

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

JOSÉ DOMINGOS SANTOS DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS PRESENTES
NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DO
ENTORNO DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS-BA**

Salvador - Bahia

2011

JOSÉ DOMINGOS SANTOS DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS PRESENTES
NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DO
ENTORNO DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS-BA**

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

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Profa. Dra. Gisele Olímpio da Rocha

Salvador

2011

José Domingos Santos da Silva

**CARACTERIZAÇÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS PRESENTES
NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DO
ENTORNO DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS-BA**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Federal da Bahia para obtenção do Título
de **Mestre** em Química (Química Analítica).*

Aprovado em: _____

Banca examinadora

Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

Instituição: Instituto de Química, USP-SP

Assinatura: _____

Profa. Dra. Luciana Almeida da Silva

Instituição: Instituto de Química, UFBA-BA.

Assinatura: _____

Profa. Dra. Gisele Olímpio da Rocha

Instituição: Instituto de Química, UFBA-BA.

Assinatura: _____

"Desde criança me perguntava o porquê das coisas, tinha necessidade de desvendar os segredos do universo, e então a química foi meu alento, mas descobri que é necessário algo mais...muito mais"

José Pinheiro de Oliveira e Terezinha Batista, meus pais, aos Tios, Primos e Amigos, além de João Victor, Raimundo, Robson e Ana Carla. A vocês dedico esta obra.

Agradecimentos

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

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

Aos Tios: Vadinha a quem devo o dom da culinária, Angélica a quem me ajudou a educar, Helena a quem devo todo carinho e atenção durante toda a minha vida, e em especial e *in memoriam* ao meu Tio Miro e à Tia Nilzete os quais tive como pais e a quem devo todo meu sarcasmo a minha Avó Rosinha e ao Meu Avô Zequinha, é uma pena que vocês não estejam mais aqui.

Aos Padrinhos Tia Caçula e Tio Delfim pela força e apoio durante toda jornada desde o nascimento até aqui, pessoas maravilhosas a quem tenho como pais.

Aos meus Primos irmãos: Geraldo, Nerian, Faelma, Fábio e Jaciara que cresceram junto comigo e de certa forma tiveram participação importante na construção do meu conhecimento e personalidade.

Aos amigos que embora sejam poucos são como irmãos: Thiago Gandini, Thiago Peixorro, Leandro Atanzio, José Gomes, Rodrigo, Rafinha, Luana, Nuno, Gugão e minha Irmãzinha Caroline Dantas agradeço a todos pelo apoio, consideração, motivação e carinho. Vocês foram muito importantes nesta conquista, não há como agradecer a altura. Raymundo e Rita Valéria Sá Barretto, grandes amigos a vocês meu muito obrigado por ter me aturado na

Fazenda enquanto estudava ainda na graduação e hoje quando vêm me visitar aqui na cidade grande.

A família Atanásio, principalmente a Tio Onaldo e Tia Maiza pelo carinho e incentivo constante.

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

Aos amigos do Instituto de Química.

Ao meu grande amigo Stelyus Lazaro Mkoma, meu muito obrigado.

Aos meus alunos de Iniciação Científica Geraldo e Renato.

Ao amigo Cristovão.

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

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

Ao Professro Dr. Cesário Francisco, quem ainda na Zootecina me despertou ao mundo da Química, meu muito obrigado.

Aos amigos da Síntese Orgânica em especial a Sandrinha e ao Raimundão.

Aos Professores em especial ao Dr. Sérgio, Dr. Jaílson, Dra. Vanessa e Dr. Sílvio.

Aos funcionários Wilson, Vivaldo, Margarida e Dona Nice.

Em especial ao Joao Victor, Ana Carla grande amigos de todas as horas.

À minha orientadora Dra. Gisele Olímpio, muito obrigado pelo incentivo, paciência e confiança.

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

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

A Associação de Moradores de Botelho, Sra. Gírlândia, Seu Edinho e D. Eliane por propiciarem local de coleta de amostras em Botelho, Ilha de Maré.

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

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Modelo e constituintes químicos principais de um material particulado atmosférico [13].....6
- Figura 2** Distribuição do tamanho das partículas atmosféricas de acordo com o processo de formação e remoção (Adaptado de Alves 2005) [12][15].....9
- Figura 3** Mapa da região Metropolitana de Salvador bem como da BTS, onde estão distribuídos os três sítios de amostragem no entorno da BTS. 1- Botelho, Ilha de Maré (12°47'07,8" S e 38°30'59,3" W); 2- Base naval de Aratu (12°48'19,0"S e 38°29'53,8"W); 3-Itaparica (12°52'45,9"S e 38°41'7,1"W). As amostragens ocorreram: Botelho (19 de julho a 02 de agosto de 2010), Base Naval (16 -28 de setembro de 2010), Itaparica (16 – 30 de novembro de 2010).....26
- Figura 4** Sistema de amostragem de material particulado atmosférico com corte PM1 e PM2,5 tipo ciclone acoplado a holders [1];.....27
- Figura 5** Sistema de Holders que suportam os filtros a serem amostrados pelo sistema de Ciclone.....27
- Figura 6** Sistema de amostradores Ciclones PM 1 e PM2,5, instalados em um sítio de amostragem na Base Naval de Aratu.....31
- Figura 7** Cromatograma tomado como base para os estudos de otimização da metodologia com as regiões de estudo. Na região **A** o tempo foi de 0 a 10 min mantendo a concentração do eluente (KOH) constante de 1,2 mmol L⁻¹, na região **B** o tempo foi de 10 a 25 min e a concentração variou de 1,2 a 20 mmol L⁻¹ e em **C** o tempo foi de 25 a 50min e a concentração de 20 a 60 mmol L⁻¹.....35
- Figura 8** Cromatograma com padrões para 14 ânions após processo de otimização univariada. Gradiente com vazão fixa de 0,38 mL min⁻¹ e concentração inicial do eluente de 0,6 mmol L⁻¹ de KOH até 14,0 min, após esta concentração foi elevada para 15,0 mmol L⁻¹ até 20,0 min e elevada para 38 mmol L⁻¹ em 35,0 min. Voltando a concentração inicial de 0,6 mmol L⁻¹ por mais 5,0 minutos para estabilização. O pico não identificado trata-se do CO₃⁻².....37
- Figura 9** Cromatograma para o sistema de cátions obtido no módulo ICS 1100, vazão ideal de trabalho de 0,36 mL min⁻¹, a concentração de 17,5 mmol L⁻¹ de H₂SO₄ em um tempo de corrida de 35 min.38
- Figura 10** Cromatograma com gradiente após conclusão dos estudos de otimizado para os 14 compostos pela metodologia de otimização univariada. Gradiente com vazão fixa de 0,38 mL min⁻¹ e concentração inicial do eluente de 0,6 mmol L⁻¹ de KOH até 14,0 min, após esta concentração foi elevada para 15,0 mmol L⁻¹ até 20,0 min e elevada para 38 mmol

L ⁻¹ em 35,0 min. Voltando a concentração inicial de 0,6 mmol L ⁻¹ por mais 5,0 minutos para estabilização.....	39
Figura 11 Curvas Analíticas com Adição de Padrão (Vermelho) e Padrão Puro (Azul) para espécies catiônicas e aniônicas.....	43
Figura 12 Cromatogramas Iônicos para uma amostra real coletada na atmosfera dos sítios de Itaparica. (A) Cromatograma de ânions obtido pelo ICS – 2100 e (B) Cromatograma de Cátions obtido pelo ICS – 1100.....	51
Figura 13 Variação da incidência pluviométrica durante período de amostragem no sítio de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.....	55
Figura 14 Variação da Radiação Solar em: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.....	56
Figura 15 Gráfico da variação de temperatura nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.....	57
Figura 16 Média diária da Umidade Relativa medida durante a amostragem nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.....	58
Figura 17 Gráfico da variação da velocidade média diária dos ventos durante amostragem nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.....	59
Figura 18 Gráfico da distribuição de frequência da direção dos ventos nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.....	60
Figura 19 Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM1 de Botelho (coleta entre 19/07 - 02/08/2010). As espécies assinaladas com * tiveram seus valores multiplicados por 0,3; as com ** tiveram seus valores multiplicados por 10 e as com. As barras de erro indicam +/- o desvio padrão.....	66
Figura 20 Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM2.5 de Botelho (coleta entre 19/07 - 02/08/2010). As espécies assinaladas com * tiveram seus valores multiplicados por 0,3; as com ** tiveram seus valores multiplicados por 10. As barras de erro indicam +/- o desvio padrão.....	66
Figura 21 Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurnos e noturnos dos íons majoritários presentes na fração PM1 da Base Naval de Aratu (coleta entre 13-18/09/2010). As barras de erro indicam +/- o desvio padrão.....	67

- Figura 22** Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM_{2.5} da Base Naval de Aratu (coleta entre 13-18/09/2010). As barras de erro indicam +/- o desvio padrão. 67
- Figura 23** Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM₁ de Itaparica (coleta entre 16-31/10/2010). As espécies assinaladas com * tiveram seus valores multiplicados por 0,2. As barras de erro indicam +/- o desvio padrão. 68
- Figura 24** Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM_{2.5} de Itaparica (coleta entre 16-31/10/2010). As espécies assinaladas com * tiveram seus valores multiplicados por 0,7 e as espécies assinaladas com ** tiveram seus valores multiplicados por 0,5. As barras de erro indicam +/- o desvio padrão. 68
- Figura 25** Análise de PCA por agrupamento para (a) os valores diurno (D) e noturno (N) dos sítios Botelho (BOT), Base Naval de Aratu (BNA) e Itaparica (ITA), (b) gráfico de pesos para as espécies estudadas. 70
- Figura 26** Comparação dos níveis atmosféricos dos íons majoritários estudados presentes nas frações PM₁ e PM_{2.5} em Botelho. As barras indicam +/- o desvio padrão. (* Valores multiplicados pelo fator 0,3. ** Valores multiplicados pelo fator 10) 71
- Figura 27** Comparação dos níveis atmosféricos dos íons majoritários estudados presentes nas frações PM₁ e PM_{2.5} na Base Naval de Aratu. As barras indicam +/- o desvio padrão. 72
- Figura 28** Comparação dos níveis atmosféricos dos íons majoritários estudados presentes nas frações PM₁ e PM_{2.5} em Itaparica. As barras indicam +/- o desvio padrão. (* Valores multiplicados por 0,1) 72
- Figura 29** Comparação entre as concentrações de cálcio, magnésio, potássio e sulfato de origem marinha, não-marinha e a concentração total dessas espécies para (a) Botelho fração PM₁, (b) Botelho fração PM_{2.5}, (c) Base Naval de Aratu fração PM₁, (d) Base Naval de Aratu fração PM_{2.5}, (e) Itaparica PM₁, e (f) Itaparica PM_{2.5}. 76
- Figura 30** Trajetórias de massas de ar para 96 h antes do início da coleta de cada amostra, a uma altitude de 500 m do nível do mar obtidos com o HYSPLIT (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Trajetória 1: oceânica, trajetória 2: misto oceânica e região NE do Brasil, trajetória 3: misto oceânica e região S da América do Sul, e trajetória 4: continental proveniente da região N do Brasil. 78
- Figura 31** Relação entre a concentração das espécies e o tipo de trajetória de massa de ar para Itaparica (a) PM₁ e (b) PM_{2.5}. (Trajetória 1: oceânica trajetória 3: misto oceânica e região S da América do Sul). 79
- Figura 32** Relação entre a concentração das espécies e o tipo de trajetória de massa de ar para Botelho (a) PM₁ e (b) PM_{2.5}. (Trajetória 1: oceânica e trajetória 4: continental proveniente da região Norte do Brasil). 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Estimativas globais de taxas de Emissões de partículas na atmosfera (10^6 tg ano ⁻¹)...	6
Tabela 2 Processos de formação, composição, solubilidade, fontes, tempo de vida e alcance do material particulado atmosférico	10
Tabela 3 Fontes dominantes e espécies presentes nas partículas da moda de nucleação, acumulação e grossa	12
Tabela 4 Figuras de Mérito para Cátions e Ânions.....	41
Tabela 5 limites de detecção e quantificação das espécies estudadas na ordem de ng m ⁻³ como determinadas nas amostras.	42
Tabela 6 Precisão intercorridas expressa pelo desvio padrão relativo (RSD %).....	47
Tabela 7 Precisão interdias expressa pelo desvio padrão relativo (RSD %) em três concentrações.....	47
Tabela 8 Precisão Instrumental expressa pelo Desvio Padrão Relativo (RSD %).....	48
Tabela 9 Percentual de recuperação por adição de padrão dos analitos de interesse em uma matriz ambiental de origem atmosférica em três concentrações 300, 500 e 1000µg L ⁻¹ . 50	
Tabela 10 Concentrações de íons majoritários encontrados em uma amostra real.....	51
Tabela 11 Tabela dos valores correspondentes ao teste de robustez onde evidencia os fatores e o sinais dos analitos e tempo de retenção detectados pelo instrumento, bem como seu Desvio Padrão Relativo em termos absolutos e percentual.....	53
Tabela 12 Sumário estatístico para íons majoritários nas frações PM1 e PM2.5 do material particulado atmosférico de Botelho. Concentração em ng m ⁻³ e n=13.....	62
Tabela 13 Sumário estatístico para íons majoritários nas frações PM1 e PM2.5 do material particulado atmosférico da Base Naval de Aratu. Concentração em ng m ⁻³ e n=11.	63
Tabela 14 Sumário estatístico para íons majoritários nas frações PM1 e PM2.5 do material particulado atmosférico de Itaparica. Concentração em ng m ⁻³ e n=15.	64
Tabela 15 Balanço iônico (unidades em neq m ⁻³) dos compostos majoritários determinados nos sítios de Botelho (n=13), BNA (n=11) e Itaparica (n=15).....	82
Tabela 16 Razões de diagnóstico entre os íons majoritários estudados (unidade em neq m ⁻³).....	84
Tabela 17 Coeficiente de correlação de Pearson para Botelho (a) PM1 e (b) PM2.5.....	89

Tabela 18 Coeficiente de correlação de Pearson para Base Naval de Aratu (a) PM1 e (b) PM2.5.	90
Tabela 19 Correlação de Pearson para Itaparica (a) PM1 e (b) PM2.5.....	91
Tabela 20 Estimativas do fluxo de deposição seca na fração PM1 para os três sítios estudados.	95
Tabela 21 Estimativas do fluxo de deposição seca na fração PM2.5 para os três sítios estudados.	96

LISTA DE ABREVIATURAS

CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Energéticas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
PM	Material Particulado
PM1	Material particulado com diâmetro menor que 1 μm .
PM2,5	Material particulado respirável ou material particulado com diâmetro menor que 2,5 μm .
OMS	Organização Mundial de Saúde
TSP	Partículas Totais em Suspensão
RMS	Região Metropolitana de Salvador
UFBA	Universidade Federal da Bahia

RESUMO

Um grande número de estudos epidemiológicos tem mostrado uma relação entre a exposição ao ambiente de partículas em suspensão e os efeitos adversos na saúde humana além de danos à flora, fauna, edificações dentre outros. Segundo alguns estudos o MPA afeta a saúde da população, causando várias patologias do trato respiratório (alergias, asma, enfisema pulmonar) e mortalidade cardiopulmonar, sendo responsável por grande número de mortes em todo o mundo. Este trabalho teve por objetivo desenvolver e validar metodologia para determinação de íons presentes nas frações PM1 e PM2,5 no Material Particulado Atmosférico da atmosfera do entorno da Baía de Todos os Santos (BTS). Durante o desenvolvimento do trabalho foram coletadas amostras de MPA com a utilização de dois amostradores tipo ciclone com faixa de corte de PM1 e PM2,5 ligados a uma bomba de vácuo a uma vazão fixa de 10L min^{-1} por períodos de 12h durante 15 dias em três sítios de amostragem nos seguintes períodos: Botelho, Base Naval de Aratu (BNA) e Itaparica. As amostras coletadas foram analisadas por cromatografia de íons com dois canais. Os íons determinados nos três sítios foram lactato, acetato, butirato, formiato, succinato, oxalato, amônio, fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato, fosfato, sódio, potássio, magnésio e cálcio, a seguinte relação entre ânions e cátions nas frações PM1 e PM2,5. Dentre os três sítios o que apresentou maiores concentrações médias destes íons foi Botelho, isso ocorreu devido a sua posição geográfica em relação aos ventos que sopram nesta região durante a estação de inverno na qual as amostras foram coletadas as concentrações menores foram no sítio da BNA por estar em posição geográfica oposta em relação aos ventos. Para todos os sítios a relação iônica equivalente (ânions/cátions) sempre foi maior que um o que mostra que há mais cátions que ânions e, portanto, trata-se de caráter ácido. No sítio de

Botelho foi encontrado um prevalência de íons emitidos por fontes industriais, ressuspensão de partículas, por emissão da flora e fonte secundária. Em BNA houve prevalência de queima de combustível. Em Itaparica houve prevalência de emissões veiculares e de ressuspensão de partículas.

Palavras-Chave: Íons Majoritários, Cromatografia de Íons, Material Particulado Atmosférico, BTS.

ABSTRACT

A large number of epidemiological studies have shown a relationship between environmental exposure to particulate matter and adverse effects on human health as well as damage to flora, fauna, among other buildings. According to some studies, the MPA affects the health of the population, causing various diseases of the respiratory tract (allergies, asthma, emphysema), and cardiopulmonary mortality, accounting for a large number of deaths worldwide. This study aimed to develop and validate methodology for determination of ions present in fractions PM1 and PM2, 5 in atmospheric particulate matter from the atmosphere surrounding the Baía de Todos os Santos (BTS). During the development work, samples of MPA with the use of two samplers with cyclone cut point of the PM1 and PM2, 5 connected to a vacuum pump at a flow rate 10L fixed min⁻¹ for periods of 12 hours for 15 days three sampling sites in the following periods: Botelho, Naval Base Aratu (BNA) and Itaparica. The samples were collected and then analyzed by ion chromatography with two channels. Ions determined in three sites were lactate, acetate, butyrate, formate, succinate, oxalate, ammonium fluoride, chloride, nitrate, sulfate, phosphate, sodium, potassium, magnesium and calcium, the following relationship between anions and cations in fractions P1 and PM2, 5. Among the three sites that had higher concentrations of these ions was Botelho, this was due to its geographical position in relation to the winds that blow in this region during the winter season in which samples were collected at the site were lower concentrations of the BNA by be in opposite geographical position in relation to the winds. For all sites the relationship equivalent ion (anions / cations) was always higher than the one that shows that there are more cations than anions, and thus it is acidic character. In place of Botelho found a prevalence of ions emitted by industrial sources, resuspension of

particles per issue flora and secondary sources. In BNA prevalence was burning fuel. Itaparica was the prevalence of vehicle emissions and resuspension of particles.

Keywords: Majority ions, ion chromatography, Atmospheric Particulate Matter, BTS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. AEROSSOL ATMOSFÉRICO	3
3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO AEROSSOL	8
4. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO AEROSSOL	11
5. FONTES DE COMPOSTOS IÔNICOS MAJORITÁRIOS NA ATMOSFERA	13
5.1 Fontes primárias	13
5.2 Fontes secundárias	14
6. ESTUDOS ANTERIORES	17
7. JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA	18
8. TÉCNICA UTILIZADA	20
8.1 Cromatografia de Íons	20
9. OBJETIVOS	22
9.1 Objetivo Geral	22
9.2 Objetivos Específicos	22
10. PARTE EXPERIMENTAL	23
10.1 Coleta de Dados Meteorológicos	23
10.2 Sítios de Amostragem e Coleta de Amostras	23
10.3 Extração	31
10.4 Reagentes e Soluções	32
10.5 Cromatografia de Íons	32
11. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
11.1 Planejamento dos Experimentos para desenvolvimento e validação de método de determinação de íons majoritários por cromatografia de íons com detector de condutividade	34
11.2 Seletividade	38
11.3 Curva analítica, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) e Linearidade	40
11.4 Teste de Adição – Padrão	43
11.5 Teste de Precisão	46

11.6	Exatidão	49
11.7	Testes com amostras reais	50
11.8	Robustez	52
11.9	Preparo e análise de amostras	53
12	DADOS METEOROLÓGICOS	53
13	ÍONS MAJORITÁRIOS PRESENTES NAS FRAÇÕES PM1 E PM2.5 DE DIFERENTES LOCALIDADES DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS	61
13.1	Comparação Dia e Noite	65
13.2	Comparação entre as frações PM1 e PM2.5	69
13.3	Espécies Derivadas da água do mar	73
13.4	Caracterizações de Trajetórias de massas de ar associadas as concentrações das espécies	76
13.5	Balanco Iônico, Razões Diagnóstico e Tratamento estatístico	81
13.6	Processos de Remoção	92
14	CONCLUSÕES	97
15	PERSPECTIVAS PARA O FUTURO	99
16	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento urbano tem originado em todo o mundo um acréscimo da emissão de poluentes atmosféricos. O aumento das concentrações dessas substâncias na atmosfera e fatores como sua deposição no solo, nas florestas e nas cidades, são responsáveis por danos à saúde humana, redução da produção agrícola, danos à fauna e à flora, degradação de construções e monumentos e, de forma geral, causam sérios desequilíbrios aos ecossistemas [1].

É comum pensar que a emissão de poluentes para atmosfera afeta apenas este compartimento, no entanto, é sabido que estas emissões poluem vários ecossistemas como superfície terrestre, mares, rios florestas e até águas subterrâneas [2][3][4][5].

Com o crescente progresso econômico mundial e conseqüente aumento do consumo de bens industrializados e alimentos, além da gigantesca frota de automóveis cresce também a quantidade de poluentes, principalmente Material Particulado Atmosférico (MPA) e gases tóxicos.

O Brasil possui uma frota veicular muito peculiar, é caracterizada principalmente pelo uso do etanol em grande escala estima-se que 50% de todo o combustível queimado no Brasil seja etanol hidratado [10]. Em 2010 houve grande crescimento na produção de automóveis no Brasil, neste período foram produzidos pelas indústrias brasileiras um total de 3.354.517 automóveis, dos quais 618.119 são do ciclo Otto movidos a gasolina, 2.405.277 são ciclo Otto Flexfuel e 331.121 são do ciclo Diesel [6].

Na Região Metropolitana de Salvador (RMS) uma das mais densamente povoadas do país com cerca de 3,7 milhões de habitantes. Assim sendo, a cidade de Salvador, segundo dados do IBGE – 2010, é a cidade brasileira com maior densidade demográfica do país com cerca de 9 mil habitantes por km² [7][8]. Com uma população de rápido crescimento, cerca de

500 mil por década, Salvador possuía, até dezembro de 2010, uma frota veicular de 721 950 automóveis, dos quais 519 838 ou 72% são veículos com motores do ciclo Otto, 12,4% do ciclo Diesel e 11,5% são motos. Com esta elevada frota veicular, conseqüentemente, são emitidos compostos particulados e fase gasosa para a atmosfera tornando-se um dos principais fontes de MPA para a atmosfera da RMS [9].

Estudos realizados no Brasil revelam que 40% das partículas inaláveis são emitidas por veículos do ciclo diesel. Outra grande fonte de MPA em zonas densamente povoadas são as ressuspensões de poeiras das vias urbanas para a atmosfera que correspondem a 25% em regiões metropolitanas [10]. A presença de grandes indústrias, refinarias de petróleo e presença de elevada atividade marítima com a presença de portos do complexo portuário de Aratu e porto de Salvador na RMS e entorno da Bahia de Todos os Santos, completam os principais fontes de emissão de material particulado e gases tóxicos para a atmosfera por atividade humana. Mas também, existem as contribuições biogênicas como emissões de vegetação, emissões marinha, ressuspensão de partículas por ação do vento entre outras [7][11].

2. AEROSSOL ATMOSFÉRICO

O termo aerossol designa todas as suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou gotículas dispersas num gás com dimensões inferiores a 100 μm . O termo "aerossol" é frequentemente usado como sinónimo de Material Particulado Atmosférico (MPA) por se tratar de um dos seus componentes mais importantes [12].

O Material Particulado Atmosférico (MPA) é composto por um núcleo de carbono elementar ou orgânico e um filme líquido onde está presente uma grande variedade de compostos primários e secundário dos quais se destacam íons metálicos, compostos iónicos majoritários orgânicos (lactato, acetato, propionato, butirato, formiato, piruvato, succinato, oxalato e citrato) e inorgânicos (amónio, nitrato, sulfato, fosfato, cloreto, fluoreto, lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio) dentre outras espécies [13].

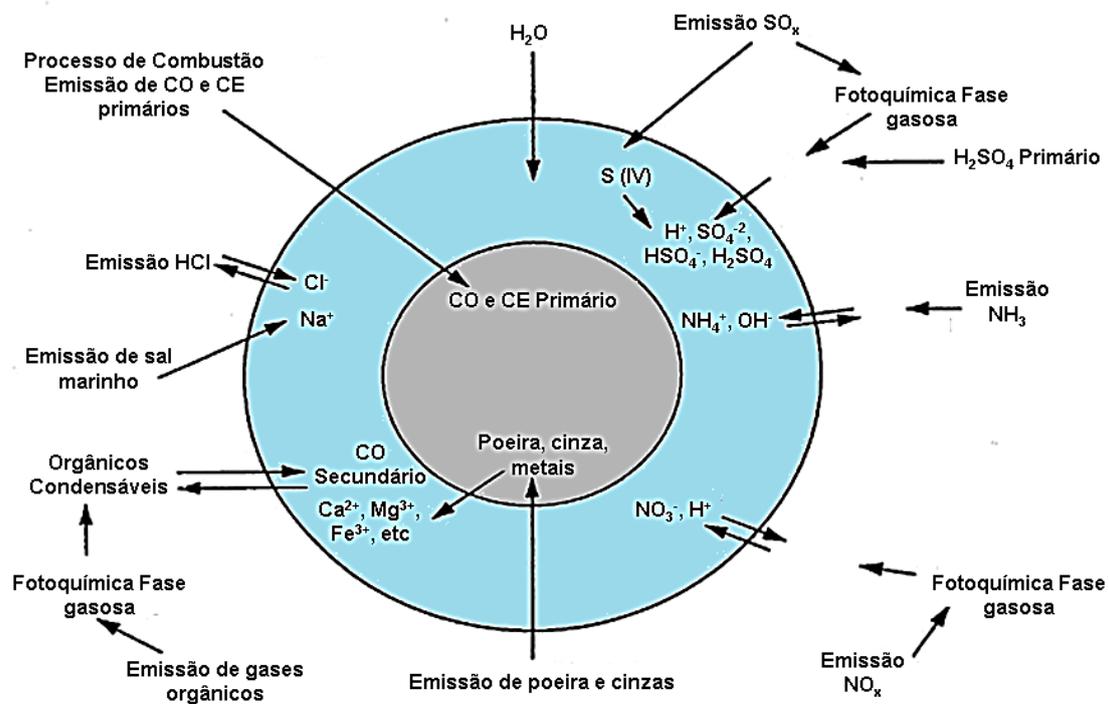


Figura 1 Modelo e constituintes químicos principais de um material particulado atmosférico [13].

Partículas atmosféricas são geralmente definidas por um raio ou um diâmetro, o que implica que são esféricas e tendo densidade de 1 g cm^{-3} . No entanto, muitas partículas na atmosfera possuem formatos variados (bastões, eflorescências e amorfos) logo não é possível defini-las por diâmetro e como tendo densidade de 1 g cm^{-3} [14].

Alguns meios de expressar o tamanho das partículas são essenciais uma vez que propriedades importantes da partícula como massa, volume e velocidade de deposição dependem do tamanho. Existem vários tipos diferentes de se expressar o diâmetro efetivo. Um dos mais utilizado é o diâmetro aerodinâmico (Da) que é mais bem definido como sendo o diâmetro de uma esfera unitária (1 g cm^{-3}) que possui o mesmo mecanismo de velocidade de queda na atmosfera que uma partícula real [15].

Os aerossóis podem ser subdivididos de acordo com a forma física da partícula e seus métodos de geração. Não há nenhuma classificação cientificamente rigorosa sobre a definição do MP, no entanto as definições anteriores são suficientemente claras às definições científicas [16].

O material particulado também pode ser classificado como primário e secundário. Os primeiros são as formas emitidas diretamente pela fonte sem sofrer qualquer alteração química. Os outros se referem aos aerossóis que sofrem mudanças químicas e físicas logo após a emissão já na atmosfera [14].

A classificação do aerossol em dois grupos de tamanhos diferentes foi primeiro proposta por Seinfeld e Pandis (1998) em que compreendia duas porções a fina com diâmetro aerodinâmico médio menores que $2,5\ \mu\text{m}$ (PM_{2,5}) e as porção grossa que compreende as partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que $10\ \mu\text{m}$ (PM₁₀) [14]. Mais tarde, esta classificação recebeu novas considerações como partículas inaláveis grossas, finas e ultrafinas. As grossas (PM_{2,5-10}) compreendem as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio no intervalo de $2,5$ a $10\ \mu\text{m}$ e as partículas finas ou respiráveis (MP_{2,5}) são as que

estão no intervalo inferior a 2,5µm. Logo abaixo desta existem a fração inferior a 2,5 µm sendo denominados de partículas ultrafinas (MP0,25) e as nanométricas (MP0,1) [17].

Fontes significativas de partículas naturais incluem o solo e os restos de rochas (erosão eólica), atividade vulcânica, oceanos, a queima de biomassa e conversão gás-partícula. As emissões de partículas de origem antrópica concentram-se em quatro principais categorias: queima de combustíveis fósseis, processos industriais, ressuspensão de poeira pelo tráfego de automóveis e atividade agrícola e transportes (automóveis, navios, aviões, trens etc.) [14].

Estimativas sobre as emissões de material particulado para a atmosfera tanto pelas fontes biogênica quanto pelas fontes antrópicas foram feitas por Rases et al.(2000) e são relacionadas abaixo (**Tabela 1**) [18].

Tabela 1 Estimativas globais de taxas de Emissões de partículas na atmosfera (10^6 tg ano⁻¹).

Emissões	Tg ano-1
Aerossol marinho	
Total	5900
0-2 µm	82,1
2-20 µm	2460
Poeira do solo	
<1 µm	250
1-10 µm	1000
0,2-2 µm	250
2-20 µm	4875
Carbono Orgânico	
Total	69
Queima de biomassa	54,3
Combustíveis Fósseis	28,8
Oxidação de terpenos	18,5
Carbono elementar (Black carbon)	
Total	12
Queima de biomassa	5,6
Combustíveis Fósseis	6,6
Sulfato (como H2SO4)	
Total	150
Natural	32
Antropogênico	111
Nitrato	11,3
Amônio	33,6

O MPA pode ser formado por dois mecanismos principais, ele pode ser emitido diretamente para a atmosfera como partícula (aerossol primário) ou ser formado na atmosfera pelo processo de aglomeração gás-partícula (aerossol secundário). Uma vez no ar as partículas podem evoluir de tamanho e composição através da condensação de espécies da fase vapor, pela coagulação com outras partículas, por reação fotoquímica ou ativação na presença de água saturada [19].

Geralmente, partículas menores do que 1 μm de diâmetro têm concentrações atmosféricas na faixa de 10 a 10.000 partículas por cm^3 , as com diâmetros superiores a 1 μm normalmente apresentam concentrações inferiores a 10 partículas por cm^3 [14].

Há uma relação entre o MPA e a formação de nuvens, sem eles não haveria uma distribuição efetiva das chuvas ao redor da Terra. Assim, essas partículas promotoras de chuvas recebem a denominação de *Cloud Condensation Nuclei* (CCN) ou em português Núcleo de Condensação de Nuvem, elas ativam o crescimento das partículas de água por aglomeração eletrostática na atmosfera até sua supersaturação e posterior deposição em forma de chuvas [20].

Uma vez na atmosfera o MP emitido pelas diversas fontes, sofrem várias transformações de natureza física e química como aglomerações de partículas menores e reações fotoquímicas que envolvem grande número de mecanismos de reação.

A poluição atmosférica pode afetar outros compartimentos ambientais através da deposição sobre a superfície da Terra causando danos à fauna e flora. Deposição atmosférica é melhor definida como sendo o processo pelo qual os poluentes atmosféricos são transferidos para superfícies terrestres e aquáticas [21] e é comumente classificados como seco ou úmida, estas vias, são as principais responsáveis pela remoção do MPA e gases da atmosfera [22][23][24].

A deposição seca é um dos principais processos de remoção de íons majoritários da atmosfera para a superfície terrestre, incluindo solo, água e da vegetação. Esta deposição é resultado do transporte e acumulação de poluentes em uma superfície durante o período de ausência de precipitação. A deposição seca tem despertado interesse da comunidade cientistas devido aos efeitos deletérios causados à saúde e ao meio ambiente [25][26][27].

3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO

Os aerossóis atmosféricos (MPA) abrangem uma faixa de tamanho que vai de alguns angstroms (\AA) até algumas centenas de micrômetros (μm) de diâmetro aerodinâmico. As partículas com diâmetros inferiores a $2,5 \mu\text{m}$ são denominadas de fração fina e as com diâmetros superiores de fração grossa. A fração fina é caracteristicamente emitida por fontes antrópicas e a fração grossa caracteristicamente de origem biogênica [15].

Partículas finas e grossas têm características peculiares inerentes a seu tamanho. Estas partículas possuem comportamentos diferentes como, por exemplo, processos de formação diferente, processos de transformação, remoção da atmosfera por diferentes mecanismos, requerem diferentes técnicas para a sua remoção a partir das fontes, possuem composição química diferente, tem propriedades ópticas diferentes, e diferem significativamente em seus padrões de deposição no trato respiratório [28][14][15].

As partículas são comumente divididas em modas (**Figura 2**). A faixa de nucleação compreende partículas com diâmetros de até cerca de 10nm , como pode ser observado na primeira moda (**Figura 2**). Os núcleos de Aitken ($0,1 - 1 \mu\text{m}$) abrangem a segunda moda com tamanhos no intervalo de cerca de 10 nm e 100 nm ($0,1\mu\text{m}$) de diâmetro. Estas duas modas iniciais são caracterizadas pela forma de emissão predominantemente antrópica e correspondem pela maior parte do MPA em suspensão, se este for considerado em número de partículas, no entanto, corresponde a um pequeno percentual da massa das partículas em suspensão devido ao seu tamanho diminuto. Estas partículas são formadas pela condensação de vapores quentes durante processos de combustão e/ou pelo processo de conversão gás-partícula. Esta fração transforma-se em partículas maiores após o processo de coagulação e/ou condensação. Logo, o tempo de vida ou de permanência das partículas da faixa de nucleação e do intervalo de Aitken na atmosfera é curto [14].

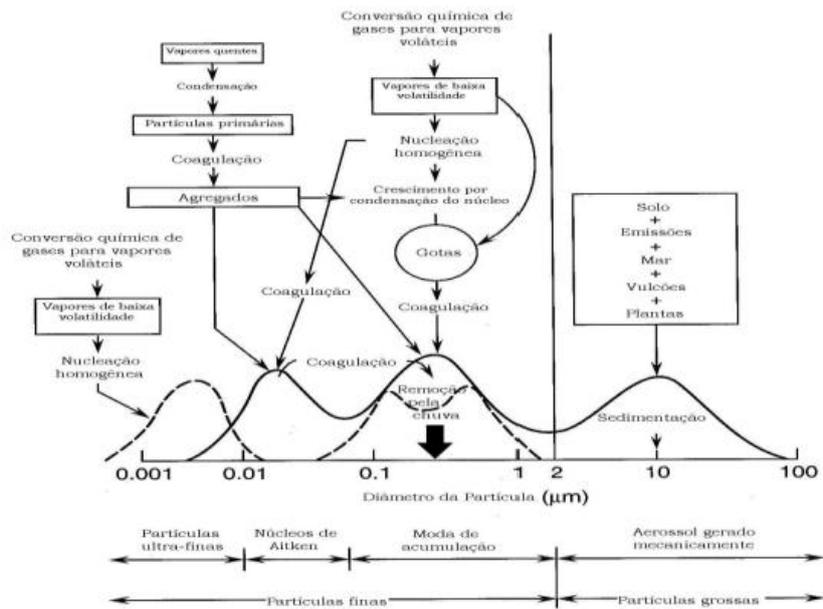


Figura 2 Distribuição do tamanho das partículas atmosféricas de acordo com o processo de formação e remoção (Adaptado de Alves 2005) [12][15].

A moda de acumulação que se estende de 0,1 a 2,5 μ m de diâmetro é, geralmente, responsável pela maior contribuição da massa de MPA e por uma parte significativa da massa do aerossol em suspensão. A fonte de partículas no modo de acumulação é a coagulação das partículas no modo de núcleos e a condensação de vapores em partículas existentes, levando-os a crescer dentro desta faixa de tamanho. O modo de acumulação é assim chamado porque os mecanismos de remoção de partículas são menos eficientes neste regime, fazendo com que as partículas se acumulem nesta faixa por um tempo maior na atmosfera [14][15].

A **Tabela 2** mostra as diferentes faixas de tamanho das partículas em função do seu tempo de vida e do alcance relativo em cada moda de acumulação.

Tabela 2 Processos de formação, composição, solubilidade, fontes, tempo de vida e alcance do material particulado atmosférico [29].

	Partículas Finas	Partículas Grossas
Formação	Reações químicas Nucleação Condensação Coagulação Processos formação de nuvens/fog	Quebra mecânica Ressuspensão de partículas
Composição	Sulfato Nitrato Amônio Carbono Elementar (CE) Carbono Orgânico (CO) Água Metais	Poeiras ressuspensas Cinza de óleo e carvão Elementos do solo CaCO ₃ , NaCl Pólen, esporos, fungos Pneus
Solubilidade	Higroscópico, solúveis	Insolúveis e não higroscópicos
Fontes	Combustão Conversão gás/partícula	Ressuspensão de poeira Solo Construção/demolição Aerossol marinho
Tempo de vida	Dias e semanas	Minutos
Alcance	100 – 1000 s km ⁻¹	< 10 s km ⁻¹

Partículas maiores possuem velocidades de deposição suficientemente grandes o que ocasionam tempo de permanência curto na atmosfera e, portanto, percorrem menores distâncias em relação às fontes de emissão. No entanto, partículas na faixa de acumulação tendem a ter tempos de residência na atmosfera muito maiores que as outras faixas, isso ocorre, porque, os mecanismos de remoção são ineficientes para esta faixa de tamanho, o que ocasiona maiores distâncias percorridas, possíveis modificações da composição original do MP durante o transporte e contaminações em ecossistemas distantes das fontes de emissão [15].

4. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO AEROSSOL

Os compostos químicos não são distribuídos igualmente entre todos os tamanhos. No entanto, tendem a ser distribuídos de acordo com suas fontes emissoras. Geralmente, as partículas menores (ultrafinas), são produzidas por nucleação, portanto, tendem a conter espécies secundárias como, por exemplo, sulfatos e nitratos além de compostos orgânicos (preferencialmente os que possuem baixa volatilidade).

Partículas na faixa de tamanho dos núcleos Aitken, são produzidas por processos de combustão, por coagulação de partículas menores e pela condensação de vapores de baixa pressão. Portanto, estas partículas tendem a acumular elementos como carbono e alguns metais traços, bem como SO_x e NO_x, além de compostos orgânicos polares como gases ácidos derivados de combustão.

Para partículas da fase grossa (maior que 2,5 µm) do MPA, por serem derivados, principalmente, de processos mecânicos como ressuspensão de poeira, spray marinho e atividade vulcânica, geralmente contem grandes quantidades de sais inorgânicos e compostos do solo. [15] Desta forma, na Tabela 3, pode se observar um breve resumo sobre os processos de formação e de transformação para MPA em diferentes modas de nucleação como foi citado anteriormente, relacionando-as com as principais fontes de emissão e suas correlações com os seus constituintes principais e suas respectivas modas.

Tabela 3 Fontes dominantes e espécies presentes nas partículas da moda de nucleação, acumulação e grossa [30].

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

* Carbono Grafítico

** Material Orgânico.

5 FONTES DE COMPOSTOS IÔNICOS MAJORITÁRIOS NA ATMOSFERA

Existem várias fontes emissoras de compostos iônicos majoritários para atmosfera e estas são geralmente divididas entre em biogênica e antrópica: As biogênicas são resuspensão de partículas do solo, reações fotoquímicas, emissões de plantas (através da fotossíntese), erupções vulcânicas, spray marinho e metabolismo de bactéria. Dentre as antrópicas podem ser destacadas a emissões industriais, queima de biomassa, queima de combustíveis fósseis, dentre outras [31].

As fontes atmosféricas dos compostos iônicos orgânicos como os ácidos carboxílicos (lactato, acetato, propionato, butirato, formiato, piruvato, succinato, oxalato e citrato), e íons inorgânicos (amônio, fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato, fosfato, lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio) citados na literatura são numerosas e há uma grande quantidade de hipóteses sobre os caminhos de produção desses compostos. Essas fontes compreendem: emissões antropogênicas primárias, emissões biogênicas primárias, e transformações fotoquímicas dos precursores em gás, aerossol ou em fase aquosa [31][29].

5.1 Fontes primárias

As fontes primárias de compostos iônicos majoritários na atmosfera são principalmente emissões por atividade bacteriana, emissões do solo, vegetação que emitem principalmente compostos primários orgânicos e contribuição marinha (spray) que emite prioritariamente compostos iônicos inorgânicos. A emissão direta da vegetação é considerada a fonte primária biogênica de íons orgânicos de maior importância para a atmosfera global.

Em regiões litorâneas a influência marinha é bastante representativa para compostos iônicos inorgânicos como cloreto, sódio, potássio, sulfato, cálcio e magnésio [32].

Segundo Chebbi e Carlier (1996), o metabolismo bacteriano em nuvens proporciona a síntese de alguns dos ácidos carboxílicos como oxalato, propionato, butirato e lactato detectados na atmosfera. Ainda neste estudo evidenciam a forte contribuição da vegetação na emissão, para a atmosfera, de compostos iônico principalmente de ácidos carboxílicos sendo esta, a de maior contribuição para emissão direta global [31]. Os ácidos orgânicos como oxálico, fórmico, acético e succínico, também são emitidos para a atmosfera pelos veículos como produto da combustão incompleta dos combustíveis e também por uso de aditivos nos automóveis [33].

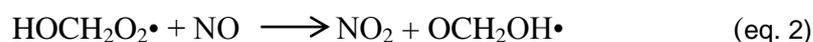
Compostos como PO_4^{-3} , NH_4 , F^- , Cl^- , são emitidos prioritariamente por ressuspensão de poeira, dejetos humanos (lixo, esgotos, etc.), atividade agrícola e industrial, além de automóveis. Segundo estudos realizados por Allen *et al.* (2004) as fontes principais de Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} são provindas de ressuspensão de poeira do solo pela ação dos ventos e de queimadas [34].

5.2 Fontes secundárias

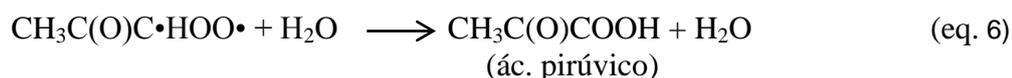
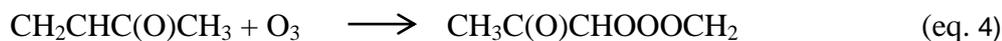
As fontes secundárias referem-se ao processo de transformação que ocorre na atmosfera após sua emissão. Outra parte importante dos aerossóis resulta de mecanismos de nucleação e condensação de produtos gasosos, podendo constituir-se de três categorias principais: aerossóis de sulfato, aerossóis de nitrato e aerossóis orgânicos secundários [12]. No entanto, estes mecanismos não ocorrem exclusivamente com estas três classes, muito provavelmente, ocorrem com todos os ácidos orgânicos em alguma extensão.

A produção fotoquímica de compostos orgânicos, e dentre eles, os ácidos carboxílicos, se dá através de uma série de reações que podem ocorrer tanto em fase gasosa como em fase aquosa, sendo uma fonte secundária destes compostos na atmosfera [12]. A literatura tem apontado que formaldeído e metil-vinil-cetona são precursores importantes dos ácidos fórmico e pirúvico, respectivamente como podem ser vistos nos mecanismos a seguir [35].

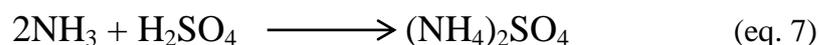
Etapas de formação de ácido fórmico a partir de formaldeído



Etapas de formação do ácido pirúvico a partir de metil-vinil-cetona



Os aerossóis ricos em nitrato derivam da oxidação e neutralização de compostos de NO_x e NH₃ são naturalmente emitidos ou são resultantes de processo ou atividades humanas[36]. O NH₃ é responsável pela neutralização do ácido sulfúrico, sendo este convertido a sulfato de amônia, segundo a reação:

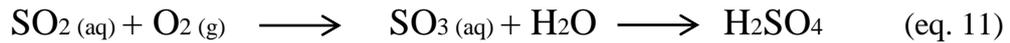
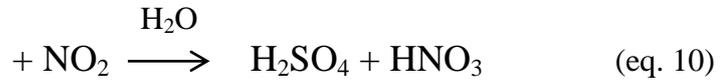
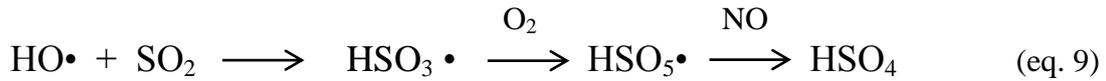
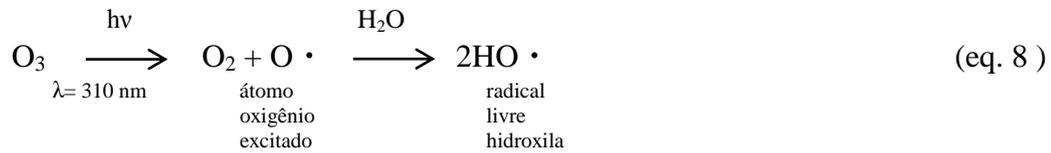


Os óxidos de nitrogênio e de enxofre participam em múltiplas reações de competição, nas quais também intervém o radical OH, dando origem ao ácido nítrico e ácido sulfúrico. A

condensação deste último é promovida pelas partículas pré-existentes, as quais atuam como núcleos. As gotículas ácidas formadas deste modo podem ser neutralizadas pelo NH_3 biogénico, produzindo sais de nitrato de amônio [37].

O dióxido de enxofre na atmosfera é oxidado por uma ampla variedade de mecanismos, que incluem interações gás-gás, chamadas de oxidação homogênea e reações que ocorrem em solução aquosa na superfície do material particulado.

Etapa de formação do radical



Ou pela via alternativa:



Estima-se que a produção anual de NH_4NO_3 atribuível a fontes naturais e antropogênicas estão na ordem de 0,24 e 0,4 Tg ano^{-1} respectivamente. Por sua vez, em um relatório do IPCC são apresentados valores de 12,7 Tg ano^{-1} para a formação com origem antrópica e de 2,9 Tg ano^{-1} para o aerossol secundário biogénico [38][39].

6 ESTUDOS ANTERIORES

Há na literatura diversos estudos realizados sobre a Baía de Todos os Santos (BTS) nas mais diversas áreas. No entanto, pesquisas relacionadas à atmosfera da BTS são escassas.

Em 2007 foram realizados estudos com o intuito de investigar concentrações atmosféricas de metais nas frações TSP e PM₁₀ do MPA no entorno da Baía de Todos os Santos em três pontos: Porto de Aratu e Ilha de Maré na comunidade de Bananeiras. O primeiro ponto sofre impacto direto de emissão veicular de motores ciclo Diesel, por se tratar de uma estação de ônibus de grande movimentação; o segundo sofre influência portuárias e de movimentação de insumos a indústrias petrolíferas e de insumos agrícolas; a terceira localizada na zona de influência do Porto de Aratu recebendo emissões deste de acordo com a direção dos ventos na região. Neste estudo foram observadas as seguintes variações: Concentração gravimétrica de TSP (em ng m⁻³): 16,9 (Bananeiras) a 354,0 (Aratu); Concentração de PM₁₀: 30,9 a 393,3 µg m⁻³ (Est. Lapa). Neste mesmo estudo foi encontrado como elemento mais abundante o Fe, com concentração média de 148,9 ng m⁻³, na Est. da Lapa e em Aratu com concentrações de 79,6 e 205,0 ng m⁻³, respectivamente. No entanto o Zn constituiu-se o elemento mais abundante em Bananeiras com concentração de 145,0 ng m⁻³. Este estudo revelou fontes de contaminação ocasionadas por emissões antrópicas proveniente principalmente de frotas veiculares, principalmente do Ciclo Diesel, e ressuspensão de partículas na Estação da Lapa e descargas portuárias, como fertilizantes e minério, no Complexo Portuário de Aratu [40] [41].

Não foram encontrados trabalhos publicados sobre os níveis de vapores ácidos e de íons majoritários na atmosfera do entorno da Baía de Todos os Santos durante a realização do levantamento bibliográfico.

7 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

A Baía de Todos os Santos, também (BTS), é uma grande baía localizada nas bordas da terceira maior cidade brasileira, Salvador, capital da Bahia. Centrada entre a latitude de $12^{\circ}50' S$ e a longitude de $38^{\circ}38' W$, a BTS apresenta uma área de 1.233 km^2 , sendo a segunda maior baía do Brasil. Em seu entorno há hoje um contingente populacional superior a três milhões de habitantes. Dentre as baías da costa leste brasileira, é a única a apresentar dez terminais portuários de grande porte, um canal de entrada naturalmente navegável e canais internos profundos, o que, a têm tornado um elemento facilitador do desenvolvimento da região [42].

A atmosfera da Baía de Todos os Santos (BTS) recebe influência de fontes antrópicas (emissão industrial, emissão veicular, etc.) provenientes do Polo Petroquímico de Camaçari, Centro Industrial de Aratu, Região Metropolitana de Salvador, Porto de Aratu e Porto de Salvador bem como de fontes biogênicas provenientes de emissão da vegetação, emissão marinha, ressuspensão de partículas, etc. Entretanto, existem estudos ainda escassos sobre a atmosfera da BTS [43].

Contudo, a intensa atividade humana em seu entorno propicia o despejo de acentuada carga de poluentes na atmosfera da BTS, o que torna o melhor conhecimento e a caracterização do Material Particulado Atmosférico (MPA), desta região muito importante. Desta forma, o conhecimento da composição iônica das partículas de acordo com o tamanho pode fornecer informações valiosas sobre prováveis origens, uma vez que as partículas grossas, normalmente formadas por processos mecânicos, como ressuspensão de partículas da superfície da Terra, a emissão dos vulcões, e água do mar, enquanto as partículas finas (de preocupação devido à suas influências sobre o clima e saúde) são em grande parte decorrentes

da combustão (de combustíveis fósseis e de biomassa), ou de partículas conversão devido à reação de coagulação, ou condensação de precursores gasosos [44].

Um grande número de estudos epidemiológicos tem mostrado uma relação entre a exposição ao ambiente de partículas em suspensão e os efeitos adversos na saúde humana [45]. Segundo alguns estudos o MPA afeta a saúde da população, causando várias patologias do trato respiratório (alergias, asma, enfisema pulmonar) e mortalidade cardiopulmonar [46].

Os íons majoritários (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) são encontrados no MPA, bem como, seus precursores ácidos (HCOOH , CH_3COOH , HCl , HNO_3 e SO_2) e básico (NH_3). Estas são substâncias ubíquas na atmosfera e, portanto, são importantes traçadores de fontes antrópicas (queima de combustível, queima de biomassa e emissão industrial) e biogênicas (emissões pelas plantas, ressuspensão de partículas, emissão marinha) além de processos secundários de inter-conversão (reações fotoquímicas e conversão gás-partícula) [47].

A composição química dos aerossóis é um assunto relevante para o entendimento dos processos atmosféricos [48]. Devido a grande necessidade de se conhecer seu comportamento frente aos poluentes lançados diariamente na atmosfera. Desta forma se pode viabilizar avanços no conhecimento dos componentes do material particulado, além de descobrir quais os feitos destas espécies na saúde e no meio ambiente [49]. Já é sabido que ânions em MPA podem ser precursores para a formação de chuva ácida [50], portanto, existe uma necessidade de realizar medições exatas e rastreáveis da concentração em massa de ânions e cátions no ar ambiente, e a fração de massa de íons em MP, a fim de fornecer dados confiáveis para estudos posteriores [51].

No monitoramento de íons no MPA deste trabalho, foi empregado à técnica de Cromatografia Iônica com detector de condutividade (IC-Condutividade).

8 TÉCNICA UTILIZADA

8.1 Cromatografia de Íons

A cromatografia de íons (IC) foi introduzida em 1975. Esta era basicamente um método cromatográfico para a determinação de íons inorgânicos, que consistia de uma resina de baixa capacidade de troca iônica como fase estacionária e um condutivímetro como detector e um coluna supressora para aumentar a velocidade de separação e sensibilidade de detecção [52]. Em 1979 Gjerde *et al.*, [53] desenvolveu uma técnica não-suprimida de IC usando um eluente de baixa condutividade. Este conceito de IC foi mais tarde sucessivamente alargada a fim de que também poderia incluir íons orgânicos, outros métodos de separação (por exemplo, o íon interação e exclusão iônica), separação simultânea de ânions e cátions, e uma grande variedade de detectores.

Cromatografia de íons é essencialmente uma técnica de cromatografia líquida aplicada especificamente para a determinação de solutos iônicos [54]. Ânions inorgânicos, cátions inorgânicos como metais alcalinos e alcalinos terrosos, metais de transição e terras raras de baixa massa molar, bases e ácidos orgânicos e complexos de metais estão dentre as espécies iônicas comumente analisadas por IC [55].

A instrumentação utilizada para o IC é similar ao empregado para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou em inglês HPLC), embora as superfícies molhadas de sistema cromatográfico é normalmente feitas de um polímero inerte, tal como Politetrafluoretileno (PTFE) ou, mais comumente, Poli-Eter-Eter-Ketone (PEEK), ao invés de aço inox seja uma diferença marcante [56]. Isso porque, em IC os eluentes e as soluções regenerantes são bases e ácidos fortes que contribuem para a erosão do aço inoxidável e de outros componentes do equipamento.

A Cromatografia de íons também difere da HPLC devido ao fato de que a troca iônica é a principal forma de separação, no entanto, existem outras formas como exclusão iônica ou pareamento de íons. Outra diferença entre as duas técnicas é o fato de o detector ser de condutividade elétrica e amperométrico ao invés de UV/VIS utilizados em HPLC convencionais.

Ao detector de condutividade opera por propriedade de carga e fornece resposta universal (não-seletivo) para espécies com cargas positivas ou negativas. A cromatografia iônica pode ser utilizada com ou sem o sistema de supressão, que é um dispositivo utilizado para converter espécies como H^+ a H_2 e HO^- a H_2O que não conduzem eletricidade [55].

A supressora é mais bem definida como sendo uma coluna recheada com uma segunda resina trocadora de íons que converte efetivamente os íons do solvente de eluição (OH^- , H_3O^+ , que são íons de levada condutância) em espécies moleculares de ionização limitada, sem afetar a condutividade dos íons do analito [57]. Desse modo a relação sinal-ruído através da redução da condutância de fundo do eluente e melhorando a resolução na detecção dos íons de interesse [58].

Os avanços na instrumentação IC geralmente têm mantido o ritmo melhorias nos sistemas convencionais de HPLC. Área típica do pico e reprodutibilidade do tempo de retenção obtidos para os analitos inorgânicos em níveis de $\mu g L^{-1}$ está no ordem de 0,5% e 0,2 RSD%, respectivamente [58]. Limites de detecção do método (LDM) são tipicamente na faixa de $\mu g L^{-1}$ para a maioria dos analitos inorgânicos sob o condições padrão de funcionamento, embora possam ser significativamente menores. Estes novos métodos tendem a ser mais complexos, ou seja, maior uso da capacidade das colunas, sistemas de detecção alternativos, e envolve mais complexidade na preparação de amostras, do que o necessário para análises de íons comuns em níveis abaixo de $\mu g L^{-1}$ [55].

9 OBJETIVOS

9.1 Objetivo Geral

Avaliar a presença de íons majoritários (Lítio (Li^+), Sódio (Na^+), Potássio (K^+), Amônio (NH_4^+), Magnésio (Mg^{2+}), Cálcio (Ca^{2+}), Lactato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$), Formiato (HCOO^-), Propionato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$), Acetato (CH_3COO^-), Butirato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), Piruvato ($\text{CH}_3\text{COCOO}^-$), Succinato ($^-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), Oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), Citrato ($^-\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-$), Cloreto (Cl^-), Sulfato (SO_4^{2-}), Nitrato (NO_3^-) e Fosfato (PO_4^{-3})) presentes em diferentes frações do MPA na atmosfera da Baía de Todos os Santos, no Estado da Bahia.

9.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver e validar a metodologia analítica para determinação de íons majoritários em amostras atmosféricas por IC-Conduktividade (cromatografia de íons com detector de condutividade);
- Determinar íons orgânicos e inorgânicos nas frações MP1 e MP2,5 do MPA da BTS;
- Identificar possíveis correlações entre as concentrações medidas para diferentes espécies químicas e os parâmetros meteorológicos como temperatura, níveis de insolação, velocidade e direção dos ventos.

10 PARTE EXPERIMENTAL

10.1 Coleta de Dados Meteorológicos

Os dados meteorológicos foram coletados nos três sítios de amostragem seguindo mesmo tempo de duração da coleta das amostras que foram de 15 dias para cada sítio. Para tanto, foi utilizada 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 a cada 10 min, durante todo o período da amostragem para cada sítio.

Ainda, foram feitas caracterizações da trajetória de massas de ar a cada 96 h antes do início da coleta de cada amostra, a uma altitude de 500m do nível do mar. As trajetórias foram obtidas através do software HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) que fica hospedado em <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>.

10.2 Sítios de Amostragem e Coleta de Amostras

Salvador é uma cidade situada sob as coordenadas latitude sul: 8°30 a 18°30 e longitude oeste: 37°30 a 46°30. Salvador apresenta um clima quente e úmido, tipicamente tropical (localizada entre o Trópico de Capricórnio e a Linha do Equador) e apresenta temperatura média de 25,5°C.

Na Baía de Todos os Santos (BTS) o clima é caracterizado como tropical-úmido com marcante ciclo sazonal. De acordo com os registros da estação meteorológica de Ondina, Salvador, localizada na entrada da baía, do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), as médias anuais de temperatura do ar na superfície, umidade relativa do ar na superfície, precipitação e evaporação na superfície são, respectivamente, 25,2°C, 80%, 2.100 mm e 1.002 mm. Sendo que as maiores temperaturas ocorrem em janeiro, fevereiro e março, ao redor de 30°C. Estas temperaturas ocorrem devido à maior incidência de radiação solar durante o verão do Hemisfério Sul. As menores temperaturas ocorrem em julho, agosto e setembro, entre 21°C e 22°C, associadas à menor quantidade de radiação incidente e à entrada de frentes frias, ou seus vestígios, provenientes do sul. A umidade relativa possui pouca variabilidade sazonal, atingindo o máximo de 83% em maio e o mínimo de 79% [59].

A variação sazonal de umidade relativa está intimamente associada à precipitação. A estação chuvosa na BTS ocorre em abril, maio e junho com precipitação ao redor de 300 mm mês⁻¹ e define o período mais úmido. Nesses meses, chove aproximadamente 40% do total acumulado no ano. Nos outros meses do ano, a precipitação é bem menor e bem distribuída com valores maiores que 120 mm mês⁻¹, de forma que não há um período seco com ausência de chuvas como encontrado em regimes semi-áridos [60].

Os sítios de amostragem estão localizados em pontos estratégicos da BTS de modo a se obter informações valiosas e levando-se em consideração os principais focos de emissão. Os três pontos situados no entorno da BTS foram assim distribuídos (**Figura 3**):

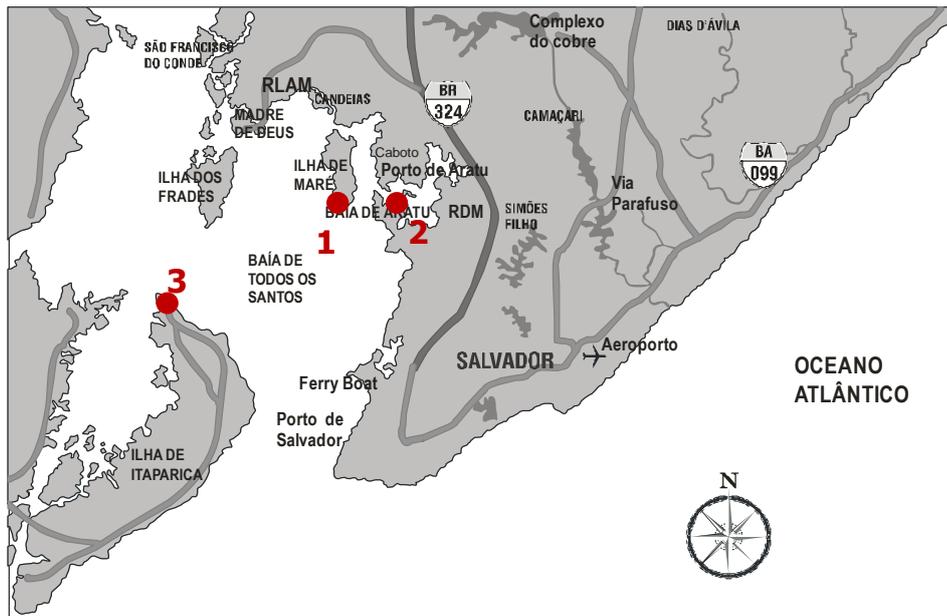


Figura 3 Mapa da região Metropolitana de Salvador bem como da BTS, onde estão distribuídos os três sítios de amostragem no entorno da BTS. 1- Botelho, Ilha de Maré ($12^{\circ}47'07,8''$ S e $38^{\circ}30'59,3''$ W); 2- Base naval de Aratu ($12^{\circ}48'19,0''$ S e $38^{\circ}29'53,8''$ W); 3- Itaparica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

Os equipamentos para coleta das amostras foram instalados da seguinte forma (**Figura 3**): Ilha de Maré (Comunidade de Botelho) – os amostradores foram montados a uma altura de 3,5 m em relação ao nível do mar; na Base Naval de Aratu – os equipamentos foram instalados no nível do chão de frente para o mar e em Itaparica os equipamentos foram alocados no pátio do forte de São Lourenço na Ilha de Itaparica situada na porção meridional desta.

As amostras foram coletadas por dois sistemas ciclones PM1 e PM2,5, paralelamente (**Figura 4**), [34][64] acoplado a estes, os holders serviam de suporte para os filtros de teflon (PTFE) de 47mm de diâmetro, a uma vazão de 10 L min^{-1} para ambos os sistemas. A coleta das amostras foi feita dia e noite com trocas a cada 12 h durante 15 dias consecutivos. A amostragem foi feita nos seguintes períodos no ano de 2010: Botelho (19 de julho a 02 de

agosto de 2010), Base Naval (16 -28 de setembro de 2010), Itaparica (16 – 30 de novembro de 2010).

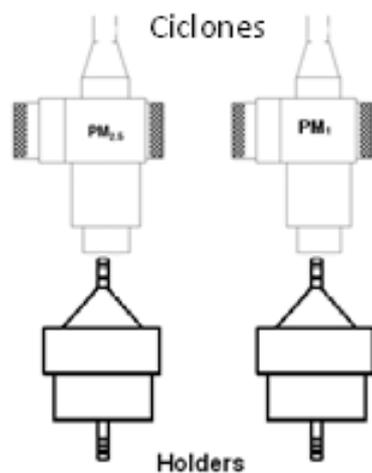


Figura 4 Sistema de amostragem de material particulado atmosférico com corte PM1 e PM2,5 tipo ciclone acoplado a holders [1];

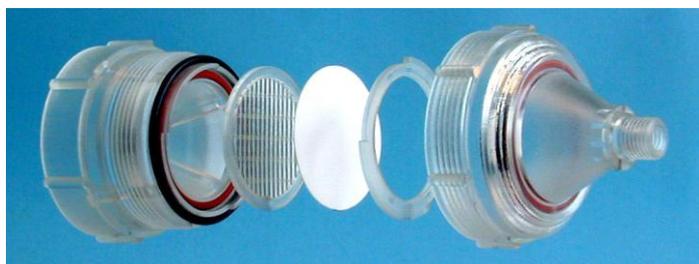


Figura 5 Sistema de Holders que suportam os filtros a serem amostrados pelo sistema de Ciclone.

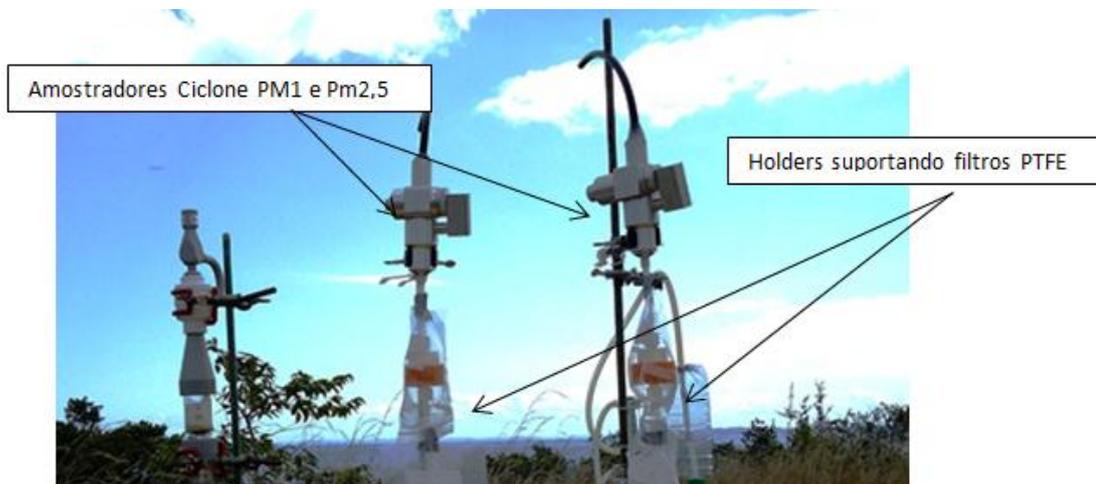


Figura 6 Sistema de amostradores Ciclones PM 1 e PM2,5, instalados em um sítio de amostragem na Base Naval de Aratu.

Após a coleta, as amostras eram dobradas e colocadas em envelopes de papel manteiga e este em um saco tipo zip. Por sua vez, estes eram armazenados em potes plásticos com vedação de borracha que eram estocados em geladeiras em temperaturas inferiores a 4°C até a análise. Todas as amostras foram analisadas em períodos não superiores a dois meses após a coleta.

10.3 Extração

As amostras de material particulado foram extraídas adicionando-se 2 mL de uma solução 2 % (v/v) de água ultrapura (Milli-Q) e isopropanol (Grau analítico J. T. Baker) sobre os filtros em tubos falcon (para minimizar o carácter hidrofóbico). Em seguida, os tubos permaneciam eram levados à agitação mecânica por 10 min. em um agitador tipo Vortex.

Após este foram filtrados com filtros tipo Millex (0,22 μm de diâmetro de poro) acoplados a seringas descartáveis [61] [62].

10.5 Reagentes e Soluções

As soluções utilizadas durante os experimentos foram preparadas com água ultrapura com resistividade maior que 18,2 $\text{M}\Omega\ \text{cm}$ a 25 °C e Condutividade 0,054 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C obtida pelo sistema de purificação Milli-Q (Millipore Corporation, U.S.A.) As soluções analíticas dos analitos estudados foram preparadas a partir de reagentes com grau analítico (Merck e J. T. Baker). As soluções –estoque dos analitos eram preparadas na concentração de 1000 mg L^{-1} , servindo de base para posteriores diluições em outros testes durante o processo. Estas soluções eram estocadas em freezer à – 8°C por até 2 meses.

Os eluentes do sistema cromatográfico eram preparados com água ultrapura 18,2 $\text{M}\Omega\ \text{cm}$ a 25 °C e Condutividade 0,054 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C obtida pelo sistema de purificação Milli-Q. Para o sistema de ânions foi utilizado apenas água ultrapura, pois o mesmo possui sistema interno de geração de eluente (KOH). Para o sistema de cátions foi utilizado ácido sulfúrico grau analítico da J. T. Baker.

10.6 Cromatografia de Íons

Para a análise dos analitos da amostra foi utilizado um cromatógrafo de íons com duplo canal e detector de condutividade DIONEX modelo ICS-1100 e ICS-2100, para cátions e ânions respectivamente, com injetor automático modelo AS-DV 40, e sistema de regeneração eluentes, ambos da DIONEX.

Este equipamento funciona em dois modos, isocrático e em gradiente, o modo isocrático é possível para ambos os canais, no entanto o modo de gradiente de eluente é

possível apenas para o módulo ICS-2100 (ânions), uma vez que o mesmo possui gerador interno de eluente.

As colunas utilizadas neste sistema foram da marca DIONEX modelo ÍonPac AS11-HC Analytical Column, 2 × 250 mm e IonPac AG11-HC Guard Column: 2 × 50 mm, para ânions e IonPac CS16 Analytical Column: 3 × 250 mm e IonPac CG16 e Guard Column: 3 × 50 mm, para cátions.

Este equipamento utiliza um mecanismo de supressão que é feita pela célula supressora SRS (Self Regenerating Suppressor) de modelo CSRS-300 2 mm e ASRS-300 2 mm para cátions e ânions respectivamente. A supressão é feita através da passagem do eluente através de membranas de troca iônica e de eletrodos de platina que realizam a eletrólise transformando espécies que mais conduzem corrente elétrica (OH^- ou H^+), em espécies que conduzem menos (H_2O e H_2).[63]

A análise dos ânions 14 analitos fluoreto, lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, piruvato, cloreto, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, fosfato e citrato foi feita simultaneamente com os cátions lítio, sódio, potássio, amônia, magnésio e cálcio foi feita análise utilizando metodologia isocrática.

A determinação dos ânions foi feita no módulo ICS 2100 (modo gradiente) e a determinação dos cátions no módulos ICS 1100 (modo isocrático) com a injeção simultânea de um volume total de amostras ou soluções padrões de 0,5 mL. Para tanto foi desenvolvida otimização e validação de uma metodologia analítica que a descrição e discussão vêm a seguir.

11 RESULTADOS E DISCUSSÃO

11.1 Planejamento dos Experimentos para desenvolvimento e validação de método de determinação de íons majoritários por cromatografia de íons com detector de condutividade

Inicialmente, para o desenvolvimento da metodologia de análise para espécies aniônicas, foi utilizada a metodologia de planejamento multivariado (Planejamento Fatorial Fracionário, em dois níveis), para estimar condições ótimas de trabalho a fim de se obter melhores respostas possíveis em nosso campo de estudo. Para tanto se esperava como resposta alta resolução (a melhor resolução possível) entre os picos em um menor tempo de análise.

No entanto, esta metodologia mostrou-se ineficaz, haja vista, grande número de experimentos realizados sem obter boas respostas. Desta forma, esta metodologia foi abandonada. Mesmo assim, esta etapa foi de fundamental importância, uma vez que serviu para elucidar o comportamento do equipamento frente a variadas condições.

Diante disto, deu-se início a uma nova etapa, a otimização univariada, utilizando como variáveis (as mesmas daquela etapa anterior) que foram as seguintes: concentração do eluente (cromatograma da **Figura 7**, que foi dividido em três partes A, B e C) e tempo de corrida. O gradiente foi dividido em rampas devido a presença de compostos co-eluindo nestes três pontos. Inicialmente o cromatograma apresentava a seguinte configuração:

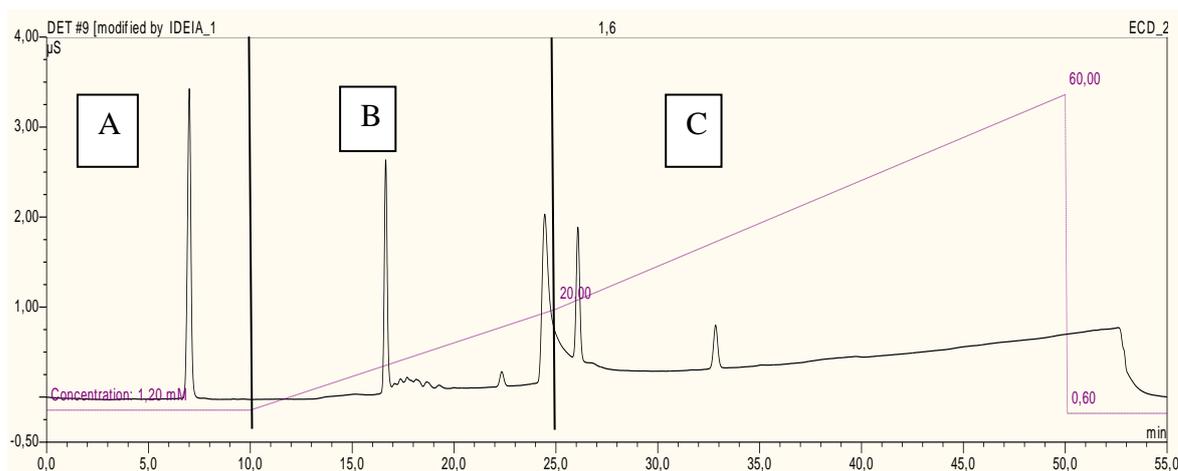


Figura 7 Cromatograma tomado como base para os estudos de otimização da metodologia com as regiões de estudo. Na região **A** o tempo foi de 0 a 10 min mantendo a concentração do eluente (KOH) constante de $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$, na região **B** o tempo foi de 10 a 25 min e a concentração variou de $1,2$ a 20 mmol L^{-1} e em **C** o tempo foi de 25 a 50 min e a concentração de 20 a 60 mmol L^{-1} .

Para a análise dos analitos da amostra foi utilizado um cromatógrafo de íons com duplo canal e detector de condutividade DIONEX modelo ICS-1100 e ICS-2100, para cátions e ânions respectivamente, com injetor automático modelo AS-DV 40, e sistema de regeneração eluentes, ambos da DIONEX.

Este equipamento funciona em dois modos, isocrático e em gradiente, o modo isocrático é possível para ambos os canais, no entanto o modo de gradiente de eluente é possível apenas para o módulo ICS-2100 (ânions), uma vez que o mesmo possui gerador interno de eluente.

As colunas utilizadas neste sistema foram da marca DIONEX modelo ÍonPac AS11-HC Analytical Column, $2 \times 250 \text{ mm}$ e IonPac AG11-HC Guard Column: $2 \times 50 \text{ mm}$, para ânions e IonPac CS16 Analytical Column: $3 \times 250 \text{ mm}$ e IonPac CG16 e Guard Column: $3 \times 50 \text{ mm}$, para cátions.

Este equipamento utiliza um mecanismo de supressão que é feita pela célula supressora SRS (Self Regenerating Suppressor) de modelo CSRS-300 2 mm e ASRS-300 2 mm para cátions e ânions respectivamente. A supressão é feita através da passagem do eluente

através de membranas de troca iônica e de eletrodos de platina que realizam a eletrólise transformando espécies que mais conduzem corrente elétrica (OH^- ou H^+), em espécies que conduzem menos (H_2O e H_2).[64]

Este cromatograma (**Figura 7**) inicial foi obtido utilizando uma condição padrão recomendada pelo fabricante do equipamento. Na região **A** o tempo foi de 0 a 10 min mantendo a concentração constante de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, na região **B** o tempo foi de 10 a 25 min e a concentração variou de 1 a 35 mmol L^{-1} e em **C** o tempo foi de 25 a 50min e a concentração de 35 a 60 mmol L^{-1} com a coluna da marca DIONEX modelo ÍonPac AS11-HC Analytical Column, $2 \times 250 \text{ mm}$ e IonPac AG11-HC Guard Column: $2 \times 50 \text{ mm}$ e um célula supressora DIONEX – ASRS 2 mm e uma corrente de 68 mA e detector de condutividade com 38°C e um fluxo de $0,38 \text{ mL min}^{-1}$.

Após esta etapa inicial, foi feito o desenvolvimento e otimização do método cromatográfico de modo univariado. Desta forma as melhores condições obtidas foram:

Para os ânions o gradiente foi montado com vazão fixa de $0,38 \text{ mL min}^{-1}$ e concentração inicial do eluente de $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ de KOH até 14,0 min, após esta concentração foi elevada para $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$ até 20,0 min e elevada para 38 mmol L^{-1} em 35,0 min. Voltando a concentração inicial de $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ por mais 5,0 minutos. O tempo total da corrida nessa nova condição foi de 35 min. Desse modo, foi possível diminuir 15 min do tempo total (inicialmente a corrida demorava 50 min) com um ganho real de resolução dos picos cromatográficos (**Figura 8**). Nesta etapa não foi necessário mudança do fluxo apenas a corrente da supressora que foi alterada para 36 mA.

No sistema de cátions os testes iniciais com condições de uso padrão do equipamento demonstraram boa resolução entre os picos em um tempo de corrida de 35 minutos (**Figura 19**). Desta forma resolveu-se por manter estas condições.

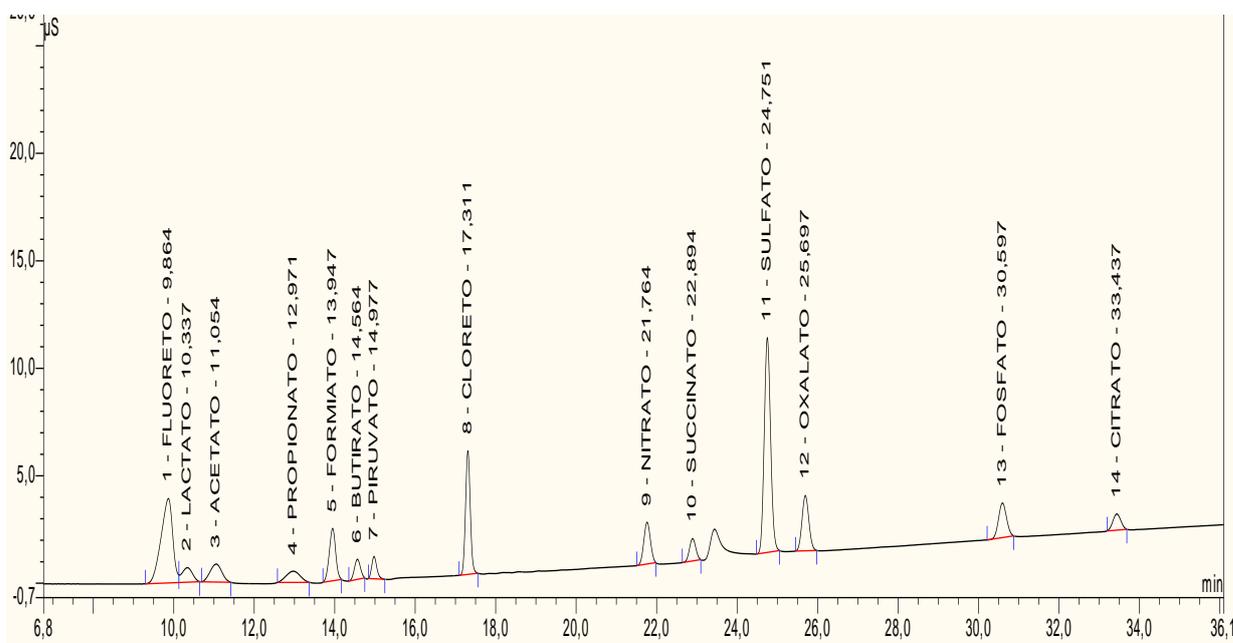


Figura 8 Cromatograma com padrões para 14 ânions após processo de otimização univariada. Gradiente com vazão fixa de $0,38 \text{ mL min}^{-1}$ e concentração inicial do eluente de $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ de KOH até 14,0 min, após esta concentração foi elevada para $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$ até 20,0 min e elevada para 38 mmol L^{-1} em 35,0 min. Voltando a concentração inicial de $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ por mais 5,0 minutos para estabilização. O pico não identificado trata-se do CO_3^{2-} .

As condições ótimas foram estabelecidas como sendo uma vazão ideal de trabalho de $0,36 \text{ mL min}^{-1}$, a concentração de $17,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em um tempo de corrida de 35 min, neste caso não houve a necessidade de planejamento uma vez que foram alcançadas condições ótimas com as configurações do equipamento. Esta configuração foi encontrada para uma coluna DIONEX modelo IonPac CS16 Analytical Column: $3 \times 250 \text{ mm}$ e IonPac CG16 e Guard Column: $3 \times 50 \text{ mm}$, utilizando célula supressora SRS (Self Regenerating Suppressor) de modelo CSRS-300 2 mm com uma corrente de 43 mA.

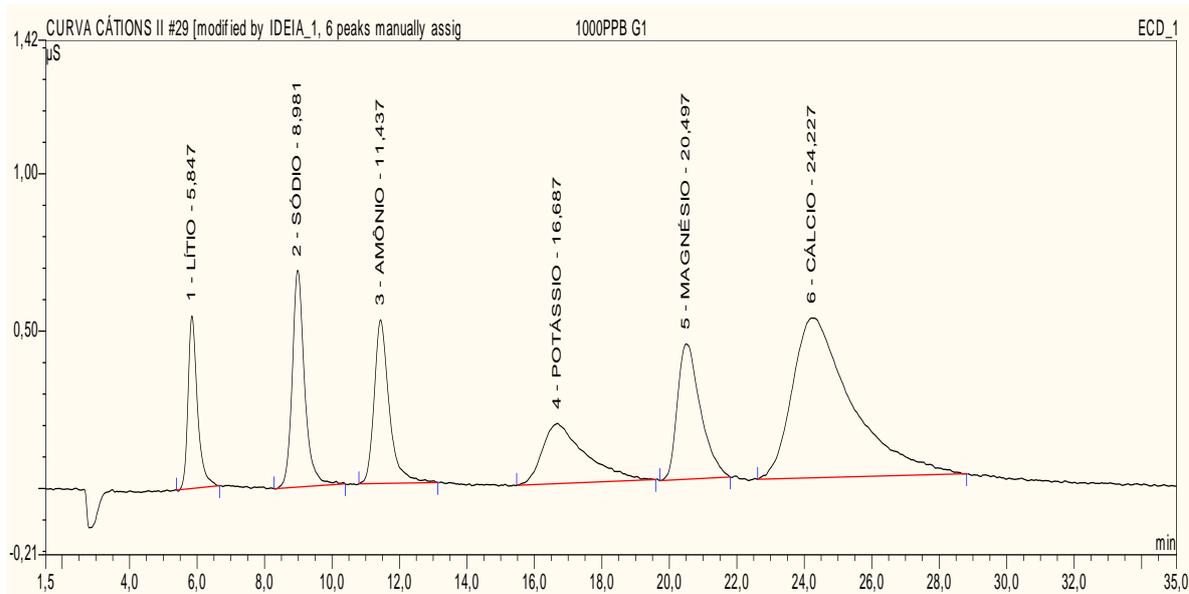


Figura 9 Cromatograma para o sistema de cátions obtido no módulo ICS 1100, vazão ideal de trabalho de $0,36 \text{ mL min}^{-1}$, a concentração de $17,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em um tempo de corrida de 35 min.

11.2 Seletividade

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação em uma amostra complexa. A seletividade avalia o grau de interferência de espécies como outros compostos de propriedades similares que possam estar, porventura, presentes. A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse (USPC, 1999).

Neste trabalho a seletividade instrumental foi feita tomando-se como base um cromatograma (**Figura 7**) como sendo o início do processo de separação. Utilizando-se de um sistema de geração de eluente foi possível configurar um gradiente específico e fomentar a separação dos analitos que coeluíam anteriormente. Como pode ser observado na **Figura 10**. Esta configuração de gradiente tornou possível a separação dos 14 (quatorze) analitos.

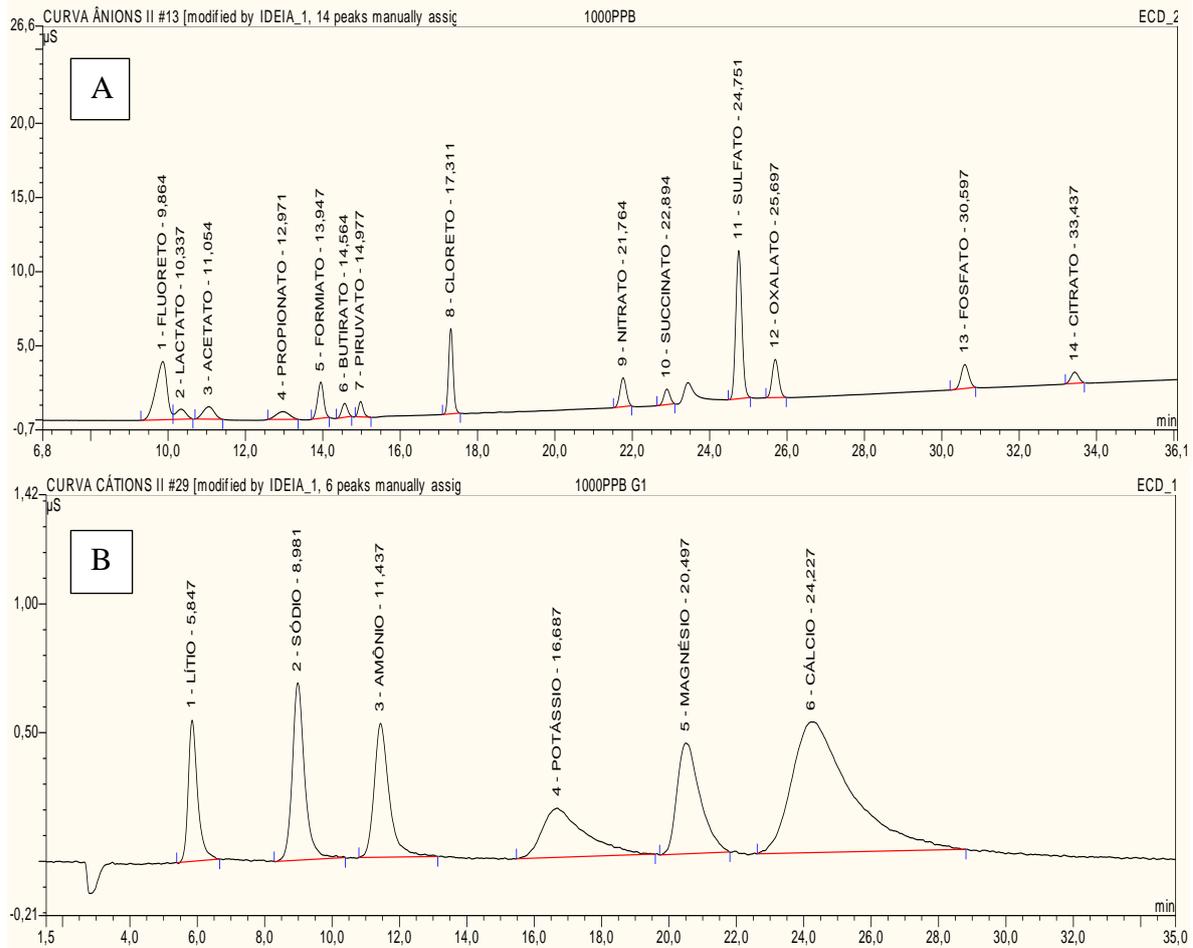


Figura 10 **A** - Cromatograma com gradiente após conclusão dos estudos de otimizado para os 14 espécies pela metodologia de otimização univariada. Gradiente com vazão fixa de $0,38 \text{ mL min}^{-1}$ e concentração inicial do eluente de $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ de KOH até 14,0 min, após esta concentração foi elevada para $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$ até 20,0 min e elevada para 38 mmol L^{-1} em 35,0 min. Voltando a concentração inicial de $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ por mais 5,0 minutos para estabilização. **B**- Cromatograma de cátions com seis espécies tomado pelo processor de otimização univariada com sistema isocrático.

11.3 Curva analítica, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) e Linearidade

A linearidade pode ser melhor definida como sendo a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação que é chamada de faixa linear dinâmica [66]. A correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada muito raramente é conhecida *a priori*. Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de curva analítica [65]. Uma curva analítica deve conter ao menos cinco pontos sem contar com o ponto zero da curva podendo haver erros associados [66].

Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear. No entanto, as agências reguladoras brasileiras ANVISA e INMETRO recomendam os coeficientes de correlação igual a 0,99 e 0,90 respectivamente [66][67].

Os limites de detecção e quantificação foram calculados pelo método baseado nos parâmetros da curva analítica, sendo expresso da seguinte maneira:

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (\text{eq. 13})$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (\text{eq. 14})$$

Onde, s é expressado como a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão, ou do coeficiente linear da equação e S é a inclinação ou o coeficiente angular da curva analítica. O limite de

quantificação (LOQ) é calculado de forma semelhante, onde a mesma relação é multiplicada por dez vezes a estimativa do desvio padrão sobre o coeficiente angular da curva analítica [66].

Neste trabalho foi utilizado o método de padronização externa em que compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas com soluções de concentrações conhecidas preparadas a partir de um padrão. Foram preparadas soluções da substância a ser quantificada em diversas concentrações; obtém-se o cromatograma correspondente a cada uma delas e, em um gráfico, relacionam-se as áreas obtidas com as concentrações.

Aqui, a curva analítica para cátions e ânions foi feita de maneira que pudessem ser obtidas as relações como limites de detecção e de quantificação além da faixa linear.

Para este trabalho foram feitas curvas de calibração com injeções em triplicatas para valores de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ até $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ variando a concentração inicial de acordo com a sensibilidade do detector para determinado analito, como pode ser visto na **Tabela 4**.

Tabela 4 Figuras de Mérito para Cátions e Ânions

Íons	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Curva analítica ($y=ax + b$)	Coefficiente de correlação R^2	Níveis
Fluoreto	7,42	24,8	5 a 5000	$y = 0,0014x - 0,0087$	0,9998	13
Lactato	22,2	74,1	25 a 1000	$y = 0,0002x - 0,0027$	0,9977	7
Acetato	7,69	25,6	25 a 1000	$y = 0,0003x - 0,0013$	0,9997	7
Propionato	10,8	35,9	25 a 5000	$y = 0,0003x - 0,0023$	0,9922	11
Formiato	12,4	41,4	25 a 1000	$y = 0,0006x - 0,0059$	0,9995	7
Butirato	12,8	42,6	100 a 5000	$y = 0,0002x - 0,0063$	0,9974	9
Piruvato	17,6	58,5	25 a 1000	$y = 0,0002x - 0,0032$	0,9994	7
Cloreto	8,45	28,2	1 a 5000	$y = 0,0008x + 0,0025$	0,9999	14
Nitrato	23,4	78,1	25 a 1000	$y = 0,0004x - 0,0066$	0,9987	7
Succinato	12,8	42,6	25 a 1000	$y = 0,0002x - 0,0025$	0,9997	7
Sulfato	12,9	43,1	25 a 1000	$y = 0,0005x - 0,0026$	0,9994	7
Oxalato	16,6	55,3	25 a 5000	$y = 0,0005x - 0,0037$	0,9997	7
Fosfato	36,0	120	25 a 5000	$y = 0,0002x + 0,0011$	0,9956	7
Citrato	11,7	39,1	25 a 1000	$y = 0,0002x - 0,0015$	0,9995	7
Lítio	7,98	24,2	5 a 5000	$y = 0,0023x - 0,0186$	0,9998	14

Sódio	39,1	118	1 a 5000	$y = 0,0007x + 0,0385$	0,9965	15
Amônio	34,7	105	25 a 5000	$y = 0,0005x + 0,0227$	0,9946	12
Potássio	39,9	121	50 a 5000	$y = 0,0004x - 0,0064$	0,9996	11
Magnésio	34,7	117	25 a 5000	$y = 0,0004x - 0,0092$	0,9962	12
Cálcio	137	417	1 a 5000	$y = 0,0006x + 0,0922$	0,9955	15

Tabela 5 limites de detecção e quantificação das espécies estudadas na ordem de ng m^{-3} como determinadas nas amostras.

Íons	LOD (ng m^{-3})	LOQ (ng m^{-3})
<i>Fluoreto</i>	0,03	0,08
<i>Lactato</i>	0,08	0,25
<i>Acetato</i>	0,03	0,09
<i>Propionato</i>	0,04	0,12
<i>Butirato</i>	0,05	0,14
<i>Formiato</i>	0,05	0,14
<i>Piruvato</i>	0,07	0,20
<i>Cloreto</i>	0,03	0,09
<i>Nitrato</i>	0,09	0,26
<i>Succinato</i>	0,05	0,14
<i>Sulfato</i>	0,05	0,14
<i>Oxalato</i>	0,06	0,18
<i>Fosfato</i>	0,13	0,40
<i>Citrato</i>	0,04	0,13
<i>Lítio</i>	0,001	0,01
<i>Sódio</i>	0,02	0,07
<i>Amônio</i>	0,02	0,06
<i>Magnésio</i>	0,02	0,07
<i>Potássio</i>	0,02	0,07
<i>Cálcio</i>	0,08	0,23

Os limites de detecção e quantificação foram obtidos através dos dados da curva analítica, desta forma pode ser observado na **Tabela 5** que foram encontrados limites de detecção entre $0,001 \text{ ng m}^{-3}$ para o Lítio e $0,13 \text{ ng m}^{-3}$ para o Fosfato os limites de detecção obedeceram a mesma regra sendo de $0,01 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,40$ para Lítio e Fosfato respectivamente. Os limites estão na ordem de ng m^{-3} pois esta é a ordem de grandeza em que as amostras foram coletadas.

11.4 Teste de Adição-Padrão

Segundo Ribani *et al.* (2004), este método é usado quando for difícil ou impossível preparar um branco da matriz sem a substância de interesse [66]. No método de adição padrão, quantidades conhecidas da substância são adicionadas em diferentes níveis numa matriz da amostra contendo quantidades desconhecidas dos analitos, antes do procedimento de preparo da amostra. A concentração da substância de interesse na amostra original pode ser determinada gráfica e matematicamente. As amostras enriquecidas foram colocadas para repouso por 24h e em seguida foi feita a análise para determinação das concentrações dos analitos que tiveram suas concentrações relacionadas com o branco (amostra sem adição).

Na **Figura 11**, as correlações entre as curvas analíticas com adição de padrão e as com padrão puro tiveram comportamento dentro da faixa aceitável para amostras ambientais, as razões dos respectivos coeficientes de inclinação ficaram dentro dos níveis aceitáveis que mostra um baixo nível de interferência da matriz sobre os analitos [68]. Desta forma, esta hipótese pode ser confirmada observando a relação entre a inclinação da curva com a adição (CA) de padrão pela curva de calibração (CC), (CA/CC) que são as seguintes: Lactato (1,1); Acetato (1,0); Formiato (1,2); Butirato (1,0); Nitrato (1,2); Cloreto (1,0); Sulfato (1,2); Succinato (1,0); Fosfato (1,5); Oxalato (1,2); Amônio (1,2); Potássio (1,2); Sódio (1,3).

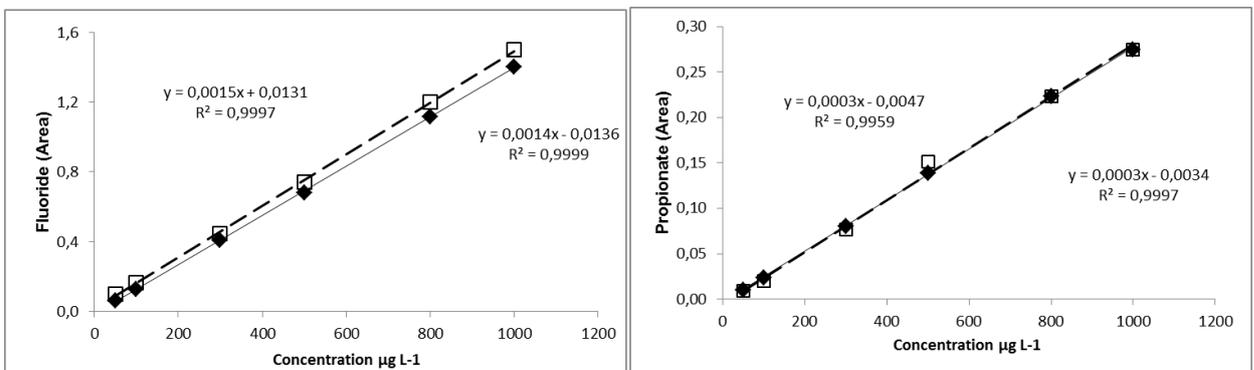


Figura 11 Curvas Analíticas com Adição de Padrão (Vermelho) e Padrão Puro (Azul) para espécies catiônicas e aniônicas.

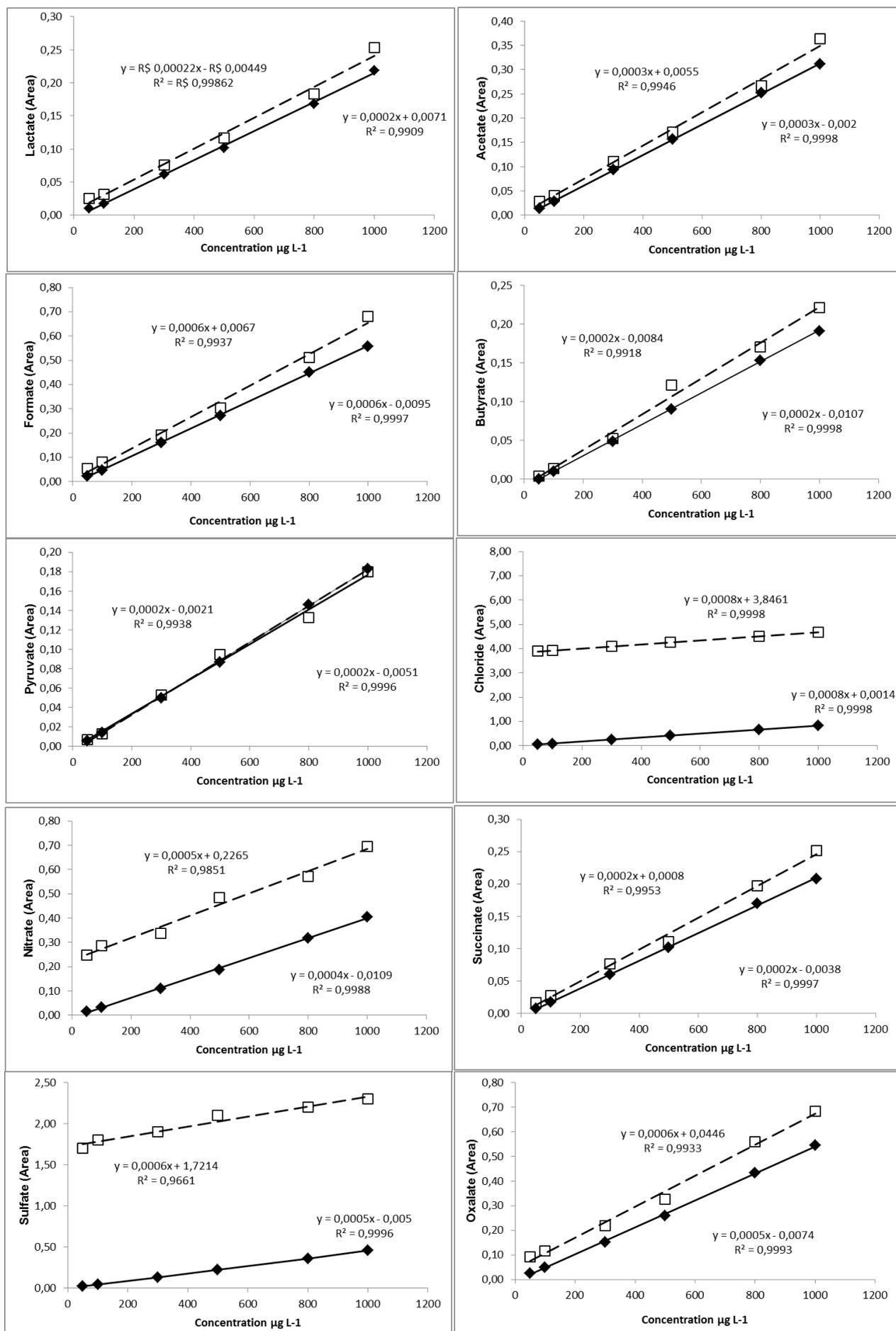


Figura 11 Continuação

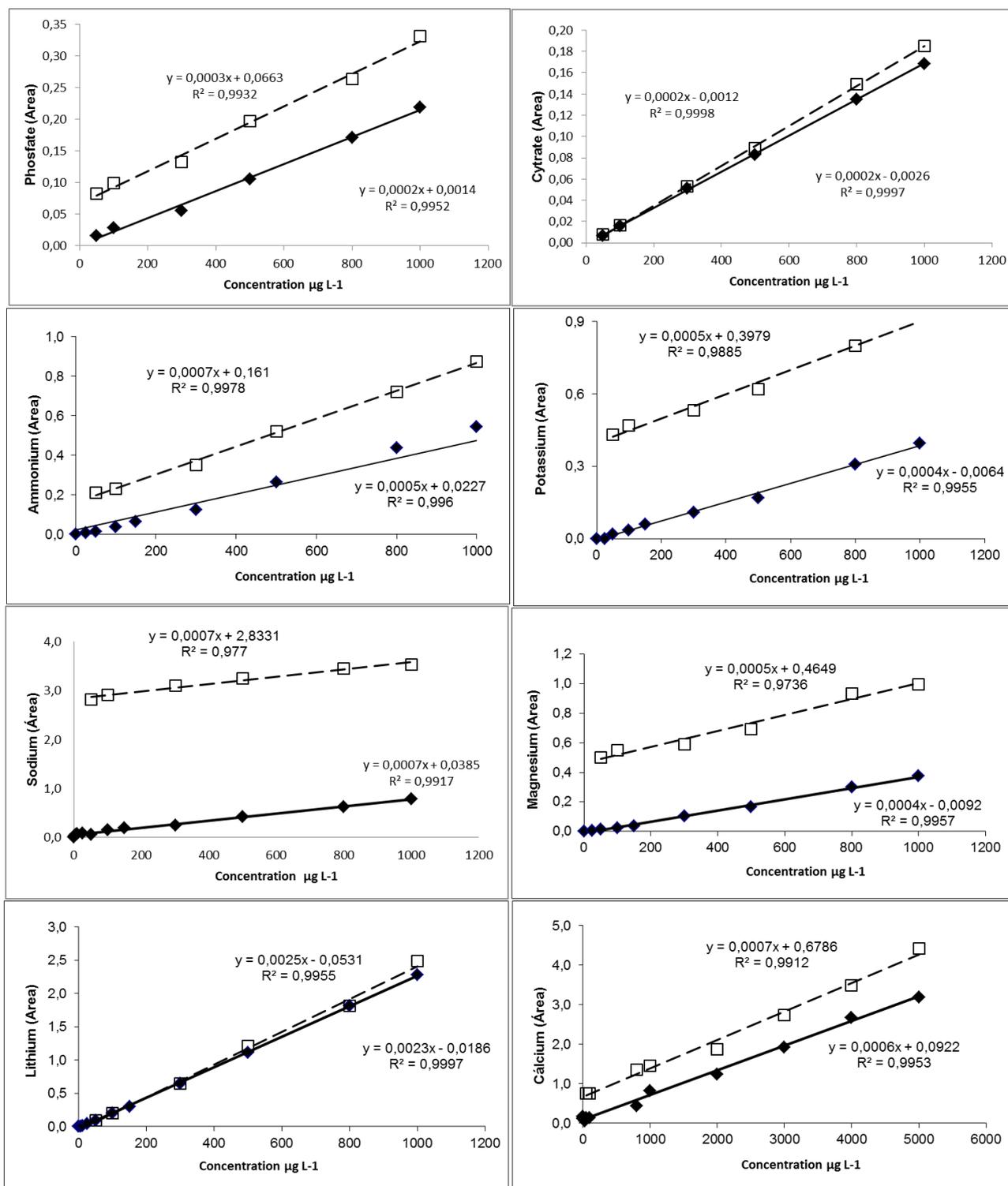


Figura 11 Continuação.

11.5 Teste de Precisão

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas. A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluto (σ), que utiliza um número significativo de medições, normalmente maior que 20. Na prática, em validação de métodos, o número de determinações é geralmente pequeno e o que se calcula é a estimativa do desvio padrão absoluto, conhecida como desvio padrão amostral (s) [66].

Nossos testes de precisão foram feitos utilizando o teste de repetitividade que representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo.

A repetitividade envolveu várias medições de uma mesma solução padrão, em diferentes níveis de concentração (50, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) e é, algumas vezes, denominada precisão inter-ensaio ou inter-corrída e pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD). Aqui foram feitas injeções intercorridas, que corresponde a cinco injeções no mesmo dia e foram avaliados sua repetibilidade quanto a área dos picos e tempo de retenção (**Tabela 6**). Também foram efetuadas análises interdias que consistiram de injeções de três concentrações diferentes (50, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) por dia, durante quatro dias consecutivos, como podem ser observados na **Tabela 7**. Além disso, foi feito teste de precisão instrumental realizado pela injeção de 10 vezes da mesma amostra (1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) em curtos intervalos de tempo (**Tabela 8**).

Tabela 6 Precisão intercorridas expressa pelo desvio padrão relativo (RSD %)

Espécie	50 µg L ⁻¹		500 µg L ⁻¹		1000 µg L ⁻¹	
	tr	Área	tr	Área	tr	Área
Fluoreto	0,16	0,72	0,16	0,38	0,14	0,14
Lactato	0,17	7,52	0,15	1,51	0,13	2,81
Acetato	0,16	0,75	0,15	1,04	0,13	2,89
Propionato	0,14	2,35	0,14	1,27	0,14	0,91
Formiato	0,15	1,17	0,14	1,77	0,15	6,63
Butirato	0,14	4,17	0,12	2,72	0,14	1,91
Piruvato	nd	nd	0,05	2,17	0,04	5,52
Cloreto	0,02	4,55	0,03	0,24	0,02	0,18
Nitrato	0,02	1,53	0,02	0,40	0,03	6,22
Succinato	0,01	0,50	0,02	1,86	0,02	4,84
Sulfato	0,01	34,9	0,02	4,40	0,02	2,44
Oxalato	0,02	1,69	0,02	0,30	0,02	0,36
Fosfato	0,01	8,53	0,02	1,14	0,01	0,47
Citrato	0,01	2,59	0,03	1,29	0,01	2,98
Lítio	0,16	1,25	0,06	0,48	0,09	0,39
Sódio	0,19	5,39	0,10	0,88	0,06	1,13
Amônio	0,18	2,85	0,09	1,87	0,04	1,69
Potássio	0,31	5,61	0,10	1,83	0,11	3,07
Magnésio	0,29	11,0	0,21	2,85	0,06	2,37
Calcio	0,10	17,8	0,11	8,95	0,09	11,3

*Tr – Tempo de retenção

Tabela 7 Precisão interdias expressa pelo desvio padrão relativo (RSD %) em três concentrações

Espécie	50 µg L ⁻¹		500 µg L ⁻¹		1000 µg L ⁻¹	
	Tr*	Área	Tr	Área	Tr	Área
Fluoreto	0,28	0,26	0,17	0,21	1,52	0,89
Lactato	0,31	2,14	0,16	1,60	1,47	2,59
Acetato	0,30	10,2	0,15	5,46	1,46	10,9
Propionato	0,33	3,66	0,17	1,58	1,37	2,54
Formiato	0,33	3,69	0,20	2,83	1,22	16,6
Butirato	0,36	3,98	0,18	4,09	1,34	2,65
Piruvato	nd	nd	0,08	4,47	0,40	9,03
Cloreto	0,27	4,87	0,05	1,16	0,13	1,98
Nitrato	0,09	14,4	0,05	0,85	0,06	6,84
Succinato	0,11	17,1	0,04	3,20	0,05	11,3
Sulfato	0,15	10,7	0,04	3,58	0,05	3,73
Oxalato	0,14	1,74	0,04	0,60	0,05	3,64
Fosfato	0,11	6,68	0,04	1,28	0,05	4,41
Citrato	0,08	14,8	0,04	3,70	0,05	4,78
Lítio	0,16	1,25	0,06	0,48	0,09	0,39
Sódio	0,19	5,39	0,10	0,88	0,06	1,13
amonio	0,18	2,85	0,09	1,87	0,04	1,69
Potássio	0,31	5,61	0,10	1,83	0,11	3,07
Magnésio	0,29	11,0	0,21	2,85	0,06	2,37
Cálcio	0,10	17,8	0,11	8,95	0,09	11,3

*Tr – Tempo de retenção

Tabela 8 Precisão Instrumental expressa pelo Desvio Padrão Relativo (RSD %)

Espécie	1000 µg L ⁻¹	
	Tr*	Área
Fluoreto	0,93	0,87
Lactato	0,94	1,75
Acetato	0,96	1,09
Propionato	0,99	2,00
Formiato	1,01	1,18
Butirato	1,02	2,84
Piruvato	0,33	1,83
Cloreto	0,11	0,83
Nitrato	0,06	0,24
Succinato	0,02	0,51
Sulfato	0,02	17,8
Oxalato	0,02	1,18
Fosfato	0,02	2,01
Citrato	0,03	2,60
Lítio	0,12	0,77
Sódio	0,14	3,01
Amonio	0,15	2,39
Potássio	0,21	4,72
Magnésio	0,38	3,64
Cálcio	0,19	9,01

*Tr – Tempo de retenção

Segundo Ribani, *et al.* (2004), a precisão é dada através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV). Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um RSD de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra [66][69][70]. Em nosso estudo as precisões obtidas mostram-se satisfatórias (**Tabelas 6, 7 e 8**). Os RSD encontrados estão dentro da margem dos desvios para as amostras.

11.6 Exatidão

Representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. É importante observar que um valor exato ou verdadeiro é o valor obtido por uma medição perfeita e este valor é indeterminado por natureza. Geralmente, estimativas da exatidão é feita utilizando-se amostras certificadas e/ou por testes de recuperação. Para amostras complexas como as ambientais, são aceitos valores com limites entre 50 e 120% de recuperação dos valores esperados [69][70]. No entanto, devido à ausência de amostras certificadas para íons majoritários em material particulado atmosférico, no presente estudo a exatidão foi estimada pelo teste de recuperação.

O teste de exatidão deste trabalho foi feito utilizando o teste de recuperação onde quantidades previamente conhecidas dos analitos (solução-padrão em diferentes concentrações) foram adicionadas à amostra real seguido pela determinação destes por cromatografia de íons. Foram então avaliados qual o percentual de recuperação dos analitos adicionados às amostras.

Para tanto, foram feitas adições de padrão seguindo as seguintes ordens de concentração 300, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, para cátions e ânions (**Tabela 9**). As amostras foram enriquecidas com o padrão nas concentrações anteriores e após repouso foram feitas as análises em triplicatas. Após as análises foram feitas as correlações e extrapolações das curvas e encontradas as concentrações finais das amostras após serem enriquecidas e comparadas com um branco sem enriquecimento.

De acordo com o tratamento dos dados da **Tabela 9**, pode ser afirmado que trata-se de uma método exato mostrando-se em uma faixa percentual de recuperação dentro dos níveis aceitáveis para estas amostras.

Tabela 9 Percentual de recuperação por adição de padrão dos analitos de interesse em uma matriz ambiental de origem atmosférica em três concentrações 300, 500 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Espécie	% Recuperação		
	300 $\mu\text{g L}^{-1}$	500 $\mu\text{g L}^{-1}$	1000 $\mu\text{g L}^{-1}$
Fluoreto	97	95	98
Lactato	101	104	106
Acetato	100	107	101
Propionato	92	91	91
Formiato	95	99	96
Butirato	93	111	94
Piruvato	97	99	99
Cloreto	123	60	131
Nitrato	102	90	107
Succinato	119	119	121
Sulfato	98	65	171
Oxalato	97	105	109
Fosfato	92	102	103
Citrato	90	88	47
Lítio	120	100	101
Sódio	93	86	96
Amônio	96	113	109
Potássio	92	118	176
Magnésio	90	86	93
Cálcio	89	79	127

11.7 Testes com amostras reais

Na **Tabela 10** estão evidenciadas as concentrações dos íons (Cátions e Ânions) determinados em uma amostra real de Material Particulado Atmosférico coletada e extraída segundo as metodologias utilizadas neste trabalho.

Tabela 10 Concentrações de íons majoritários encontrados em uma amostra real

Espécie	Concentração (ng m ⁻³)
Fluoreto	1,19
Lactato	6,88
Acetato	2,61
Formiato	6,66
Cloreto	32,4
Nitrato	6,55
Succinato	0,94
Sulfato	72,7
Oxalato	3,94
Fosfato	0,35
Sódio	15,0
Amônio	0,06
Potássio	0,05
Magnésio	0,72
Cálcio	nq*

*Abaixo do Limite de Quantificação

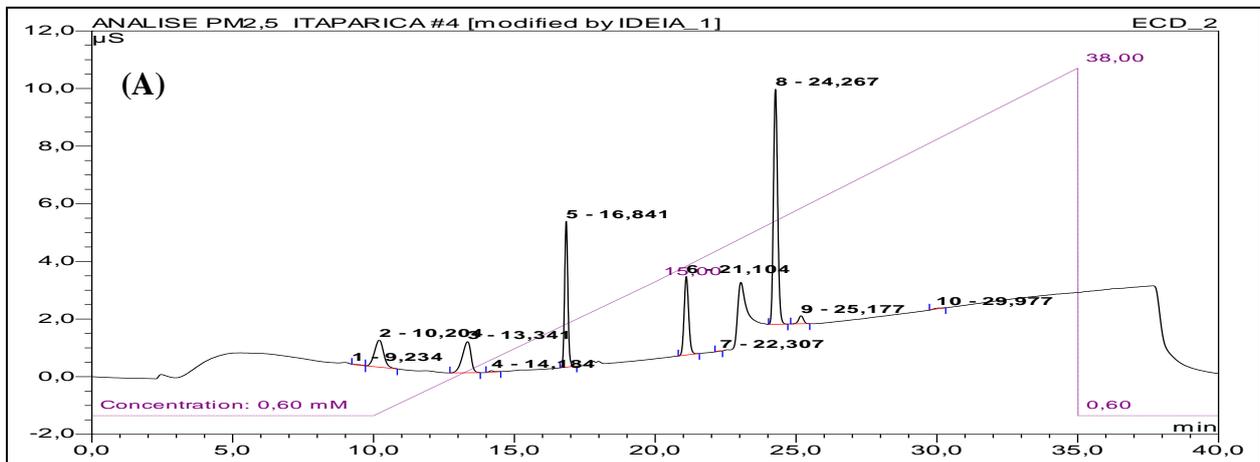


Figura 12 Cromatogramas Iônicos para uma amostra real coletada na atmosfera do sítio de Itaparica. (A) Cromatograma de ânions obtido pelo ICS – 2100 e (B) Cromatograma de Cátions obtido pelo ICS – 1100.

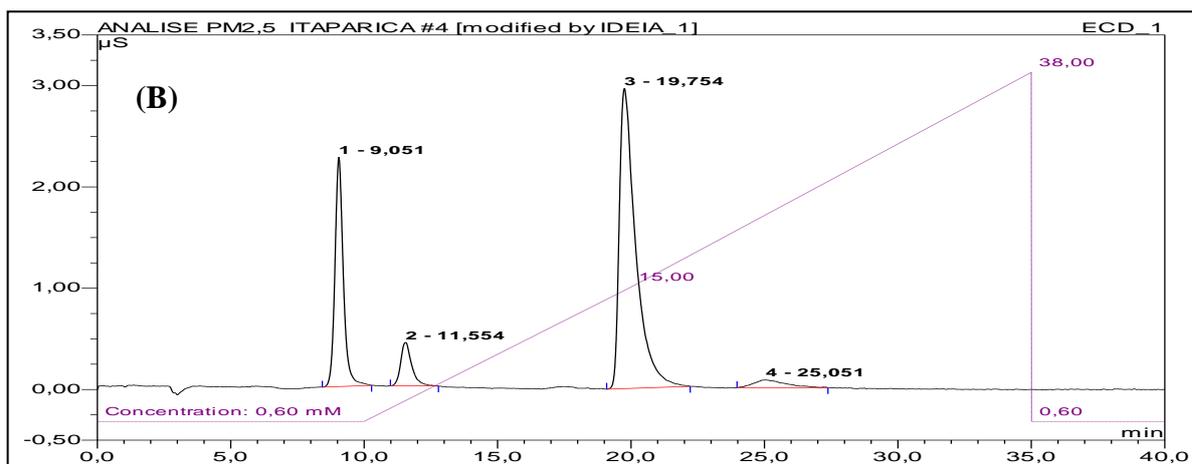


Figura 12 Cromatogramas Iônicos para uma amostra real coletada na atmosfera dos sitio de Itaparica. (A) Cromatograma de ânions obtido pelo ICS – 2100 e (B) Cromatograma de Cátions obtido pelo ICS – 1100.

11.8 Robustez

A robustez deste método cromatográfico foi determinada por meio das análises de amostras sob diferentes condições, tais como, variação da temperatura da coluna (variação entre 36 e 39°C), variação no fluxo (variação entre 0,36 e 0,38 mL min⁻¹) e variação do volume de injeção (variação entre 500 e 1500 μL). Os efeitos nos parâmetros tempo de retenção e área dos picos foram observados e conforme a **Tabela 11** as áreas dos picos mantiveram-se em amplitude constante dentro dos níveis de variação. Desta forma o método mostrou-se robustos.

11.9 Preparo e análise de amostras

Após coletadas amostras de material particulado (PM1, PM2,5), estas foram armazenadas em freezer e depois extraídas adicionando-se 2,0 mL de solução 2 % de isopropanol em água ultrapura. O filtro foi dividido em quatro partes, sendo uma utilizada para extração com a solução em tubo *falcon* sob agitação por 10 minutos em agitador vortex à temperatura ambiente em seguida foram filtradas em filtros Millex 45 µm (Millipore - U.S.A) e transferidos para vials de injeção (DIONEX - USA) e injetadas em um cromatógrafo de íons duplo canal ICS 2100 (ânions) e ICS 1100 (cátions) – DIONEX - USA.

Tabela 11 Tabela dos valores correspondentes ao teste de robustez onde evidencia os fatores e o sinais dos analitos e tempo de retenção detectados pelo instrumento, bem como seu Desvio Padrão Relativo em termos absolutos e percentual.

<i>Analito</i>	<i>Δ Temp. detector (36 - 39°C)</i>		<i>Δ Fluxo (0,36 - 0,38 mL min⁻¹)</i>		<i>Δ Vol. de injeção (500 – 1500 μL)</i>		<i>RSD</i>		<i>RSD %</i>	
	<i>T.R. *(min.)</i>	<i>S.A. ***(μS)</i>	<i>T.R. (min.)</i>	<i>S.A. (μS)</i>	<i>T.R. (min.)</i>	<i>S.A. (μS)</i>	<i>T.R. (min.)</i>	<i>S.A. (μS)</i>	<i>T.R. (min.)</i>	<i>S.A. (μS)</i>
<i>Fluoreto</i>	9,90	1,4942	9,80	1,4973	9,90	1,5129	0,057	0,010	0,6	0,7
<i>Lactato</i>	10,34	0,2571	10,21	0,2610	10,35	0,2425	0,078	0,010	0,8	3,8
<i>Acetato</i>	11,05	0,3555	10,90	0,3626	11,05	0,3510	0,086	0,006	0,8	1,6
<i>Propionato</i>	12,93	0,2944	12,80	0,2980	12,94	0,2995	0,075	0,003	0,6	0,9
<i>Formiato</i>	14,39	0,5749	14,17	0,5777	14,40	0,5705	0,132	0,004	0,9	0,6
<i>Butirato</i>	16,37	0,2319	16,37	0,2335	16,39	0,2271	0,014	0,003	0,1	1,4
<i>Piruvato</i>	17,72	0,2177	17,71	0,2208	17,72	0,2188	0,008	0,002	0,0	0,7
<i>Cloreto</i>	19,97	0,8687	19,85	0,8659	19,96	0,8651	0,065	0,002	0,3	0,2
<i>Nitrato</i>	23,59	0,4278	23,46	0,4294	23,58	0,4288	0,073	0,001	0,3	0,2
<i>Succinato</i>	24,02	0,2321	23,98	0,2324	24,02	0,2319	0,020	0,000	0,1	0,1
<i>Sulfato</i>	25,52	0,6659	25,49	0,7081	25,52	0,7228	0,017	0,030	0,1	4,2
<i>Oxalato</i>	26,34	0,5677	26,21	0,5664	26,33	0,5618	0,070	0,003	0,3	0,5
<i>Fosfato</i>	30,70	0,2205	30,60	0,2201	30,71	0,2219	0,060	0,001	0,2	0,4
<i>Citrato</i>	33,36	0,2057	33,26	0,2056	33,37	0,2063	0,063	0,000	0,2	0,2
<i>Lítio</i>	5,761	2,3965	5,730	2,4308	5,757	2,4527	0,017	0,028	0,3	1,2
<i>Sódio</i>	8,741	0,8348	8,701	0,8293	8,741	0,8800	0,023	0,028	0,3	3,3
<i>Amônio</i>	11,11	0,5792	11,10	0,5922	11,11	0,6164	0,004	0,019	0,0	3,2
<i>Potássio</i>	16,42	0,7255	16,40	0,7126	16,43	0,7101	0,014	0,008	0,1	1,2
<i>Magnésio</i>	19,52	0,4828	19,48	0,4675	19,52	0,4516	0,024	0,016	0,1	3,3
<i>Cálcio</i>	23,67	0,9104	23,60	0,8748	23,64	0,9235	0,035	0,025	0,1	2,8

* T.R. - Tempo de Retenção

** S. A. - Sinal do Analito

12 DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados foram coletados por uma miniestação meteorológica modelo HOBO-U30-NCR, equipada com sensores de velocidade e direção dos ventos, temperatura do ar, umidade relativa do ar, radiação total, pressão barométrica e precipitação, todos eles montados em uma torre tipo tripé. Os dados coletados pelo equipamento eram armazenados em períodos de 10 em 10 minutos por 24h diárias durante todo o período nos três sítios de amostragem.

A cidade de Salvador está localizada entre o Trópico de Capricórnio e a Linha do Equador, o clima é tropical, com características quentes e úmidas e a temperatura se mantém acima dos 18°C em todos os meses do ano, com uma temperatura média de 26°C. Devido a esses formatos, a capital tem seu período mais chuvoso, de abril a junho, sem estações de seca e nos meses de Julho, agosto, setembro e outubro a temporada menos chuvosa.

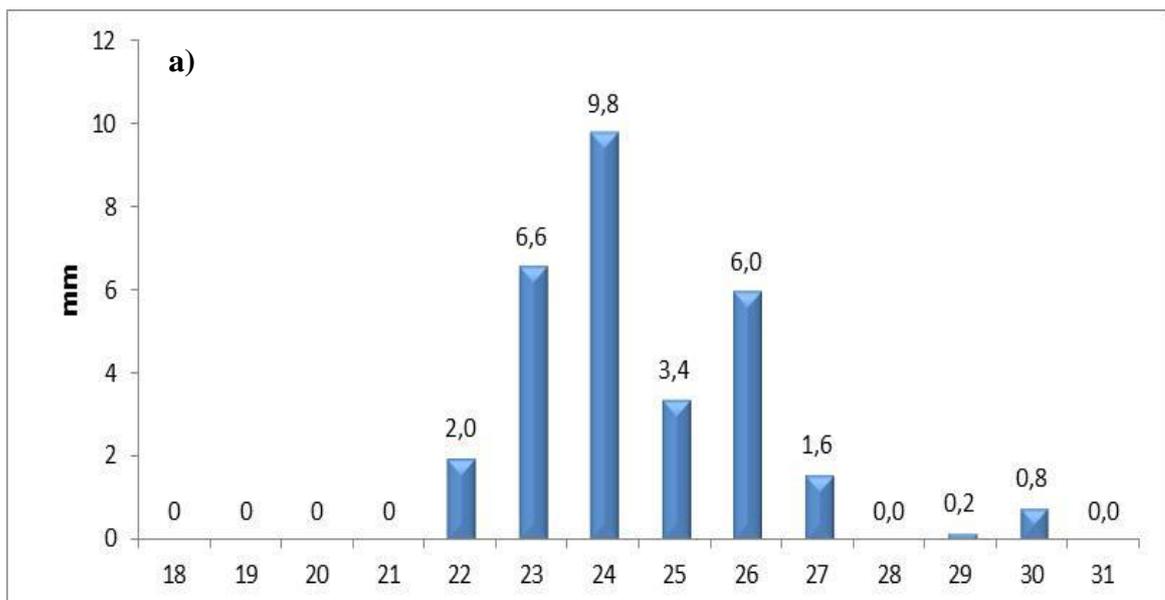
Os dados sobre temperatura, umidade, radiação solar, velocidade e direção do vento foram coletados e posteriormente tabulados e apresentados para os três sítios nas **Figuras 13 - 18**. Durante o período de amostragem, Botelho (19 de julho a 02 de agosto de 2010), Base Naval de Aratu (BNA) (13 a 28 de setembro de 2010) e Itaparica (16 a 31 de outubro de 2010)

Pelos parâmetros meteorológicos registrados durante os períodos de coleta nos sítios estudados pode-se retirar as seguintes informações: (i) o período em que foram coletados os dados em Botelho foi caracterizado por uma incidência maior de chuvas em mais da metade do período de estudo (índice pluviométrico diário variou de 0,8 a 9,8 mm); (ii) enquanto que para a Base Naval de Aratu houve uma quantidade de chuvas menor e em menor incidência; (iii) em Itaparica durante quase todo o período de coleta foi caracterizado por ausência de chuvas, exceto por um evento isolado que houve precipitação em apenas um dia (21,2 mm) (**Figura 13a – 13c**). Com relação à intensidade solar a variação foi de 111,7 – 510,8 wm^{-2}

para Botelho; de 144,5 – 340,3 wm^{-2} para Base Naval de Aratu; e 80,5 – 509,6 wm^{-2} para Itaparica.

A temperatura variou de 20,7 – 25,4°C para Botelho; de 22,5 – 24,9°C para BNA; de 23,5 – 28,6°C para Itaparica. A umidade relativa variou de 72,8 a 88,2% para Botelho, de 72,0 a 84,2% para BNA e de 69,9 a 89,4% para Itaparica. A variação da velocidade dos ventos para o sitio de Botelho ficou entre 1,5 a 6,2 m s^{-1} , para BNA ficou entre 3,9 e 8,0 m s^{-1} e para Itaparica ficou entre 1,4 e 5,4 m s^{-1} .

Apesar de, entre os três sítios estudados Botelho ter sido mais marcadamente úmido (maior nível de ocorrência de precipitação) não foi observada ausência da radiação solar neste sitio. Ainda, não foram observadas diferenças drásticas de valores de T, UR% e velocidade de ventos entre os três sítios. No que se refere a direção dos ventos observa-se que para Botelho contribuições nordeste (maior ocorrência) e No – Nordeste (menor ocorrência). Para BNAa contribuição prevalecte foi de ventos provenientes da direção Sudeste e em Itaparica teve contribuições Sul-Sudeste.



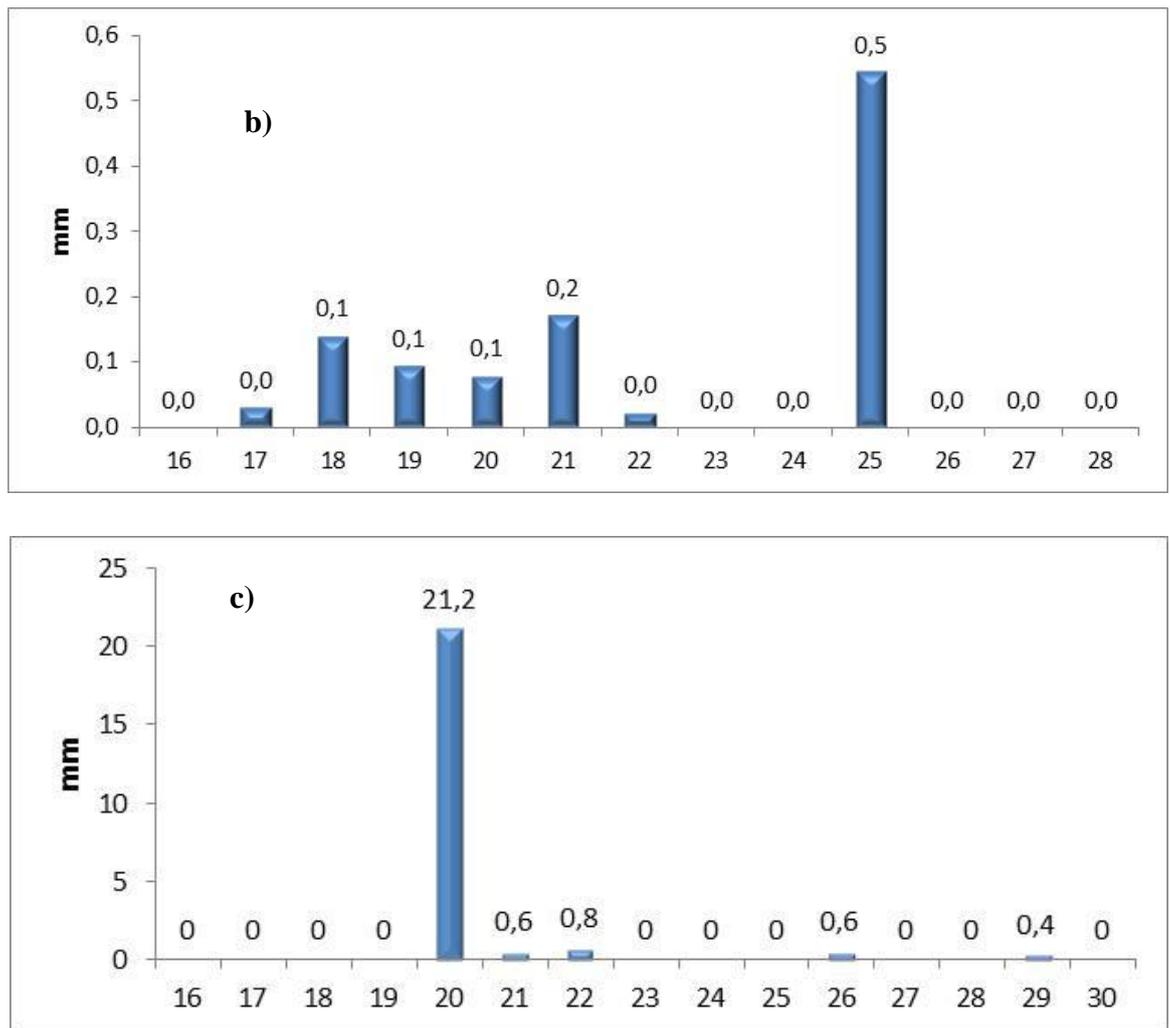


Figura 13 Variação da incidência pluviométrica durante período de amostragem no sitio de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.

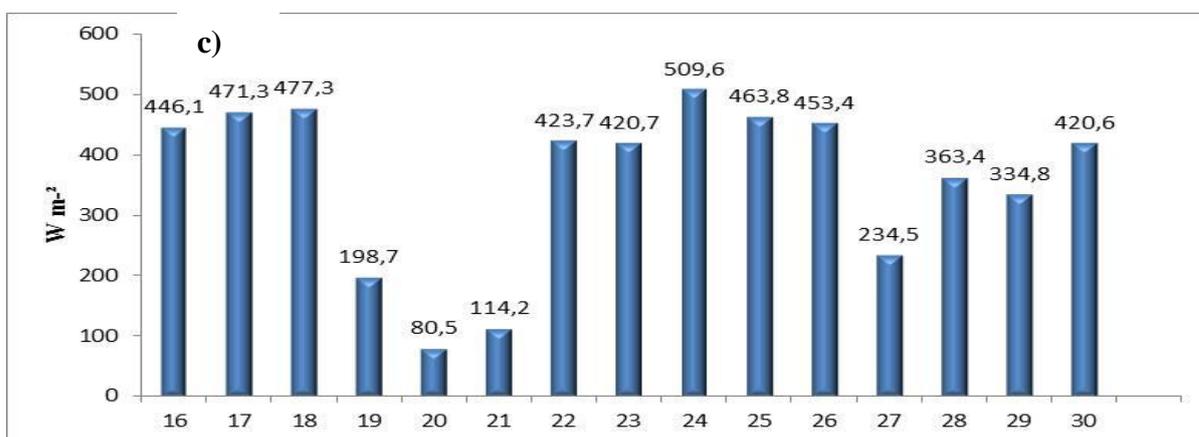
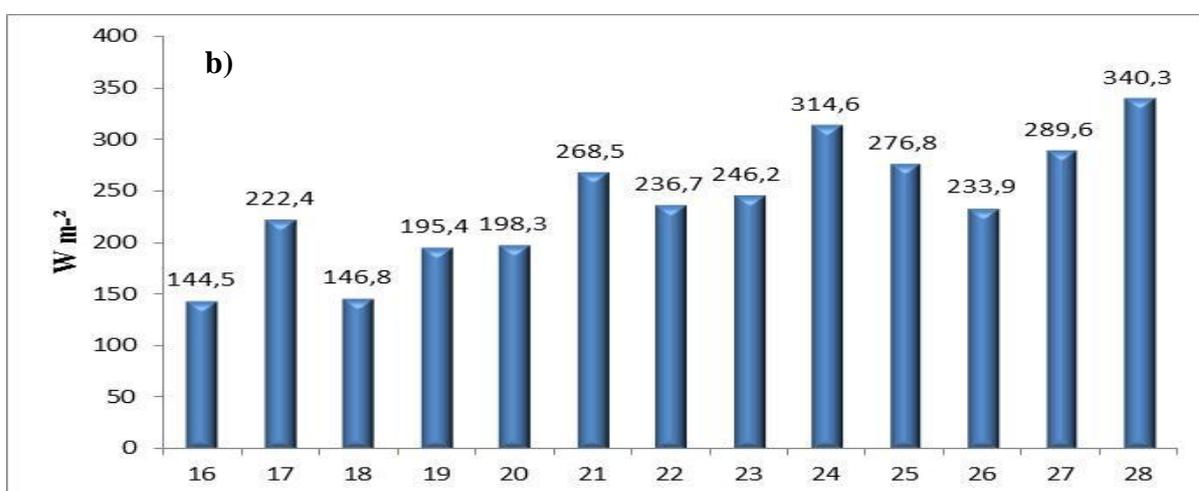
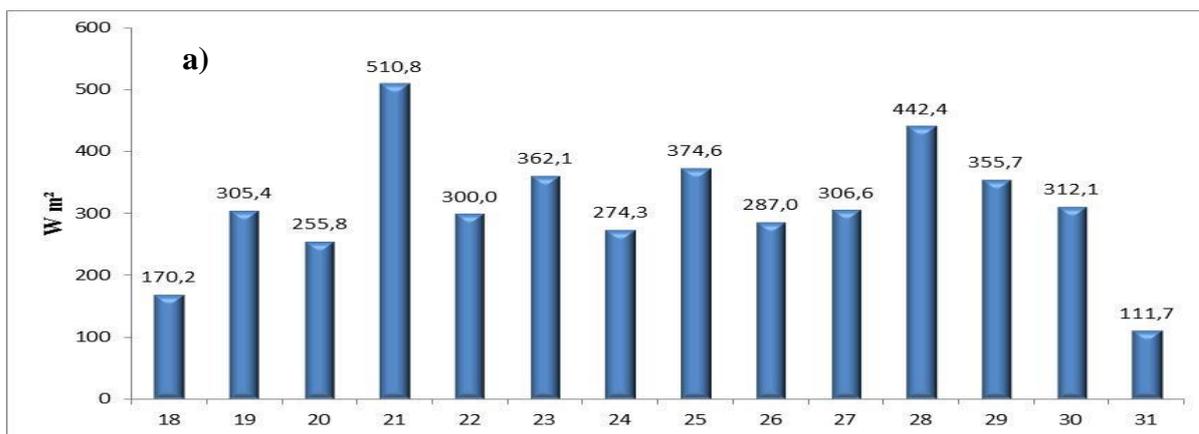


Figura 14 Variação da Radiação Solar em: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.

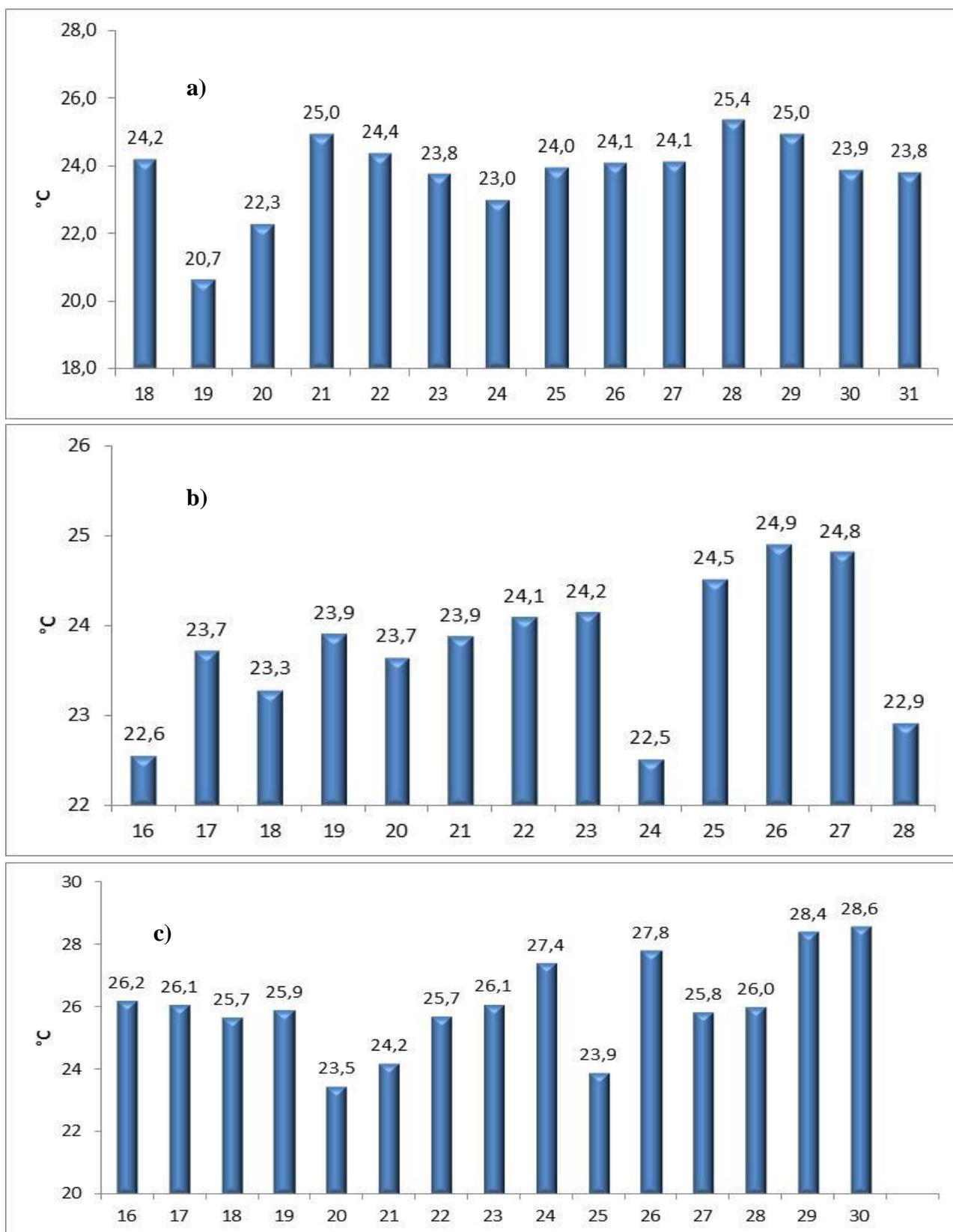


Figura 15 Gráfico da variação de temperatura nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.

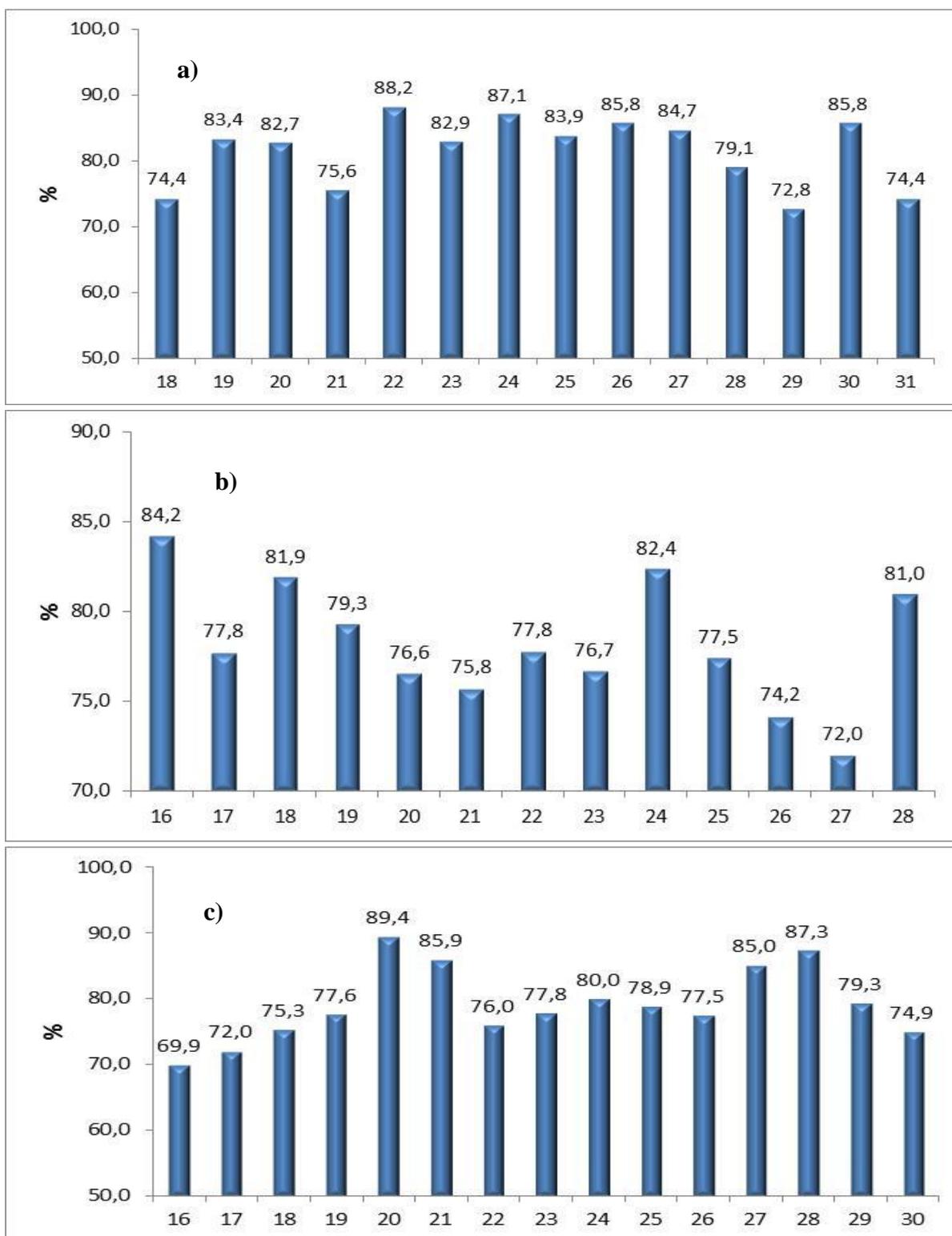


Figura 16 Média diária da Umidade Relativa medida durante a amostragem nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.

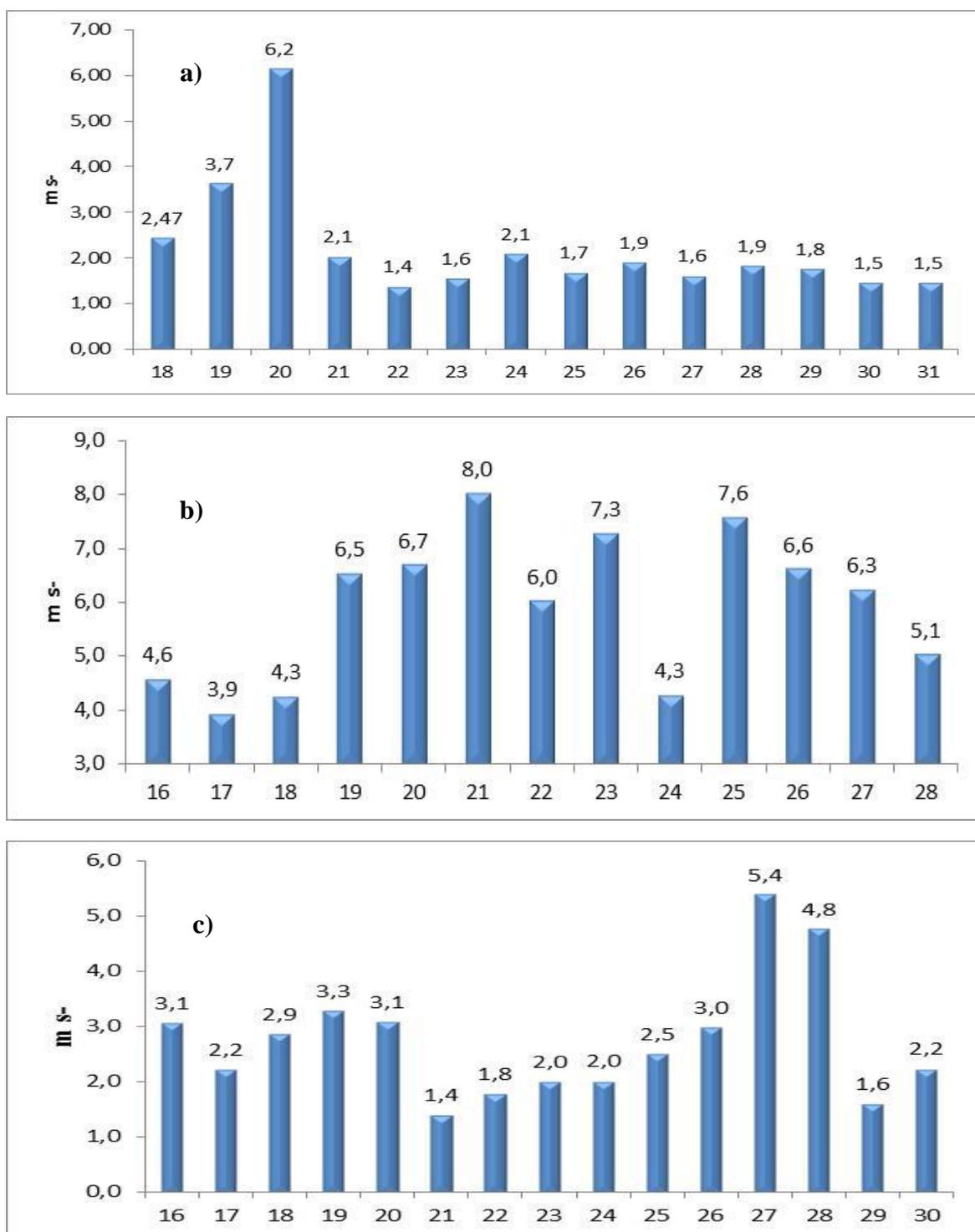


Figura 17 Gráfico da variação da velocidade média diária dos ventos durante amostragem nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.

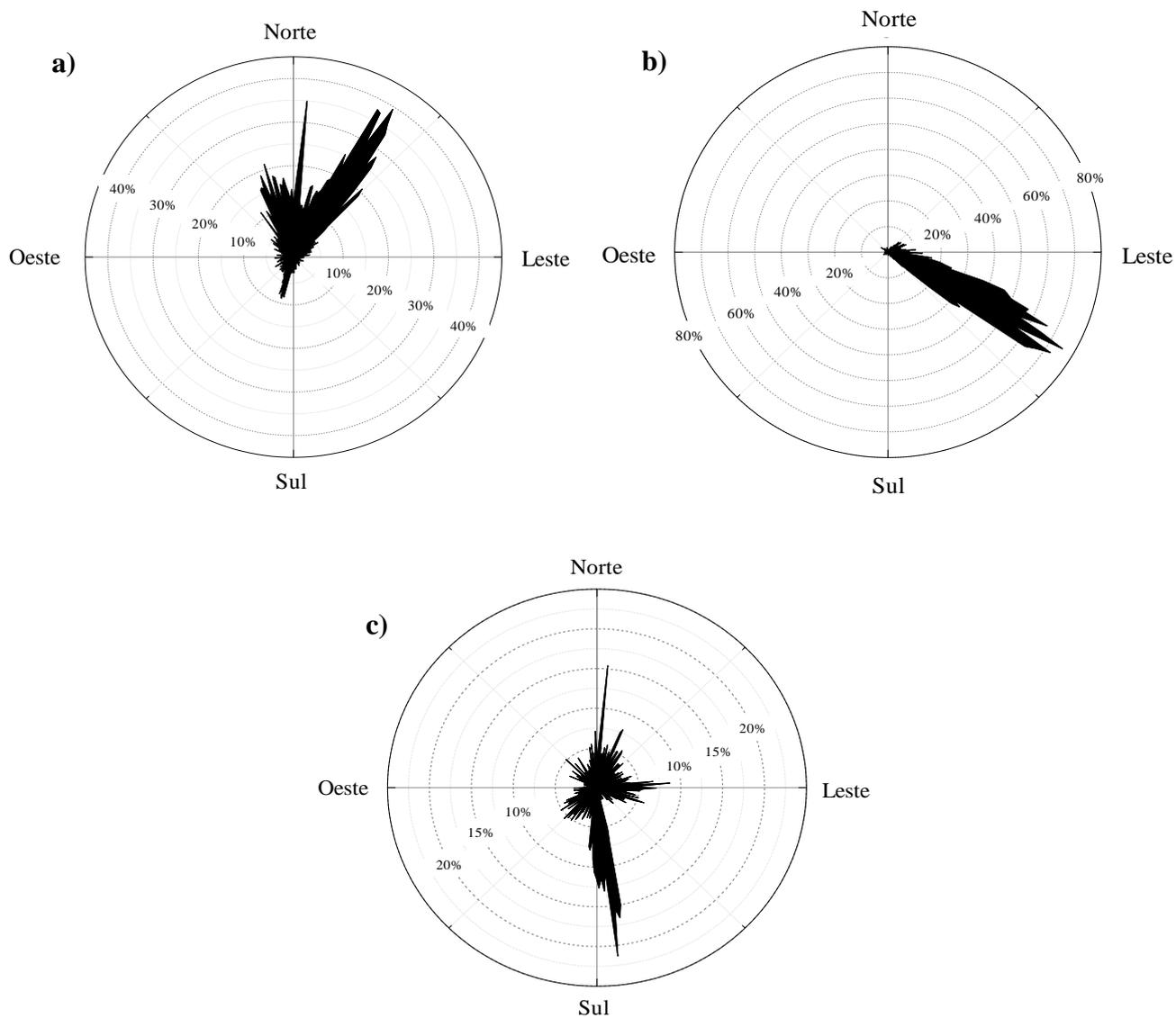


Figura 18 Gráfico da distribuição de frequência da direção dos ventos nos sítios de: a) Botelho entre 18 e 31 julho de 2010; b) Base Naval de Aratu entre 16 e 28 setembro de 2010; c) Itaparica entre 16 e 30 de outubro de 2010.

13 ÍONS MAJORITÁRIOS PRESENTES NAS FRAÇÕES PM1 E PM2.5 DE DIFERENTES LOCALIDADES DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

Foram coletadas amostras de PM1 e PM2.5 em três diferentes pontos da Baía de Todos os Santos: Botelho, localizado na Ilha de Maré (coleta feita entre 19/07 - 02/08/2010, n= 13), Base Naval de Aratu (coletado entre 13-28/09/2010, n=11) e Itaparica (coletado entre 16-31/10/2010, n=15). Nas amostras foram investigados os níveis atmosféricos de ânions orgânicos (formiato, acetato, propionato, butirato, piruvato, lactato, oxalato, succinato e citrato), ânions inorgânicos (sulfato, nitrato, cloreto, fluoreto e fosfato) e cátions mono e divalentes (lítio, sódio, potássio, amônio, magnésio e cálcio). Nas **Tabelas 12, 13 e 14** são encontrados os níveis atmosféricos dos íons estudados bem como o sumário estatístico destes para os três sítios estudados.

As amostras foram coletadas em períodos de 12 h (06-18 h e 18-06 h) diariamente, na tentativa de observar se há diferenças nos níveis encontrados durante o dia e a noite. Considerando-se os valores médios diurnos e noturnos para cada espécie, **(i)** em Botelho os principais íons presentes foram sulfato, cloreto, fosfato, nitrato e oxalato (para PM1) e sulfato, cloreto, fosfato, formiato, succinato e sódio (para PM2.5) (**Tabela 12**); **(ii)** na Base Naval de Aratu (BNA) os principais íons presentes foram sulfato, magnésio, cloreto, formiato e acetato (PM1 e PM2.5) (**Tabela 13**) e **(iii)** em Itaparica os principais íons foram sulfato, formiato, acetato, cloreto e nitrato (PM1 e PM2.5) (**Tabela 14**). Não foram encontradas nas amostras de nenhum sítio estudado os íons lítio, piruvato e citrato; por sua vez, o íon fluoreto foi encontrado apenas em Botelho.

Tabela 12 Sumário estatístico para íons majoritários nas frações PM1 e PM2.5 do material particulado atmosférico de Botelho. Concentração em ng m⁻³ e n=13.

<i>Espécie</i>	<i>Média</i>		<i>Mediana</i>		<i>Máximo</i>		<i>Mínimo</i>		<i>Des. Padrão</i>	
	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>
PM1										
<i>Fluoreto</i>	0,44	0,49	0,78	0,16	1,28	1,33	0,07	0,06	0,52	0,49
<i>Lactato</i>	4,91	3,63	6,49	5,25	12,7	10,8	1,80	1,71	2,66	2,56
<i>Acetato</i>	0,92	0,98	2,17	1,47	3,29	3,45	nd*	nd	0,85	1,26
<i>Formiato</i>	2,79	2,93	2,39	2,26	2,99	14,9	1,99	1,90	12,8	3,67
<i>Cloreto</i>	50,61	42,25	28,6	23,5	95,2	36,2	12,2	9,46	21,4	6,42
<i>Nitrato</i>	7,14	6,55	6,01	5,84	13,4	15,5	2,22	3,29	2,79	3,45
<i>Succinato</i>	0,78	1,16	0,73	0,72	1,20	1,28	0,52	0,27	0,22	0,32
<i>nss-Sulfato</i>	63,17	62,26	59,9	66,7	87,6	88,7	52,0	23,3	12,1	19,6
<i>Oxalato</i>	2,70	1,79	2,99	1,83	44,2	5,82	1,86	0,14	11,7	1,99
<i>Fosfato</i>	37,32	37,19	0,33	1,06	44,9	49,6	nd	nd	20,6	22,8
<i>Sódio</i>	4,15	5,16	4,00	5,24	5,10	6,92	2,92	1,33	0,76	2,17
<i>Amônio</i>	0,12	0,18	0,11	0,18	0,21	0,30	0,08	0,07	0,04	0,08
<i>Potássio</i>	0,20	0,26	0,18	0,26	0,27	0,36	0,13	0,07	0,05	0,11
<i>Magnésio</i>	0,23	0,28	0,22	0,26	0,31	0,41	0,19	0,16	0,04	0,09
<i>Cálcio</i>	0,31	0,33	0,33	0,30	0,46	0,52	0,22	0,21	0,08	0,11
PM2.5										
<i>Fluoreto</i>	0,60	0,38	0,78	0,16	1,28	1,33	0,07	0,06	0,52	0,49
<i>Lactato</i>	6,93	5,43	6,49	5,25	12,7	10,8	1,80	1,71	2,66	2,56
<i>Acetato</i>	2,02	1,47	2,17	1,47	3,29	3,45	nd	nd	0,85	1,26
<i>Formiato</i>	3,83	5,04	8,67	10,2	26,7	44,9	6,60	6,27	6,54	13,9
<i>Cloreto</i>	29,14	24,16	28,6	23,6	95,2	36,2	12,2	9,46	21,4	6,42
<i>Nitrato</i>	5,39	6,10	6,01	5,84	13,4	15,5	2,22	3,29	2,79	3,45
<i>Succinato</i>	0,77	0,71	0,73	0,72	137	138	0,52	0,27	37,9	38,2
<i>nss-Sulfato</i>	62,69	62,48	59,9	66,7	87,6	88,8	0,92	7,31	21,4	24,6
<i>Oxalato</i>	3,06	3,42	2,99	1,83	44,2	5,82	1,86	0,14	11,7	1,99
<i>Fosfato</i>	40,92	44,45	0,33	1,06	44,8	49,6	nd	nd	20,6	22,8
<i>Sódio</i>	11,34	10,96	13,1	11,8	17,0	17,4	5,12	5,85	4,27	4,25
<i>Amônio</i>	0,06	0,06	0,07	0,07	0,54	0,32	nd	0,01	0,17	0,09
<i>Potássio</i>	0,12	0,15	0,09	0,18	0,32	0,27	nd	0,01	0,10	0,09
<i>Magnésio</i>	0,48	0,45	0,62	0,58	0,79	0,82	0,12	0,15	0,26	0,26
<i>Cálcio</i>	0,36	0,36	0,35	0,29	0,75	0,80	nd	nd	0,23	0,30

*nd = não detectado.

Tabela 13 Sumário estatístico para íons majoritários nas frações PM1 e PM2.5 do material particulado atmosférico da Base Naval de Aratu. Concentração em ng m⁻³ e n=11.

<i>Espécie</i>	<i>Média</i>		<i>Mediana</i>		<i>Máximo</i>		<i>Mínimo</i>		<i>D. Padrão</i>	
	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>
PM1										
<i>Acetato</i>	2,18	2,15	2,16	2,10	2,63	12,49	1,98	1,57	0,21	3,31
<i>Formiato</i>	2,21	2,24	2,18	2,18	2,69	13,40	2,03	1,64	0,21	3,57
<i>Cloreto</i>	2,75	3,09	2,30	3,38	6,16	9,94	1,55	0,76	1,57	2,58
<i>Nitrato</i>	1,09	1,21	1,00	1,12	2,41	2,94	0,59	0,40	0,56	0,83
<i>Succinato</i>	0,44	0,16	0,17	0,15	2,27	0,87	0,14	0,10	0,74	0,23
<i>nss-Sulfato</i>	8,22	9,36	8,44	9,59	16,05	41,63	4,35	5,12	3,67	10,60
<i>Oxalato</i>	1,32	0,24	0,25	0,24	7,81	0,58	0,19	0,13	2,86	0,13
<i>Fosfato</i>	nd	0,29	nd	0,28	nd	1,56	nd	0,25	nd	0,41
<i>Sódio</i>	1,01	0,83	0,99	0,84	1,57	1,48	0,44	0,34	0,40	0,35
<i>Amônio</i>	0,27	0,23	0,26	0,23	0,46	0,28	0,18	0,20	0,09	0,03
<i>Magnésio</i>	3,80	3,45	3,73	3,45	4,68	3,78	3,28	3,15	0,44	0,22
PM2.5										
<i>Acetato</i>	2,31	5,08	2,38	2,26	2,58	13,38	1,96	1,98	0,21	5,70
<i>Formiato</i>	2,35	5,15	2,36	2,36	2,51	13,72	2,08	0,80	0,14	6,00
<i>Cloreto</i>	10,97	15,32	11,22	16,43	20,61	54,58	2,39	1,73	5,75	18,47
<i>Nitrato</i>	1,93	2,70	1,95	2,09	2,85	19,60	1,06	1,00	0,52	7,27
<i>Succinato</i>	0,21	0,55	0,20	0,35	0,28	1,43	0,15	0,18	0,04	0,60
<i>nss-Sulfato</i>	5,94	11,56	4,51	12,32	13,87	55,86	3,06	3,48	3,88	19,47
<i>Oxalato</i>	0,30	0,52	0,27	0,29	0,40	2,52	0,20	0,20	0,07	0,92
<i>Fosfato</i>	nd	0,75	nd	0,39	nd	2,02	nd	0,30	nd	0,83
<i>Sódio</i>	3,80	2,83	4,12	3,25	5,68	4,50	2,03	1,21	1,17	1,29
<i>Amônio</i>	0,29	0,29	0,26	0,28	0,41	0,42	0,19	0,20	0,06	0,05
<i>Potássio</i>	0,10	0,08	0,10	0,08	0,18	0,10	0,03	0,06	0,04	0,02
<i>Magnésio</i>	4,67	4,81	4,86	4,80	5,51	5,09	3,80	3,95	0,63	0,40
<i>Acetato</i>	2,31	5,08	2,38	2,26	2,58	13,38	1,96	1,98	0,21	5,70

Tabela 14 Sumário estatístico para íons majoritários nas frações PM1 e PM2.5 do material particulado atmosférico de Itaparica. Concentração em ng m⁻³ e n=15.

<i>Espécie</i>	<i>Média</i>		<i>Mediana</i>		<i>Máximo</i>		<i>Mínimo</i>		<i>D. Padrão</i>	
	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>	<i>Dia</i>	<i>Noite</i>
PM1										
<i>Acetato</i>	9,13	12,04	11,97	12,85	23,68	21,92	1,15	0,01	6,87	6,17
<i>Formiato</i>	10,03	10,54	13,44	13,30	16,65	17,02	1,63	0,31	6,21	5,59
<i>Butirato</i>	0,28	0,24	0,29	0,25	0,43	0,79	0,18	nd	0,07	0,16
<i>Cloreto</i>	5,86	6,43	6,10	5,75	12,10	22,84	2,32	3,41	2,91	4,65
<i>Nitrato</i>	6,59	4,92	6,06	5,06	11,12	31,89	2,66	2,58	2,68	6,90
<i>Succinato</i>	0,98	1,09	0,85	1,16	2,26	2,26	0,19	0,32	0,58	0,58
<i>nss-Sulfato</i>	89,25	82,00	87,65	81,00	161,05	108,02	43,41	60,01	31,80	12,00
<i>Oxalato</i>	1,98	1,89	1,83	1,70	3,89	4,74	0,69	0,93	0,98	0,97
<i>Fosfato</i>	4,78	4,94	4,88	5,07	5,73	5,73	3,06	3,53	0,70	0,69
<i>Sódio</i>	1,13	1,07	0,93	1,09	6,03	2,62	0,46	0,47	1,36	0,51
<i>Amônio</i>	0,43	0,37	0,45	0,36	0,82	0,61	0,11	0,13	0,21	0,11
<i>Potássio</i>	2,23	2,25	1,95	2,21	4,99	4,00	0,01	0,59	2,36	1,92
<i>Magnésio</i>	2,08	2,27	1,77	2,65	4,87	5,03	nd	nd	2,02	1,78
PM2.5										
<i>Acetato</i>	16,74	18,03	16,59	18,43	20,16	22,42	11,07	13,68	2,22	2,16
<i>Formiato</i>	9,18	10,20	9,77	11,28	12,92	14,10	5,12	6,67	2,55	2,34
<i>Butirato</i>	0,30	0,29	0,31	0,31	0,38	0,48	0,16	0,15	0,06	0,09
<i>Cloreto</i>	42,96	47,49	43,47	44,58	132,45	97,98	4,79	22,16	32,04	22,32
<i>Nitrato</i>	24,92	17,21	26,64	17,69	49,15	41,47	4,08	6,58	12,19	9,47
<i>Succinato</i>	0,99	0,91	1,10	0,92	2,09	2,27	0,22	0,04	0,50	0,58
<i>nss-Sulfato</i>	84,35	87,69	77,66	82,68	126,73	207,22	37,67	35,16	24,69	38,92
<i>Oxalato</i>	2,99	2,58	2,57	2,33	8,30	5,23	0,88	1,09	2,01	1,02
<i>Fosfato</i>	1,22	1,22	1,30	1,28	1,78	2,10	0,46	0,50	0,36	0,44
<i>Sódio</i>	3,72	3,69	3,93	3,91	8,71	8,23	1,05	0,00	1,97	1,94
<i>Amônio</i>	0,50	0,45	0,50	0,42	0,74	1,05	0,23	0,28	0,13	0,19
<i>Potássio</i>	0,13	0,09	0,11	0,09	0,24	0,24	0,07	0,07	0,06	0,05
<i>Magnésio</i>	4,53	4,67	4,61	4,64	6,33	5,94	3,26	3,70	0,79	0,61

13.1 Comparação Dia e Noite

Na comparação entre os níveis atmosféricos para os períodos diurno e noturno dos íons estudados em Botelho para a fração PM1 e a fração PM2.5 (**Figura 19 e 20**); para a Base Naval de Aratu frações PM1 e PM2.5 (**Figura 21 e 22**) e também para Itaparica frações PM 1 e PM2.5 (**Figura 23 e 24**). Nas **Figuras 19 – 24** pode-se perceber que não há diferença significativas entre o dia e a noite. Na tentativa de averiguar se houve diferença significativa entre os níveis atmosféricos dos íons entre o dia e noite foi feita a relação dia/noite. Se dia/noite for muito diferente de 1,0 (ou seja, se dia/noite $\gg 1$ ou dia/noite $\ll 1$) supõe-se diferenças entre os dois períodos estudados e, nesse caso, provavelmente, diferentes fontes tenham contribuído para as concentrações encontradas de cada espécie, em cada período estudado. Se dia/noite $\sim 1,0$; considera-se que não há diferença apreciável entre os períodos noturno e diurno para as espécies em questão, e portanto, houve contribuições similares das fontes durante o dia e a noite.

As relações dia/noite calculadas para a fração PM1 variou de 0,89 (fluoreto) a 1,35 (lactato), de 1,01 (sulfato) a 0,90 (succinato), e de 0,92 (cloreto) a 1,00 (formiato) para Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica, respectivamente. Por sua vez, as razões dia/noite para a fração PM2.5 variaram de 0,93 (acetato) a 1,00 (fosfato), de 0,90 (cloreto) a 0,90 (formiato), e de 1,00 (butirato) a 1,08 (succinato) para Botelho, Base Naval de Aratu e Itaparica, respectivamente. De acordo com os valores acima, não foi observado uma prevalência/preferência dos íons em um determinado período (diurno ou noturno).

Para se ter certeza que não houve nenhuma diferença estatisticamente significante dos íons estudados entre o dia e a noite foi efetuado um teste de PCA (análise de componentes principais), utilizando uma plataforma de tratamento estatístico (Statistica – StatSoft 7.0 – 2004 – USA) conforme é observado na **Figura 25a**.

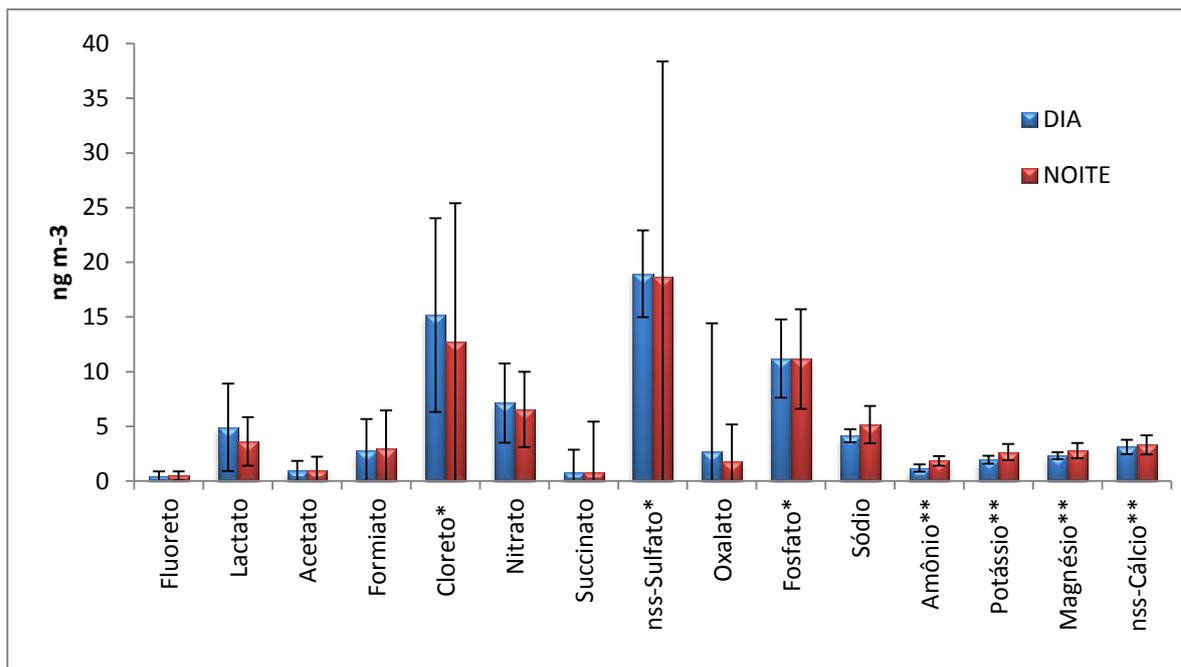


Figura 19 Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM1 de Botelho (coleta entre 19/07 - 02/08/2010). As espécies assinaladas com * tiveram seus valores multiplicados por 0,3; as com ** tiveram seus valores multiplicados por 10 e as com. As barras de erro indicam +/- o desvio padrão.

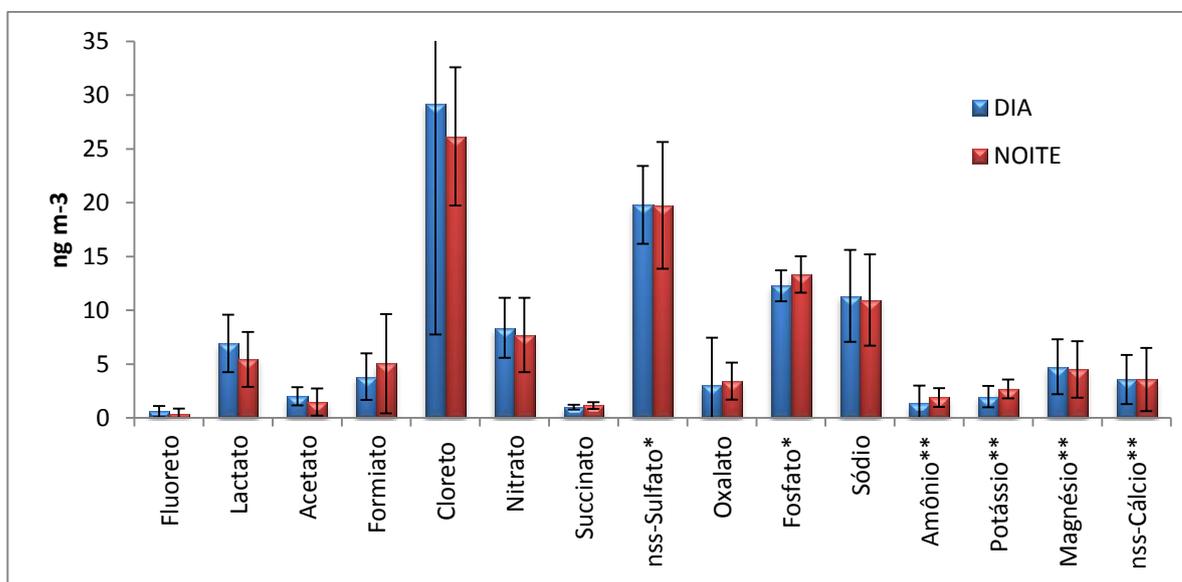


Figura 20 Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM2.5 de Botelho (coleta entre 19/07 - 02/08/2010). As espécies assinaladas com * tiveram seus valores multiplicados por 0,3; as com ** tiveram seus valores multiplicados por 10. As barras de erro indicam +/- o desvio padrão.

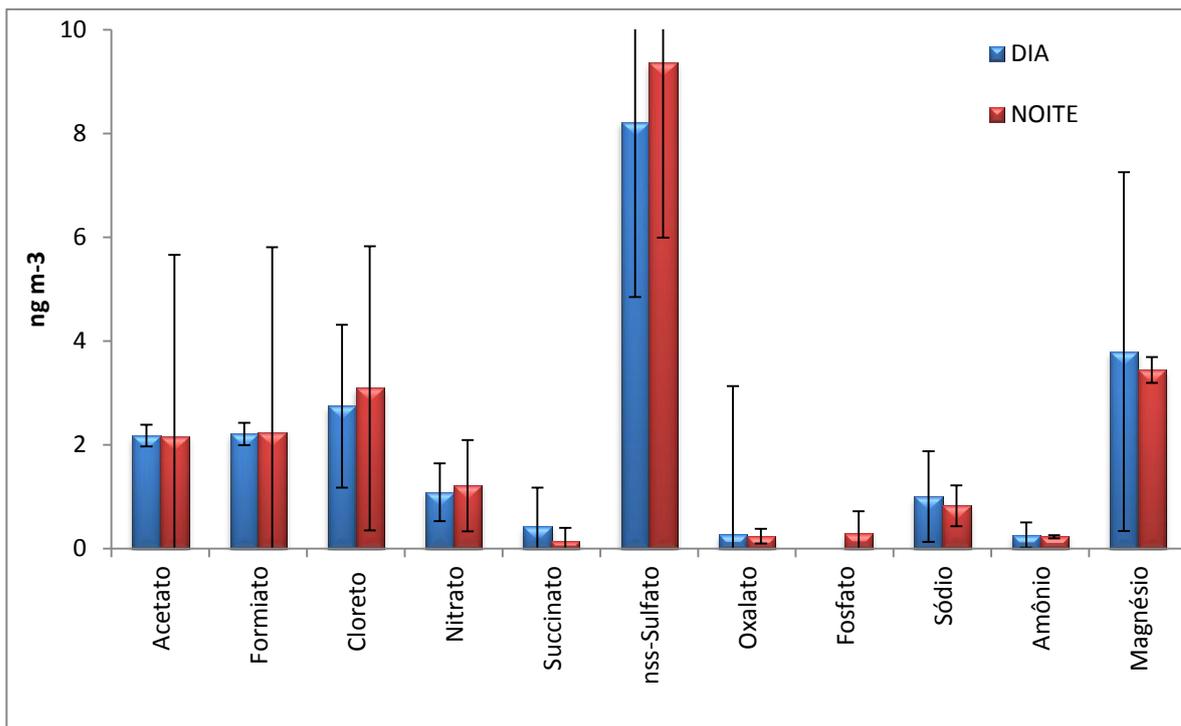


Figura 21 Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurnos e noturnos dos íons majoritários presentes na fração PM1 da Base Naval de Aratu (coleta entre 13-18/09/2010). As barras de erro indicam +/- o desvio padrão.

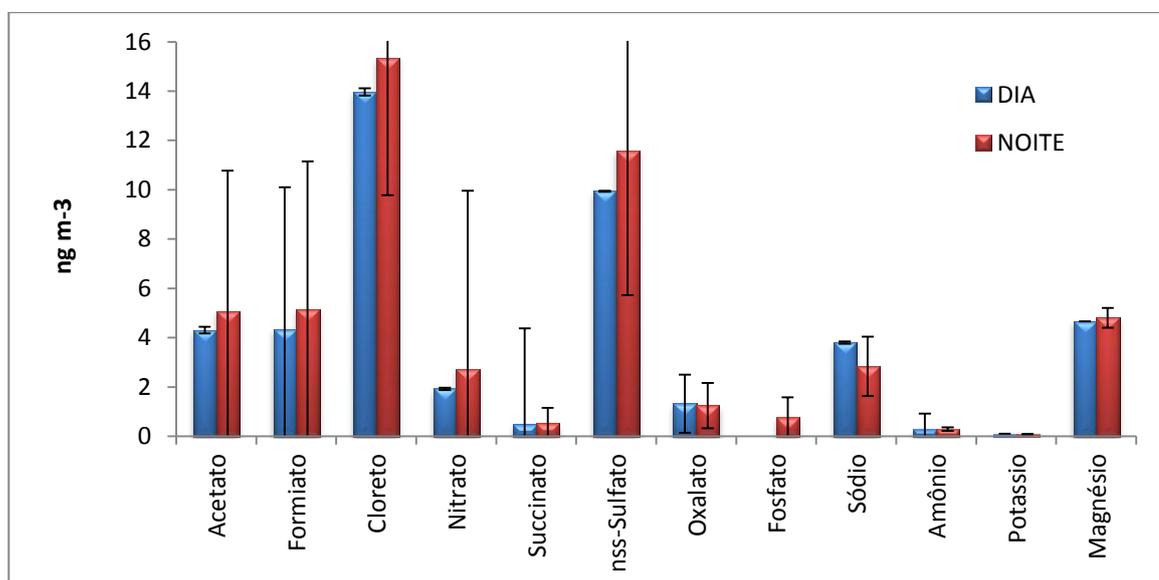


Figura 22 Comparação entre os dos níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM2.5 da Base Naval de Aratu (coleta entre 13-18/09/2010). As barras de erro indicam +/- o desvio padrão.

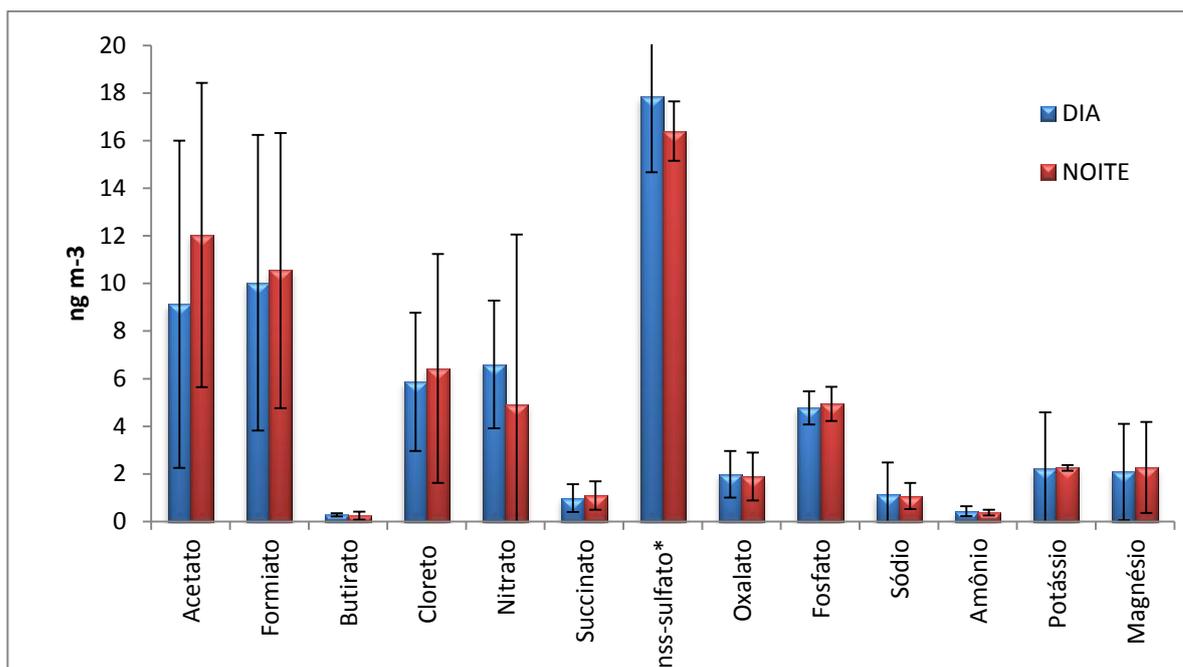


Figura 23 Comparação entre os dois níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM1 de Itaparica (coleta entre 16-31/10/2010). As espécies assinaladas com * tiveram seus valores multiplicados por 0,2. As barras de erro indicam +/- o desvio padrão.

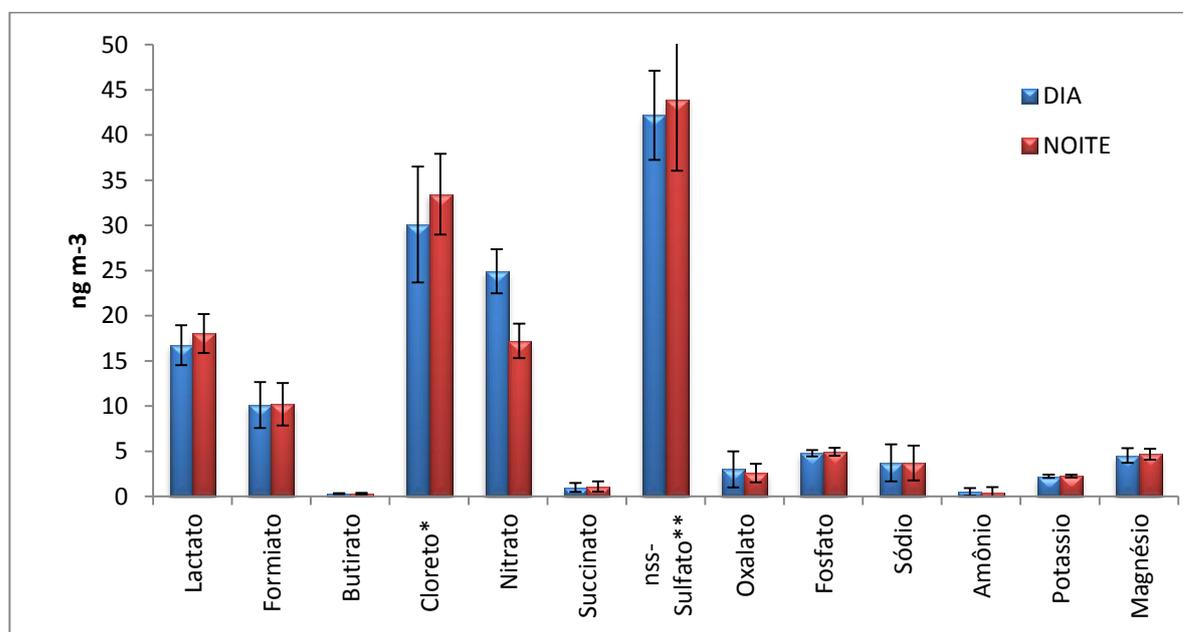


Figura 24 Comparação entre os dois níveis atmosféricos diurno e noturno dos íons majoritários presentes na fração PM2.5 de Itaparica (coleta entre 16-31/10/2010). As espécies assinaladas com * tiveram seus valores multiplicados por 0,7 e as espécies assinaladas com ** tiveram seus valores multiplicados por 0,5. As barras de erro indicam +/- o desvio padrão.

Os dados foram tratados segundo PCA que mostraram (**Figura 25a**) as interações entre os diversos fatores. Nesta análise foi notado um agrupamento visível entre os sítios, no entanto, não há diferenciação significativa entre os períodos dia e noite, para cada um dos sítios. Logo, as fontes que emitiram os íons orgânicos e inorgânicos entre os períodos noturno e diurno foram provavelmente similares. Ainda, dentre as possíveis fontes atuantes, as reações fotoquímicas não contribuíram significativamente para as espécies estudadas visto que não foram observadas diferenças dos níveis atmosféricos encontrados para as espécies estudadas entre o período de insolação (diurno) e sem insolação (noturno).

Ainda, apesar da intensidade solar favorável para ocorrência de reações fotoquímicas, durante todos os períodos de coleta de amostras a umidade relativa foi alta (RH acima de 70% para os três sítios estudados) e houve eventos de chuva recorrentes para Botelho e esporádicos para Itaparica que devem ter contribuído para o desfavorecimento da ocorrência de reações fotoquímicas.

Na **Figura 25b**, o gráfico gerado pelo mesmo tratamento é possível observar os íons majoritários que mais contribuem para caracterizar cada sítio. Para as amostras da Base Naval de Aratu (verde a amarelo) a espécie que mais contribuiu para sua separação foi o magnésio, para o sitio de Botelho as concentrações maiores de cloreto e lactato e para Itaparica as concentrações de acetato e formiato.

13.2 Comparação entre as frações PM1 e PM2.5

Nesta comparação foi possível observar (**Figura 25a**) o agrupamento preferencial entre as amostras do mesmo sítios, no entanto as amostras não se agruparam de acordo com o período de amostragem (Dia/Noite) o que já tinha sido constatado anteriormente.

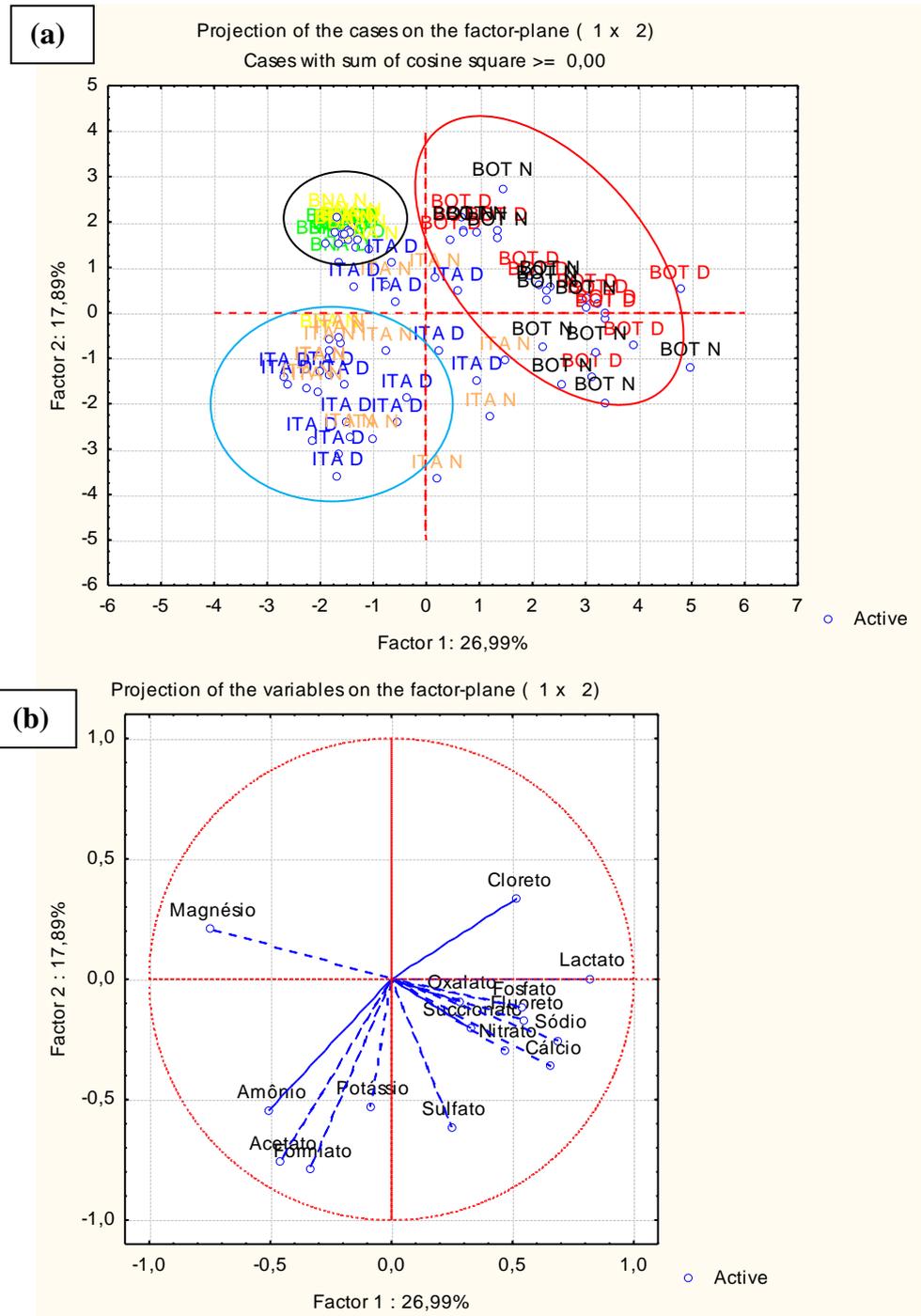


Figura 25 Análise de PCA por agrupamento para (a) os valores diurno (D) e noturno (N) dos sítios Botelho (BOT), Base Naval de Aratu (BNA) e Itaparica (ITA), (b) gráfico de pesos para as espécies estudadas.

Considerando-se que não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre as amostras coletadas entre o dia e a noite para os três sítios estudados, foi então feita comparação entre os níveis encontrados para cada espécie, entre as frações PM1 e PM2.5, tendo como referência valores médios para cada 24 h de amostragem (**Figuras 26 - 28**).

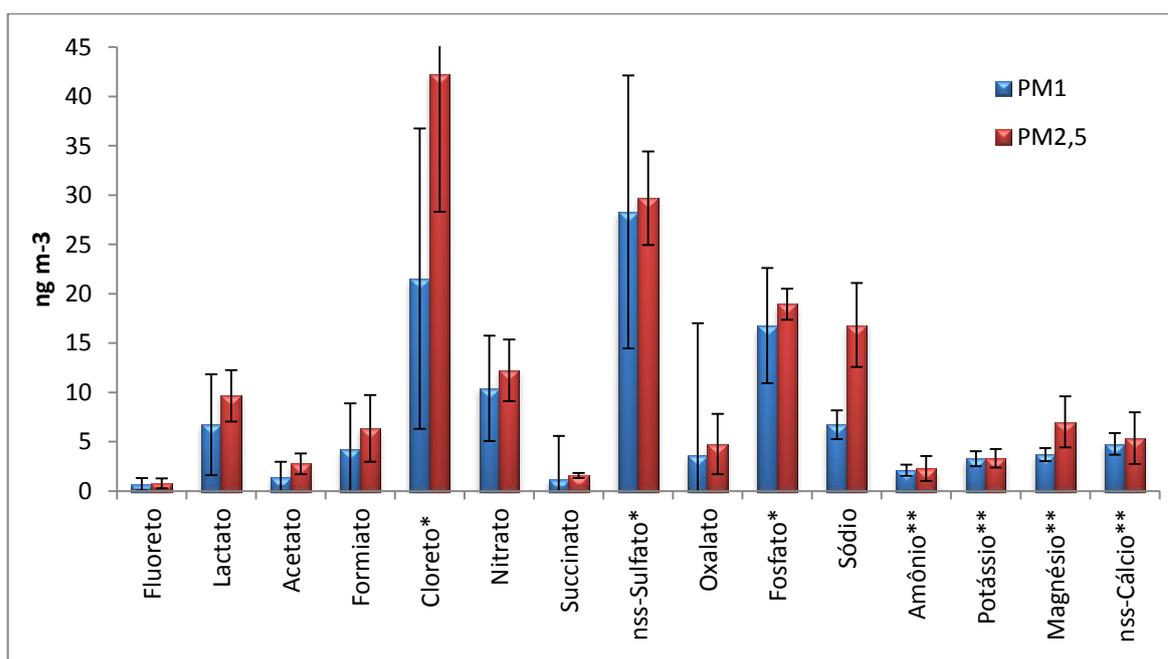


Figura 26 Comparação dos níveis atmosféricos dos íons majoritários estudados presentes nas frações PM1 e PM2.5 em Botelho. As barras indicam +/- o desvio padrão. (* Valores multiplicados pelo fator 0,3. ** Valores multiplicados pelo fator 10)

Em Botelho os íons fluoreto, lactato, formiato, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, fosfato, amônio, potássio e cálcio estiveram presentes preferencialmente na fração PM1 enquanto acetato, cloreto, sódio e magnésio estiveram presentes predominantemente na fração PM2.5. Por sua vez, na BNA apenas o íon amônio mostrou-se prioritariamente na fração PM1 fluoreto, acetato, formiato, cloreto, nitrato, oxalato, sulfato, fosfato, sódio, magnésio e succinato apresentaram-se com níveis maiores de concentração na fração PM2.5. Por último, em Itaparica os íons magnésio, sódio, sulfato, nitrato e cloreto estiveram preferencialmente

em PM2.5; e oxalato, potássio, formiato, butirato, succinato e fosfato apresentaram-se em níveis atmosféricos maiores na fração PM1.

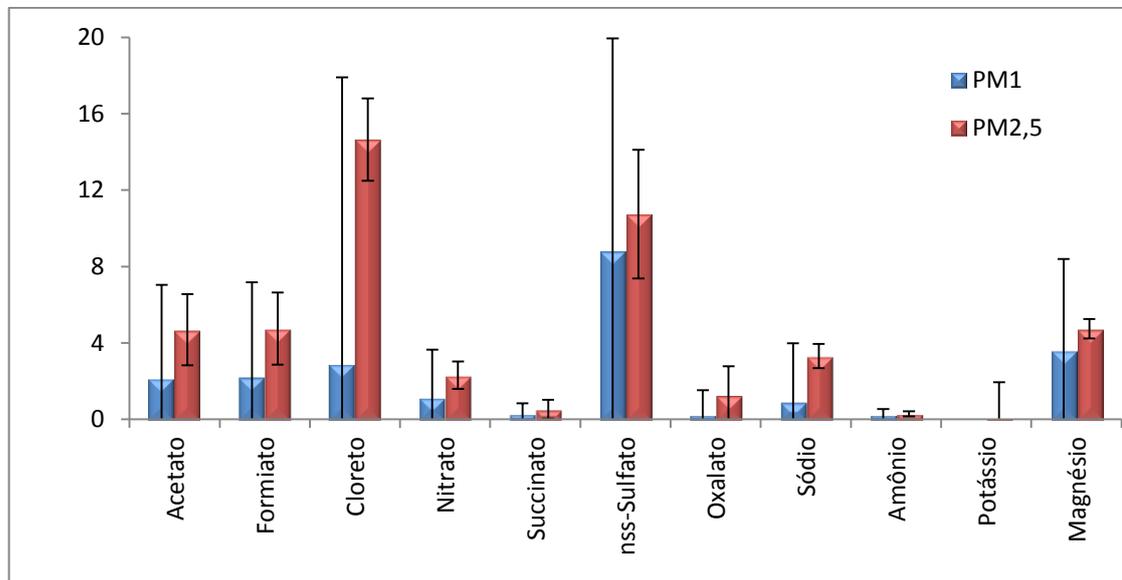


Figura 27 Comparação dos níveis atmosféricos dos íons majoritários estudados presentes nas frações PM1 e PM2.5 na Base Naval de Aratu. As barras indicam +/- o desvio padrão.

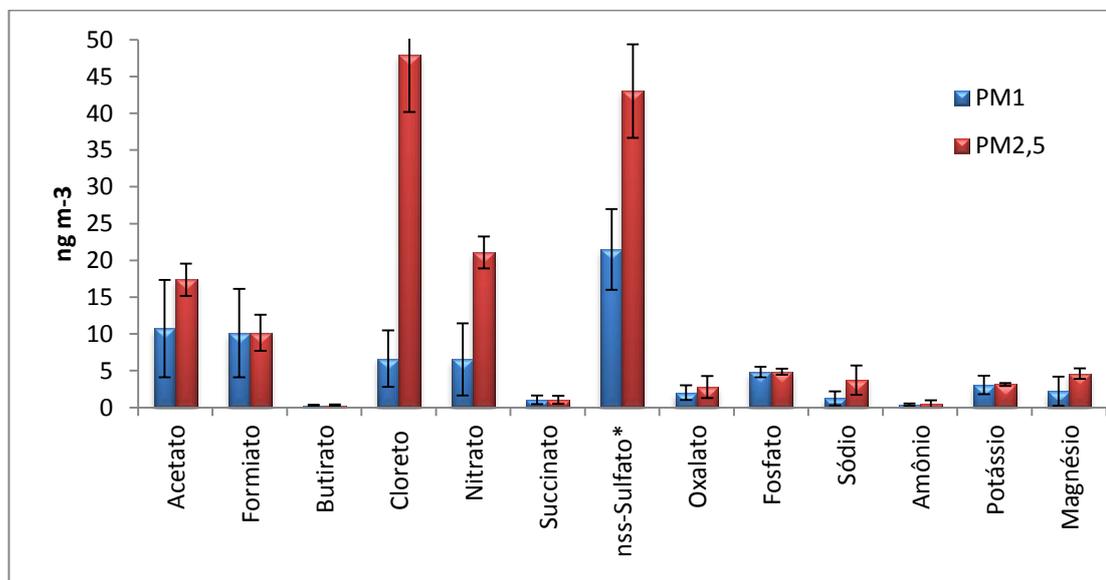


Figura 28 Comparação dos níveis atmosféricos dos íons majoritários estudados presentes nas frações PM1 e PM2.5 em Itaparica. As barras indicam +/- o desvio padrão. (* Valores multiplicados por 0,1)

13.3 Espécies Derivadas da água do mar

Apesar de que, preferencialmente, a fração do material particulado que tem contribuições relativas altas da origem de sal marinho geralmente seja a grossa, foi investigada se o spray marinho teve alguma contribuição relativa importante para as frações PM1 e PM2.5 neste presente estudo já que os pontos de coleta de amostras estão localizados muito próximos do mar.

Segundo Souza *et al* (2010), os íons cloreto, sulfato, sódio, potássio, cálcio e magnésio presentes no material particulado atmosférico podem ter como origem a água do mar [71]. Os elementos Na, K, Mg e Ca podem também constituir a fração insolúvel em água do MP atmosférico quando associados à estrutura de minerais formadores da crosta terrestre, como a dos feldspatos, por exemplo. O íon Na^+ é frequentemente utilizado como traçador conservativo da água do mar em amostras de água de chuva e MP atmosférico, sendo assim, a parcela de origem marinha dos íons cloreto, sulfato, potássio, cálcio e magnésio pode ser calculada através da Equação 1:

$$[\text{X}]_{\text{mar}} = \{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}} \times [\text{Na}^+]_{\text{analisado}} \quad (\text{eq. 15})$$

na qual $[\text{X}]_{\text{mar}}$ representa a concentração de um dos íons cloreto, sulfato, potássio, cálcio e magnésio presentes no MP cuja origem é atribuída exclusivamente à água do mar, $\{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}}$ é a razão entre as concentrações dos íons X e Na^+ na água do mar e $[\text{Na}^+]_{\text{analisado}}$ corresponde à concentração do íon Na^+ determinada no MP. As razões molares $\{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}}$ para os íons cloreto, magnésio, cálcio, potássio e sulfato são, respectivamente, 1,1637; 0,1126; 0,0219; 0,0218 e 0,0602, calculados com base nas concentrações desses íons na água do mar. A diferença entre a concentração do íon X determinado no MP, designada por $[\text{X}]_{\text{total}}$, e a concentração atribuída à água do mar, $[\text{X}]_{\text{mar}}$ (Equação 1) fornece a

concentração do íon X atribuída a outras fontes (naturais e/ou antrópicas). Essa diferença é designada concentração em excesso (em relação à água do mar), representada por $[X]_{\text{excesso}}$ na Equação 2 (Souza et al 2010; de Ávila, 2011):

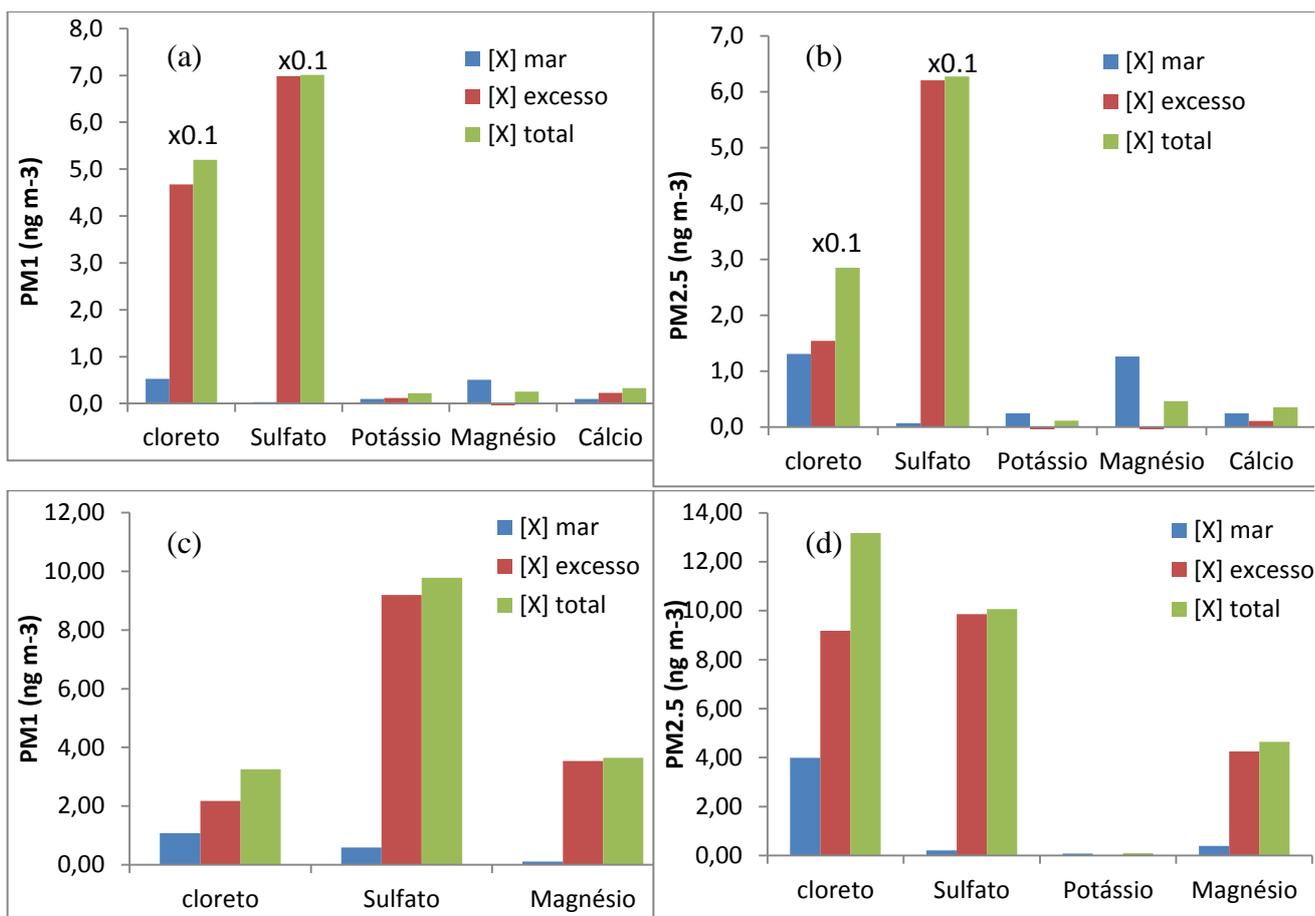
$$[X]_{\text{excesso}} = [X]_{\text{total}} - [X]_{\text{mar}} \quad (\text{eq. 16})$$

Ainda, os íons nitrato e amônio encontram-se presentes na água do mar em concentrações traços e muito variáveis ($<1\text{-}500 \mu\text{g L}^{-1}$) (Millero, 2006; Riley e Chester, 1971) portanto, considera-se que suas origens não têm relação direta com o aerossol de sal marinho. Sendo assim, originam-se de outras fontes, dentre elas podem ser citadas a oxidação dos gases NO_x (para o nitrato) e amônia (NH_3) e posterior conversão gás-partícula (Souza et al 2010) e a emissão de veículos e indústrias (para ambos).

Na **Figura 29**, observa-se uma comparação entre as concentrações de cálcio, magnésio, potássio e sulfato de origem marinha, não-marinha e a concentração total dessas espécies para (a) Botelho fração PM1, (b) Botelho fração PM2.5, (c) Base Naval de Aratu fração PM1, (d) Base Naval de Aratu fração PM2.5, (e) Itaparica PM1, e (f) Itaparica PM2.5.

Primeiramente, em Botelho, 10 %; 0,4%; 45 %; 100 %; 30 % de cloreto, sulfato, potássio, magnésio, e cálcio, respectivamente, presentes na fração PM1 e 46 %; 1,1 %; 100 %; 100 % e 70,1 % de cloreto, sulfato, potássio, magnésio, e cálcio, respectivamente, presentes na fração PM2,5 tiveram origem marinha. Em seguida, na Base Naval de Aratu, 33 %; 6,0 % e 2,9 % de cloreto, sulfato e magnésio, respectivamente, presentes na fração PM1 e 30 %; 2,1 % e 8,3 % de cloreto, sulfato e magnésio, respectivamente, presentes na fração PM2.5 tiveram origem marinha. E por último, em Itaparica, 22 %, 0,1 %; 2,2 % e 11 % de cloreto, sulfato, potássio e magnésio, respectivamente, presentes na fração PM1 e 9,3 % 0,3 %, 100 % e 9,3 % de cloreto, sulfato, potássio e magnésio, respectivamente, presentes na fração PM2.5 tiveram origem marinha.

É possível observar que, para os três sítios estudados, sulfato deve ter sido principalmente formado por outra fonte, provavelmente antrópica (veicular e/ou industrial) devido à proximidade dos sítios a Região Metropolitana de Salvador (RMS), ao Polo Petroquímico de Camaçari e ao Porto de Aratu. Foram encontrados valores anômalos para potássio, magnésio e cálcio em ambas as frações em Botelho e para potássio na fração PM2.5 em Itaparica, devido a pequena contribuição relativa destes íons frente a sulfato, cloreto e sódio presentes no sal marinho associado aos níveis atmosféricos baixos encontrados destas espécies no material particulado atmosférico.



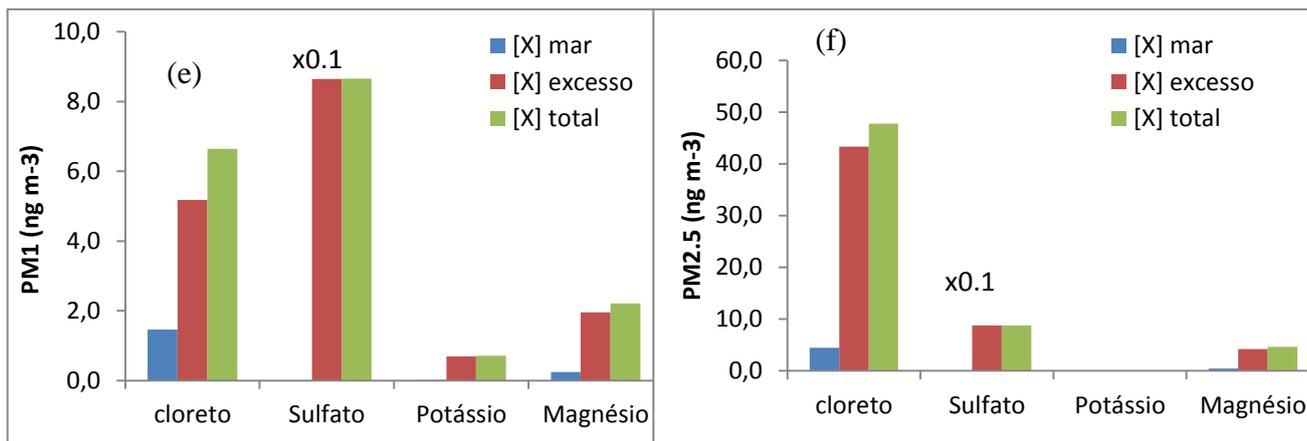


Figura 29 Comparação entre as concentrações de cálcio, magnésio, potássio e sulfato de origem marinha, não-marinha e a concentração total dessas espécies para (a) Botelho fração PM1, (b) Botelho fração PM2.5, (c) Base Naval de Aratu fração PM1, (d) Base Naval de Aratu fração PM2.5, (e) Itaparica PM1, e (f) Itaparica PM2.5.

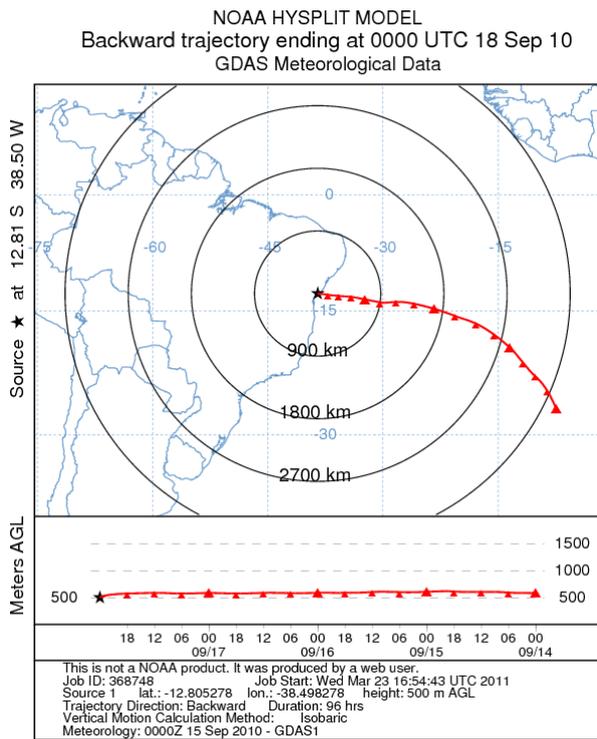
13.4 Caracterizações de Trajetórias de massas de ar associadas às concentrações das espécies

Foram feitas caracterizações da trajetória de massas de ar para cada 96 h antes do início da coleta de cada amostra, a uma altitude de 500 m do nível do mar. As trajetórias foram obtidas através do software HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) que fica hospedado em <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>. Foram encontrados quatro tipos principais de trajetórias de massas de ar sendo estes, *trajetória 1*: oceânica, *trajetória 2*: misto oceânica e região NE do Brasil, *trajetória 3*: misto oceânica e região S da América do Sul, e *trajetória 4*: continental proveniente da região N do Brasil (**Figura 30**).

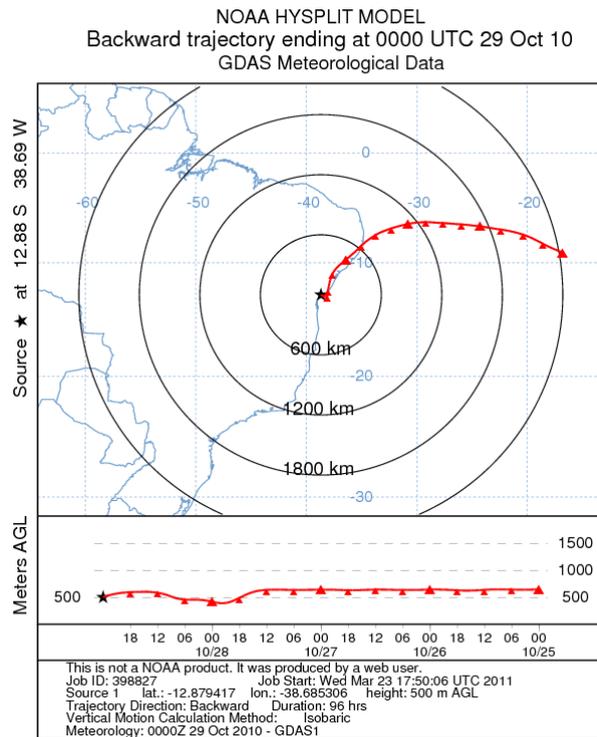
Para a BNA, todos os dias de amostragem (13-28/09) tiveram trajetória 1 do tipo oceânica (**Figura 30**). Para Itaparica (16-31/10) a trajetória 1 (oceânica) ocorreu para todos os dias de coleta, exceto para o dia 29/10 em que ocorreu a trajetória 2 (mista oceânica e região

NE do Brasil) e para os dias 21-22/10 em que ocorreu a trajetória 3 (mista oceânica e região S da América do Sul). Na **Figura 31** foi feita uma comparação dos níveis atmosféricos dos íons majoritários para cada tipo de trajetória em Itaparica. As concentrações das espécies provenientes das massas de ar da trajetória 1 podem ser observadas a contribuição de spray marinho por possuir grandes concentrações de cloreto e sódio, no entanto é observado também concentrações expressivas de acetato e formiato o que indica a proximidade de zonas urbanas e industriais, este fator se aplica as duas frações de corte PM1 e PM2,5. Nas massa provindas da trajetória 3 observa-se comportamento parecido por se tratar de uma rota que é prioritariamente oceânica com poucas contribuições continentais o que pode elevar os níveis de compostos de origem antrópica e secundária como nitrato, sulfato e oxalato.

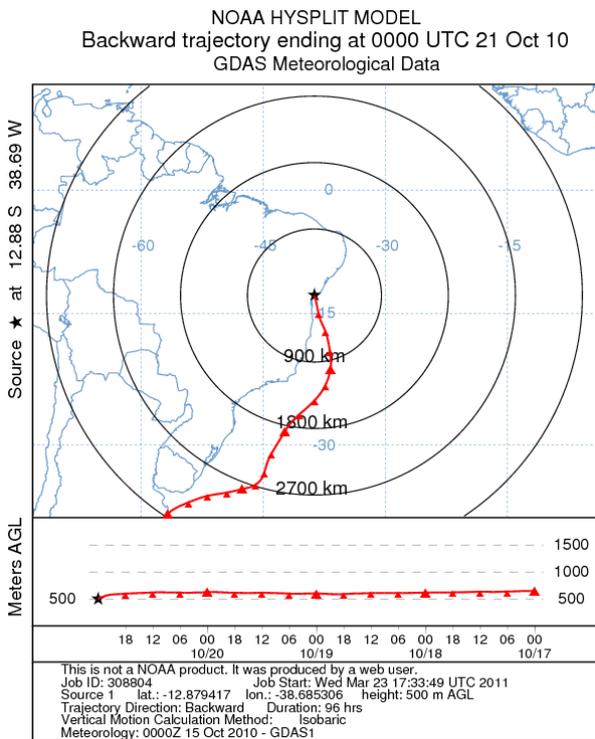
Em Botelho entre os dias 19/07 a 02/08 as trajetórias de massa de ar que chegaram ao ponto de amostragem tiveram principalmente o tipo 1 de trajeto (trajetória oceânica), apenas o dia 21/07 apresentou massas de ar segundo a trajetória 4 (continental, proveniente da região N do Brasil). Na **Figura 32** foi feita uma comparação dos níveis atmosféricos dos íons majoritários para cada tipo de trajetória. Nas concentrações dos analitos na trajetória 4 é possível visualizar as maiores concentrações de fosfato, lactato e sulfato que poder ser de origem antrópica pois esta rota das massa de ar prevê uma massa estritamente continental o que explica as altas concentrações de fosfato neste período pois esta massa de ar passa por sobre regiões de intensa atividade agrícola. Outro fator é baixa concentração de sódio em relação a trajetória 1, desta forma pode-se concluir que a concentração destas espécies ficariam a cargo apenas das ressuspensões de poeira do solo.



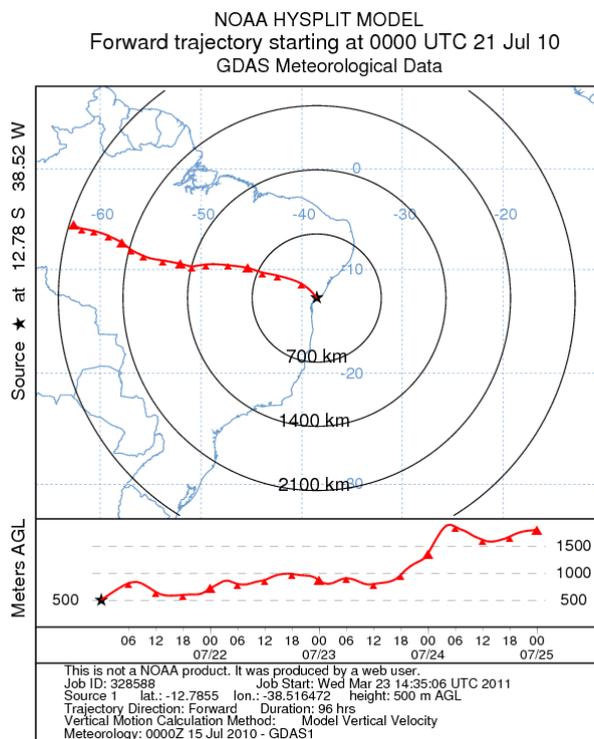
trajetória 1



trajetória 2

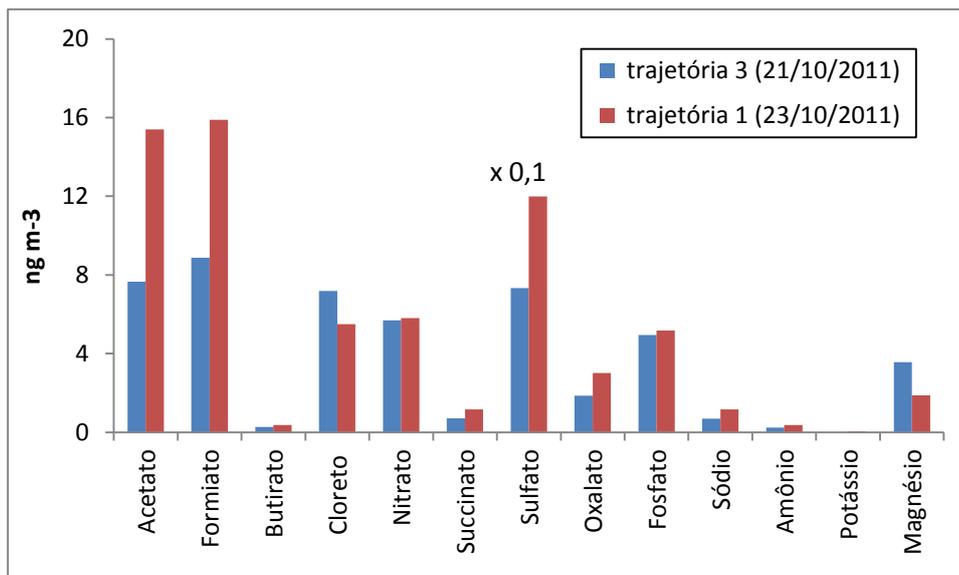


trajetória 3

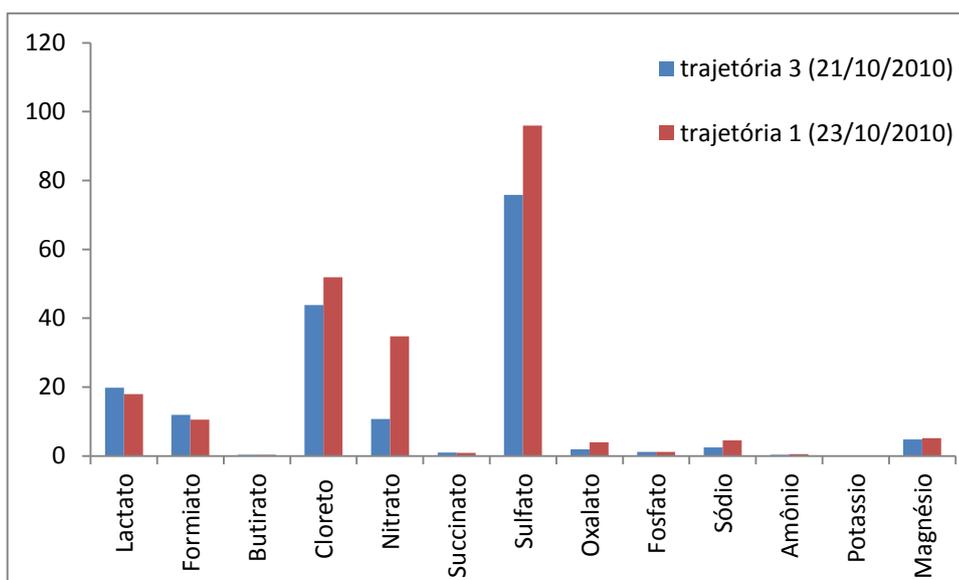


trajetória 4

Figura 30 Trajetórias de massas de ar para 96 h antes do início da coleta de cada amostra, a uma altitude de 500 m do nível do mar obtidos com o HYSPLIT (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). Trajetória 1: oceânica, trajetória 2: misto oceânica e região NE do Brasil, trajetória 3: misto oceânica e região S da América do Sul, e trajetória 4: continental proveniente da região N do Brasil.

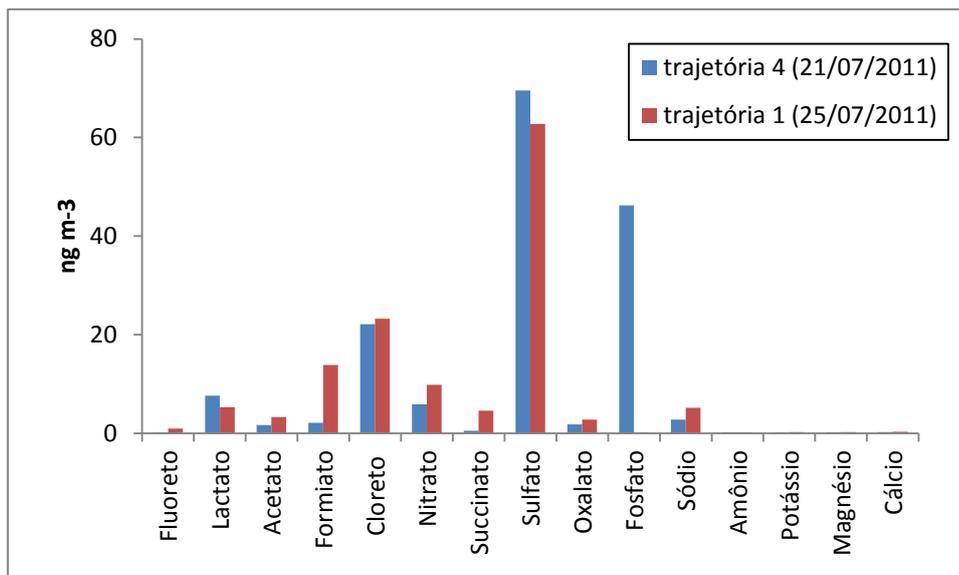


(a)

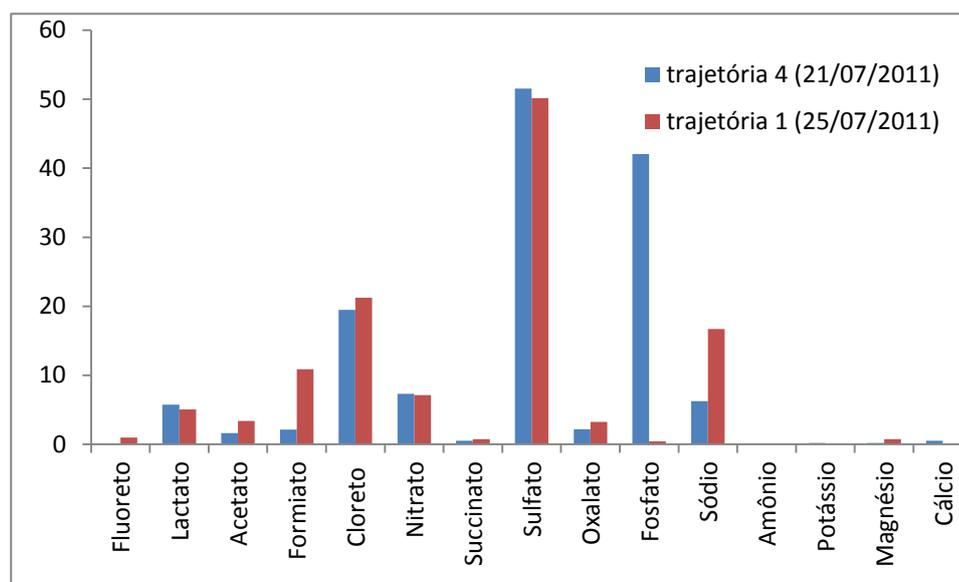


(b)

Figura 31 Relação entre a concentração das espécies e o tipo de trajetória de massa de ar para Itaparica (a) PM1 e (b) PM2.5. (Trajetória 1: oceânica trajetória 3: misto oceânica e região S da América do Sul).



(a)



(b)

Figura 32 Relação entre a concentração das espécies e o tipo de trajetória de massa de ar para Botelho (a) PM1 e (b) PM2.5. (Trajetória 1: oceânica e trajetória 4: continental proveniente da região Norte do Brasil).

13.5 Balanço Iônico, Razões Diagnóstico e Tratamento estatístico

Cálculos de balanço iônico para todo o período estudado (usando unidades em neq m^{-3}), (**Tabela 15**), mostrou que tanto para PM1 quanto para PM2.5 a razão $\Sigma\text{ânions} / \Sigma\text{cátions}$ foi maior que uma unidade. Isso sugere que as cargas negativas provenientes do ânions do material particulado atmosférico não estão totalmente neutralizadas pelas cargas positivas dos cátions devido a deficiência destes. O íon hidrogênio, que não foi determinado neste estudo, provavelmente, seria a espécie responsável pela neutralização das cargas negativas excedente dos ânions. Por isso considera-se que as frações PM1 e PM2.5 do MPA dos três sítios estudados possuem caráter ácido. O caráter ácido das frações PM1 e PM2.5 poderá propiciar meio favorável para a ocorrência de reações entre espécies que compõem o material particulado e os fluidos pulmonares, podendo assim causar danos à saúde [72].

No intuito de melhor compreender quais foram as fontes predominantes das espécies estudadas no MPA e como os íons se combinam entre si foram calculadas razões diagnósticos (**Tabela 16**).

Conforme pode ser visto nas **Tabelas 12, 13, 14 e 15**, não foram encontrados íons amônio suficientes para neutralizar o íon sulfato (que está presente em maior quantidade), bem como os outros ânions, através da reação entre seus precursores gasosos ácidos e amônia, gerando assim novas partículas (conversão gás-partícula). Alternativamente, a neutralização desses vapores ácidos poderia ter ocorrido através da sorção destes em partículas ricas em espécies alcalinas (sódio, potássio, cálcio e magnésio) provenientes, por exemplo, da ressuspensão do solo e/ou spray marinho. Entretanto, nas frações PM1 e PM2.5 nos sítios estudados essa rota provavelmente não aconteceu em grande extensão já que $\Sigma\text{cátions}$ também não se apresentou em níveis elevados o suficiente para alcançar os valores de $\Sigma\text{ânions}$. Por isso, relações geralmente úteis, tais como (*i*) amônio/sulfato, amônio/nitrato,

amônio/(nitrato + cloreto), amônio/(sulfato + nitrato) e sódio/sulfato apresentam valores tão baixos e (ii) nitrato/sódio, cloreto/sódio e (cloreto + nitrato)/sódio apresentam valores elevados (**Tabela 16**) não foram de muita utilidade neste estudo para propor como as espécies amônio, sulfato, nitrato e cloreto se relacionam entre si.

Tabela 15 Balanço iônico (unidades em neq m⁻³) dos compostos majoritários determinados nos sítios de Botelho (n=13), BNA (n=11) e Itaparica (n=15)

<i>Espécie</i>	Botelho		BNA		Itaparica	
	PM1	PM2,5	PM1	PM2,5	PM1	PM2,5
<i>Fluoreto</i>	0,01	0,03	nd	nd	nd	nd
<i>Lactato</i>	0,05	0,19	nd	nd	0,19	nd
<i>Acetato</i>	0,02	0,06	0,05	0,07	nd	0,18
<i>Formiato</i>	0,08	0,20	0,06	0,09	0,22	0,22
<i>Butirato</i>	nd*	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Cloreto</i>	1,47	1,09	0,09	0,42	1,35	0,19
<i>Nitrato</i>	0,12	0,22	0,02	0,05	0,35	0,11
<i>Succinato</i>	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02
<i>Sulfato</i>	1,46	2,28	0,20	0,24	1,84	1,80
<i>Oxalato</i>	0,09	0,16	0,01	0,01	0,07	0,05
<i>Fosfato</i>	0,42	0,78	0,01	0,03	0,04	0,15
<i>Sódio</i>	0,20	0,49	0,03	0,14	0,17	0,05
<i>Amônio</i>	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02
<i>Potássio</i>	0,02	0,01	nd	0,01	0,01	0,06
<i>Magnésio</i>	0,01	0,01	0,08	0,12	0,12	0,06
<i>Cálcio</i>	0,02	0,02	nd	nd	nd	0,01
Σ ânions	3,75	5,04	0,45	0,93	4,07	2,72
Σ cátions	0,25	0,53	0,12	0,29	0,32	0,20
<i>Deficiência de cátions</i>	3,50	4,51	0,33	0,64	3,75	2,52
Σ ânions/ Σ cátions	15,28	9,46	3,72	3,22	12,79	13,72

Considerando que os valores encontrados para a deficiência de cátions (**Tabela 15**) é relativamente alto, e estes sendo atribuída principalmente à presença de íons hidrogênio (H⁺); provavelmente as espécies H⁺, sulfato, nitrato, cloreto, fosfato e fluoreto estavam presentes combinados entre si no material particulado atmosférico na forma de H₂SO₄, HNO₃, HCl, H₃PO₄ e HF, respectivamente, no filme líquido que faz parte das partículas atmosféricas. A plausibilidade dessa hipótese é atestada pelas relações deficiência de cátions/sulfato, deficiência de cátions/(sulfato + nitrato), deficiência de cátions/(sulfato + nitrato + cloreto),

deficiência de cátions/(sulfato + nitrato + cloreto + fosfato) e deficiência de cátions/(sulfato + nitrato + cloreto + fosfato + fluoreto). Somente quando considerado que a deficiência de cátions corresponde a concentração de íons hidrogênio e as relações de cátions/(sulfato + nitrato + cloreto + fosfato) e deficiência de cátions/(sulfato + nitrato + cloreto + fosfato + fluoreto) é possível de ser obtido valores próximo de 1,0.

Tabela 16 Razões de diagnóstico entre os íons majoritários estudados (unidade em neq m⁻³).

Razões Diagnóstico	Botelho		BNA		Itaparica	
	PM1	PM2,5	PM1	PM2,5	PM1	PM2,5
amônio/sulfato	0.01	0.00	0.05	0.08	0.02	0.01
amônio/nitrato	0.08	0.05	0.50	0.40	0.09	0.18
amônio/ cloreto	0.01	0.01	0.11	0.05	0.02	0.11
amônio/(nitrato + cloreto)	0.01	0.01	0.09	0.04	0.02	0.07
amônio / (sulfato+nitrato)	0.01	0.00	0.05	0.07	0.01	0.01
cátions/anions orgânicos	0.96	0.84	0.92	1.61	0.66	0.43
nitrato/sódio	0.60	0.45	0.67	0.36	2.06	2.20
cloreto/sodio	7.35	2.22	3.00	3.00	7.94	3.80
(cloreto + nitrato)/sódio	7.95	2.67	3.67	3.36	10.0	6.00
sódio/sulfato	0.14	0.21	0.15	0.58	0.09	0.03
formiato/acetato	4.00	3.33	1.20	1.29	-	1.22
deficiência de cátions/sulfato	2.40	1.98	1.65	2.67	2.04	1.40
deficiência de cátions/(sulfato + nitrato)	2.22	1.80	1.50	2.21	1.71	1.32
deficiência de cátions/(sulfato + nitrato + cloreto)	2.17	1.78	1.43	2.13	1.70	1.31
deficiência de cátions/(sulfato + nitrato + cloreto + fosfato)	1.01	1.03	1.03	0.86	1.05	1.12
deficiência de cátions/(sulfato + nitrato + cloreto + fosfato + fluoreto)	1.01	1.03	-	-	-	-

Com a relação cátions/ânions orgânicos (**Tabela 16**) com valores obtidos aproximadamente igual a 1,0 na maior parte dos casos, é possível inferir que os cátions estiveram principalmente associados aos íons formiato, acetato, lactato, succinato e oxalato, na forma de sais.

O íon formiato geralmente é emitido pelo metabolismo de plantas e, então, utilizado como traçador de fontes secundárias enquanto o acetato é principalmente emitido por queima de combustíveis, logo sendo utilizados como traçador de fontes primárias. Disso infere-se que se a relação formiato/acetato > 1 as fontes secundárias foram predominantes (metabolismo de plantas) e reações fotoquímicas, no entanto, se a relação formiato/acetato < 1 as fontes primárias (emissão veicular) foram mais importantes. Nesse estudo, para Botelho as razões formiato/acetato foram 4,00 (PM1) e 3,33 (PM2,5) logo, o metabolismo de plantas (fonte secundária) foi predominante. Isso está condizente com o sítio estudado já que Botelho é uma comunidade da Ilha de Maré em que não há a circulação de veículos. Por sua vez, a razão formiato/acetato foram próximas de 1,0 para a Base Naval de Aratu e Itaparica, demonstrando que a emissão veicular foi importante para esses sítios.

Nas **Tabelas 17 – 19** encontram-se os cálculos de correlação de Pearson para os sítios estudados. Nesse estudo, valores de correlação entre 0,70 - 1,0 foram considerados como sendo correlação forte, valores entre 0,50 - 0,69 como sendo correlações moderadas e correlações abaixo de 0,49 como sendo fracas. Nas **Tabelas 17 – 19** as correlações fortes e moderadas estão em negrito. Ainda, é possível de ser encontrada nas **Tabelas 20 – 22** a análise de componentes principais (PCA) para os mesmos grupos de amostras.

Na **Tabela 17**, foram observadas algumas correlações interessantes entre algumas espécies para Botelho. Tanto para PM1 quanto para PM2.5, sulfato, que é um

traçador de emissão veicular, apresentou correlação negativa ou próxima de zero com todas as outras espécies estudadas, mostrando que essa fonte não foi importante para esse sítio (já não há circulação de veículos). Em ambas as frações acetato correlacionou-se com formiato e com lactato. Como formiato é considerado traçador de metabolismo de plantas e lactato como traçador de metabolismo de fungos e bactérias, considera-se ambas as fontes contribuíram significativamente para a emissão de acetato. Ainda, na fração PM_{2.5}, acetato, formiato e succinato também correlacionaram-se com sódio e magnésio indicando provavelmente, que esses ânions orgânicos estiveram presentes na forma de sais de sódio e de magnésio. Oxalato geralmente é emitido pelas seguintes vias: (i) por processos metabólicos de fungos e bactérias [73], (ii) por reações fotoquímicas (oxidação de olefinas "in situ") [71][74][34], (iii) emissão veicular [71] enquanto que as principais fontes para succinato é a veicular e as reações fotoquímicas. Considerando que a emissão veicular é desprezível para esse sítio (conforme comprovada pelas correlações negativas ou próximas de zero entre succinato, oxalato e sulfato) esta não foi a fonte que gerou succinato e oxalato para atmosfera, tendo sido provavelmente gerados por processos secundários. Como oxalato correlacionou-se com amônio em PM_{2.5} ($r = 0,63$), houve provavelmente a formação de oxalato de amônio, que não é volátil [71]. Sódio e potássio na fração PM₁ correlacionaram-se bem ($r = 0,93$) provavelmente na forma de partículas emitidos por plantas. Na fração PM_{2.5}, (a) íons fosfato e potássio ($r = 0,96$), fosfato e cálcio ($r = 0,93$), sódio e magnésio ($r = 0,98$), amônio e cálcio ($r = 0,50$) e potássio e cálcio ($r = 0,96$) apresentaram correlações de moderada a forte que sugere a ressuspensão de partículas do solo, (b) fluoreto e acetato ($r=0,72$), fluoreto e formiato (0,85), fluoreto e succinato (0,56), fluoreto e sódio ($r = 0,93$) e fluoreto e magnésio ($r = 0,95$) mostraram correlação de moderada a forte tendo, provavelmente como fonte a emissão industrial

(nesse último caso - b - o mesmo também ocorreu para PM1). Na fração PM2.5 para Botelho (**Tabela 17**) observou-se altas correlações entre oxalato, sulfato, succinato, cloreto, formiato, acetato e fosfato. A origem de todos esses íons provavelmente é a veicular. Por sua vez, sódio, potássio e amônio apresentaram correlações altas entre si, sugerindo como fonte para essas espécies a ressuspensão do solo e/ou spray marinho.

A correlação de Pearson para a Base Naval de Aratu (**Tabela 18**) mostra, para PM1, correlação negativa entre oxalato e sulfato ($r = -0,15$), correlação baixa entre succinato e sulfato ($r = 0,11$) e correlações positivas entre oxalato e succinato ($r = 0,96$) e sulfato e fosfato ($r = 0,95$). Logo, os dados sugerem que fosfato e sulfato foram emitidos por queima de combustíveis e uma mesma fonte para oxalato e succinato, podendo ser metabolismo de plantas. Ainda para PM1, sulfato correlaciona-se positivamente com nitrato, cloreto, formiato, acetato, sódio e amônio e de todos esses íons entre si, sugerindo que todos foram emitidos por queima de combustíveis.

Na **Tabela 18**, a correlação de Pearson para Itaparica (fração PM2.5) apresenta correlação moderada entre sulfato e oxalato ($r = 0,57$) indicando que oxalato foi emitido primariamente por veículos. Nitrato correlaciona-se positivamente com sulfato ($r = 0,69$) e com oxalato ($r = 0,63$) indicando também origem veicular para este íon. Ainda nitrato apresentou correlação significativa com sódio ($r = 0,71$), com amônio ($r = 0,52$) e com magnésio ($r = 0,60$), pois nitrato possivelmente esteve presente, pelo menos parcialmente, na forma de nitrato de sódio, nitrato de amônio e nitrato de magnésio. Por sua vez, fosfato e amônio ($r = 0,50$) e fosfato e potássio ($r = 0,52$) por apresentarem correlação moderada, estes provavelmente estiveram presentes na forma de fosfato de amônio e fosfato de potássio no MPA e/ou essas correlações indicam uma fonte em comum destas espécies, sendo possivelmente ressuspensão do solo, nesse último caso, as correlações moderadas a fortes entre potássio, amônio e sódio que se relacionam

indiretamente com fosfato, também tiveram contribuição de ressuspensão do solo. Nessa fração existe pelo menos uma fonte adicional e desconhecida para formiato, succinato e fosfato já que formiato e succinato ($r = 0,84$), formiato e fosfato ($r = 0,89$) e succinato e fosfato ($r = 0,85$) apresentaram correlações fortes entre si.

Para PM1 de Itaparica foram observadas correlações de moderadas a fortes entre sulfato, oxalato, nitrato, cloreto e sódio indicando origem veicular para todos eles. Nessa fração existe pelo menos uma fonte adicional e desconhecida para formiato, succinato, acetato, butirato, oxalato e magnésio e fosfato já que apresentaram correlações fortes entre si.

Tabela 17

Coeficiente de correlação de Pearson para Botelho (a) PM1 e (b) PM2.5.

(a)	Fluoreto	Lactato	Acetato	Formiato	Cloreto	Nitrato	Succinato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Fluoreto	1														
Lactato	0,23	1													
Acetato	0,79	0,64	1												
Formiato	0,89	0,17	0,77	1											
Cloreto	-0,43	-0,55	-0,72	-0,37	1										
Nitrato	-0,08	0,07	0,16	0,20	-0,30	1									
Succinato	0,15	0,11	0,33	0,30	-0,37	0,58	1								
Sulfato	-0,04	-0,21	-0,25	-0,09	-0,07	0,10	-0,14	1							
Oxalato	-0,09	0,38	0,27	-0,05	-0,40	0,44	0,82	-0,22	1						
Fosfato	-0,34	0,57	0,23	-0,29	-0,48	0,21	0,30	-0,23	0,63	1					
Sódio	0,05	-0,46	-0,16	0,18	0,11	0,19	-0,06	0,10	-0,26	-0,46	1				
Amônio	0,42	0,05	0,23	0,24	-0,12	-0,50	-0,44	-0,13	-0,52	-0,14	-0,07	1			
Potássio	0,23	-0,57	-0,07	0,27	0,02	0,04	-0,03	0,15	-0,29	-0,54	0,93	0,04	1		
Magnésio	-0,38	0,10	-0,16	-0,20	0,17	0,37	0,08	-0,16	0,37	0,21	0,14	-0,71	-0,08	1	
Cálcio	0,65	-0,23	0,21	0,32	-0,10	-0,47	-0,12	0,12	-0,24	-0,57	0,10	0,37	0,40	-0,50	1

(b)	Fluoreto	Lactato	Acetato	Formiato	Cloreto	Nitrato	Succinato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Fluoreto	1														
Lactato	-0,02	1													
Acetato	0,72	0,26	1												
Formiato	0,85	0,00	0,82	1											
Cloreto	0,10	0,73	0,06	-0,06	1										
Nitrato	-0,28	0,14	-0,06	-0,25	0,33	1									
Succinato	0,56	-0,44	-0,02	0,34	-0,14	-0,18	1								
Sulfato	0,02	0,00	-0,02	0,01	-0,01	-0,46	-0,11	1							
Oxalato	-0,17	-0,20	-0,02	-0,19	-0,26	-0,19	-0,14	0,06	1						
Fosfato	-0,88	-0,09	-0,60	-0,78	-0,02	0,48	-0,46	0,10	0,05	1					
Sódio	0,93	0,08	0,66	0,88	0,20	-0,20	0,54	-0,13	-0,25	-0,90	1				
Amônio	-0,34	-0,34	-0,21	-0,34	-0,14	0,49	-0,03	-0,12	0,63	0,48	-0,41	1			
Potássio	-0,83	0,01	-0,63	-0,82	0,15	0,41	-0,41	0,16	0,03	0,96	-0,86	0,38	1		
Magnésio	0,95	0,07	0,68	0,85	0,17	-0,16	0,54	-0,19	-0,17	-0,91	0,98	-0,30	-0,89	1	
Cálcio	-0,81	-0,20	-0,74	-0,84	0,02	0,40	-0,25	0,14	0,08	0,93	-0,86	0,50	0,96	-0,87	1

Tabela 18 Coeficiente de correlação de Pearson para Base Naval de Aratu (a) PM1 e (b) PM2.5.

(a)	Acetato	Formiato	Cloreto	Nitrato	Succinato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Magnésio
Acetato	1										
Formiato	1,00	1									
Cloreto	0,74	0,74	1								
Nitrato	0,59	0,59	0,72	1							
Succinato	0,25	0,23	-0,06	0,26	1						
Sulfato	0,95	0,95	0,81	0,75	0,11	1					
Oxalato	-0,03	-0,05	-0,23	0,13	0,96	-0,15	1				
Fosfato	0,99	0,99	0,73	0,65	0,34	0,95	0,06	1			
Sódio	0,04	0,02	0,52	0,34	-0,06	0,13	-0,02	0,06	1		
Amônio	0,00	-0,01	0,20	0,55	0,19	0,18	0,18	0,08	0,54	1	
Magnésio	0,33	0,31	0,04	-0,10	-0,07	0,26	-0,23	0,30	-0,03	0,23	1

(b)	Acetato	Formiato	Cloreto	Nitrato	Succinato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio
Acetato	1											
Formiato	1,00	1										
Cloreto	0,72	0,74	1									
Nitrato	0,73	0,75	0,83	1								
Succinato	0,99	0,98	0,72	0,77	1							
Sulfato	0,54	0,56	0,64	0,93	0,59	1						
Oxalato	0,86	0,88	0,81	0,96	0,89	0,87	1					
Fosfato	0,91	0,91	0,59	0,71	0,92	0,59	0,81	1				
Sódio	-0,06	-0,11	-0,13	-0,32	-0,09	-0,46	-0,23	-0,11	1			
Amônio	-0,03	-0,05	-0,06	-0,06	-0,08	-0,07	-0,05	0,07	0,64	1		
Potássio	-0,11	-0,15	0,04	-0,28	-0,12	-0,45	-0,22	-0,28	0,87	0,40	1	
Magnésio	0,02	-0,03	-0,03	-0,25	-0,03	-0,41	-0,15	-0,17	0,92	0,59	0,85	1

Tabela 19 Correlação de Pearson para Itaparica (a) PM1 e (b) PM2.5.

(a)	Acetato	Formiato	Butirato	Cloreto	Nitrato	Succinato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio
Acetato	1												
Formiato	0,80	1											
Butirato	0,30	0,57	1										
Cloreto	-0,61	-0,68	-0,16	1									
Nitrato	-0,51	-0,59	-0,04	0,87	1								
Succinato	0,21	0,39	0,15	-0,16	-0,26	1							
Sulfato	0,02	-0,15	0,29	0,42	0,57	0,04	1						
Oxalato	-0,02	0,01	0,46	-0,12	0,09	-0,22	0,50	1					
Fosfato	0,20	0,40	0,07	-0,15	-0,23	0,91	0,05	-0,24	1				
Sódio	-0,30	-0,54	-0,22	0,83	0,84	-0,26	0,58	-0,12	-0,21	1			
Amônio	-0,04	-0,09	-0,23	0,37	0,18	0,06	0,00	-0,58	0,01	0,54	1		
Potássio	0,32	0,32	0,37	-0,37	-0,20	-0,37	-0,22	-0,02	-0,43	-0,15	0,01	1	
Magnésio	-0,02	0,13	-0,14	-0,04	-0,34	0,61	-0,23	-0,30	0,55	-0,34	0,10	-0,65	1

(b)	Lactato	Formiato	Butirato	Cloreto	Nitrato	Succinato	Sulfato	Oxalato	Fosfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio
Lactato	1												
Formiato	0,47	1											
Butirato	0,25	0,15	1										
Cloreto	-0,03	0,03	-0,09	1									
Nitrato	-0,35	-0,10	0,37	-0,11	1								
Succinato	0,20	0,84	-0,02	0,11	-0,02	1							
Sulfato	-0,23	-0,02	0,13	-0,03	0,69	0,10	1						
Oxalato	-0,38	0,15	0,29	0,09	0,63	0,27	0,57	1					
Fosfato	0,22	0,89	0,09	0,07	0,07	0,85	0,12	0,35	1				
Sódio	-0,40	-0,08	0,18	0,37	0,71	0,07	0,87	0,69	0,10	1			
Amônio	0,20	0,39	0,17	-0,05	0,52	0,33	0,35	0,22	0,50	0,33	1		
Potássio	0,00	0,32	-0,13	0,46	0,34	0,41	0,26	0,17	0,52	0,43	0,78	1	
Magnésio	0,21	0,27	0,36	0,36	0,60	0,18	0,65	0,43	0,22	0,73	0,63	0,53	1

13.6 Processos de Remoção

Dentre as espécies aqui estudadas, os principais mecanismos de remoção dos íons inorgânicos e carboxílicos são baseados na deposição seca e úmida. A deposição seca envolve a sedimentação de partículas e a deposição úmida está associada com a remoção de gases e partículas por gotas de água nas nuvens (*rainout*) e nas chuvas (*washout*). A remoção destas espécies está diretamente relacionada com o grau de partição entre as espécies gasosas e a água presente no aerossol, nas nuvens e nas chuvas. A distribuição das espécies nas fases gasosa, particulada e líquida depende da temperatura, umidade relativa, pH do meio e concentração de sais dissolvidos. Os ânions inorgânicos derivados de ácidos fortes, os íons orgânicos com pKa na faixa de 3,5 e 5 e os cátions dos metais alcalinos e alcalinos terrosos interagem facilmente com a fase aquosa sendo removidos da atmosfera por processos de deposição úmida devido ao alto grau de dissociação e elevada solubilidade. Estima-se, entretanto, que 90% dos ácidos orgânicos são removidos da atmosfera por processos de deposição seca [70][77].

Neste trabalho não é possível estimar o fluxo de deposição úmida pois não foram determinados os níveis dos íons em água de chuva, e portanto, foram feitas apenas as estimativas para o fluxo de deposição seca.

O fluxo de deposição seca (F_d) foi calculado multiplicando-se a média geométrica da espécie de interesse (i) presente nas frações PM1 e PM2.5 pela velocidade de deposição seca (V_d), conforme segue:

$$F_d = C_i \times V_d \quad (\text{eq. 17})$$

Apesar do termo V_d variar de acordo com o tamanho da partícula (principalmente devido a velocidade gravitacional de partículas grandes e a difusão

mais pronunciada de partículas pequenas) e de ser dependente das condições físicas e climatológicas da troposfera, especialmente em regiões costeiras, no presente estudo foram considerados valores disponíveis em literatura para estimar o fluxo de deposição seca (F_d) [75][40]. Os valores usados neste estudo são provenientes de (a) *Chu et al (2008)* para cloreto, nitrato, sulfato, sódio, amônio e potássio foram 4,1; 0,27; 0,52; 3,49; 0,13; e 3,9 cm s^{-1} [76], respectivamente[77], (b) *Cadle et al (1985)* para magnésio e cálcio foram 1,5 e 2,1 cm s^{-1} [78], respectivamente, (c) *Khare et al (1998)* para formiato e acetato 0,5 e 1,0 cm s^{-1} [79], e (d) *Grosjean (1989)* para oxalato, lactato, succinato e propionato 0,1; 1,0; 1,0 e 1,0 cm s^{-1} , respectivamente. Não foram encontradas na literatura os valores de velocidade de deposição para as demais espécies estudadas.

Entretanto, aqui é enfatizado que os cálculos de fluxo de velocidade de deposição podem variar de aproximadamente uma ordem de magnitude devido as incertezas associadas ao termo V_d já discutidas e os valores aqui mostrados que, pelo nosso conhecimento são os primeiros para a região estudada (Baía de Todos os Santos), poderão servir para nortear e/ou serem comparados com estudos futuros.

O fluxo total de deposição seca para Botelho foi de 199,3 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (PM1) e 161,5 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (PM2.5); para a Base Naval de Aratu foi estimado em 23,6 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (PM1) e 64,3 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (PM2.5) e, por último, a estimativa para F_d total para Itaparica foi de 73,1 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (PM1) e de 220,1 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (PM2.5). Em Botelho os fluxos de deposição seca variou de 0,02 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (amônio) a 150,19 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (cloreto) para a fração PM1 e de 0,005 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (amônio) a 91,30 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (cloreto) para a fração PM2.5. Por sua vez, na BNA os fluxos de deposição seca na fração PM1 variou de 0,03 - 9,60 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ para amônio e cloreto, respectivamente; e para a fração PM2.5 variou de 0,03 - 39,77 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ também para amônio e cloreto,

respectivamente. Por último, em Itaparica os fluxos de deposição seca na fração PM1 variou de 0,04 - 37,54 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para amônio e sulfato, respectivamente; e para a fração PM2.5 variou de 0,05 - 143,83 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para amônio e cloreto, respectivamente.

A deposição seca, além de ser um importante mecanismo de remoção de espécies de nitrogênio (nas formas de amônio e nitrato), enxofre (como sulfato), fósforo (como fosfato - não estimado nesse estudo), carbono (como formiato, acetato, oxalato, lactato, succinato e carbonatos - esse último não estimado nesse estudo), potássio, magnésio, sódio e cálcio, esta pode ser também considerada como uma via de ciclagem destas espécies no ambiente e de transferência de importantes nutrientes da atmosfera para diferentes compartimentos ambientais, tais como corpos d'água e solo, podendo vir a contribuir (mesmo que de modo modesto) com possível eutrofização de rios, estuários e água do mar e fornecer um efeito fertilizante para solos da região, dependendo das condições meteorológicas e de transporte realizado pelas massas de ar [72].

Tabela 20 Estimativas do fluxo de deposição seca na fração PM1 para os três sítios estudados.

Espécie	Velocidade de Deposição Seca (V_d) (cm s^{-1})	BOTELHO		BASE NAVAL DE ARATU		ITAPARICA	
		Média Geométrica (ng m^{-3})	Fluxo de Deposição Seca (F_d) ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)	Média Geométrica (ng m^{-3})	Fluxo de Deposição Seca (F_d) ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)	Média Geométrica (ng m^{-3})	Fluxo de Deposição Seca (F_d) ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)
cloreto ^a	4.1	42.40	150.19	2.71	9.60	5.89	20.88
nitrato ^a	0.27	6.27	1.46	0.96	0.22	5.61	1.31
sulfato ^a	0.52	63.55	28.55	7.34	3.30	83.56	37.54
formiato ^b	0.5	3.03	1.31	2.38	1.03	7.14	3.09
acetato ^b	1.0	0.04	0.03	2.31	1.99	6.48	5.60
sódio ^a	3.49	4.29	12.93	0.85	2.56	1.06	3.19
amônio ^a	0.13	0.14	0.02	0.25	0.03	0.37	0.04
potássio ^a	3.9	0.21	0.70	-	-	-	-
magnésio ^c	1.5	0.25	0.33	3.63	4.70	0.38	0.49
cálcio ^c	2.1	0.32	0.58	-	-	-	-
oxalato ^d	0.1	1.71	0.15	0.26	0.02	1.81	0.16
succinato ^d	1.0	1.01	0.87	0.18	0.16	0.9	0.78
lactato ^d	1.0	2.53	2.19	-	-	-	-

^aChu et al (2008), ^bKhare et al (1998), ^cCadle et al (1985), ^dGrosjean (1989), *não detectado.

Tabela 21 Estimativas do fluxo de deposição seca na fração PM2.5 para os três sítios estudados.

Espécie	Velocidade de Deposição Seca (V_d) (cm s^{-1})	BOTELHO		BASE NAVAL DE ARATU		ITAPARICA	
		Média Geométrica (ng m^{-3})	Fluxo de Deposição Seca (F_d) ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)	Média Geométrica (ng m^{-3})	Fluxo de Deposição Seca (F_d) ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)	Média Geométrica (ng m^{-3})	Fluxo de Deposição Seca (F_d) ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)
cloreto ^a	4.1	25.77	91.30	11.23	39.77	40.60	143.83
nitrato ^a	0.27	5.66	1.32	2.36	0.55	18.85	4.40
sulfato ^a	0.52	60.50	27.18	8.68	3.90	83.09	37.33
formiato ^b	0.5	0.28	0.12	3.02	1.31	9.37	4.05
acetato ^b	1.0	4.16	3.59	3.22	2.78	-	-
sódio ^a	3.49	10.42	31.43	3.11	9.38	2.88	8.68
amônio ^a	0.13	0.04	0.00	0.29	0.03	0.47	0.05
potássio ^a	3.9	0.01	0.03	0.05	0.18	0.02	0.08
magnésio ^c	1.5	0.38	0.50	4.67	6.05	4.58	5.93
cálcio ^c	2.1	0.13	0.24	-	-	-	-
oxalato ^d	0.1	3.08	0.27	0.38	0.03	2.61	0.23
succinato ^d	1.0	0.71	0.61	0.30	0.26	0.79	0.68
lactato ^d	1.0	5.70	4.92	-	-	17.17	14.83

^aChu et al (2008), et al (2008), ^bKhare et al (1998), ^cCadle et al (1985), *não detectado.

13 CONCLUSÕES

Este trabalho teve início com desenvolvimento de uma método para a determinação de íons majoritários em matriz ambiental. Especificamente para este trabalho esta metodologia foi utilizada para determinação de íons majoritários em amostras de material particulado atmosférico presente no entorno da Baía de Todos os Santos.

Para tanto foi utilizando um Cromatógrafo Dionex (ICS -2100 e 1100) duplo canal para cátions e ânions respectivamente com detector de condutividade. Os testes de otimização foram feitos partindo-se de um planejamento univariado, uma vez que o planejamento multivariado mostrou-se ineficaz.

A etapa de validação da metodologia foi feita utilizando normativas da IUPAC como Curva analítica, limites de detecção (LOD), quantificação (LOQ) e Linearidade, testes de adição de padrão, testes de precisão (intercorridas, interdias, instrumental), exatidão (adição de padrão), testes com amostras reais e robustez, todas mantendo-se dentro dos níveis aceitáveis dispostos em literatura para este tipo de amostra.

As amostras analisadas inicialmente separadas em dia e noite não mostraram, segundo PCA, diferenças significativas de modo que fosse possível sua diferenciação entre dia e noite o que demonstra baixa contribuição de reações fotoquímicas para formação das espécies estudadas. No entanto, também segundo PCA as amostras agrupam-se bem por sítios o que indica que há diferenças significativas entre as amostras coletados nos diferentes sítios.

A relação cátions/ânions orgânicos foi possível inferir que os cátions estiveram principalmente associados aos íons formiato, acetato, lactato, succinato e oxalato, na forma de sais. Nas amostras de Botelho os íons orgânicos presentes, segundo

correlações e razões diagnósticos, foram provenientes predominantemente de metabolismo de plantas e de fontes secundárias. No entanto, para BNA e Itaparica o que prevaleceu foram as emissões diretas. As correlações de Pearson na fração PM1 mostraram que em Botelho o sulfato não é de origem antrópica, o acetato, fluoreto, formiato, succinato e magnésio são de fontes industriais e fluoreto, acetato, formiato, cálcio, potássio e magnésio são provenientes de ressuspensão de poeira. Na fração PM2,5 o oxalato, sulfato, succinato, cloreto, formiato, acetato e fosfato são íons provavelmente de origem veicular e sódio, potássio e amônio são provenientes de ressuspensão de poeira. Em BNA, os íons majoritários fosfato, sulfato, nitrato, cloreto, formiato, acetato, sódio e amônio, são provenientes de queima de combustíveis, já oxalato e succinato apresentaram características de metabolismo de plantas.

Em Itaparica, na fração PM2,5, o íon oxalato é proveniente de emissão veicular, nitrato, fosfato, amônio, sódio, magnésio e potássio são provenientes de ressuspensão de poeira do solo, já formiato, succinato e fosfato apresentaram uma outra fonte desconhecida. Na fração PM1, os íons majoritários sulfato, oxalato, nitrato, cloreto e sódio são provenientes de emissões veiculares e formiato, succinato, acetato, butirato, oxalato, magnésio e fosfato são de uma fonte ainda desconhecida.

14 PERSPECTIVAS PARA O FUTURO

Seguir carreira acadêmica e ensino e pesquisa na área química e como já estou matriculado no doutorado neste mesmo programa, pretendo continuar na pesquisa de íons em material particulado utilizando outra forma de coleta como, por exemplo, por deposição seca e úmida.

Outros integrantes do grupo já estão desenvolvendo outros estudos adicionais também com material particulado atmosférico o que com o auxílio de modelos matemáticos ajudará na melhor compreensão dos mecanismos atmosféricos nesta região.

15 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] QUEIROZ, P.G.M., JACOMINO, V. M. F., MENEZES, M. A. B. C., *Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 1233-1239, 2007.
- [2] RAMANATHAN, V., FENG, Y. *Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives*, **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 37-50, 2009.
- [3] FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R., *Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 – contribution of formic and acetic acids*, **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 117-128, 2003.
- [4] VALIGURA, R. A., LUKE W. T., ARTZ, R. S. HICKS, B. B., *Atmospheric nutrient input to coastal areas: reducing the uncertainties. Decision Analysis Series No. 9. National Oceanic and Atmospheric Administration Coastal Ocean Program*, **Silver Spring, MD.**, 1996.
- [5] TANNER, P. A.; LAW, P. T., *Organic acids in the atmosphere and wet deposition of Hong Kong*, **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 142, p. 279-297, 2003.
- [6] <http://www.anfavea.com.br/tabelas.html>, acessado em 29/12/2010.
- [7] CIRANO, M. ; LESSA, G. C., *Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil*. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, p. 363-387, 2007.
- [8] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística acessado em 25/12/2010.
- [9] http://www.detran.ba.gov.br/estatistica/buscaestatistica.php?arquivo=veiccadtipo_ciretrannov2010.pdf&ano=2010; acessado em 26/12/2010.
- [10] CETESB MP2,5 – *Relatório de material particulado Fino (MP2,5) e grosso (MP2,5-10) na atmosfera da região Metropolitana de São Paulo (200-2006)*, **Secretaria do Meio Ambiente**, São Paulo, 2008.
- [11] CAMPOS, V. P.; COSTA, A. C.A.; TAVARES, T. M. *Partial neutralization of rain by seaspray: the case of recôncavo, Bahia – Brazil*, **Journal of Environmental Management**, v. 84, p. 204-212, 2004.
- [12] ALVES, C., *Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica*, **Química Nova**, v. 28, n. 5, 859-870, 2005.
- [13] SEINFELD, J.H., PANKOW, J. F., *Organic atmospheric particulate material*, *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 54, p. 121-40, 2003.

-
- [14] SEINFELD, J. H., Pandis, S.N., *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2^a ed. 2006.
- [15] FINLAYSON-PITTS, B. J. E PITTS JR, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, **Academic Press**, Florida: 1. ed., 2000.
- [16] HINDS, W. C., *Aerosol Technology properties, behavior and measurement of airborne particles*, **John Wiley & Sons**, Nova York, 1982.
- [17] FREITAS, A. M., SOLCI, M. C., *Caracterização do mp10 e mp2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de londrina*, **Química Nova**, v. 32, n.7, p. 1750-1754, 2009.
- [18] RASES, F., VAN DINGENEN, R., VIGINATI, E., WILSON, J., PUTAUD, J. P., SEINFELD, J. H., ADAMS, P., *Formation and cycling of aerosols in the global troposphere*. **Atmospheric Environment**, n.34, p.4215-4240, 2000.
- [19] VALLERO, D. A., *Fundamentals of air pollution*, **Academic Press is an imprint of Elsevier**, San Diego, California-USA, 2008.
- [20] MANAHAN, S. E., *Environmental Chemistry/Stanley E. Manahan 7^a ed.*, **Boca Raton: CRC Press LLC**, New York, 2000.
- [21] VALIGURA, R. A., LUKE W. T., ARTZ, R. S. HICKS, B. B., *Atmospheric nutrient input to coastal areas: reducing the uncertainties. Decision Analysis Series No. 9. National Oceanic and Atmospheric Administration Coastal Ocean Program*, **Silver Spring, MD.**, 1996.
- [22] FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R., *Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 – contribution of formic and acetic acids*, **Atmospheric Environment**, V.37, P.117-128, 2003.
- [23] TANNER, P. A.; LAW, P. T., *Organic acids in the atmosphere and buk deposition of Hong Kong*, **Water, Air, and Soil Pollution**, v.142, p.279-297, 2003.
- [24] AVERY JR., G. B.; KIEBER, R. J.; WITT, M.; WILLEY, J. D., *Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory*, **Atmospheric Environment**, v.40, p.1683-1693, 2006.
- [25] YI, S.M., HOLSEN, T.M., & NOLL, K.E., *Comparison of dry deposition predicted from models and measured with a water surface sampler*. **Environmental Science and Technology**, v.31, p. 272–278, 1997.
- [26] ODABASI, M., SOFUOGLU, A., VARDAR, N., TASDEMIR, Y., & HOLSEN, T.M., *Measurement of dry deposition and air –water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler*. **Environmental Science and Technology**, v.33, p.426–434. 1999.

-
- [27] KULSHRESTHA, M.J., KULSHRESTHA, U.C., PARASHAR, D.C., VAIRAMANI, M. *Estimation of SO₄ contribution by dry deposition of SO₂ onto the dust particles in India.* **Atmospheric Environment**, v.37, p.3057–3063. 2003.
- [28] ALVES, C., PIO, C., CAMPOS, E., BARBEDO, P., *Size distribution of atmospheric particulate ionic species at a coastal site in Portugal.*, **Química Nova**, v. 30, nº 8, p.1938-1944, 2007.
- [29] SANTOS, J. V. S., *Estratégias analíticas para determinação de espécies metálicas presentes no material particulado, utilizando técnicas espectroanalíticas: Revisão.*, Qualificação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia. **Instituto de Química – UFBA**, 2011.
- [30] OLIVEIRA, M. G. L., *Evolução das Distribuições de Tamanho em massa e numero do aerossol atmosférico em São Paulo.* Dissertação de mestrado defendida na **Universidade de São Paulo-USP**, 2007.
- [31] CHEBBI, A., CARLIER, P., *Carboxylic Acids in the Troposphere, Occurrence, Sources, and Sinks: A Review.* **Atmospheric Environment**, Great Britain, v.30, p. 4233-4249, 1996.
- [32] KEENE, W. C. E GALLOWAY, J. N., *The Biogeochemical Cycling of Formic and Acetic Acids Through the Troposphere: An Overview of Current Understanding.* **Tellus**, Denmark, v. 40, p. 322-334, 1988.
- [33] GROSJEAN, D. *Organics acids in southern California air: ambient concentration mobile source emissions, in situ formation and removal processes.* **Environmental Science & Technology**, USA, v. 23, p. 1506-1514, 1989.
- [34] ALLEN, A. G., CARDOSO, A. A., DA ROCHA, G. O., *Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil.* **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.
- [35] SOUZA, S. R., CARVALHO, L. R.F., *Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera,* **Química Nova**, v. 24, n. 1, p.60-67, 2001.
- [36] ADAMS, P. J.; SEINFELD, J. H.; KOCH, D. M., *Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model,* **Journal of Geophysical Research**, v.104, p. 13791-13823, 1999.
- [37] O'NEILL, P. *Environmental Chemistry*, **Great Britain**: 2. ed., Chapman & Hall, 1993.
- [38] J. T.; Ding, Y.; Griggs, D. J.; Noguier, M.; van der Linden, P. J.; Xiaosu, D. eds.; *IPCC Em Climate Change 2001 – IPCC WG1 Third Assessment Report*; Houghton, **Cambridge University Press: Cambridge**, UK, 2001, cap. 5.
- [39] ADAMS, P. J., J. H. SEINFELD, AND D. M. KOCH, *Global Concentrations of Tropospheric Sulfate, Nitrate, and Ammonium Aerosol Simulated in a General Circulation Model,* **Journal Geophysical Research**, v.104, p.13791-13823, 1999.

-
- [40] PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S.; DA ROCHA, G. O.; BAHIA, N. DE 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.
- [41] DA ROCHA, G. O.; LOPES, W. A.; PEDRO A. DE P. PEREIRA, P. A. DE P.; VASCONCELLOS, P. DE C.; OLIVEIRA, F. S.; CARVALHO, L. S.; CONCEIÇÃO, L. S.; DE ANDRADE, J. B. *Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Dry Deposition Fluxes at Three Sites in Salvador Basin, Brazil, Impacted by Mobile and Stationary Sources*, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.20, p.680-692, 2009.
- [42] <http://www.decstudio.com.br/kirimure/?p=59>, acessado em 25 de outubro de 2010.
- [43] CAMPOS, V. P.; COSTA, A. C. A.; TAVARES, T. M. *Partial neutralization of rain by seaspray: the case of Recôncavo, Bahia-Brazil*, **Journal of Environmental Management**, v.84, p.204-212, 2007.
- [44] BAHIA, N. C., CARVALHO, L. S., LOPES, WILSON ARAÚJO, DA ROCHA, G. O., LOYOLA, J., QUITÉRIO, S. L., ESCALEIRA, V., ARBILLA, G., PEREIRA, PEDRO AFONSO DE PAULA, ANDRADE, J. B., *Metal Contents, TSP and MP10 Concentrations in Airborne Particulate Matter from Three Sites in Salvador, Bahia, Brazil*. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 7837-7850, 2007.
- [45] DOCKERY, D.W., POPE, C.A., XU, X., SPENGLER, J.D., WARE, J.H., FAY, M.E., FERRIS, B.G., SPEIZER, F.A., *An association between air pollution and mortality in six U.S. cities*. **The New England Journal of Medicine**, v.329, p.1753-1759.
- [46] STONE, V., *Environmental air pollution*. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, v162, p.44-47, 2000.
- [47] SHIMAMURA, T.; IWASHITA, M.; IJIMA, S.; SHINTANI, M.; TAKAKU, Y. *Major to ultra-trace elements in rainfall collected in suburban Tokyo*, **Atmospheric Environment**, v.41, p.6999-7010, 2007.
- [48] C.I. DAVIDSON, R.F. PHALEN, P.A. SOLOMON, *Aerosol Science and Technology*, n.39, p.737-749, 2005.
- [49] Y.C. Lin, M.T. Cheng, *Evaluation of formation rates of NO₂ to gaseous and particulate nitrate in the urban atmosphere*. **Atmospheric Environment**, v.41, p.1903-1910, 2007.
- [50] ANATOLAKI, C., TSITOURIDOU, R., *Relationship between acidity and ionic composition of wet precipitation a two years study at an urban site, Thessaloniki, Greece*, **Atmospheric Research**, v.92, p.100-113, 2009.
- [51] BROWN, R. J. C., EDWARDS, P. R. *Measurement of anions in ambient particulate matter by ion chromatography: A novel sample preparation technique and development of a generic uncertainty budget*. **Talanta**, V. 80, p. 1020-1024, 2009.

[52] BLY, D. D., STOKLOSA, H. J., KIRKLAND, J. J., YAU, W. W., *Errors Caused by Flowrate Variation in High Performance Size Exclusion Chromatography (GPC)*, **Analytical Chemistry**, v.47, p 1810-1813, 1975.

[53] D.T. Gjerde, J.S. Fritz, G. Schmuckler, *J. Chromatogr.* 186 (1979) 509.

[54] JACKSON, P. E.; THOMAS, D.; CHASSANIOL, K.; *Environmental Analysis of Inorganic Anions and Perchlorate by Ion Chromatography* Dionex Corporation, 500 Mercury Drive, Sunnyvale, CA 94088

[55] LANÇAS, F. M., *Cromatografia Líquida Moderna: HPLC/CLAE*; Ed. **Átomo**; Campinas – SP, 2009.

[56] HADDAD, P.R.; JACKSON, P.E. *Ion Chromatography: Principles and Applications*, **Journal Chromatography Library**, Elsevier: Amsterdam, v. 46 p. 2, 1990.

[57] HOLLER, F.J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; *Princípios de Análise Instrumental*; tradução Célio Pasquini et al. **Bookman**, Porto Alegre, 6ª Edição, p. 855-856. 2009.

[58] JACKSON, P.E.; THOMAS, D.; DONOVAN, B.; POHL, C.A.; KISER, R.E., *New block-grafted anion exchanger for environmental water analysis by ion chromatography*, **Journal Chromatography A**,v.51, p. 920, 2001.

[59] <http://www.inmet.gov.br/>, acessado em 13/02/2011.

[60] <http://www.btsinstitutokirimure.ufba.br/?p=4>, acessado em 06/01/2011.

[61] SOUZA, S. R., *Ácidos Carboxílicos na Atmosfera de São Paulo. Um Estudo Analítico e Ambiental*. Tese (**Doutorado em Química**), Instituto de Química, USP-São Paulo, 178 f, 1998.

[62] SOUZA, S. R., Carvalho, L. R. F. *Determinação de Ácidos Carboxílicos na Atmosfera Urbana de São Paulo, Uma Abordagem Analítica e Ambiental*. **Química Nova**, v.20, p.245-251, 1997.

[63] da ROCHA, G. O., *Avaliação de ácidos orgânicos e inorgânicos de baixa massa molar presentes na fase gasosa e de compostos iônicos da fase particulada da atmosfera da região de Araraquara-SP*. Tese (Doutorado em Química), UNESP-Araraquara-SP, 2003.

[64] da ROCHA, G. O., *Avaliação de ácidos orgânicos e inorgânicos de baixa massa molar presentes na fase gasosa e de compostos iônicos da fase particulada da atmosfera da região de Araraquara-SP*. Tese (Doutorado em Química), UNESP-Araraquara-SP, 2003.

[65] NETO, B. B.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U. Recomendações para calibração em química analítica – Parte 1. Fundamentos e calibração com um componente (Calibração Univariada), **Química Nova**. 2002, 25, 5, 856-865.

-
- [66] RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C., *validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*, **Química Nova**, v. 27, n. 5, p.771-780, 2004
- [67] Instituto Nacional de Metrologia, *Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos*, DOQ-CGCRE-008, 2003.
- [68] AZEVEDO, L. C., REIS, M. M., PEREIRA, G. E., DA ROCHA, G. O., SILVA, L. A., DE ANDRADE, J. B., *A liquid chromatographic method optimization for the assessment of low and high molar mass carbonyl compounds in wines*. **Journal of Separation Science**, v.32, p. 3432, 2009.
- [69] THOMPSON M., ELLISON S.L.R., AND WOOD R., *Harmonised Guidelines for Single Laboratory Validation of Method of Analysis*. **Pure and Applied Chemistry** v.74, p.835-855, 2002.
- [70] International Conference on Harmonisation (ICH); *Validation of Analytical Procedures: Definitions and Terminology*, **Q2A (CPMP/ICH/381/95)**, 1995.
- [71] SOUZA, P. A., MELLO, W. Z., MARIANI, R. L., SELLA, R. 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, 2010.
- [72] LAPAE –LABORATÓRIO DE POLUIÇÃO ATMOSFERICA EXPERIMENTAL DA FACULDADE DE MEDICINA DA USP – *Emissões de Poluentes Atmosféricos por fontes Móveis e estimativa dos Efeitos em Saúde em 6 Regiões Metropolitanas. USP*, 2007.
- [73] YAO, X., FANG, M., CHAN, C. K., HO, K. F., LEE, S. C., *Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong*, **Atmospheric Environment**, 38, 963-970, 2004.
- [74] DA ROCHA, G. O. ; ALLEN, Andrew G ; CARDOSO, A. A. . *Influence of Sugar Cane Burning on Aerosol Size Distributed Composition and Dry Deposition Fluxes*. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 14, p. 5293-5301, 2005.
- [75] HERUT, B., NIMMO, M., MEDWAY, A., CHESTER, R., KROM, M.: *Dry deposition at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes*. **Atmospheric Environment**, v.35, p.803-813, 2001.
- [76] CHU, C. C., FANG, G. C., CHEN, J. C., YANG, I., *Dry deposition study by using dry deposition plate and water surface sampler in Shalu, central Taiwan*, **Environmental Monitoring Assessment**, v.146, p. 441-451, 2008.
- [77] KHARE, P., KUMAR, N., SATSANGI, G. S., MAHARAJ KUMARI, K., SRIVASTAVA, S.S., *Formate and acetate in particulate matter and dust fall at Dayalbagh, Agra (India)*, **Chemosphere**, v. 36, n.14,p. 2993-3002, 1998.

[78] CADLE, S.H., DASCH, J. M., MULAWA, P. A., Atmospheric concentrations and the deposition velocity to snow of nitric-acid, sulfur-dioxide and various particulate species, **Atmospheric Environment**, v. 19, p. 1819-1827, 1985.

[79] GROSJEAN, D., *Organic acids in Southern California Air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes*, **Environmental Science & Technology**, v.23, p.1506-1514, 1989.