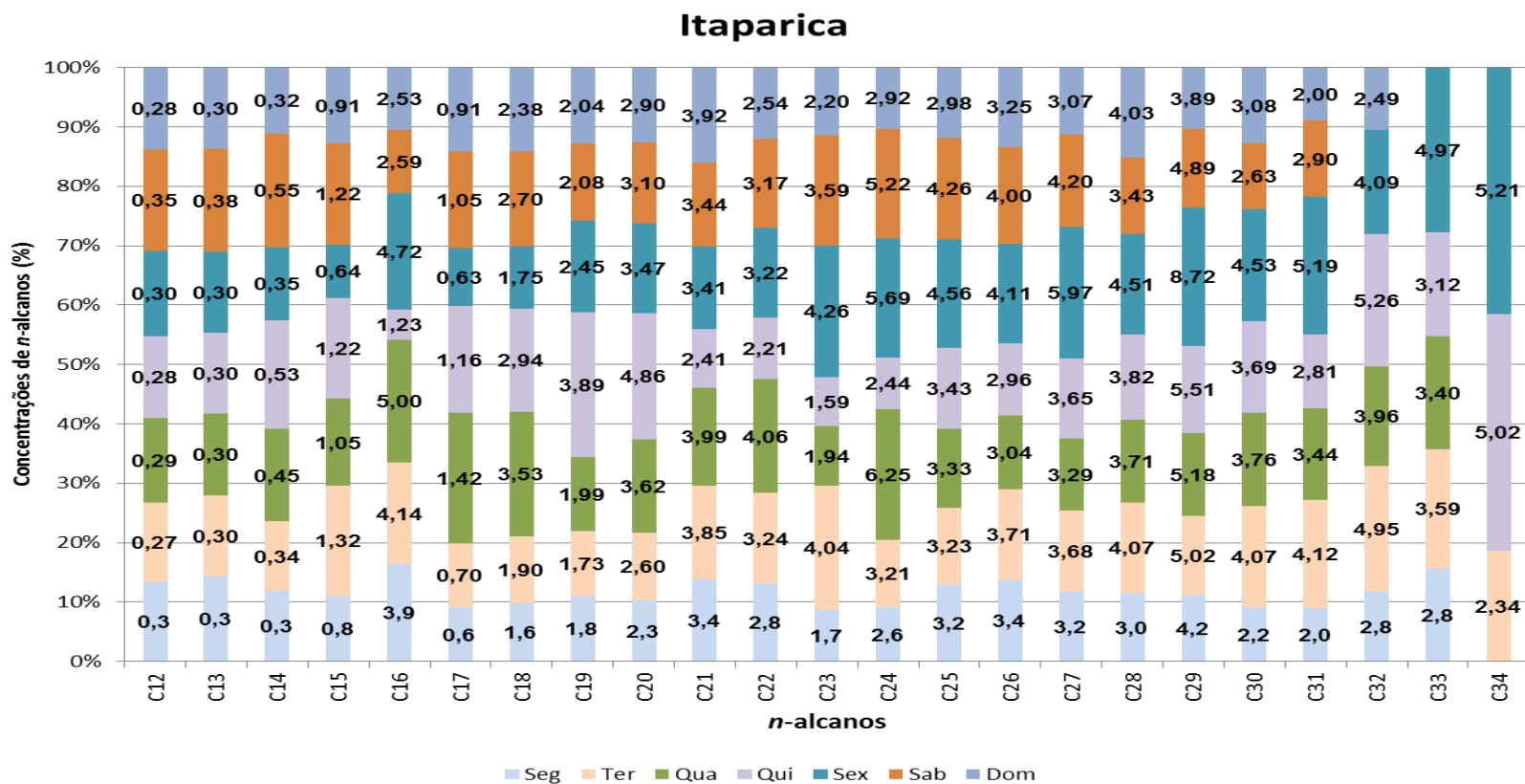


Figura 45 – Contribuição relativa por dia para as concentrações médias de cada *n*-alcano determinado para Itaparica

Ao analisar a Figura 43, observa-se que entre o C_{12} e C_{31} as concentrações não tendem a variar muito entre os dias da semana. Esse comportamento é esperado, uma vez que o local onde foram coletadas as amostras não sofre diferenças significativas em termos de fluxos de veículos e atividades humanas com o dia da semana.

Na Figura 46 é apresentado um comparativo das concentrações totais de n -alcanos entres os três sítios de amostragem estudados. É possível observar que Itaparica apresenta as maiores diferenças com concentrações totais variando entre 49 a 88,40 ng m^{-3} e média de 62,1 ng m^{-3} . Como foi mostrado na Tabela 14 Itaparica tem a menor variação de velocidade de ventos (1,4 a 5,4 m s^{-1}) e predominância de ventos sul, comparado a Botelho (1,5 a 6,2 m s^{-1}) com predominância de ventos Nordeste e a Base Naval (3,9 a 8,0 m s^{-1}) com predominância de ventos Sudeste, o que possivelmente influenciou nas maiores concentrações observadas no local. Esses dados indicam que não há necessariamente uma linha de ligação entre os três sítios estudados, podendo-se observar que existe uma maior semelhança ente Botelho e Base Naval, e que ambos se diferenciam de Itaparica.

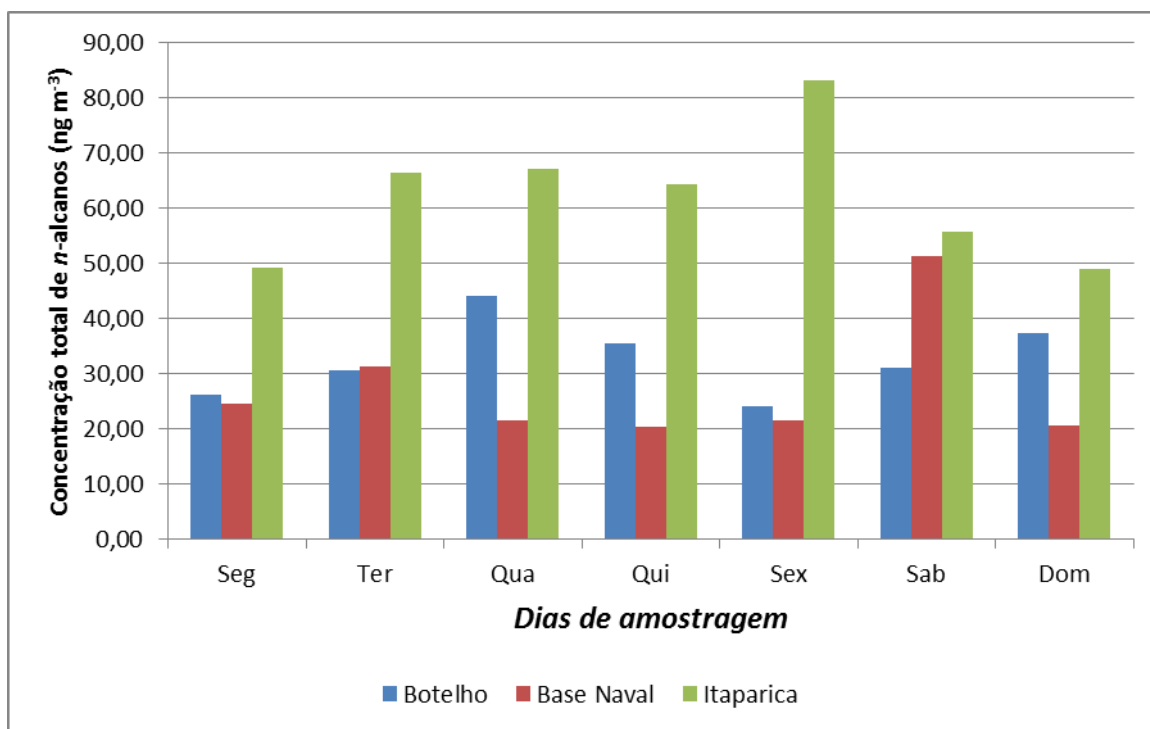


Figura 46 – Concentrações totais de n -alcanos por dia de amostragem para os sítios Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica

5.5.2.2.4 – Comparativo dos resultados obtidos com os dados da literatura

Os resultados obtidos foram comparados com outros trabalhos da literatura. As concentrações totais encontradas, Botelho (32,7 ng m⁻³), Base Naval (27,3 ng m⁻³) e Itaparica (62,1 ng m⁻³) ficaram próximas às encontradas por Hu et al., 2006, em Pequim, China, com valores totais de *n*-alcanos de 52,3 e 38,9 ng m⁻³ para as estações da primavera e verão, respectivamente; porém bem inferiores aos de Scnelle-Kreis et al., 2005, para uma zona urbana de Hamburgo, em estação quente, (104,85 ng m⁻³); Puxbaum et al., 2008, na cidade de Viena, Áustria, que obtiveram concentrações totais de *n*-alcanos (C₂₀ - C₃₅), de 76 a 127 ng m⁻³. Também maiores que as encontradas na BTS.

No Brasil, Vasconcellos et al., 2010, em seus estudos em duas regiões distintas do Estado de São Paulo, encontraram valores totais de *n*-alcanos com homólogos, C₁₆ a C₃₅, de 36,4 e 67,3 ng m⁻³ na cidade de São Paulo, no anos de 2007 e 2008, e na cidade de Piracicaba de 67,8 e 35,1 ng m⁻³, para os anos de 2007 e 2008 respectivamente. Essas concentrações se aproximam das que foram determinadas em Itaparica e Botelho. Em outro estudo na cidade de São Paulo, realizado por Vasconcellos et al. (2011), em diversas estações do ano, foram determinados concentrações de *n*-alcanos totais (C₁₆ – C₃₅) de 35,7 ng m⁻³, 21,2 ng m⁻³, 16,5 ng m⁻³, 12,4 ng m⁻³ e 21,6 ng m⁻³, para o outono, inverno, primavera e verão (2003) e outono (2004) respectivamente, valores esses comparáveis aos determinados em Botelho e em Base Naval.

Medeiros et al., (2011), em um estudo na região Amazônica (Mato Grosso do Sul) em períodos de queimadas na região, encontrou concentrações totais de 39 ng m⁻³ para os homólogos de C₁₄ a C₃₅. Também na região Amazônica, Medeiros et al., (2014) obtiveram valores de concentração total de 21,8 e 103,2 ng m⁻³ para os homólogos de C₁₈ a C₃₄ em períodos de queima moderada e intensa respectivamente.

5.5.2.2.5 – Índice Preferencial de Carbono (IPC) e C_{max} para os sítios Botelho, Base Naval e Itaparica

O índice Preferencial de Carbono (IPC) foi um dos parâmetros usados na avaliação do perfil de *n*-alcanos nos locais estudados. Valores próximos à unidade caracterizam fontes de emissão antrópicas e valores superiores a três são indicativos da

recente introdução de constituintes derivados de fontes naturais (Omar et al., 2007; Ladji et al., 2009; Nascimento, 2010).

A Tabela 20 traz os valores de IPC e C_{\max} para os três sítios estudados na BTS. Observou-se que os valores de IPC encontrados ficaram próximos à unidade, o que significa a influência das emissões por fontes de derivados do petróleo, incluindo nestas as emissões veiculares.

Tabela 20 – Parâmetros diagnósticos de *n*-alcanos para os sítios estudados.

Sítios	IPC geral	IPC _{petrogênico}	IPC _{biogênico}	$C_{\max}^{(c)}$
Botelho	0,93	1,19	0,79	(C ₃₂)
Base Naval	0,91	1,33	0,52	(C ₃₂)
Itaparica	0,94	0,83	1,05	(C ₂₉)

a) $IPC_{\text{petrogênico}} = \sum(C_{13}-C_{23}) / \sum(C_{12}-C_{24})$ e b) $IPC_{\text{biogênico}} = \sum(C_{27}-C_{35}) / \sum(C_{26}-C_{36})$ (Omar *et al.*, 2007). c) C_{\max} : *n*-alcano com máxima concentração (Alves, 2008).

Esses resultados são comparados ao obtidos por Hu et al., (2006), 1,6 (Primavera), 1,8 (Verão), 1,4 (Outono) e 1,2 (Inverno) para as diferentes estações do ano 2003. Cincinelli et al., (2007) em amostras de Prato na Itália (1,01), e para Wang et al., (2009) que obtiveram valores de 1,4 no inverno e 1,7 na primavera, em seus estudos numa area rural de Baoji na China, onde para essas regiões também foi indicado a fonte antrópica.

Os parâmetros IPC Petrogênico (considera apenas os homólogos derivados de fontes de petróleo) e IPC Biogênico (homólogos de *n*-alcanos de ceras de plantas) (Omar et al., 2007), para o sítio de Botelho variaram de 0,80 a 1,41 e 0,92 a 1,03 para o IPC petrogênico e biogênico respectivamente. Na Base Naval a variação foi de 0,87 a 1,26 e 0,75 a 1,03, petrogênico e biogênico, respectivamente e em Itaparica de 0,59 a 0,81 e 0,92 a 1,34 para o IPC petrogênico e IPC biogênico, respectivamente. Na Figura 31 são demonstrados os gráficos com os valores de IPC para as médias dos dias de amostragem nos três sítios estudados (Botelho, Base Naval e Itaparica).

Quanto aos C_{\max} encontrados para os três sítios estudados em 2010, (Tabela 20) eles refletem uma possível contribuição de origem natural para o entorno da região correspondente aos sítios estudados, visto que se tratam de áreas litorâneas que ainda conservam parte da vegetação atlântica. As ceras de plantas têm em sua constituição a

predominância de compostos com maiores massas moleculares, o que é observado nos resultados encontrados para Botelho, Base Naval e Itaparica. Todavia, pela análise dos IPC, a predominância seria de fontes antrópicas, de origem em combustíveis fósseis, assim como na Estação da Lapa (Figuras 47, 48 e 49).

Os valores C_{max} encontrados em Itaparica são comparáveis aos encontrados por Vasconcellos et al., 2010, na área urbana e de floresta do Estado de São Paulo, o C_{29} foi o C_{max} encontrado para região de Mata Atlântica, Cidade de São Paulo e Piracicaba. O mesmo C_{max} (C_{29}) foi encontrado por Vasconcellos et al., 2011 na cidade de São Paulo em diferentes estações do ano. O C_{29} também foi encontrado por Vasconcellos *et al.*, 2011^b nas cidades de Buenos Aires, Argentina, e São Paulo Capital; e Medeiros et al., 2014 na região Amazônica.

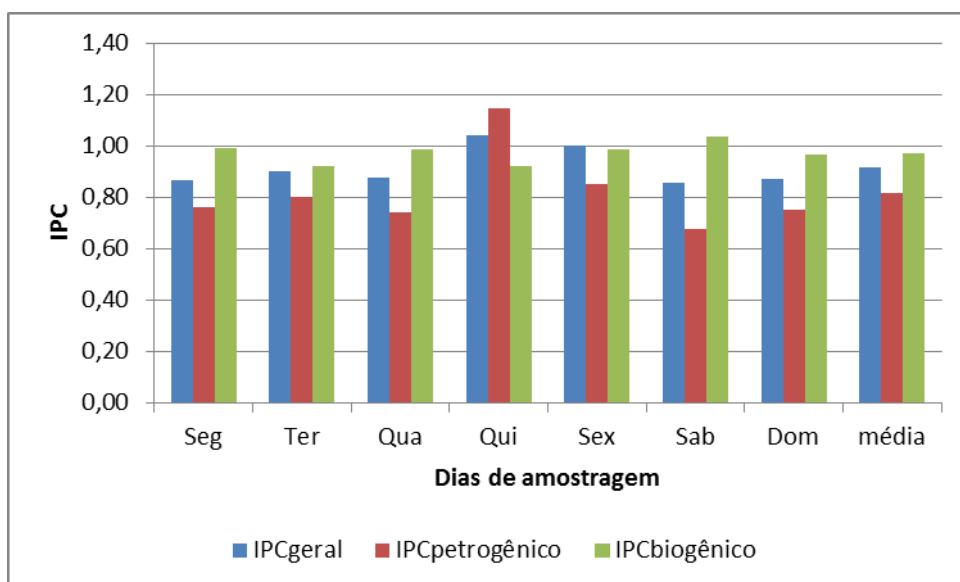


Figura 47 – Índice Preferencial de Carbono petrogênico ($IPC_{petrogênico}$) e índice Preferencial de Carbono Biogênico ($IPC_{biogênico}$) para a Botelho.

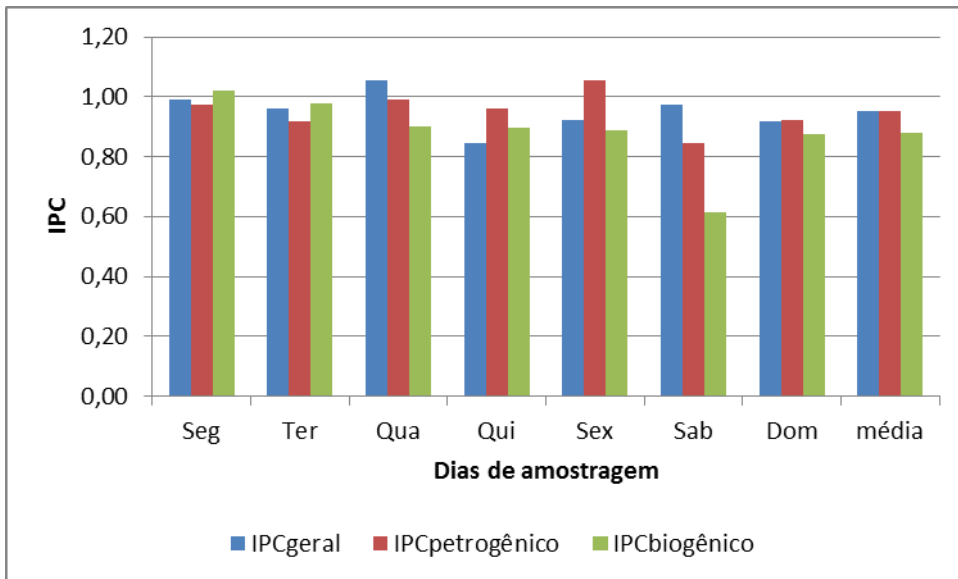


Figura 48 – Índice Preferencial de Carbono petrogênico ($IPC_{\text{petrogênico}}$) e índice Preferencial de Carbono Biogênico ($IPC_{\text{biogênico}}$) para a Base Naval.

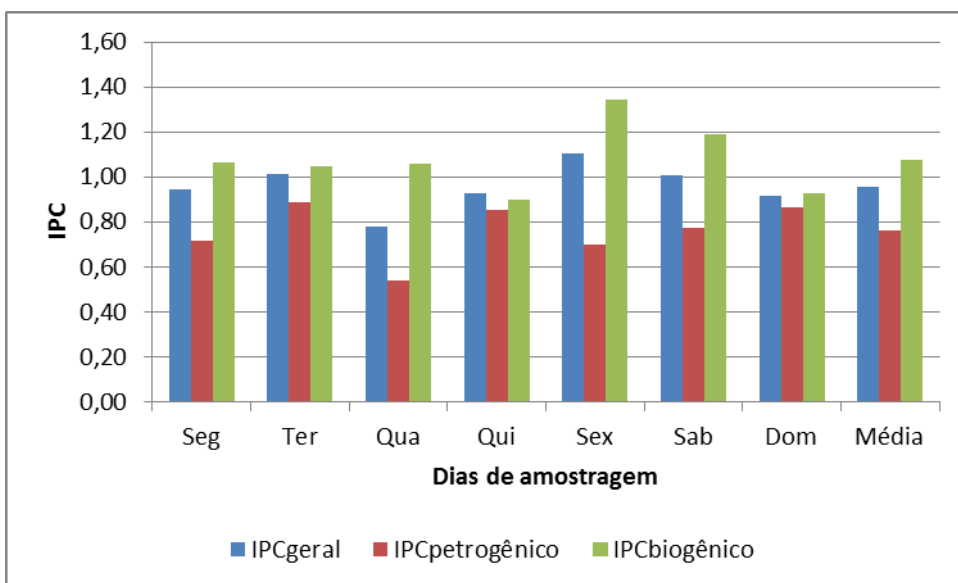


Figura 49 – Índice Preferencial de Carbono petrogênico ($IPC_{\text{petrogênico}}$) e índice Preferencial de Carbono Biogênico ($IPC_{\text{biogênico}}$) para a Itaparica.

5.5.2.2.6 – Índice WNA (Wax Normal Alkane)

Para determinar a importância relativa das fontes naturais e petrogênicas, foram estimadas as contribuições de *n*-alcanos das ceras de plantas terrestres. Essa contribuição foi avaliada através do índice WNA (Wax Normal Alkane), sendo calculada para os compostos individuais dos homólogos ímpares. A contribuição dos *n*-alcanos de origem natural, como discutido no item 5.5.1.2, é calculado pela subtração da média dos homólogos pares, anterior e posterior, substituindo pelo valor zero quando for negativo de acordo com as equações 21 e 22 (item 5.5.1.2.5).

De acordo com a Tabela 21 as contribuições naturais foram responsáveis por 3,50%, 3,50% e 5,60% para Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica respectivamente. É possível observar que, apesar de não se tratarem de grandes centros urbanos, há uma predominância das contribuições antrópicas para os sítios estudados. (Kavouras et al., (1999) obtiveram contribuição natural (WNA) entre 4,55% a 20,83% em Santiago do Chile, região tipicamente urbana. (Nascimento, (2010), em seus estudos na região da América do Sul encontrou valores de %WNA (6,0% a 10%). Esses resultados estão próximos aos encontrados para os sítios de Botelho e Base Naval.

Tabela 21 – Variação da contribuição natural dos *n*-alcanos (C₁₂ – C₃₄)

Sítios	WNA	%WNA	Antrópica (%)
Botelho	0 – 0,73	3,50	96,50
Base Naval de Aratu	0 – 0,73	3,50	96,50
Itaparica	0 – 1,73	5,60	94,40

As contribuições antrópicas em Botelho e Base Naval respectivamente 95,20% e 95,11%, foram maiores do que as calculadas para Lapa 2010 e Lapa 2013. E como observado na análise dos perfis das concentrações de *n*-alcanos, Itaparica se diferenciou dos sítios de Botelho e Base Naval, apresentando o maior valor de %WNA entre os sítios estudados.

A Figura 50 possibilita verificar a relação da contribuição por cera de plantas e a contribuição petrogênica (antrópica) nos três locais de amostragem (Botelho, Base

Naval e Itaparica). É possível observar que para Botelho C₂₁, C₂₄, C₂₉ e C₃₂; para Base Naval C₁₈, C₂₀, C₂₁, C₂₃ e C₂₈ e Itaparica C₁₆, C₁₈, C₂₄, C₂₉, C₃₂ e C₃₄ foram os principais *n*-alcanos associados às fontes naturais. O que reflete a presença na região de vegetação atlântica, já que as amostras foram realizadas em ambientes abertos. É possível verificar que os resultados estão de acordo com os trabalhos de Alves et al., 2001 (Portugal), Alves et al., 2006 (Alemanha), Rissanen et al., 2006 (Viena) e Puxbaum et al., 2008. Em todos os trabalhos foram reportados a contribuição significativa de C₂₇ a C₃₁ por fontes naturais principalmente derivados de ceras de plantas terrestres.

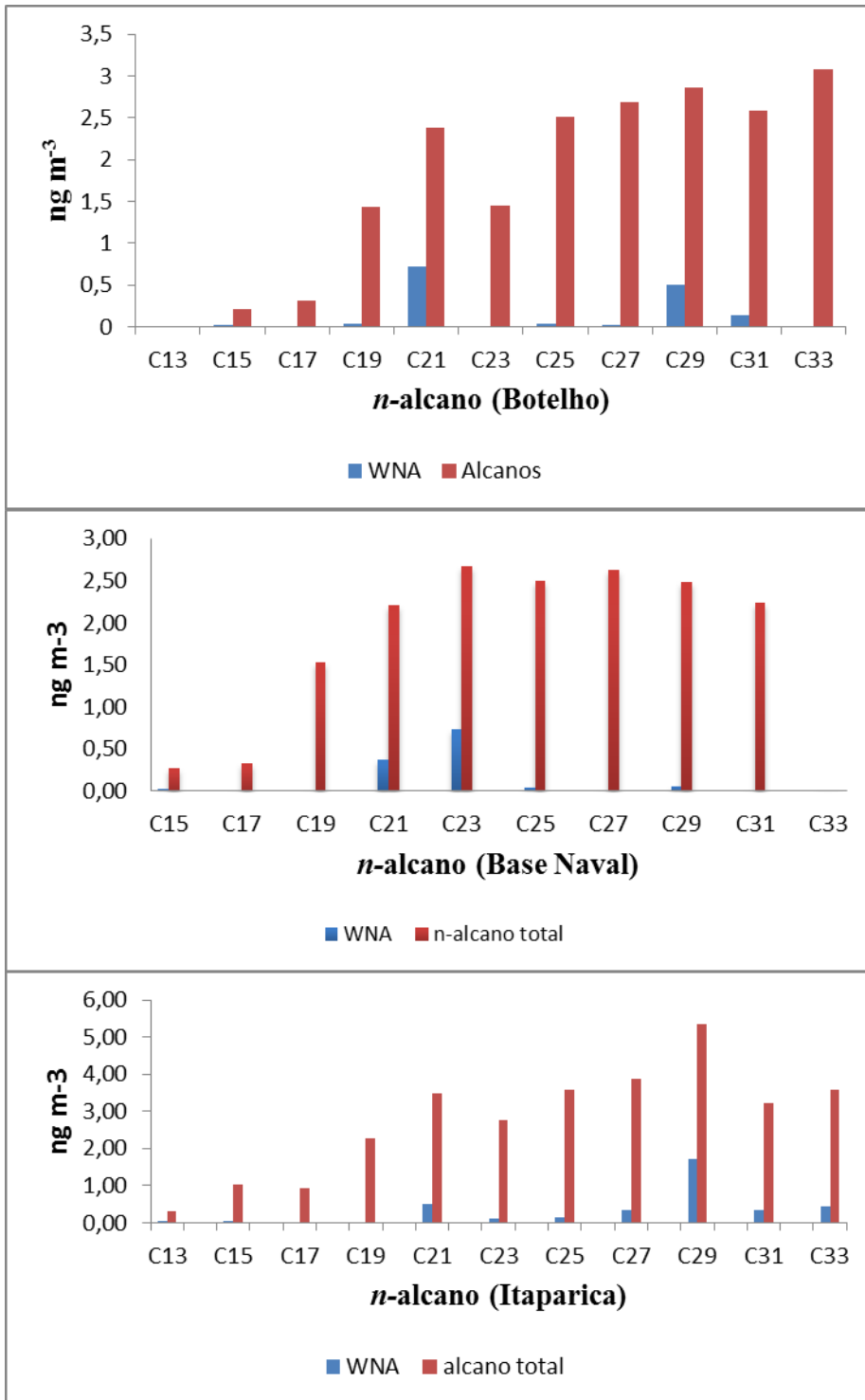


Figura 50 – Contribuição natural (WNA) para os homólogos (C₁₂ – C₃₄) para os sítios de Botelho, Base Naval e Itaparica.

5.5.3 – Análise exploratória multivariada

A análise estatística tem como principal objetivo obter o máximo de informação dos resultados, principalmente quando a grande quantidade de variáveis e amostras tornam, muitas vezes, a interpretação complexa. Com isso a aplicação de métodos estatísticos permite a simplificação, diminuindo o espaço dimensional.

Neste trabalho, os métodos estatísticos de análise exploratória utilizados foram a Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis – PCA*) e Análise de Agrupamentos Hierárquicos (*Hierarchical Cluster Analysis – HCA*). Para obtenção dos resultados estatísticos foi utilizado o programa computacional STATISTICA® 8.0.

5.5.3.1 – Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis – PCA*)

A Análise de Componentes Principais é uma forma de manipulação da matriz de dados que tem como objetivo reduzir a dimensionalidade original. A PCA está fundamentada na correlação entre as variáveis. Variáveis que apresentam grande redundância entre si são colineares e a alta colinearidade é um forte indicativo de que é possível encontrar novas bases que melhor apresentem as informações presentes nos dados das variáveis definidas pelas medidas (Santos, 2012).

Quando a colinearidade entre as amostras é alta também indica que os dados devam estar contidos em um mesmo subespaço do espaço total definido pelas medidas. Ao construir um novo conjunto de vetores de base, cria-se um conjunto de novas variáveis linear e independente para descrição destes dados. Cada novo vetor base é expresso na forma de combinação linear das antigas variáveis. Estes novos eixos, representados pelas chamadas componentes principais, são ortogonais entre si e ordenados em termos da quantidade de variância explicada pelos dados, sendo que o primeiro vetor encontra-se na direção de maior variância. Assim, esse novo conjunto de eixos de coordenadas no qual projetam-se as amostras é muito mais informativo, pois são ordenados pela importância e assim é possível visualizar as mesmas amostras em um gráfico mais compacto. (Santos, 2012; Pereira^b, 2003).

5.5.3.2 – Análise de Agrupamentos Hierárquicos (*Hierarchical Clusters Analysis – HCA*)

As técnicas de agrupamento tem sua utilização fundamentada na investigação das relações existentes dentro de um conjunto multivariado em que a princípio nenhuma caracterização é conhecida. Inicialmente, cada amostra é considerada um grupo e, de acordo com suas semelhanças, irão sendo agrupadas em subgrupos, até que todas elas formem um único grupo (Santos, 2012).

Segundo Santos (2012), HCA “é uma técnica aglomerativa não supervisionada (não classificada) que examina as distâncias interpontuais entre todas as amostras do conjunto de dados e representa essa informação na forma de um gráfico bidimensional chamado dendrograma [...] Por meio do dendrograma, pode-se visualizar os agrupamentos e similaridade entre as amostras e, ou variáveis”.

A cada passo, os dois grupos mais similares vão se ajustando e o processo vai se repetindo até que se forme um único agrupamento e esses agrupamentos encontrados podem então ser visualizados por um dendrograma (Figura 51) (Pereira^b, 2003).

Segundo Pereira^b (2003), no dendrograma as amostras são listadas do lado esquerdo do gráfico e os ramos indicam quais amostras estão em dado agrupamento. O eixo horizontal é uma medida da distância interagrupamentos e a posição das linhas verticais indica a distância entre dois destes pontos (ou similaridade).

Esse método pode ser aplicado na identificação de grupos dentro de um conjunto de dados, para testar hipóteses de agrupamentos, na identificação de membros de um dado grupo ou na formação mais conveniente de agrupamentos com características um tanto quanto diversas (Pereira^b, 2003).

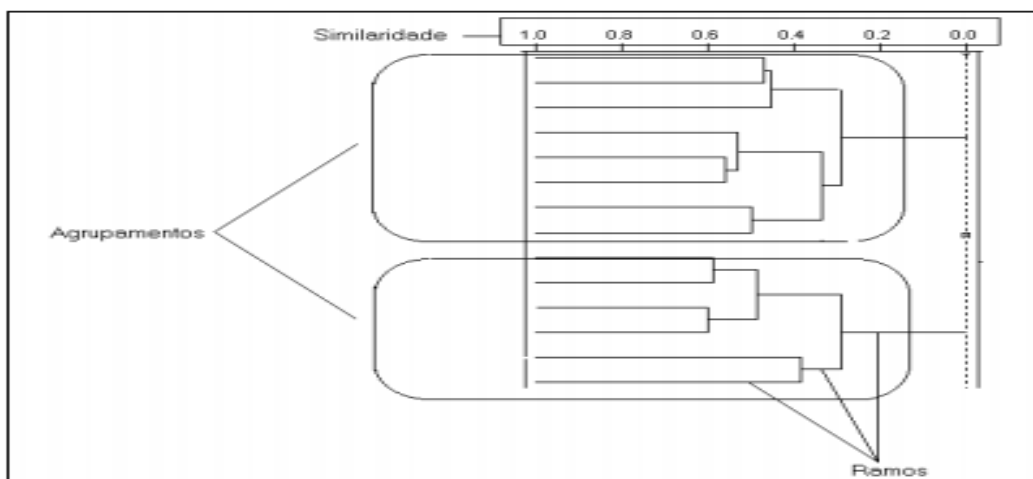


Figura 51 – Exemplo de dendrograma (Fonte: Pereira^b, 2003)

5.5.3.3 – Aplicação do PCA e HCA

Foram realizados estudos utilizando a Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) para as amostras coletadas na Estação da Lapa, Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica .

5.5.3.3.1 - Análise de Componentes Principais (PCA)

Os dados das matrizes (concentrações de *n*-alcanos) foram auto escalonados (onde centram os dados na média e divide-se cada um pelo desvio padrão, de forma que todos possam ter o mesmo peso) e depois submetidos à análise de componenetes principais - PCA.

LAPA - ANO 2010

As duas primeiras componentes principais explicam 67,28% da variância total contida no conjunto de dados da LAPA Ano 2010. Como podemos observar as duas primeiras componentes respondem pela maior parte da variância contida no conjunto de dados, conforme apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 – Variância explicada ao longo das componentes principais.

Componente Principal	Variância explicada (%)
PC1	56,12
PC2	11,15
Variância acumulada	67,28%

Os valores de *loadings* para cada variável (concentrações dos *n*-alcanos) nas duas primeiras componentes principais estão apresentada na Tabela 23, e também podem ser analisados por meio do gráfico de *loadings* (Figura 52). Os valores apresentado na Tabela 23, ressaltados em vermelho são as variáveis que apresentam os maiores valores de *loadings* correspondentes em cada componente principal e apresentam maior contribuição para a informação da variância dos resultados desta componente.

Tabela 23 - Valores de *loadings* das duas primeiras componentes principais PC1 e PC2 para as concentrações dos *n*-alcanos para as amostras da Estação da LAPA (2010).

n-alceno	PC1 (56,12%)	PC2 (11,15%)
C ₁₀	-0,71	0,08
C ₁₁	-0,35	0,09
C ₁₂	-0,78	-0,23
C ₁₃	-0,40	-0,38
C ₁₄	-0,57	0,05
C ₁₅	-0,73	0,47
C ₁₆	-0,80	0,07
C ₁₇	-0,81	-0,06
C ₁₈	-0,72	-0,04
C ₁₉	-0,40	0,25
C ₂₀	-0,92	-0,06
C ₂₁	-0,83	0,33
C ₂₂	-0,11	-0,21
C ₂₃	-0,83	-0,13
C ₂₄	-0,93	-0,23
C ₂₅	-0,97	-0,08
C ₂₆	-0,97	-0,13
C ₂₇	-0,96	0,10
C ₂₈	-0,96	0,03
C ₂₉	-0,95	0,04
C ₃₀	-0,74	0,29
C ₃₁	-0,88	0,13
C ₃₂	-0,89	0,10
C ₃₃	-0,68	0,07
C ₃₄	-0,85	0,30
C ₃₅	-0,94	0,12
C ₃₆	-0,51	-0,62
C ₃₇	-0,34	-0,77
C ₃₈	-0,24	-0,88
C ₃₉	-0,18	-0,73

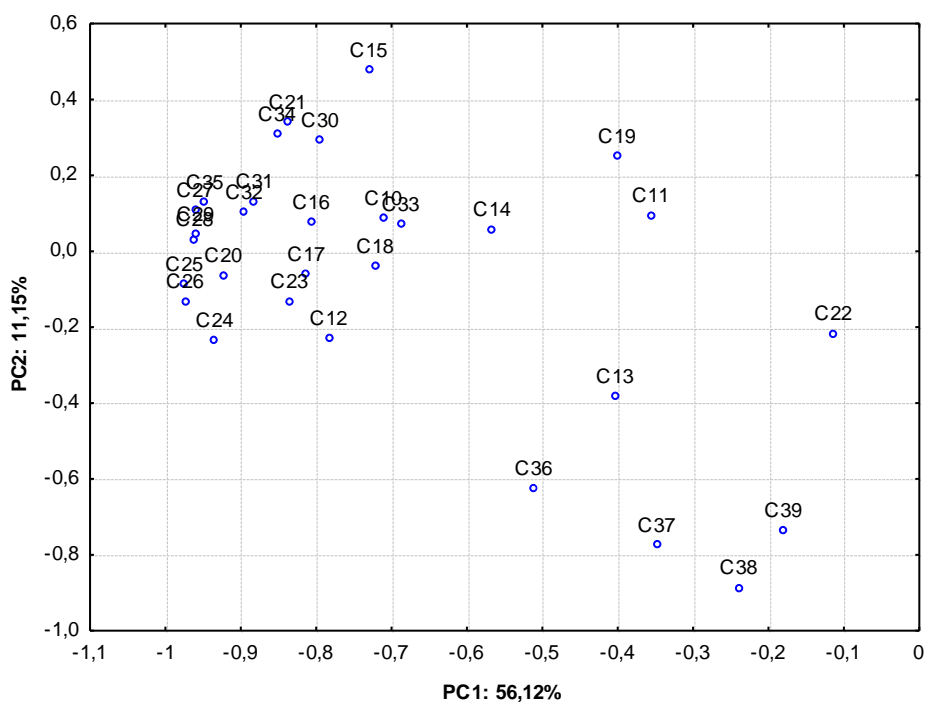


Figura 52 – Gráfico de loadings das componentes principais PC1 versus PC2 para LAPA Ano 2010.

A Figura 53 representa o gráfico dos escores das componentes principais PC1 versus PC2 para as amostras da LAPA no ano de 2010 em que é possível observar que não há separação clara entre as amostras nos três turnos de coletas para os *n*-alcanos estudados.

Analisando a PC1, é possível perceber que não há uma separação clara entre as amostras referente aos turnos estudados com exceção do turno da noite. Essas amostras foram as que apresentaram as menores concentrações para todos os *n*-alcanos analisados reflexo da diminuição de circulação de veículos durante esse período.

Já a componente principal PC2 (Figura 53) não foi capaz de promover uma discriminação e separação entre as amostras da Lapa, pois as amostras encontram-se dispersas em torno dela.

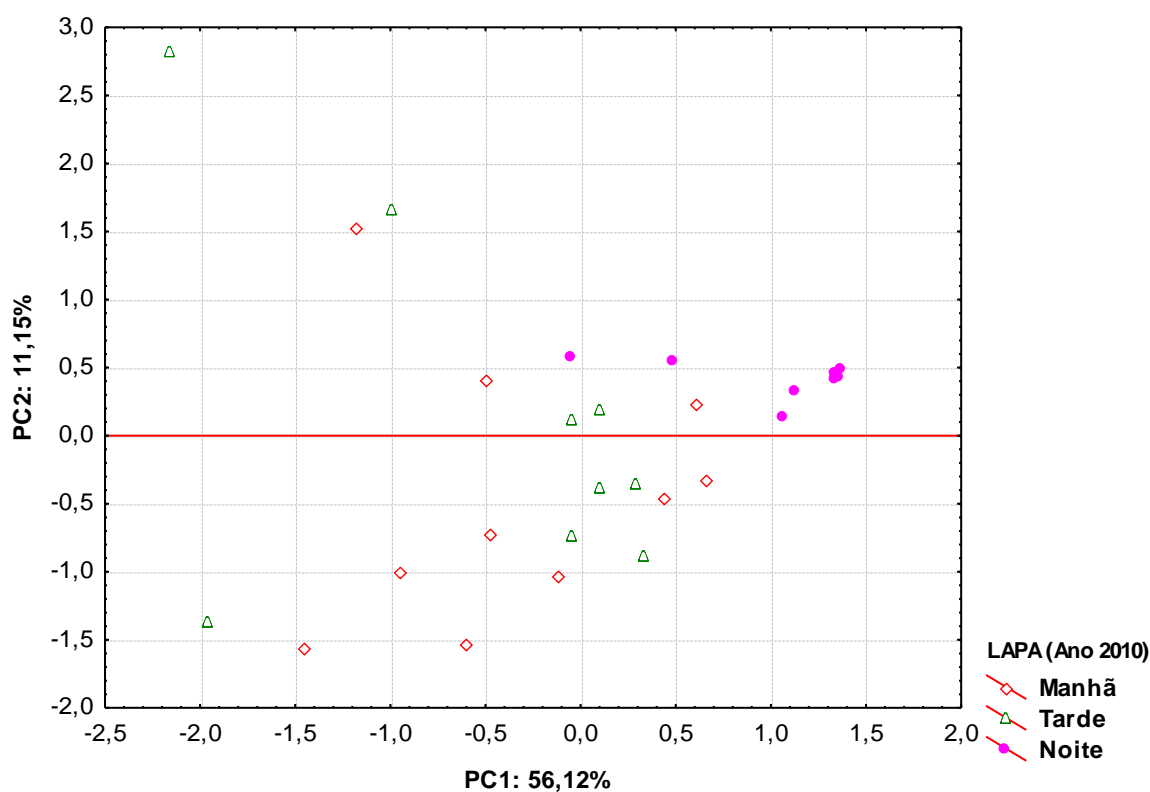


Figura 53 – Gráficos dos escores das componentes principais PC1 versus PC2.

LAPA - ANO 2013

As duas primeiras componentes principais explicam 72,38% da variância total contida no conjunto de dados da LAPA, no ano 2013 (Tabela 24), e respondem pela maior parte da variância contida no conjunto de dados.

Tabela 24 - Variância explicada ao longo das componentes principais.

Componente principal	Variância explicada (%)
PC1	54,80
PC2	17,58
Variância acumulada	72,38%

Os valores de *loadings* para cada variável nas duas primeiras componentes principais estão apresentados na Tabela 25. Os valores ressaltados em vermelho são as variáveis que apresentam os maiores valores de *loadings* correspondentes em cada componente principal. A análise dos valores de *loadings* em cada componente principal pode ser feita pela Tabela 25, como também pelo gráfico de *loadings* da Figura 54.

Tabela 25 - Valores de *loadings* das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) para os *n*-alcanos para as amostras da Estação da LAPA (2013).

<i>n</i>-alcano	PC1 (54,80%)	PC2 (17,58%)
C ₁₄	-0,28	0,85
C ₁₅	-0,31	0,88
C ₁₆	-0,54	0,54
C ₁₇	-0,80	0,31
C ₁₈	-0,90	-0,01
C ₁₉	-0,92	-0,13
C ₂₀	-0,92	-0,19
C ₂₁	-0,94	-0,02
C ₂₂	-0,81	-0,01
C ₂₃	-0,94	-0,04
C ₂₄	-0,94	-0,21
C ₂₅	-0,90	-0,26
C ₂₆	-0,90	-0,29
C ₂₇	-0,92	-0,23
C ₂₈	-0,82	-0,26
C ₂₉	-0,70	-0,13
C ₃₀	-0,67	0,01
C ₃₁	-0,41	0,15
C ₃₂	-0,26	0,64
C ₃₃	-0,33	0,75
C ₃₄	-0,13	0,60

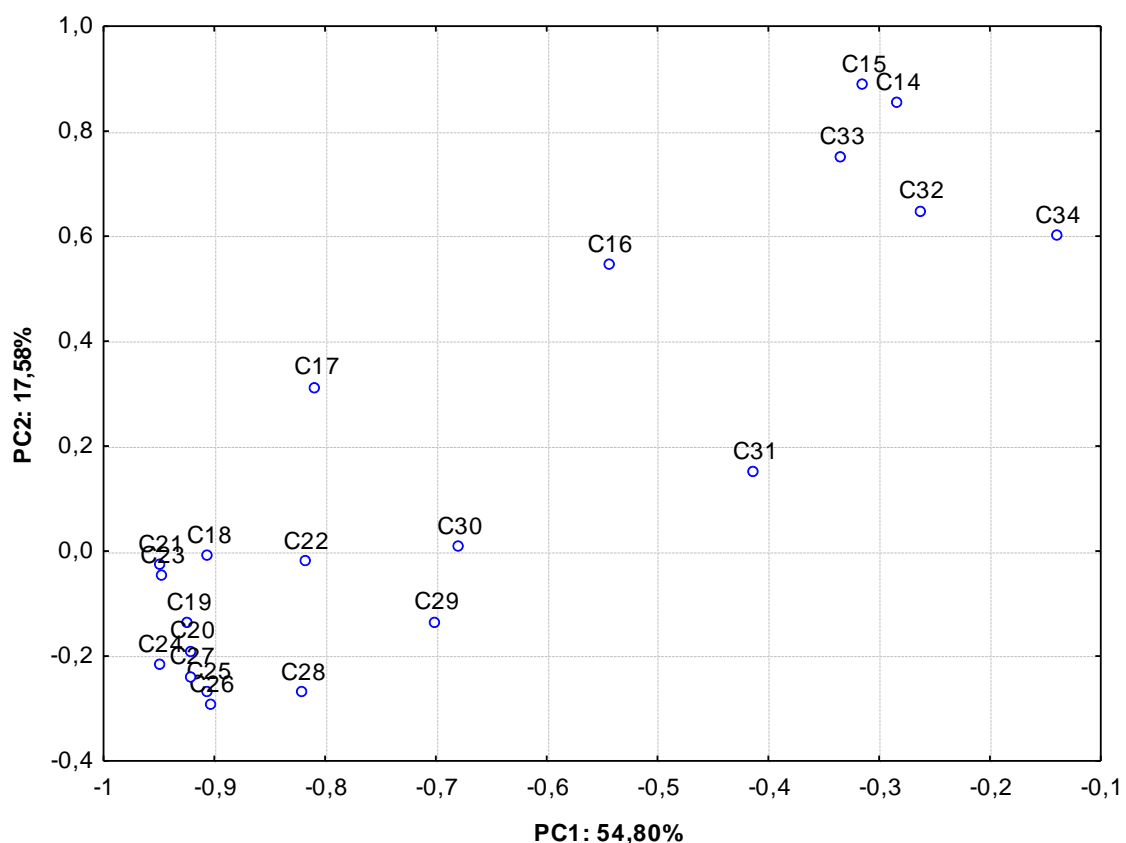


Figura 54 – Gráfico de *loadings* das componentes principais PC1 versus PC2 para LAPA ano 2013.

A Figura 55 apresenta o gráfico dos escores das componentes principais PC1 versus PC2 para as amostras da LAPA ano 2013, em que é possível também observar tal como para a Lapa 2010, que não há separação clara entre as amostras nos três turnos de coletas para os *n*-alcanos estudados.

As amostras do turno noturno com valores de escores positivo, que por sua vez, encontra-se localizada na região positiva da PC1, apresentaram baixa concentrações para os *n*-alcanos analisados, e isso também foi observado nas amostras referente ao ano de 2010.

Da mesma forma, como observado na Lapa no ano 2010, a componente principal PC2 não foi capaz de promover uma discriminação e separação entre as amostras.

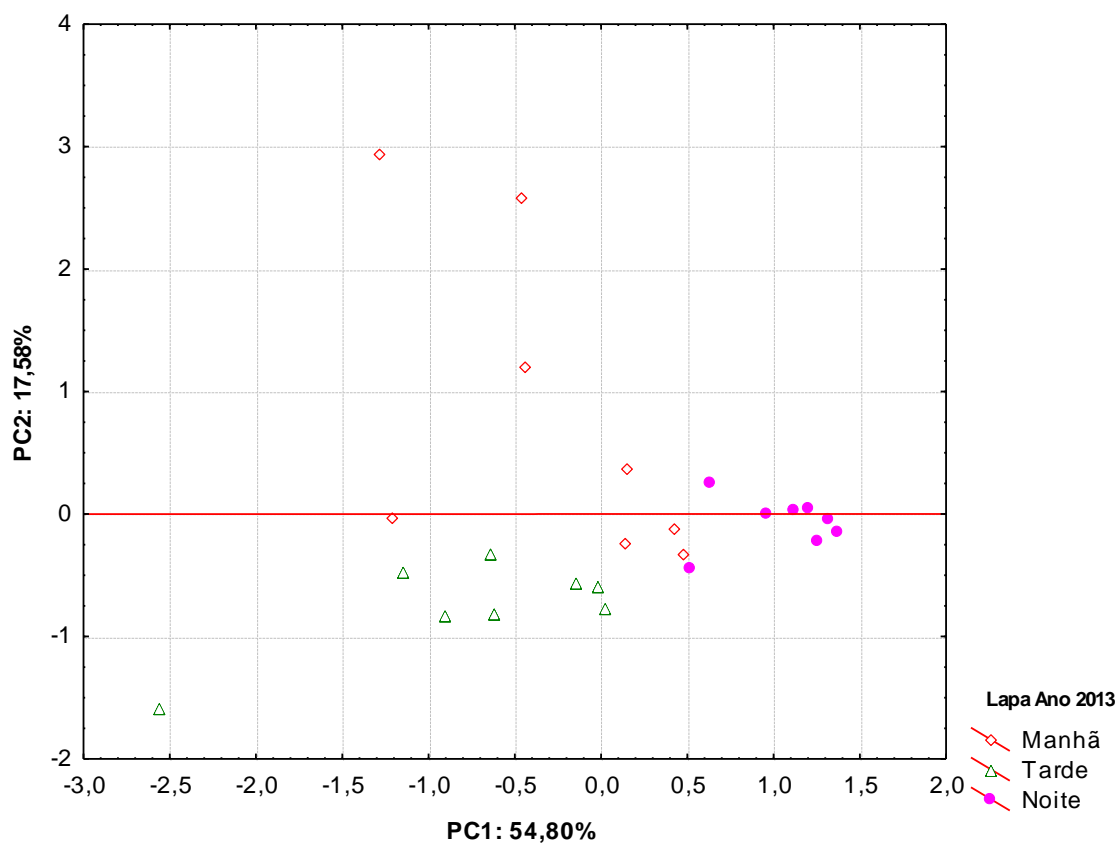


Figura 55 – Gráficos dos escores das componentes Principais PC1 versus PC2 para a Estação da LAPA ano 2013.

Conclui-se assim que, a despeito da variação nas concentrações de *n*-alcanos observadas em cada turno, as amostras guardam semelhanças entre si em termos de composição.

5.5.3.3.1.1 - LAPA 2010 versus LAPA 2013

As duas primeiras componentes principais explicam 72,62% da variância total contida no conjunto de dados, quando comparados os dados das concentrações dos *n*-alcanos das amostras da Lapa Ano 2010 com o Ano 2013 (Tabela 26).

Tabela 26 - Variância explicada para dois períodos de amostragem na LAPA Ano 2010 e 2013 ao longo das componentes principais.

Componente principal	Variância explicada (%)
PC1	57,46
PC2	15,16
Variância acumulada	72,62%

Os valores de *loadings* para cada variável nas duas primeiras componentes principais estão apresentada na Tabela 27, sendo os grifados em vermelhos os que apresentam os maiores valores de *loadings* correspondente em cada componente principal. A análise dos pesos das variáveis nas PCs pode ser realizada por meio da análise do gráfico de loadings da Figura 56, ou da Tabela 27.

Conforme a Tabela 27, é possível perceber que todos os *n*-alcanos, independente de ser ímpar ou par, contribuem de forma significativa para informação da variância dos resultados. Os *n*-alcanos C₁₉ e C₂₂ são os alcanos que apresentam os menores valores de *loadings*, e conseqüentemente possuem a menor contribuição para informação da variância dos resultados da PC1, isso significa que esses alcanos apresentaram as menores concentrações para as amostras analisadas.

Com relação a PC2, os *n*-alcanos C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₉, C₂₉, C₃₂, C₃₃ e C₃₄ possuem a maior contribuição da informação da variância dos resultados da mesma, por apresentar os maiores valores de *loadings*.

Tabela 27 – Valores de loadings para duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) para as amostras da LAPA 2010 versus LAPA 2013.

<i>n</i> -alcano	PC1 57,46%	PC2 15,16%
C ₁₄	-0,539	-0,737
C ₁₅	-0,682	-0,624
C ₁₆	-0,747	-0,452
C ₁₇	-0,813	-0,283
C ₁₈	-0,764	-0,230
C ₁₉	-0,458	-0,410
C ₂₀	-0,884	0,195
C ₂₁	-0,863	0,071
C ₂₂	-0,259	0,303
C ₂₃	-0,838	0,278
C ₂₄	-0,884	0,366
C ₂₅	-0,894	0,303
C ₂₆	-0,868	0,392
C ₂₇	-0,937	0,276
C ₂₈	-0,893	0,338
C ₂₉	-0,772	0,413
C ₃₀	-0,743	0,336
C ₃₁	-0,718	0,098
C ₃₂	-0,716	-0,422
C ₃₃	-0,585	-0,474
C ₃₄	-0,678	-0,510

No gráfico dos escores (Figura 57) é possível observar a diferença entre as amostras para os dois períodos de coleta, através da disposição das amostras ao longo das componentes principais PC1 Versus PC2. A PC1 não é capaz de promover a separação ou agrupamento das amostras, ou seja, não há uma discriminação entre as mesmas, significando que tanto para as amostras do ano de 2010 quanto para as do ano de 2013, não houve predominância de qualquer *n*-alcano. Além disso, as amostras estão dispostas ao longo da PC1 tanto na região positiva quanto na região negativa, isto

significa que não há predominância ímpar-par dos homólogos de *n*-alcanos, fato este característico de emissões por fontes antrópicas.

Já a componente principal PC2, é possível observar a discriminação entre as amostras. As amostras da Lapa Ano 2013, encontram-se alocadas na região positiva da PC2, apresentando maiores concentrações dos *n*-alcanos C₂₁, C₃₁, C₂₀, C₂₇, C₂₃, C₂₅, C₃₀, C₂₂, C₂₈, C₂₄, C₂₆ e C₂₉. Já para as amostras da Lapa Ano 2010, localizada na região negativa de PC2, estas apresentam maiores concentrações dos *n*-alcanos C₁₈, C₁₇, C₁₉, C₃₂, C₁₆, C₃₃, C₃₄, C₁₅ e C₁₄, sendo esses dois conjuntos de *n*-alcanos responsáveis então, pela diferenciação entre os dois grupos. Observa-se ainda que nos dois conjuntos de *n*-alcanos, não há predominância de números de carbonos par ou ímpar, o que é uma característica de emissões derivadas de combustíveis.

Por outro lado, o grupo de amostras da Lapa 2010 apresenta no conjunto de discriminantes os *n*-alcanos C₃₃ e C₃₄, contra C₃₀ e C₃₁ para a Lapa 2013. Esse deslocamento para hidrocarbonetos de menor massa pode ser reflexo de alterações no combustível (diesel x B5) ou das condições de dispersão do ar na estação, em função de alterações arquetônicas.

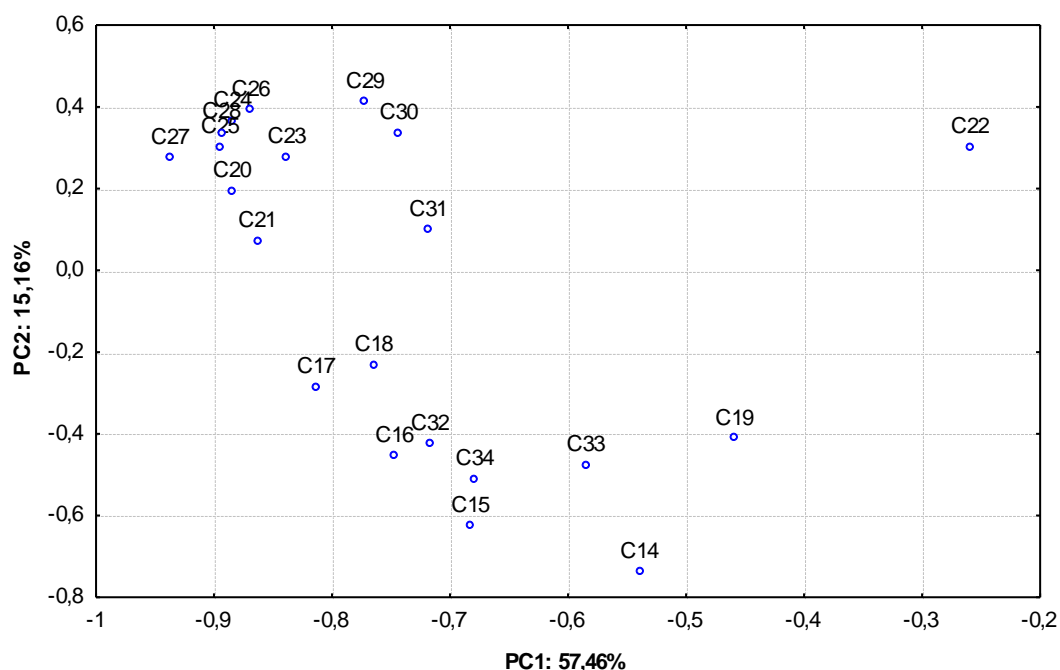


Figura 56 – Gráfico dos *loadings* da componente principal PC1 versus PC2, para as amostras de dois períodos de Coleta (LAPA Ano 2010 e LAPA Ano 2013) obtidos a partir da análise por GC-MS.

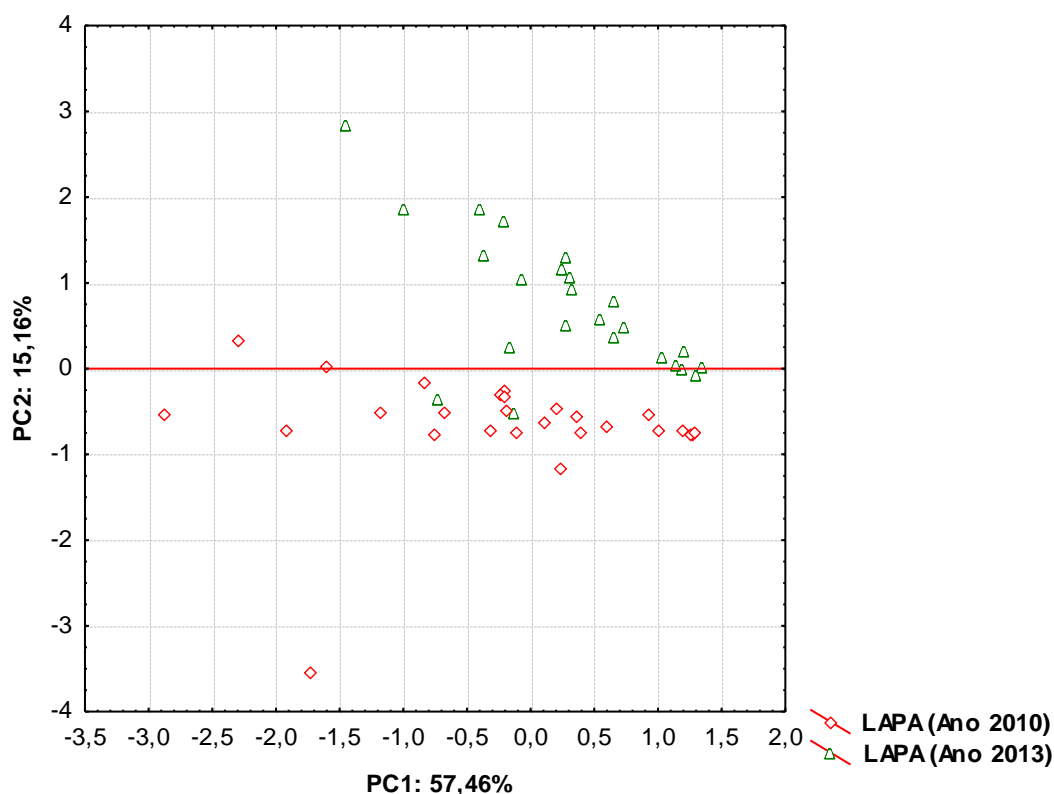


Figura 57 - Gráfico do escores da componente principal PC1 versus PC2, para as amostras de dois períodos de coleta (LAPA Ano 2010 e LAPA Ano 2013) obtidos a partir da análise por GC-MS.

5.5.3.3.2 - Botelho, Base Naval e Itaparica (ANO 2010)

Os valores das concentrações dos *n*-alcanos, de C₁₄ a C₃₄, determinados nas amostras de Botelho, Base Naval e Itaparica, foram transformados em uma matriz. Os dados da matriz foram auto-escalados e depois submetidos à análise de componentes principais - PCA. As duas primeiras componentes principais explicam 88,89% da variação total contida no conjunto de dados e estão mostrados na Tabela 28.

Tabela 28 – Variância explicada ao longo das componentes principais, para as amostras de Botelho, Base Naval e Itaparica.

Componente Principal	Variância explicada (%)
PC1	83,60
PC2	5,29
Variância acumulada	88,89%

Os valores de loadings para cada variável nas duas componentes principais, estão apresentados na Tabela 29, sendo os valores em vermelho as variáveis que apresentam os maiores valores. A análise dos pesos das variáveis nas PCs pode ser realizada através do gráfico de *loadings* (Figura 58) e na Tabela 29.

A componente principal PC1 responde por 83,60% das informações de variância dos contida no conjunto de dados, e todos os *n*-alcanos, com exceção o C₁₆, apresentam os maiores valores de loadings negativos. Já analisando a PC2, pode-se observar que apenas o C₁₆ não tem uma influência significativa nos resultados para a componente principal PC2, por apresentar o maior valor de *loadings*.

Tabela 29 - Valores de *loadings* das duas primeiras componentes principais PC1 e PC2 para as análises por GC-MS, sendo Botelho, Base Naval e Itaparica.

<i>n</i> -alcano	PC1 (83,60%)	PC2 (5,29%)
C ₁₄	-0,911	-0,003
C ₁₅	-0,844	0,353
C ₁₆	-0,333	0,917
C ₁₇	-0,938	0,141
C ₁₈	-0,962	0,014
C ₁₉	-0,743	-0,049
C ₂₀	-0,966	-0,038
C ₂₁	-0,942	-0,080
C ₂₂	-0,666	-0,065
C ₂₃	-0,941	-0,101
C ₂₄	-0,976	-0,016
C ₂₅	-0,988	-0,120
C ₂₆	-0,982	-0,139
C ₂₇	-0,984	-0,118
C ₂₈	-0,967	-0,172
C ₂₉	-0,970	-0,113
C ₃₀	-0,956	-0,023
C ₃₁	-0,964	-0,024
C ₃₂	-0,968	-0,013
C ₃₃	-0,962	-0,012
C ₃₄	-0,965	-0,077

Na Figura 59 é apresentado o gráfico dos escores para as amostras de Botelho, Base Naval e Itaparica em que é possível observar o agrupamento entre as amostras ao longo das componentes principais PC1, bem como podemos verificar quais as variáveis que contribuem mais para a separação das amostras nos sítios analisados.

A componente principal PC1 é a única componente com habilidade de classificar as amostras para os diferentes sítios de coleta. Analisando essa componente principal, nota-se que as amostras de Botelho e Base Naval apresentaram valores de escores positivos, enquanto as amostras de Itaparica apresentam valores negativos. Sendo assim, as amostras de Itaparica apresentaram as maiores concentrações de *n*-alcanos (C₁₄ a C₃₄). As amostras de Botelho e Base Naval, que se encontram do lado positivo de gráfico apresentaram menores concentrações dos *n*-alcanos.

A semelhança entre as amostras de Botelho e Base Naval e a consequente ausência de separação entre elas no gráfico de escores, bem como a sua distinção em relação a Itaparica, já tinha sido sugerida na análise dos perfis de *n*-alcanos nos três sítios (Figuras 40, 42 e 44) e também pelos C_{max} das mesmas.

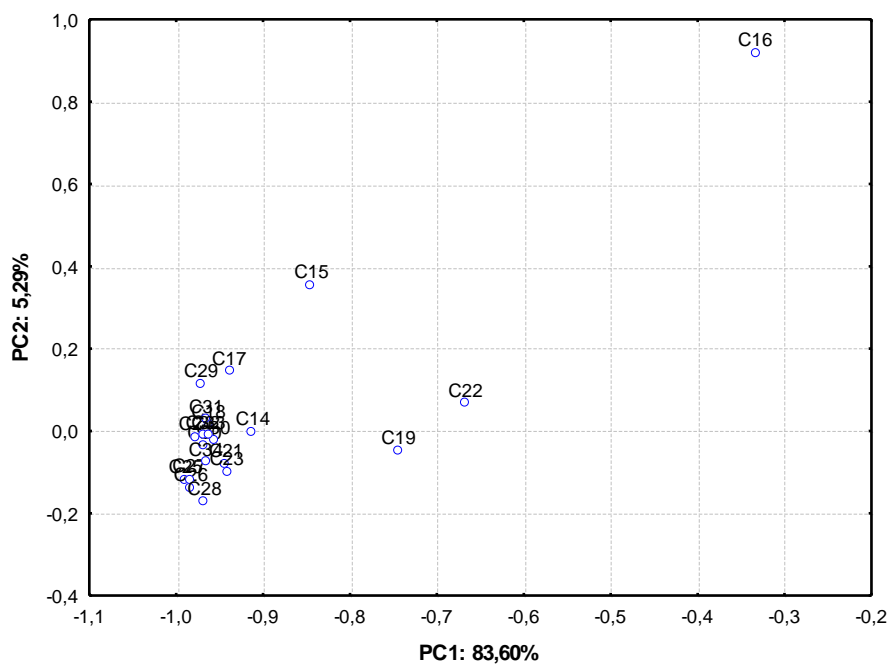


Figura 58 – Gráfico dos *loadings* das componentes principais PC1 versus PC2 Ilha de maré, Base Naval e Itaparica.

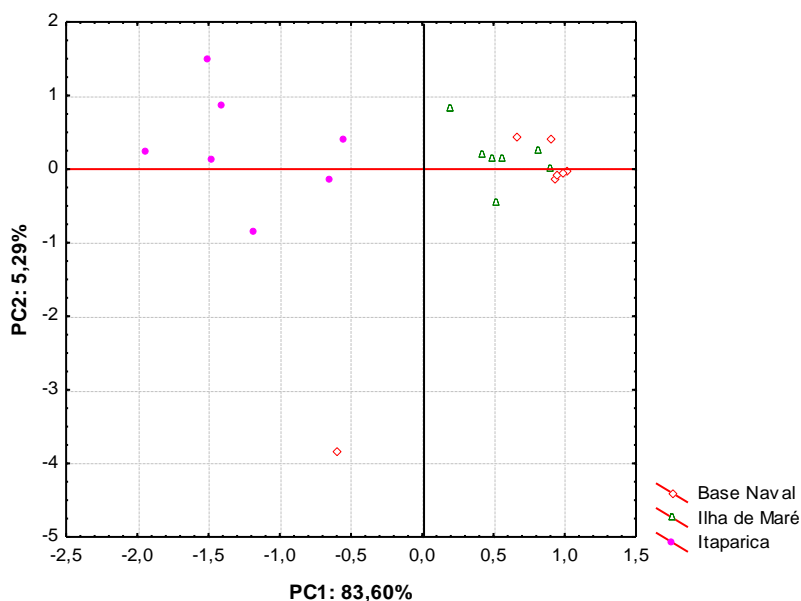


Figura 59 – Gráfico dos escores da componente principal PC1 versus PC2, para as amostras de dois períodos de Coleta (Base Naval, Ilha de Maré (Botelho) e Itaparica).

5.5.3.3.3 – Botelho, Base Naval, Itaparica e LAPA 2010

A Tabela 30 apresenta as porcentagens de variância para cada componente principal. Como pode ser observado, as duas primeiras componentes principais respondem pela maior parte da variância contida no conjunto dos dados.

Tabela 30 – Variância explicada ao longo das componentes principais.

Componente Principal	Variância explicada (%)
PC1	85,91
PC2	4,34
Variância acumulada	90,25%

Através da Tabela dos *loadings* (Tabela 31), podemos observar que na PC1, todos os *n*-alcanos apresentaram valores de *loadings* negativos. Já na PC2, o alcano C₁₆ é o único alcano que apresenta maior valor de *loading* positivo. A análise dos pesos das variáveis nas PCs pode ser realizada por meio da análise do gráfico de *loadings* (Figura 60), ou através da tabela dos *loadings* (Tabela 31).

Tabela 31 - Valores de *loadings* das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) para as amostras de Botelho, Base Naval, Itaparica e Lapa 2010.

<i>n</i> -alcano	PC1(85,91%)	PC2 (4,34%)
C ₁₄	-0,928	-0,113
C ₁₅	-0,829	0,323
C ₁₆	-0,283	0,842
C ₁₇	-0,921	0,261
C ₁₈	-0,950	0,175
C ₁₉	-0,751	-0,150
C ₂₀	-0,955	0,131
C ₂₁	-0,937	0,103
C ₂₂	-0,708	-0,200
C ₂₃	-0,939	0,019
C ₂₄	-0,971	0,085
C ₂₅	-0,991	-0,029
C ₂₆	-0,985	-0,038
C ₂₇	-0,984	-0,002
C ₂₈	-0,966	-0,037
C ₂₉	-0,962	0,169
C ₃₀	-0,957	0,039
C ₃₁	-0,955	0,161
C ₃₂	-0,965	0,086
C ₃₃	-0,973	-0,035
C ₃₄	-0,965	-0,019

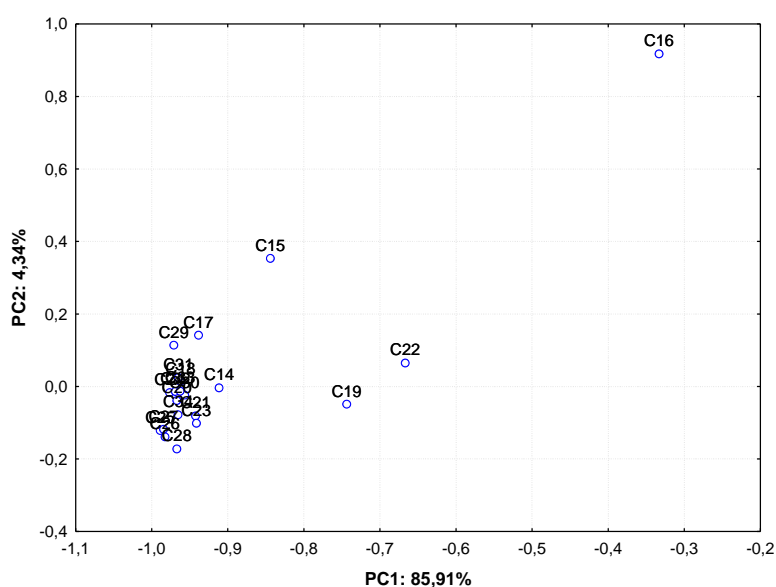


Figura 60 – Gráfico dos *loadings* das componentes principais PC1 versus PC2 Ilha de maré, Base Naval, Itaparica e LAPA 2010.

A Figura 61 apresenta o gráfico dos escores das componentes principais PC1 e PC2 para as amostras de Botelho (Ilha de Maré), Base Naval, Itaparica e Lapa do ano 2010. Analisando a PC1 é possível observar uma clara separação entre as amostras. Desta forma, a PC1 é capaz de promover a separação das amostras de Botelho, Base Naval e Itaparica encontram-se alocadas na região positiva da PC1, apresentando as menores concentrações dos *n*-alcanos estudados. Enquanto que as amostras da Lapa, alocadas na região negativa da PC1 apresentam as maiores concentrações dos *n*-alcanos estudados.

Isto pode ser explicado pelo fato da Estação da LAPA estar localizada numa região urbana (Salvador) e ter um nível de emissões com altos níveis de concentração de *n*-alcanos devido à sua frota de ônibus que por ela circula diariamente. Além disto, na LAPA as amostras foram coletadas em ambiente fechado diferente dos demais sítios em que foram coletadas em áreas abertas.

Analisando a PC2, pode-se observar que por essa componente foi capaz de separar o grupo formado a partir das amostras de Botelho (Ilha de Maré) e Base Naval das amostras de Itaparica, conforme pode ser observado na Figura 61. Além disso, as amostras da Ilha de Itaparica encontram-se localizada na região positiva de PC2 por apresentar as maiores concentrações do alcano C₁₆.

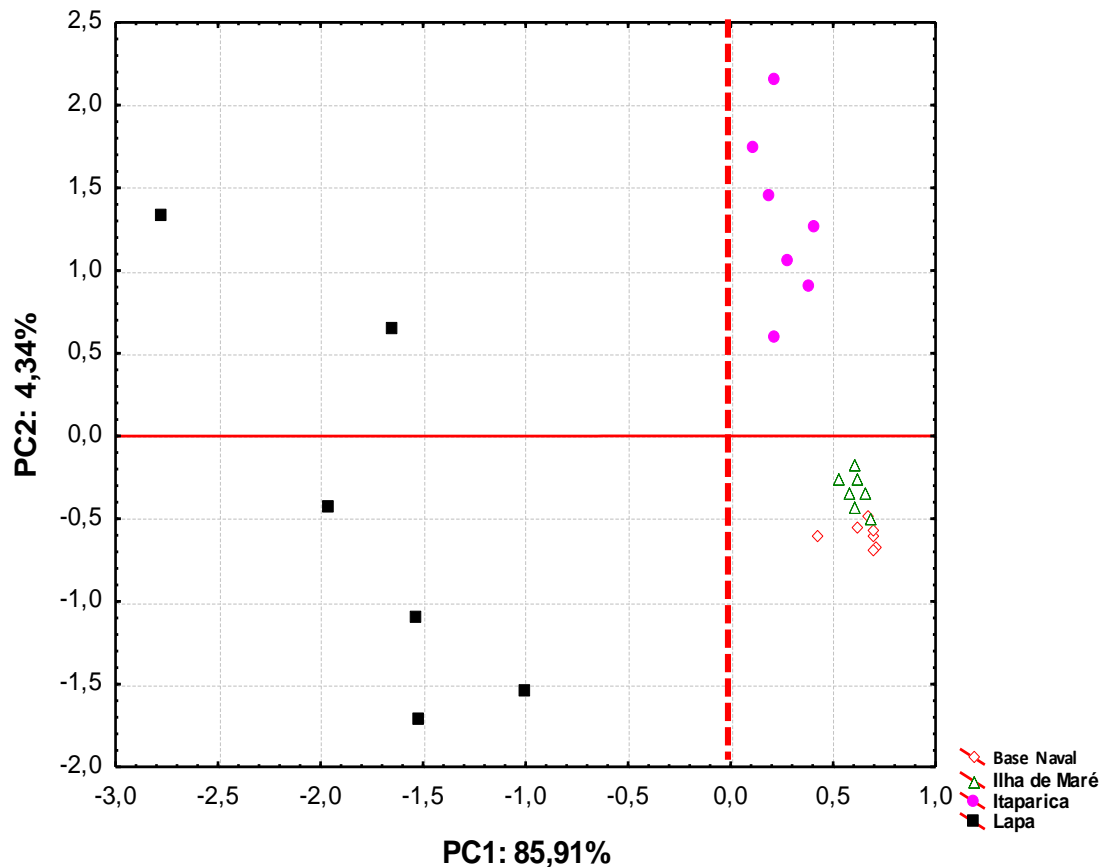


Figura 61 – Gráfico dos escores principais PC1 versus PC2 Botelho (Ilha de maré), Base Naval, Itaparica e LAPA 2010.

5.5.3.3.4 – Análises de Agrupamento Hierárquico

Aplicando a análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) empregando o método de Ward e a distância Euclidiana, obteve-se o dendograma apresentado na Figura 62, que ilustra a similaridade entre os sítios estudados durante o ano de 2010 (Botelho, Base Naval, Itaparica e LAPA).

As amostras de Base Naval ficam majoritariamente mais próximas às amostras de Ilha de Maré, apresentando assim maior similaridade entre si. Já as amostras de Base Naval e Ilha de Maré estão mais próximas das amostras de Itaparica e mais distantes das amostras da LAPA. Sendo assim, é possível visualizar por meio do dendograma (Figura 60), que as amostras de Base Naval e Ilha de Maré apresentam maiores similaridades com as amostras de Itaparica do que com as amostras da Lapa.

A LAPA foi o único sítio que apresentou a formação de subgrupo majoritariamente de suas amostras. O fato de Itaparica ter ficado mais próximo de Base

Naval de Aratu e Ilha de Maré (Botelho) deve-se à localidade ter apresentado menores concentrações para a maioria dos *n*-alcanos estudados, assim como o perfil de concentração de *n*-alcanos diferente. O mesmo é observado quando se compara Base Naval e Ilha de Maré e Itaparica com a Estação da LAPA, que tem as maiores concentrações de *n*-alcanos dos quatro sítios estudados, estando localizada num grande centro urbano e, além disso, ser o único sítio em que a coleta se realizou em ambiente fechado.

Entre as amostras dos três sítios (Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica), temos maiores similaridades entre elas, principalmente Botelho e Base Naval. Esse fato demonstra que muitas das fontes de impactação devem ser as mesmas para ambos, e esses resultados confirmam as explicações mencionadas nos itens 5.2.2.2 e 5.2.2.3, referentes às semelhanças existentes entre as amostras de Botelho e Base Naval e suas diferenças com Itaparica.

Índice de Similaridade

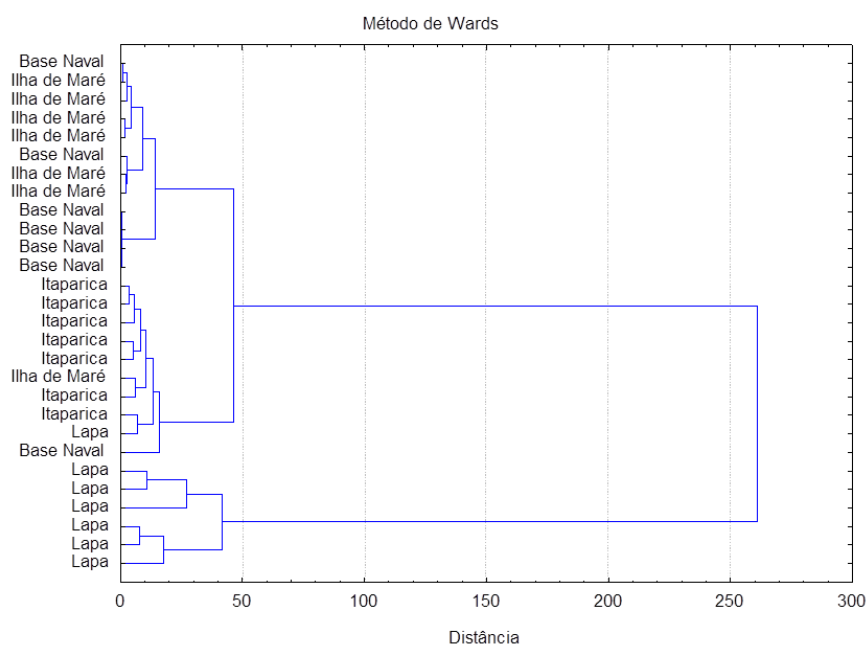


Figura 62 – Dendrograma obtido para HCA para as amostras de *n*-alcanos dos sítios Ilha de Maré, Base Naval, Itaparica e LAPA (2010).

6.0 – CONCLUSÕES

O método proposto apresentou bom desempenho para a determinação dos *n*-alcanos estudados, apresentando exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação compatíveis com os níveis encontrados no material particulado (MP₁₀).

As emissões de material particulado (MP₁₀) nas amostras da LAPA coletadas em 2010, nos turnos da manhã, tarde e noite foram 162, 171 e 85 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente, as quais apresentaram redução nas amostras coletadas em 2013, com valores de 91, 127 e 56 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente para os três turnos. Porém apesar da redução média de 65,5% do período de 2010 para o período de 2013, os resultados obtidos ainda se encontram acima dos limites de emissões regulamentados pelo CONAMA (1990), que é de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ para partículas inaláveis ($d_a < 10 \mu\text{m}$).

Por outro lado, as concentrações médias de *n*-alcanos totais (ng m^{-3}) tiveram valores muito próximos, tanto em 2010 quanto em 2013. Considerando a já mencionada redução na concentração do MP10 em 2013, isso acarretou em enriquecimento da fase particulada em termos de *n*-alcanos, o que sugere a introdução de novas fontes para esses compostos ou uma diminuição na contribuição de fontes não associadas a *n*-alcanos.

As concentrações médias de *n*-alcanos totais foram de 184,9 ng m^{-3} para a LAPA (2010) e de 180,0 ng m^{-3} para a LAPA (2013). Isso demonstra que mesmo com melhorias na estrutura arquitetônicas na Estação da Lapa não foi suficiente para uma redução nas concentrações dos *n*-alcanos entre os dois períodos estudados.

Isso também foi observado ao analisar as concentrações de *n*-alcanos totais por turno de amostragem com 234, 255,6 e 195,8 ng m^{-3} (LAPA 2010) e 211,8, 202,2 e 105,5 ng m^{-3} (LAPA 2013) para os turnos da manhã, tarde e noite respectivamente; reflexo de melhorias nos combustíveis utilizado pela frota de ônibus (diesel x B5) e mudanças estruturais na Estação, mas que não foram suficientes para se adequar aos limites máximos de material particulado determinado pelo CONAMA.

Os níveis de material particulado nos sítios localizados na BTS estão dentro do limite aceitável pelas regulamentações nacionais e internacionais, tendo Ilha de Maré (Botelho) com a maior concentração (39,7 $\mu\text{g m}^{-3}$) demonstrando uma boa qualidade do ar em relação a esse parâmetro.

Devido as análises realizadas neste estudo, utilizando os parâmetros da relação $C_{\text{ímpar}}:C_{\text{par}}$, C_{max} , %WNA e o Índice Preferencial de Carbono (IPC), foi possível observar que tanto os sítios localizados na BTS quanto a LAPA, sofrem impactos de fontes antrópicas, principalmente as relacionadas a emissões industriais e veiculares. Em relação às emissões industriais, há fortes evidências de fontes pontuais, como fabricação e transporte, evidências estas reforçadas pelo perfil das principais indústrias da região.

A comparação dos resultados para os sítios da BTS com outras localidades, inclusive centros urbanos, demonstraram que os níveis das concentrações de *n*-alcanos totais, foram bastante semelhantes aos encontrados na literatura. No caso da LAPA a comparação foi semelhante a grandes centros urbanos da China.

As análises estatísticas com Componentes de Agrupamentos Principal (PCA) e Componentes de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) demonstraram que há uma maior compatibilidade dos resultados da Base da Naval de Aratu com Botelho, diferenciando estes de Itaparica e ambos da LAPA, no que se refere ao nível impactado. Esse parâmetro também confirmou a que os sítios analisados sofrem impactos por fontes de emissões antrópicas.

Embora o parâmetro C_{max} tenha sugerido, para os três sítios avaliados no entorno da BTS, a contribuição significativa de fontes biogênicas, outros parâmetros utilizados, tais como o %WNA e o Índice Preferencial de Carbono (IPC), indicaram preferencialmente impactos de fontes antrópicas, principalmente as relacionadas a emissões industriais e veiculares.

Este trabalho representa uma importante contribuição para a área de Química Ambiental no Brasil, visto que existem poucos trabalhos na literatura que realizaram estudos dos perfis de emissões atmosféricas, utilizando os *n*-alcanos como marcadores de fontes naturais e antrópicas, principalmente na Região Nordeste do Brasil.

A determinação de *n*-alcanos em material particulado e a determinação do seu perfil como fonte de emissões naturais e antrópicas, realizada neste trabalho, pode ser mais um alerta para os gestores que tem de adequar aos regulamentos internacionais em relação aos poluentes atmosféricos e passar a regulamentar os níveis dessas espécies químicas.

7.0 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras de $MP_{2,5}$ coletadas na Lapa nos períodos 2010 e 2013, e região do BTS (Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica) no período de 2010;

Determinar nas amostras já analisadas as concentrações dos Isoprenóides Pristano e Fitano, nesse caso, em parceria com o Instituto de Química da USP, em colaboração com a professora Dr. Pérola Vasconcellos.

8.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, C.; PIO, C.; DUARTE, A. Composition of extractable organic matter of fair particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, v.35, p.5485-5496, **2001**.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*. v.28, p.859-870, **2005**.

ALVES, C., PIO, C., CARVALHO, A., SANTOS, C. Atmospheric carbonaceous aerosol over grasslands of central Europe and a Boreal forest. *Chemosphere*. v.63, p.153-164, **2006**.

ALVES, C. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. v.80, p.21-82, **2008**.

ANDRADE, M.O., JONES, C.D., COX, P.M. Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. *Nature* v.435, p.1187-1190, **2005**.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: WWW.anvisa.gov.br. Consultado em 20/10/2011.

Apheis Air Pollution and Health: A European Information System. Health impact assessment of air pollution and communication strategy in Third Year Reporty 2002-2003, July 2004, p.52-54, **2004**.

AZEVEDO, D. A.; MOREIRA, L.S.; DE SIQUEIRA, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil, *Atmospheric Environment*, v33, p.4987-5001, p.1-5, **1999**.

AZEVEDO, D. A.; MAIOLI, O. L. G.; RODRIGUES, K. C.; KNOPPERS, B. A. Pollution source evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. *Organic Geochemistry*. **2010**.

BALDASANO, J. M., VALERA, E., JIMENEZ, P. Air quality data from large cities. *Science of the Total Environment*, v.307, p.141-165, **2002**.

BARBOSA, J. C. S.; SERRA, A.A. Ultrassom: Influência do Ultrassom na Química. *Química Nova*. v.15, p.302-316, **1992**.

- BARONE, T. L.; ZHU, Y. The morphology of ultrafine particles on and near major freeways. *Atmospheric Environment*. v.42, p.6749–6758, **2008**.
- BARROS, A. J. S.; LEHFEELD, N. A. S. São Paulo: Pearson Makron Books. 2004.
- BELLOUIN, N., BOUCHER, O., HAYWOOD, J., REDDY, M.S. Global estimate of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements. *Nature* v.438, p.1138-1141, **2005**.
- BOULOUBASSI, I. Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas du delta du Rhône. Thèse de Doctorat, Université Paris, França. p.344, 1990.
- BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments Using hydrocarbons markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, v.16(2), p.145-161, **1993**.
- BRAGA, C. F., TEIXEIRA, E. C., MEIRA, L., WIEGAND, F., YONEAMA, M. L., DIAS, J. F. Elemental composition of PM₁₀ and PM_{2,5} in urban environment in South Brazil. *Atmospheric Environment*, v.39, p.1801-1815, **2005**.
- BRAUM, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Química Nov*, .v.27, p.472-482, **2003**.
- BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica Cosmochimica Acta*. V.22, p.15, **1961**.
- BRITO, N. M.; de Amarante Junior, O. P.; Polese, L.; dos Santos, T. C. R.; Ribeiro, M. L. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. *Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 12, p. 155-168, **2002**.
- BUSTILLOS, O. V.; SASSINE, A.; MARCH, R. A espectrometria de massas quadrupolar. Editora Scortcci, 1ª edição, 162p., **2003**.
- CARVALHO, P. H. V., Desenvolvimento de Método para Determinação de Resíduos de Pesticidas em Planta Medicinal Cordia Salicifolia por CG/MS e HPLC/UV Empregando Dispersão da Matriz em Fase Sólida. Dissertação de Mestrado, UFS, **2009**.

CASS, B. Q.; DEGANI, A. L. G. IN: Desenvolvimento de Método por HPLC Fundamentos, Estratégias e Validação. Edufscar. p.63, **2001**.

CHEUNG, H.C., WANG, T., BAUMANN, K., GUO, H. Influence of regional pollution outflow on the concentrations of fine particulate matter and visibility in the coastal area of southern China. *Atmospheric Environment* v.39, p.6463-6474, **2005**.

CINCINELLI, A.; BUBBA, M. D.; MARTELLINI, T.; GAMBARO, A.; LEPRI, L. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere*. v.68, p.472-478, **2007**.

CIRANO, M., Lessa G.C. Oceanographic characteristics of Baía de Todos Santos, Brazil. *Revista Brasileira de Geofísica*, 25(4): 363-387. **2007**.

CLAXTON, L.D., MATTHEWS, P.P., WARREN, S.H. *Mutation Res. Rev. in Mut. Res.* v.567, p.347-399, **2004**.

CODEBA – Companhia das Docas do Estado da Bahia. Disponível em: www.codeba.com.br, acessada em 15/01/14.

COLLINS, C. H.; BONATO, P.; BRAGA, G. L. Fundamentos de Cromatografia. Editora Unicamp. Campinas – São Paulo. **2006**.

CRA - Inventário de atividades com potencial de contaminação/ poluição e de produtos químicos na Baía de Todos os Santos. Tomo I – Relatório *Contaminação Química* | 289 Preliminar. *HYDROS Engenharia e Planejamento Ltda*. Tomo I. Governo do Estado da Bahia. p.269, **2008**.

DA ROCHA, G.O., LOPES, W.A., PEREIRA, P.A.P., VASCONCELLOS, P.C., OLIVEIRA, F.S., CARVALHO, L.S., CONCEIÇÃO, L.S., DE ANDRADE, J.B., *Journal of the Brailianz Chemical Society*. 20(4), 680-692, **2009**.

DE ANDRADE, M.V.A.S.; PINHEIRO, H.L.C.; PEREIRA P.A.P., DE ANDRADE, J.B. *Química Nova*, v.25(6B), p.1117-1131, **2002**.

DOMINGOS, J. S. S. Caracterização de espécies orgânicas e inorgânicas presentes no material particulado atmosférico da Bahia de Todos os Santos e Salvador, Cap. II, 13p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, **2014**.

DIAS, J. W. C. Manual de operação: AGV MP_{2,5} e MP₁₀. Energética Qualidade do Ar. **2009**.

EMÍDIO, E. S.; DÓREA, H. S. Comparação entre as extrações Ultra-som e Soxhlet para determinação de alcanos em sedimentos ambientais. *SCIENTIA PLENA*. v.6(9), **2010**.

EPA (Environmental Protection Agency) (2004). The particle pollution report: Current understanding of air quality and emissions through 2003. EPA 454-R-04-002, December 2004. <http://www.epa.gov/airtrends/aqtrnd04/pm.html>.

FENGER, J. Urban air quality. *Atmospheric Environment*. v.33, p.4877-4900, 1999.

FINLAYSON-PITTS, B.J.; PITTS, JR, J.N. In *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*; Academic Press Ed.; San Diego, CA; pp 182-184, **2000**.

GAUJAC, A. Otimização e Validação de Método para determinação de BTEX em amostras ambientais aquosas empregando microextração em fase sólida e GC-FID. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, **2006**.

GELENCSEÉR, A.; BARCZA, T.; KISS, GY.; MOLNÁR, A.; HLAVAY, J.; MÉSZÁROS, E. Distribution of n-alkanes and PHAs in atmospheric aerosols. *Atmospheric Research*. v.46, p. 231, **1998**.

GOGOU, A. I.; APOSTOLAKI, M. A.; STEPHANOU, E. G. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*. v.799,p.215-231, **1998**.

Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa* – Rio de Janeiro: Ed. LTC, 7ª ed, **2008**.

HATGE, V.; ANDRADE, J. B. Baía de Todos os Santos – aspectos oceanográficos. EDUFBA, Salvador. p.42, **2009**.

HARRI, M., SVOBODA, P., MORI, T., MUTANEN, P., KASAI, H., SAVELA, K. Analysis of 8- hydroxydeoxyguanosine among workers exposed to diesel particulate exhaust: comparison with urinary metabolites and PAH air monitoring. *Free Radical Research*. v.39, p.963-972, **2005**.

HARRIS, D. C.; IN: *Análise Química Quantitativa*, 6ª Ed., LTC, p862, **2001**.

HU, M.; HUANG, X.; HE, L.; ZHANG, Y. Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2,5} in the urban atmosphere of Beijing. *Atmospheric Environment*. v. 40, p.2449-2458, **2006**.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Disponível em: www.ibama.gov.br. Acessado em 11/03/2014.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: www.inmet.gov.br. Acessado em 10/02/2014.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.

Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008, **2003**.

Jornal A Tarde – Disponível em: www.atarde.com.br. Acessado em 14/11/2011.

KAVOURAS, I. G.; LAWRENCE, J.; KOUTRAKIS, P.; STEPHANOU, E. G.; OYOLA, P. Measurement of Particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: Source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*. V.33, p.4977-4986. **1999**.

KIN, C. M.; HUAT, T. G. Comparison of HS-SDME with SPME and SPE for the determination of eight organochlorine and organophosphorus pesticide residues in food matrices. *Journal of Chromatographic Science*, v. 47, p. 694-699, **2009**.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. IN: Química Geral e Reações Químicas – 2. *Cengage Learning*. **2009**.

LADJI, R., YASSAA, N., BALDUCCI, C., CECINATO, A., MEKLATE, B. Y. Anual variation of Particulate organic compounds in PM₁₀ em the urban atmosphere of Algiers. *Atmospheric Research*. v.92, p.258-269, **2009**.

LANÇAS, F. M. Extração em Fase Sólida (Solid Phase Extraction). São Carlos – São Paulo: Editora Rima, **2004**.

LANÇAS, F. M. *Scientia Chromatographia*. Instituto Internacional de Cromatografia. v. 0. No. 0. Editora átomo, **2008**.

LANGENHOVE, H. V.; WALGRAEVE, C.; DEMEESTERE, K.; DEWULF, J.; ZIMMERMANN, R. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric

particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmospheric Environment* v.44, p.1831-1846, **2010**.

Li, N., Hao, M.Q., Phalen, R.F., Hinds, W.C., Nel, A.E. Particulate air pollutants and asthma e a paradigm for the role of oxidative stress in PM-induced adverse health effects. *Clinical Immunology*. v.109, 250-265, **2003b**.

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

LIU, Z.D., LIU, H.G., WANG, B., LU, F., HUANG, S.H., WU, D.X., HAN, D.W. Aerosol observation in Fengtai area, Beijing. *Particuology*. v.6, p.214-217, **2008**.

LOPES, W. A. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, **2007**.

MA, J.Y.C., MA, J.K.H. The dual effect of the particulate and organic components of diesel exhaust particles on the alteration of pulmonary immune/ inflammatory responses and metabolic enzymes. *Journal of Environmental Science and Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology*. v.20, p.117-147, **2002**.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. O Efeito do Ultrassom em Reações Químicas. *Química Nova*. v.23, p.251-256, **2000**.

MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W.A.; DE ANDRADE, J.B. Ciclos Globais de carbono, nitrogênio e enxofre: A importância para Química Atmosférica. *Química nova*, v.5, p.28-41, **2003**.

MEDEIROS, S. R. B.; ALVES, N. O.; LOUREIRO, A. L. M.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, H.; DALLACORT, R.; VASCONCELLOS, P. C.; HACON, S. S.; ARTAXO, P. Genotoxicity and composition of particulate matter from biomass burning in the eastern Brazilian Amazon region. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.74, p.1427-1433, **2011**.

MEDEIROS, S. R. B.; ALVES, N. O.; HACON, S. S.; GALVÃO, M. F. O.; PEIXOTO, M. S.; ARTAXO, P.; VASCONCELLOS, P. C. Genetic damage of organic matter in

the Brazilian Amazon: A comparative study between intense and moderate biomass burning. *Environmental Research*, v.130, p.51-58, **2014**.

MELO, 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*. v.33, p.1247-1253, **2010**.

MENDONÇA, R. S. Estudos de Espécies Metálicas associadas ao MP₁₀ e MP_{2,5} oriundos de Emissões Veiculares. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química – Universidade Federal de Bahia, Salvador – Bahia, p.63, **2013**.

MIRA-T, 2004. Disponível em: <http://www.milieurapport.be/Default.aspx>. Acessado em 07/07/2011.

MORAWSKA. L.; MOORE, M. R.; RISTOVSKI, V. Z. Health Impacts of Ultrafine Particles. Department of the Environment and Heritage: *Natural Heritage Trust*, Australia, p.67, **2004**.

NASCIMENTO, K. H. Determinação de Compostos Orgânicos no Aerossol Atmosférico em Sítios da América do Sul, Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, p.87, **2010**.

NAWROT, T., TORFS, R., FIERENS, F., DE HENAUW, S., HOET, P., VAN KERSSCHAEVER, G., DE BACKER, G., NEMERY, B. More people die in summer from fine particulate air pollution than in winter. Associations from a heavily polluted region in Western Europe. *Epidemiology* 17, S262, **2006**.

NAWROT, T.S., NEMERY, B. Response to findings on association between temperature and doseeresponse coefficient of inhalable particles (PM₁₀) e response. *Journal of Epidemiology and Community Health* v.61, p.838-839, **2007**.

NEMMAR, A., INUWA, I. M., Diesel exhaust particles in blood trigger systemic and pulmonary morphological alterations. *Toxicology Letters*. v.176, **2008**.

NETO, F. R. A; NUNES, D. S. S; IN: Cromatografia, Princípios Básicos e Técnicas Afins. Editora Interciência. Rio de Janeiro. **2003**.

OKUDA, T., KATO, J., MORI, J., TEMONMOKU, M., SUDA, Y., TANAKA, S. Daily concentrations of trace metals in aerossol in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis,

and source identification of aerosol. *Science of the Total Environment*, v.330, p.145-158, **2004**.

OLIVEIRA, T. A. S. O aerossol carbonoso em atmosferas rurais e remotas da Europa. Tese de Doutorado em Ciências aplicada ao Ambiente, Universidade de Aveiro, Aveiro Portugal, **2006**.

OLIVEIRA, C., PIO, C., ALVES, C., EVTYUGINA, M., SANTOS, P., GONCALVES, V., NUNES, T., SILVESTRE, A.J.D., PALMGREN, F., WAHLIN, P., HARRAD, S. Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment* v.41, p.5555-5570, **2007**.

OMAR, N. Y. M. J., BIN ABAS, M. R., RAHMAN, N. A., TAHIR, N. M., RUSHDI, A. I., SIMONEIT, B. R. T. Levels and distributions of organic source tracers in air and roadside dust particles of Kuala Lumpur, Malaysia. *Environmental Geology*, v.52, p.1485-1500, **2007**.

OSUNSANYA T., PRESCOTT G., SEATON A. Acute respiratory effects of particles: mass or number?, *Occupational and Environmental Medicine*, v.58(3), p.154-159, **2001**.

PEKKANEN J., PETERS A., HOEK G., TIITTANEN P., BRUNEKREEF B., DE HARTOG J., HEINRICH J., IBALD-MULLI A., KREYLING W. G., LANKI T., TIMONEN K L., VANNINEN E. Particulate air pollution and risk of ST-segment depression during repeated submaximal exercise tests among subjects with coronary heart disease. The exposure and risk assessment for fine and ultrafine particles in ambient air (ULTRA) study. *Circulation*, v.106(8), p.933–938, **2002**.

PEREIRA, P.A.P., DE ANDRADE, J.B., MIGUEL, A.H. A & WMA's 96th Annual Conference & Exhibition, San Diego – CA, **2003**.

PEREIRA^b, T.F. Utilização de Métodos Quimiométricos em Dados de Natureza Multivariada p.4-11. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, p.09-84, **2003**.

PEREIRA, P.A.P., LOPES, W.A., CARVALHO, L.S., DA ROCHA, G.O., BAHIA, N.C., LOYOLA, J., QUITÉRIO, S.L., ESCALEIRA, V., ARBILLA, G., DE ANDRADE, J.B. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate

trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. *Atmospheric Environment*. v.41, p.7837-7850, **2007**.

PEREIRA, P.A.P.; SANTOS, E.T.S.; FERREIRA, T.F.; DE ANDRADE, J.B. *Talanta* 49, 245, **1999**.

PERRONE, M. G.; CARBONE, C.; FAEDO, D.; FERRERO, L.; MAGGIONI, A.; SANGIOORGIO, G.; BOLZACCHINI, E. Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles within different European classes. *Atmospheric Environment*, v.82, p.391-400, **2014**.

PIO, C.A., LEGRAND, M., OLIVEIRA, T., AFONSO, J., SANTOS, C., CASEIRO, A., FIALHO, P., BARATA, F., PUXBAUM, H., SANCHEZ-OCHOA, A., KASPERGIEBL, A., GELENCSEK, A., PREUNKERT, S., SCHOCK, M. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*. v.112, **2007**.

PÖSCHL U. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, v.44, p.7520-7540, **2005**.

POWELL, T. G. Pristane/Phytane ratio as environmental indicator. *Nature*, v.333, p.604, **1988**.

POLITIS, M., PILINIS, C., LEKKAS, T. D. Ultrafine particles (ufp) and health effects. Dangerous. Like no other pm? Review and analysis. *Global NEST Journal*, V.10, No 3, p439-452, **2008**.

PROCONVE – Programa de Controle de poluição do Ar por Veículos Automotores. Disponível em: www.mma.gov.br/estrutura/163/arquivos/proconve_163. Acessado em 03/05/2014.

PUXBAUM, H.; KOTIANOVÀ, P.; BAUER, H.; CASEIRO, A.; MARR, I. L.; ČÍK, G. Temporal patterns of n-alkanes at traffic exposed and suburban sites in Vienna. *Atmospheric Environment*. v.42, p.2993-3005, **2008**.

RAPSOMANIKIS, S.; ANDREOU, G. Origins of n-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece. *Science of the Total Environment*. v.407, p.5750-5760, **2009**.

- READMAN, J.W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J.P., CATTINI, C., MEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*. v.44, p.48–62, **2002**.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação de Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Química Nova*. V. 27, p.771-780, **2004**.
- RISSANEM, T.; HYOTYLAINEN, T.; KALLIO, M.; KRONHOLM, J.; KULMALA, M.; RIEKKOLA, M. L. Characterization of organic compounds in aerosol particles from a coniferous forest by GC-MS. *Chemosphere*, v.64, p.1185-1195, **2006**.
- ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science and Technology*. v.25, p.1112–1125, **1991**.
- ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T.; Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology*. v.27, p.1892–1904, **1993c**.
- ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science and Technology*. v.27, p.2736–2744, **1993d**.
- ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*. v.28, p.1375–1388, **1994**.
- ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil. *Environmental Science and Technology*. v.31, p.2731–2737, **1997a**.
- ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 7. Hot asphalt roofing tar pot fumes. *Environmental Science and Technology*. v.31, p.2726–2730, **1997b**.
- ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T.; Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology*. v.32, p.13–22, **1998**.

ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M.A.; CASS, G. R., SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*. v.27, p.636–651, **1993b**.

ROGGE, W. F.; MAZUREK, M. A.; HILDEMANN, L. M.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology*. v.27, p.2700–2711, **1993e**.

ROGGE, W. F.; MAZUREK, M. A.; HILDEMANN, L. M; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*. v.27A, p.1309–1330. **1993a**.

SANTOS, F. C. Determinação de Compostos Orgânicos no Material Particulado (MP₁₀) Atmosférico do Estado de São Paulo, Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, p.47, **2010**.

SANTOS, J. V. S. Estudo de Espécies Metálicas Presentes no Material Particulado emitido por motor de combustão operando com diesel e biodiesel e na atmosfera na área da Baía de Todos os Santos, Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, p,65, **2012**.

SCHNELLE-KREIS, J.; SKLORZ, M.; PETERS, A.; CRYST, J.; ZIMMERMANN. Analysis of particle-associated semi-volatile aromatic and aliphatic hydrocarbons in urban particulate matter on a daily basis. *Atmospheric Environment*. V. 39, p.7702-7714, **2005**.

SCHOBER, W., BELLONI, B., LUBITZ, S., EBERLEIN-KONIG, B., BOHN, P., SARITAS, Y., LINTELMANN, J., MATUSCHEK, G., BEHRENDT, H., BUTERS, J. Organic extracts of urban aerosol (PM_{2.5}) enhance rBet induced upregulation of CD₆₃ in basophils from birch pollen-allergic individuals. *Toxicological Sciences* v.90, p.377-384, **2006**.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental, 5ª. ed. Porto Alegre: *Editora Bookman*, **2002**.

- SILVA, R. L. Desenvolvimento de Método para Determinação de Resíduos de Pesticidas em Alface (*Lactuca Sativa L.*) produzida em sistema convencional. Dissertação de mestrado em Química, *Universidade Federal de Sergipe*, p.01-58, **2010**.
- SILVA, F. S. Influencia da queima da palha de cana de açúcar na constituição do material particulado atmosférico (MP_{2,5} e MP₁₀) e as suas implicações potenciais sobre a saúde humana. *Tese de doutorado em química*, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho – UNESP, Araraquara, São Paulo, **2011**.
- SIMÓ, R.; COLOM-ALTÉS, M.; GRIMLT, J. O.; ALBAIGÉS, J. Background levels of atmospheric hydrocarbons, sulfate and nitrate over the western Mediterranean. *Atmospheric Environment*. v.25A, p.1463–1471, **1991**.
- SIMONEIT, B. R. T.; MAZUREIK, M. A. Organic matter in the troposphere II: Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment*, v.16, p.2139-2159, **1982**.
- SIMONEIT, B. R. T. Organic matter in the troposphere III: Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment*, v.18, p.51-67, **1984**.
- SIMONEIT, B. R. T. Organic matter of the troposphere—V. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v.8, p.251–275, **1989**.
- SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, v.17, p. 129-162, **2002**.
- SIMONEIT, B. R. T.; KASSIM, A.; TAREK, A. T. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications. *Environmental Science & Technology*, v.29, p.1064-1067, **1995**.
- SIMONEIT, B. R. T.; SHENG, G.; CHEN, X.; FU, J.; ZHANG, J.; XU, Y. Molecular Marker Study of Extractable Organic Matter in Aerosols from Urban Areas of China. *Atmospheric Environment*, v.25, p.2111-2129, **1991**.
- SIMONEIT, B. R. T. Hidroterral alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In: *Organic Geochemistry – Principles and Applications* (M. H. Engel and S. A. Macko, eds), Topics in Geobiology, Plenum Press, New York, p.397-418, **1993**.

SILVA, F. S. Influencia da queima da palha de cana de açúcar na constituição do material particulado atmosférico (MP_{2,5} e MP₁₀) e as suas implicações potenciais sobre a saúde humana. *Tese de doutorado em química*, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho – UNESP, Araraquara, São Paulo, **2011**.

TELES, F. M. <https://www.r7.com>, acessado em 02/07/2014.

TRANSALVADOR, <https://www.transalvador.salvador.ba.gov.br>, acessado em 01/06/2013.

VALAVANIDIS, A., FIOTAKIS, K., VLAHOGIANNI, T., BAKEAS, E.B., TRIANTAFILLAKI, S., PARASKEVOPOULOU, V., DASSENAKIS, M. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). *Chemosphere* v.65, p.760-768, **2006**.

VASCONCELLOS, P. C.; ARTAXO, P. E.; CICCIONI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera Amazônica. *Química Nova*. v.21, p.385-393, **1998**.

VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; SOUZA, D. Z.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; BUSTILLOS, J. O. V.; LEE, H.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, K. H.; ARAÚJO, M. P.; SAARNIO, K.; TEINILA, K.; HILLAMO, R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. *Science of the Total Environment*. v.408, p.5836-5844, **2010**.

VASCONCELLOS, P. C.; MAGALHÃES, D. Z. S.; 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*. v.222, p.325-336, **2011**.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.46, p.2135-2149, **1982**.

VINITKETHUMNUEN, U., KALAYANAMITRA, K., CHEWONARIN, T., KAMENS, R. Particulate matter, PM₁₀ & PM_{2.5} levels, and airborne mutagenicity in

Chiang Mai, Thailand. *Mutation Research e Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* v.519, p.121-131, **2002**.

WALKER, B., MOUTON, C. P. Environmental influences on cardiovascular health. *Journal of the National Medical Association*, v.100, p.98-102, **2008**.

WANG, C., YOUNG, L. Characterization of n-alkanes in PM_{2,5} of the Taipei aerosol. *Atmospheric Environment*. V.36, p.482, **2002**.

WANG, C., HUANG, L. M., ZHAO, X., NIU, H. Y., DAI, Z. X. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmospheric Research*. v.81, p.54-66, **2006**.

WANG, X., WU, S., HONG, H. YAN, J. Measurement of Particulate n-alkanes and PAHs Inside and Outside a Temple in Xiamen, China. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 9, No. 1, p120-138, **2009^a**.

WANG, G., XU, M., HU, S., HAN, Q., XU, Y., GOO, Z. Aliphatic alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM₁₀ aerosols from Baoji, China: Implications for coal burning. *Atmospheric Research*, v.93, p.840–848, **2009^b**.

WICHMANN H.E., SPIX C., TUCH T., WÖLKE G., PETERS A., HEINRICH J., KREYLING W.G., HEYDER J. Daily mortality and fine and ultrafine particles in erfurt, Germany, Part I: role of particle number and particle mass. *Research Report*. v.98, p.5-86, **2000**.

WINGFORS, H.; HÄGGLUND, L.; MAGNUSSON, R. Characterization of the size-distribution of aerosols and particle-bound content of oxygenated PAHs, PAHs, and n-alkanes in urban environments in Afghanistan. *Atmospheric Environment* v.45, p.4360-4369, **2011**.

Site oficial da Prefeitura Municipal de Itaparica. www.itaparica.ba.gov.br, Acessado em 02 de fevereiro de 2014.

WU, Y.; ZHANG, J.; MI, T.; LI, B. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry*. V.76, p. 15, **2001**.

YANG, L.X., WANG, D.C., CHENG, S.H., WANG, Z., ZHOU, Y., ZHOU, X.H., WANG, W.X. Influence of meteorological conditions and particulate matter on visual

range impairment in Jinan, China. *Science of the Total Environment*. v.383, p.164-173, **2007**.

WANG, G.; XIE, M.; HU, S.; HAN, Q.; XU, Y.; GAO, Z. Aliphatic alkanes and hydrocarbons in atmospheric PM₁₀ aerosols from Baoji, China: Implications for coal burnig. *Atmospheric Research*. v.93, p. 840-848, **2009**.

WHO - World Health Organization. *Air quality guidelines. Global Update 2005*. Switzerland: WHO Office for Europe, **2006**.

WINGFORE, H.; HAGGLUND, L.; MAGNUSSON, R. Characterization of the size-distribution of aerosols and particle-bound content of oxygenated PAHs, PAHs, and n-alkanes in urban environments in Afghanistan. v.45, p.4360-4369, **2011**.

ZHENG, M.; FANG, M.; WANG, F.; TO, K. L. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*. v.34, p.2691-2702, **2000**.

ZHO, K. D.; YI, S. M.; KIM, J.; YOO, H. J. Analysis of black carbon, particulate matter, and gaseous pollutants in an industrial area in Korea. *Atmospheric Environment*. v45, p7698-7704, **2011**.

ZHOU, J.; WANG, T.; ZHANG, Y.; MAO, T.; HUANG, Y.; ZHONG, N.; SIMONEIT, B. R. T. Sources and Seasonal Changes in the Distributions of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Size Fractions of Atmospheric Particles of Beijing, China. *Environmental Engineering Science*. v.25, p.207-220, **2008**.