



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



YARA SIMONE CHAVES SOUSA

**CARACTERIZAÇÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS EM
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA REGIÃO DE
CAETITÉ, BAHIA**

SALVADOR
2014

YARA SIMONE CHAVES SOUSA

**CARACTERIZAÇÃO DE ÍONS MAJORITÁRIOS EM
MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA REGIÃO DE
CAETITÉ, BAHIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Linha de pesquisa: Química Atmosférica

Orientadora: Profa. Dra. Gisele Olímpio da Rocha

SALVADOR

2014

Aos meus pais, Alberto e Conceição, minhas irmãs, meu primo Idelfonso e sua esposa Sionara, e minha tia Maria José dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

A meus pais pelo amor, educação, ensinamentos e apoio às minhas decisões. E por todo o esforço que fizeram para manter nesse curso. A vocês eu devo tudo e dedico todas as minhas vitórias.

As minhas irmãs pelo carinho, força, por sempre apoiar meus passos e por sempre torcerem pelo meu sucesso.

À Profa. Dra. Gisele Olímpio da Rocha, pela orientação, confiança e conhecimentos, fundamentais na realização deste trabalho.

Aos colegas Neto, Érica e João Victor pela colaboração neste trabalho.

Aos demais colegas de laboratório, funcionários do Instituto de Química e aos amigos e parentes que me ajudaram de alguma forma durante esse trabalho.

Ao meu primo Idelfonso e sua esposa Sionara, pelo apoio financeiro no início e após o término da bolsa e sempre que precisei, mas principalmente pela confiança que depositaram em mim e por acreditarem nos meus esforços.

A minha tia e amiga Maria José por ter me acolhido no período que não tinha mais como me manter aqui e assim permitiu que eu continuasse essa jornada. Mas principalmente pelo convívio, conselhos, carinho, força e por tudo que aprendemos uma com a outra durante todo esse tempo. Muito obrigada.

Ao amigo Marcelo Barata e família por terem me acolhido e me tratado com tanto carinho quando precisei voltar a Salvador para concluir este trabalho. Nunca terei como retribuí-los. Sempre serei grata.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo determinar íons majoritários no material particulado proveniente da região de Caetité. A coleta das amostras foi realizada através de amostradores do tipo ciclone com corte MP₁ e MP_{2,5}, Hi-Vol MP_{2,5} e Hi-Vol com impactador em cascata, utilizando vazão de 10 L min⁻¹ para os amostradores ciclone e 1,13 m³ min⁻¹ para os amostradores Hi-Vol MP_{2,5} e Hi-Vol com impactador em cascata e período de amostragem de 24 horas nos dias 12 a 26 de novembro de 2010. As espécies quantificadas foram os íons fluoreto, lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, piruvato, cloreto, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, fosfato, citrato, lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio. A quantificação dessas espécies foi realizada através de um cromatógrafo de íons de duplo canal. De acordo com os níveis encontrados no material particulado de ciclone MP₁ e MP_{2,5}, as espécies predominaram na fração de tamanho menor que 1 µm, com exceções apenas para NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺ e Ca²⁺ que estiveram distribuídos nas duas faixas de tamanho. Os níveis encontrados nas partículas fracionadas por tamanho foram maiores para as espécies com diâmetro aerodinâmico menor que 0,49 µm. Foram observadas trajetórias de massas de ar do tipo oceânica e continental, sendo a primeira a de maior contribuição no período de amostragem. No entanto, não foi comprovada contribuição marinha significativa para as SO₄²⁻, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺. A relação iônica equivalente (ânions/cátions) para as amostras nos diferentes amostradores foi menor que um, evidenciando caráter básico do MP da região de Caetité. Com base nas correlações de Pearson e PCAs, foram identificadas como prováveis fontes emissões biogênicas, como metabolismo de plantas, fungos e bactérias, fontes antrópicas, como emissão por veículos movidos a diesel (usados no transporte da torta amarela de urânio) e emissão de partículas provenientes da extração de minério de urânio e ainda partículas provenientes da ressuspensão do solo. As espécies estudadas apresentaram fluxo de deposição elevado, principalmente para ânions inorgânicos e íons alcalinos, indicando que a deposição seca foi um mecanismo de remoção importante no período de coleta.

Palavras chaves: Material particulado, íons majoritários, cromatografia de íons, Caetité-BA.

ABSTRACT

This work aimed to determine majority ions in the particulate matter from the region of Caetité-BA. The sample collection was executed through PM₁ e PM_{2.5} cyclone samplers, Hi-Vol PM_{2.5} and Hi-Vol cascade impactor, using flow rate of 10 L min⁻¹ for cyclone samplers and 1.13 m³ min⁻¹ for the Hi-Vol samplers, during 24 hours 12th 26th November 2010. The quantified species were fluoride, lactate, acetate, propionate, formate, butyrate, pyruvate, chloride, succinato, sulfate, oxalate, phosphate, citrate, lithium, sodium, ammonium, potassium, magnesium and calcium by an ion chromatograph coupled to conductivity detector. According to the levels found in the particulate matter of cyclone PM₁ and PM_{2.5}, species predominated in the fraction with size less than 1 µm, with exceptions only for NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺ and Ca²⁺ that were distributed in the two size fractions. The levels found in the particles were fractionated by size larger for species with aerodynamic diameter less than 0.49 µm. The equivalent ion balance (anions/cations) for the samples in the different samplers was less than one, evidencing the basic character for particulate matter from Caetité region. Based on Pearson correlation and PCAs were identified as probable sources to be biogenic emissions, such as metabolism of plants, fungi and bacteria, as well as, anthropogenic sources such as emissions from diesel-powered vehicles (used to transport of the yellow cake of uranium and yet particles descendant from the resuspension of soil. The species studied showed high flow deposition, mainly for inorganic anions and alkali ions, indicating that dry deposition was a major removal mechanism in the collection period.

Keywords: Particulate matter, major ions, ion chromatograph and Caetité

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo atmosférico do aerossol	21
Figura 2 – Representação das regiões de deposição do material particulado no trato respiratório	25
Figura 3 – Distribuição de tamanho do MP atmosférico e suas principais fontes	26
Figura 4 – Mecanismo para reação de glicoxal com radicais OH• em fase aquosa	36
Figura 5 – Mecanismo de reação do ácido succínico com radical hidroxila para formar os ácidos malônico e oxálico	38
Figura 6 – Caminho de fluxo do material particulado em um amostrado tipo ciclone para cortes MP ₁ e MP _{2,5} (a) e os amostradores ciclone com corte MP ₁ (b) e MP _{2,5} (c)	43
Figura 7 – Amostradores ciclone MP ₁ e MP _{2,5} instalados na UNEB campus Caetité	43
Figura 8 – Amostradores Hi-Vol MP _{2,5} e Hi-Vol Impactador em cascata ...	44
Figura 9 – Temperatura média em °C registrada no período de amostragem em Caetité-BA	48
Figura 10 – Umidade Relativa média (%) registrada no período de amostragem em Caetité-BA	49
Figura 11 – Precipitação (%) registrada no período de amostragem em Caetité-BA	49
Figura 12 – Velocidade dos ventos (m s ⁻¹) registrada no período de amostragem em Caetité-BA	50
Figura 13 – Direção média dos ventos (°) registrada no período de amostragem em Caetité-BA	50
Figura 14 – Estudo comparativo da concentração em ng m ⁻³ dos ânions presentes na fração MP ₁ e MP _{2,5} em ng m ⁻³	54

Figura 15 – Estudo comparativo da concentração em ng m^{-3} dos cátions presentes na fração MP_1 e $\text{MP}_{2,5}$ em ng m^{-3}	54
Figura 16 – Concentração atmosférica em ng m^{-3} das espécies presentes nas amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$ em ng m^{-3}	58
Figura 17 – Concentração gravimétrica em μm^{-3} do material particulado das amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$	59
Figura 18 – Partículas totais em suspensão ($\mu\text{g m}^{-3}$) das amostras de Hi-Vol Impactador	59
Figura 19 – Contribuição percentual para o conteúdo iônico total de acordo as frações de tamanho (μm) das amostras de Hi-Vol Impactador	63
Figura 20 – Distribuição de tamanho das partículas no MP	65
Figura 21 – Tipos de trajetórias das massas de ar observadas na região de Caetité para 96 horas antes do início da coleta de cada amostra	67
Figura 22 – Relação das trajetórias de ventos com as concentrações das espécies encontradas nas amostras de ciclone MP_1	68
Figura 23 – Relação das trajetórias de ventos com as concentrações das espécies encontradas nas amostras de ciclone $\text{MP}_{2,5}$	68
Figura 24 – Relação das trajetórias de ventos com as concentrações das espécies encontradas nas amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$	69
Figura 25 – Comparação das espécies Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} de origem marinha, não marinha e concentração total para as amostras de ciclone MP_1	71
Figura 26 – Comparação das espécies Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} de origem marinha, não marinha e concentração total para as amostras de ciclone $\text{MP}_{2,5}$	71
Figura 27 – Comparação das espécies Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} de origem marinha, não marinha e concentração total para as amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$	72
Figura 28 – Gráfico de escores PC1 x PC2 para as espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica das amostras de ciclone MP_1 de Caetité-BA	85

Figura 29 – Dendograma para (a) espécies iônicas, variáveis meteorológicas e conc. gravimétrica e (b) fração de tamanho das amostras de ciclone MP ₁	86
Figura 30 – Gráfico de escores PC1 x PC2 para as espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica das amostras de ciclone MP _{2,5} de Caetité-BA	89
Figura 31 – Dendograma para (a) espécies iônicas, variáveis meteorológicas e conc. gravimétrica e (b) fração de tamanho das amostras de ciclone MP _{2,5}	90
Figura 32 – Gráfico de escores PC1 x PC2 para as espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica das amostras de Hi-Vol MP _{2,5}	92
Figura 33 – Dendograma para (a) espécies iônicas, variáveis meteorológicas e conc. gravimétrica e (b) fração de tamanho das amostras de Hi-Vol MP _{2,5}	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Programa de eluição para análise de ânions	47
Tabela 2 – Concentrações atmosféricas e estatística descritiva para as amostras de ciclone MP ₁ em ng m ⁻³	51
Tabela 3 – Concentrações atmosféricas e estatística descritiva para as amostras de ciclone MP _{2,5} em ng m ⁻³	52
Tabela 4 – Balanço iônico das amostras de Ciclone MP ₁ e MP _{2,5} em neq m ⁻³ ...	55
Tabela 5 – Concentrações atmosféricas e estatística descritiva para amostras de Hi-Vol MP _{2,5} (ng m ⁻³)	57
Tabela 6 – Balanço iônico das amostras de Hi-Vol MP _{2,5} em neq m ⁻³	60
Tabela 7 – Balanço iônico em neq m ⁻³ e contribuição percentual para o teor iônico total ($\sum \text{íons} = \sum \text{ânions} + \sum \text{cátions} + \text{def. de íons}$) para Hi-Vol Impactador	62
Tabela 8 – Razões diagnóstico para alguns íons de interesse das amostras de ciclone MP ₁ e MP _{2,5} e Hi-Vol MP _{2,5} em neq m ⁻³	73
Tabela 9 – Razões diagnóstico para alguns íons de interesse das amostras de Hi-Vol Impactador em neq m ⁻³	73
Tabela 10 – Coeficientes de correlação de Pearson para as espécies e variáveis meteorológicas das amostras de ciclone MP ₁	76
Tabela 11 – Coeficientes de correlação de Pearson para as espécies e variáveis meteorológicas das amostras de ciclone MP _{2,5}	77
Tabela 12 – Coeficientes de correlação de Pearson para as espécies e variáveis meteorológicas das amostras de Hi-Vol MP _{2,5}	78
Tabela 13 – Valores dos pesos para as três primeiras componentes principais (PC) das espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica nas amostras de ciclone MP ₁ de Caetité-BA	84
Tabela 14 – Valores dos pesos para as três primeiras componentes principais das espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica nas amostras de ciclone MP _{2,5} de Caetité-BA	88

Tabela 15 – Valores dos pesos para as três primeiras componentes principais das espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica nas amostras de Hi-Vol MP _{2,5} de Caetité-BA	91
Tabela 16 – Estimativa de fluxo de deposição seca para a amostras de ciclone MP ₁ e MP _{2,5} e Hi-Vol MP _{2,5}	95
Tabela 17 – Resumo estatístico das condições meteorológicas para o período de amostragem	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE – Carbono elementar

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CI – Carbono inorgânico

CO – Carbono orgânico

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVs – Compostos orgânicos voláteis

DMS – Dimetilsulfeto

EROs – Espécies reativas de oxigênio

HYSPLIT – Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model

HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

MP – Material particulado

MP₁ – Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 1 µm

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

MPA – Material particulado atmosférico

NCN – Núcleo de condensação de nuvens

URA – Unidade de Concentrado de Urânio

SUMÁRIO

1. Introdução	16
2. Objetivos	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3. Fundamentação Teórica	19
3.1 Material particulado atmosférico	19
3.2 Efeitos dos aerossóis atmosféricos ao ambiente e à saúde	23
3.3 Distribuição dos aerossóis por tamanho aerodinâmico	25
3.4 Fontes de emissão dos aerossóis	28
3.4.1 Aerossóis primários	29
3.4.2 Aerossóis secundários	31
3.5 A região de Caetité	38
4. Justificativa do tema	40
5. Parte Experimental	41
5.1 Área de amostragem	41
5.2 Amostragem	41
5.3 Reagentes e preparo das soluções	44
5.4 Extração	45
5.5 Cromatografia de íons	46
6. Resultados e discussão	47
6.1 Dados meteorológicos	47
6.2 Estudo dos íons majoritários presentes nas amostras de Caetité-BA coletadas pelo amostrador ciclone nas frações MP_1 e $MP_{2,5}$	50
6.3 Estudo dos íons majoritários presentes nas amostras de Caetité-BA coletadas pelo amostrador Hi-Vol $MP_{2,5}$ e Hi-Vol com impactador em cascata	55
6.4 Diâmetro aerodinâmico das amostras de Hi-Vol com impactador em cascata	63
6.5 Caracterização das massas de ar	66
6.6 Contribuição marinha para a concentração das espécies	67
6.7 Razão diagnóstico das amostras	70
6.8 Correlação de Pearson	72

6.9	Análise multivariada das amostras	79
6.9.1	Aplicação de PCA e HCA	81
6.9.1.1	Ciclone MP ₁	82
6.9.1.2	Ciclone MP _{2,5}	86
6.9.1.3	Hi-Vol MP _{2,5}	90
6.10	Estimativa do fluxo de deposição seca	94
7.	Conclusões	96
8.	Referências	97
9.	Anexo I	122

1. Introdução

A poluição atmosférica é um tema que tem atraído muito interesse em âmbito mundial, devido à redução da qualidade do ar, dos impactos negativos na visibilidade, na saúde pública e balanço radiativo do planeta (MIRANTE *et al.*, 2013; SIINGH *et al.*; 2013; ZHAO *et al.*, 2013). Além disso, a deposição de poluentes atmosféricos no solo, nos vegetais e nos materiais causa queda da produção agrícola, degrada construções e obras de arte, provoca danos às florestas e desequilibra os ecossistemas (QUEIROZ *et al.*, 2007).

Nas últimas décadas, os processos de industrialização, desenvolvimento urbano e crescimento econômico têm sido apontados como as principais causas das visíveis alterações da qualidade do ar, principalmente em áreas urbanas (SHON *et al.*, 2013; ZHANG, R. *et al.*, 2013; JI *et al.*, 2012; NISHANTH *et al.*, 2012).

Numerosos estudos têm apontado que a exposição a poluentes atmosféricos, principalmente material particulado (MP), está associada com o aumento de morbidade e mortalidade respiratória e cardíaca na população geral (ZHAO *et al.*, 2013; TRINDADE, 2011), além de provocar problemas alérgicos, metabólicos, neurológicos e reprodutivos (PRUD'HOMME *et al.*, 2013). O MP é uma complexa mistura de partículas sólidas e líquidas em suspensão no ar, que incluem partículas finas e partículas grossas (SHON *et al.*, 2013). Com composição diversificada, o MP pode conter poeira mineral, metais, metaloides, sais marinhos, espécies iônicas como amônio, nitrato e sulfato, compostos orgânicos, carbono elementar (CE), entre outros (MURILLO *et al.*, 2013; HUANG, B. *et al.*, 2013).

Especial atenção tem sido dada às partículas finas (com diâmetro aerodinâmico (d_a) menor que $2,5 \mu\text{m}$, $\text{MP}_{2,5}$) por serem capazes de penetrar nas regiões mais profundas do pulmão e podem conter substâncias potencialmente tóxicas (HARRISON *et al.*, 2012; BUONANNO *et al.*, 2013). Silva *et al.* (2013) estima que ocorrem mundialmente 2,1 milhões de mortes prematuras por doenças cardiopulmonares e câncer de pulmão relacionadas ao $\text{MP}_{2,5}$.

Os mecanismos de ação dos poluentes dentro do organismo humano ainda não são bem compreendidos. A explicação mais consistente é que concentrações

elevadas de espécies oxidantes e pró-oxidantes presentes nos poluentes atmosféricos, tais como o material particulado com tamanho e composição variados, e nos gases como O_3 e NO_x , em contato com o epitélio respiratório provocam a formação de radicais livres de oxigênio e nitrogênio, que induzem o estresse oxidativo nas vias aéreas (ARBEX *et al.*, 2012; DAHER *et al.*, 2012). O tamanho das partículas determina o local de deposição no trato respiratório, já a duração e o caminho que seguem dependem da composição química e solubilidade das espécies. Em outras palavras, a toxicidade do MP está associada à concentração de íons solúveis, metais e espécies orgânicas (ALEKSANDROPOULOU E LAZARIDIS, 2013).

O primeiro dos mais divulgados casos de excessiva poluição atmosférica ocorreu no leste da Bélgica no vale industrial do Rio Meuse. Nos dias 1 a 6 de dezembro de 1930, registrou-se uma intensa névoa de poluição que rapidamente provocou grande aumento no número de mortes e doenças. Em Londres, Inglaterra, nos dias 5 a 8 de dezembro de 1952, um intenso nevoeiro provocou cerca de 4000 mortes, devido ao aumento da concentração de partículas na atmosfera e condições adversas de meteorologia que dificultavam a dispersão do MP e demais poluentes (PHALEN E PHALEN, 2013).

Os poluentes atmosféricos podem ser lançados diretamente na atmosfera, e são chamados aerossóis primários, ou formados através de reações na atmosfera, chamados aerossóis secundários (EL-METWALLY E ALFARO, 2013). O MP também atua como catalisador nas reações atmosféricas para a formação de poluentes secundários (ZERI *et al.*, 2011).

Dentre os poluentes atmosféricos regulamentados por lei no Brasil que, segundo o CETESB (2013), eventualmente ultrapassam os limites estabelecidos pelos Padrões de Qualidade do Ar, estão as partículas inaláveis, MP_{10} e $MP_{2,5}$, partículas totais em suspensão (PTS), monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio. O CONAMA através da Resolução nº003/1990 estabelece limites para Padrão Primário e Secundário destes poluentes. Para PTS, o limite máximo para Padrão Primário é de $240 \mu g m^{-3}$. Para Padrão Secundário o limite máximo é de $150 \mu g m^{-3}$. Para partículas inaláveis o limite máximo corresponde a $150 \mu g m^{-3}$ para Padrão Primário e Secundário. É estabelecido ainda nessa Resolução que esses limites são para períodos de amostragem de 24 horas e não devem ser excedidos mais de uma vez por ano (CONAMA, 1990).

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a caracterização de íons majoritários, tais como fluoreto, lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, piruvato, cloreto, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, fosfato, citrato, lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio presentes no material particulado atmosférico proveniente da Região de Caetité-BA.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar os níveis atmosféricos de íons majoritários (fluoreto, lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, piruvato, cloreto, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, fosfato, citrato, lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio) por cromatografia de íons e detecção por condutividade;
- Caracterizar os íons majoritários presentes no material particulado de diferentes tamanhos coletados por amostrador de grande volume (Hi-Vol MP_{2,5} e Hi-Vol Impactador) e Ciclone (MP_{1,0} e MP_{2,5}) da região de Caetité-BA;
- Comparar os valores encontrados de concentração MP_{2,5} com os limites máximos estabelecidos por lei;
- Identificar possíveis relações de alteração na concentração dos íons majoritários com variações das condições meteorológicas;
- Propor possíveis fontes responsáveis pela emissão e/ou presença dos íons majoritários no MP da região de Caetité-BA.

3. Fundamentação Teórica

3.1 Material particulado atmosférico

Material particulado atmosférico (MPA) é uma complexa mistura de partículas sólidas e líquidas em suspensão no ar (SHON *et al.*, 2013) com propriedades físicas, químicas e toxicológicas diferentes (VERNILE *et al.*, 2013; KUZU *et al.*, 2013). O termo aerossol atmosférico difere de MPA porque inclui também os componentes da fase gasosa do ar que estão em equilíbrio com a fase líquida presente na superfície do aerossol e a sua fase sólida central (VALLERO, 2008).

Com composição diversificada, o MP pode conter poeira mineral, metais, metalóides, sais marinhos, íons inorgânicos solúveis em água, como os íons Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , entre outros, compostos orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), carbono elementar, entre outros (MURILLO *et al.*, 2013; ZHANG, F. *et al.*, 2013; DESHMUKH *et al.*, 2013; DAHER *et al.*, 2013; ANCELET *et al.*, 2013). A abundância relativa de íons inorgânicos solúveis desempenha um importante papel na determinação da higroscopicidade do material particulado atmosférico (DOMINGOS *et al.*, 2012). Os íons solúveis em água são associados à formação de partículas, crescimento, processos de evolução, e podem servir como um indicador de substâncias em nível traço de reações nas superfícies das partículas (HAN *et al.*, 2014).

O material particulado está associado a diversos fenômenos atmosféricos como balanço radiativo terrestre, termodinâmica atmosférica e clima global, redução da visibilidade e deposição ácida (MISHRA *et al.*, 2013; TAO *et al.*, 2013; CHENG, Z. *et al.*, 2013; NIE *et al.*, 2013). Os aerossóis de sulfato, por exemplo, dispersam a radiação, provocando efeito de resfriamento; já a fuligem e certos tipos de aerossóis de poeira absorvem a radiação, dando efeito de aquecimento (SAFAI *et al.*, 2013). O balanço de energia também é alterado indiretamente pelo MP, que atua como núcleo de condensação de nuvens (NCN), modificando suas propriedades, tais como tamanho das gotas, tempo de vida e extensão de nuvens (PADMAKUMARI *et al.*, 2013; KERMINEN *et al.*, 2012). As interações dos aerossóis com nuvens são

essenciais para os mecanismos de precipitação e, conseqüentemente, para o ciclo hidrológico global (SAFAI *et al.*, 2013; LONG *et al.*, 2013). O particulado atmosférico também participa de outros fenômenos naturais como as permutas de matéria na interface entre o oceano e a troposfera e as eventuais modificações na camada de ozônio (ALVES, 2005).

Entretanto, os efeitos dos aerossóis atmosféricos dependem do tamanho, concentração, composição química e outras propriedades físicas e químicas das partículas (GE *et al.*, 2012; CRUMEYROLLE *et al.*, 2013). A distribuição de tamanho dos aerossóis, por sua vez, apresenta variações sazonais significativamente influenciadas por condições meteorológicas (ZHU *et al.*, 2013).

A concentração, composição, distribuição de tamanho e forma do MP atmosférico são também variáveis temporal e espacialmente (CHEN, H. *et al.*, 2013; NAKATA *et al.*, 2013). A concentração de MP em uma determinada região depende de variáveis meteorológicas como temperatura, precipitação, vapor de água atmosférico, direção e velocidade dos ventos, radiação solar, dentre outras (MAHMUD *et al.*, 2010; GALINDO *et al.*, 2011). Por exemplo, a direção e a velocidade dos ventos ocasionam o transporte e a dispersão dos poluentes atmosféricos, já em situações de calmaria, o ar fica estagnado, e conseqüentemente a concentração de MP em uma dada região é maior (JONES *et al.*, 2010; FREITAS E SOLCI, 2009).

A temperatura e a disponibilidade de gotículas de nuvens afetam a formação de sais de sulfato não marinho (do inglês non-sea salt sulfate, nss-SO₄²⁻) em fase aquosa ou em fase particulada. A temperatura também afeta a produção de aerossóis orgânicos secundários através da oxidação de compostos orgânicos voláteis (COVs) não metânicos de origem biogênica bem como a evaporação dos produtos semi-voláteis de oxidação na fase aerossol e conversão gás-partícula (IM *et al.*, 2012). Por exemplo, espera-se que a concentração de sulfato aumente com a elevação da temperatura devido à rápida oxidação do SO₂. Já a concentração de componentes semi-voláteis como nitrato e compostos orgânicos devem diminuir com a conversão de partícula para gás em temperatura elevada (TAI *et al.*, 2010).

Os processos de umidificação, condensação e formação de nuvens, entre outros, também ocasionam o aumento ou decréscimo da concentração do MP atmosférico (WANG, JIZHI *et al.*, 2013). As reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera também alteram a composição química das partículas, podendo, assim,

criar variações ao longo do dia nas características químicas do MP (NING E SIOUTAS, 2010).

As partículas atmosféricas passam por várias interações e transformações físicas e químicas (envelhecimento), que envolvem processos de coagulação, condensação, evaporação e modificações através de reações químicas, sofrendo alterações de tamanho, estrutura e composição até serem removidas por processos naturais, tais como a deposição seca e a deposição úmida (SHIRAIWA *et al.*, 2012; PÖSCHL, 2011). A Figura 1 ilustra o ciclo atmosférico do aerossol.

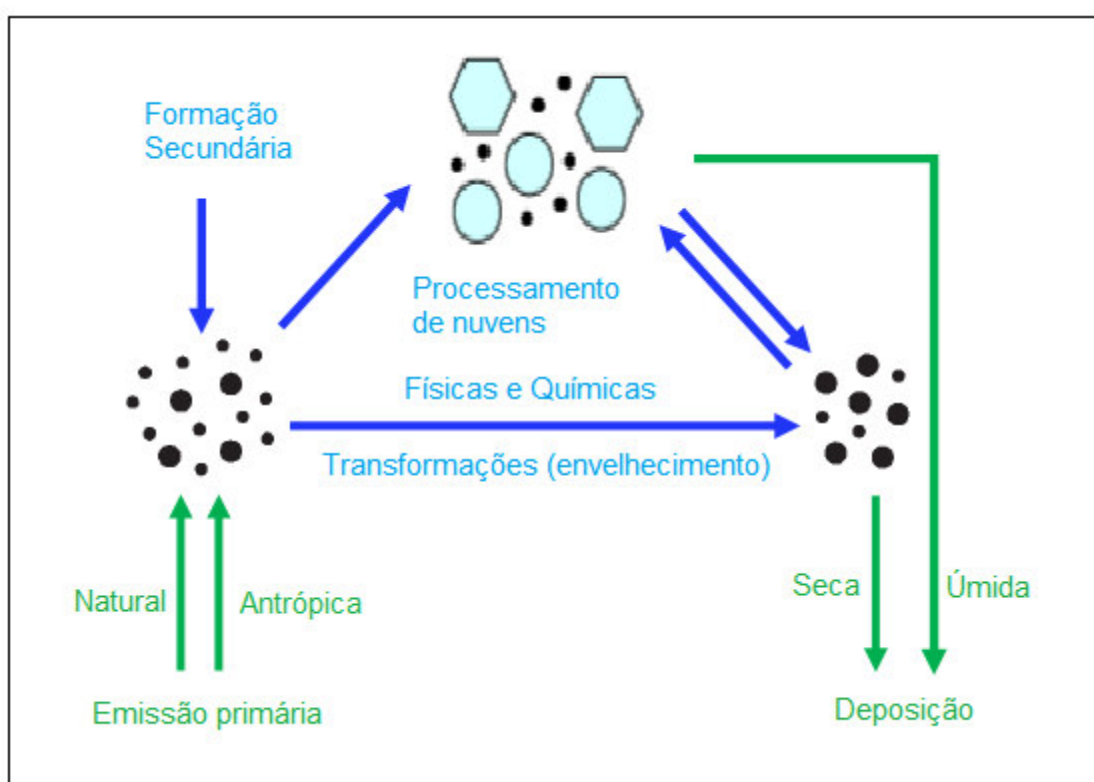


Figura 1 – Ciclo atmosférico do aerossol (Adaptada de PÖSCHL, 2011).

As principais transformações relacionadas ao envelhecimento do aerossol atmosférico ocorrem nas nuvens, que são formadas por condensação de vapor de água em partículas pré-existentes na atmosfera. Grande parte das nuvens evapora novamente e partículas modificadas são liberadas outra vez pela evaporação das gotículas de nuvens e dos cristais de gelo para a superfície (OLIVEIRA, 2006; BAKER E CROOT, 2010; PÖSCHL, 2005).

A deposição atmosférica é o processo pelo qual particulado e gases atmosféricos são depositados nos solos, vegetação, águas e outras superfícies, quer por precipitação (chuva, neve, nuvens e névoa), que é a deposição úmida, ou como resultado de processos atmosféricos complexos tais como sedimentação, impactação e adsorção, denominados de deposição seca (BUDHAVANT *et al.*, 2012).

A deposição úmida é o principal processo de remoção do MPA, em que há completa remoção dessas partículas da atmosfera para o solo, e de reciclagem de nutrientes. Os processos de deposição são de muita importância para ecossistemas terrestres e aquáticos como fontes de elementos limitantes (SHI *et al.*, 2012; YAMAGATA *et al.*, 2009; MORALES-BAQUERO *et al.*, 2013).

No processo de remoção por via úmida, as partículas são incorporadas em formações líquidas para em seguida serem expelidas em forma de chuva, neve, granizo ou nevoeiro para a superfície da Terra. Esse processo ocorre geralmente em duas etapas, que são limpeza em nuvem (wash-out) e limpeza abaixo da nuvem (rain-out), a precipitação. A limpeza em nuvem inclui contribuições de nucleação e impactação, enquanto a limpeza abaixo da nuvem inclui apenas impactação (SANTACHIARA *et al.*, 2013; YAMAGATA *et al.*, 2009).

A deposição seca inclui tanto colisões de turbulência dos aerossóis com a superfície, como também sedimentação gravitacional dos aerossóis (MAHOWALD *et al.*, 2011). A deposição seca de MP é governada principalmente por propriedades da superfície coletora, como composição, condições micrometeorológicas e propriedades físicas e químicas das espécies de deposição (WAI *et al.*, 2010).

A deposição seca ou úmida de compostos de nitrogênio e enxofre pode trazer benefícios como a fertilização dos solos, e também resultar na acidificação das águas frescas, perda das espécies aquáticas, eutrofização das águas estuarinas e costeiras, alterações dos nutrientes do solo, da composição de cátions e da vegetação (IM *et al.*, 2013; BUDHAVANT *et al.*, 2012).

A deposição de cátions, por exemplo, pode ser importante para o ciclo de nutrientes e para neutralizar a acidificação dos solos e corpos d'água (WAI *et al.*, 2010). Grandes quantidades de espécies de poeira e produtos químicos podem provocar a "chuva ácida", que é a precipitação com pH abaixo de 4,5, associada principalmente aos ácidos HNO_3 e H_2SO_4 oriundos da oxidação de NO_x e SO_2 (TSAI *et al.*, 2011; LAOUALI *et al.*, 2012). A acidificação dos solos, das superfícies

aquáticas e de lençóis freáticos ocasionados pela chuva ácida pode influenciar como espécies metálicas (cátions) são distribuídas e acumuladas através dos compartimentos de um ecossistema (FONTENELE *et al.*, 2009).

3.2 Efeitos dos aerossóis atmosféricos ao ambiente e à saúde

A poluição atmosférica é um tema que tem despertado interesse científico devido aos danos causados pelo aerossol atmosférico à saúde humana, degradação da qualidade do ar e da visibilidade, além de influenciar direta e indiretamente o clima global e o funcionamento dos ecossistemas (MIRANTE *et al.*, 2013; AMIN *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2013). A emissão de poluentes atmosféricos tem aumentado consideravelmente como consequência da urbanização, industrialização e crescimento econômico (SHON *et al.*, 2013; HUANG, J. *et al.*, 2013), e a deposição de substâncias tóxicas no solo, nos vegetais e nos materiais causam danos à saúde humana, às florestas, redução da produção agrícola, degradação de construções e de obras de arte e desequilibram os ecossistemas (QUEIROZ *et al.*, 2007).

Além da emissão de poluentes tóxicos, outros problemas ambientais estão relacionados à mudança da atmosfera, tais como *smog* fotoquímico, deposição ácida, depleção do ozônio estratosférico, formação de neblina e a mudança climática global, sendo todos esses problemas associados às atividades antrópicas (MA *et al.*, 2012). Não existe tradução para a palavra *smog*. No inglês, a palavra deriva das junções de *smoke* (fumaça) e *fog* (neblina) e se forma em dias ensolarados. Trata-se de uma névoa de poluição formada no nível do solo por ação da luz solar ultravioleta na atmosfera com níveis elevados de ozônio, seu principal componente, hidrocarbonetos, material particulado, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de enxofre (MOHAMMADI *et al.*, 2012; CRIPPA *et al.*, 2013; GRAY E FINSTER, 1999). Para entender e solucionar esses problemas, muitas pesquisas têm sido realizadas em todo o mundo e tem sido um dos temas mais ativos no campo da Química Atmosférica (JIANZHONG *et al.*, 2012).

O tamanho do material particulado está diretamente ligado ao seu potencial de toxicidade, já que essa característica das partículas determina sua região de deposição no trato respiratório (MBENGUE *et al.*, 2014).

Os danos causados à saúde pela poluição atmosférica, especialmente material particulado, são bem documentados. Diversos estudos relatam uma associação da exposição ao MP ao aumento da morbidade e mortalidade (HABIL *et al.*, 2013; PUNGER E WEST, 2013; PARK, M. *et al.*, 2013). Quando inalado, o material particulado pode provocar diversos problemas cardiovasculares, incluindo indução de arritmia cardíaca, infarto do miocárdio, vasoconstrição coronária e aterosclerose; e respiratórios, como asma, câncer de pulmão, bronquite, pneumonia, dentre outros (LAMOUREUX *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2008; GUTTIKUNDA *et al.*, 2013). Vale ressaltar que crianças e idosos são os grupos mais vulneráveis aos efeitos adversos do MP à saúde (CARMO *et al.*, 2013).

O particulado atmosférico pode penetrar através das vias respiratórias e se depositar nos bronquíolos e alvéolos pulmonares (VALAVANIDIS *et al.*, 2013). A Figura 2 ilustra as frações de material particulado e suas respectivas regiões de deposição no trato respiratório. A fração inalável engloba as partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 μm , a fração torácica corresponde às partículas menores que 2,5 μm e as partículas respiráveis são as inferiores a 1,0 μm (GUARIEIRO *et al.*, 2011). O particulado inalável se acumula nas vias respiratórias superiores, enquanto as partículas respiráveis são capazes de penetrar no sistema respiratório humano desde as vias nasais até as partes mais profundas dos pulmões (nível alveolar), onde os mecanismos de expulsão desses poluentes não são eficientes (QUEIROZ *et al.*, 2007).

Porém, os mecanismos biológicos do MP no trato respiratório ainda não são bem compreendidos. O que se sabe é que as partículas são potentes agentes oxidantes para moléculas biológicas importantes, seja no ataque direto nos compartimentos celulares, ou de forma indireta por ativação de vias intracelulares (VALAVANIDIS *et al.*, 2011). Os mecanismos toxicológicos envolvem a formação de espécies reativas de oxigênio (EROs), estresse oxidativo e inflamação (DANIELSEN *et al.*, 2011). O estresse oxidativo consiste em uma diminuição do equilíbrio entre a produção de radicais livres e a capacidade oxidante, conduzindo ao excesso de produtos oxidativos. A geração de EROs pode causar danos ao DNA, proteínas ou lipídeos no organismo (BAE *et al.*, 2010). A inflamação pulmonar ocorre como resposta mediada do estresse oxidativo iniciado pela formação de EROs (LI, Q. *et al.*, 2013; BREYSSE *et al.*, 2013).

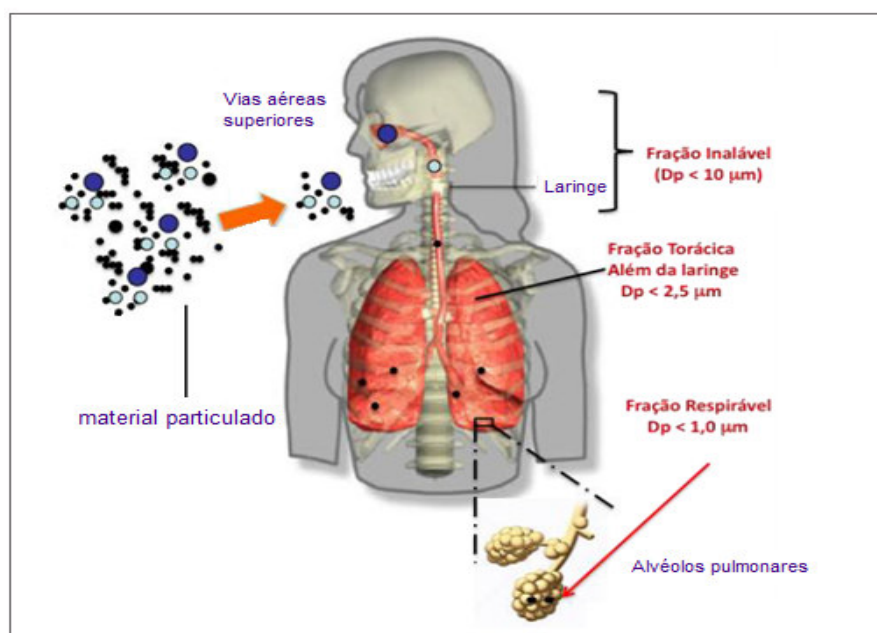


Figura 2 – Representação das regiões de deposição do material particulado no trato respiratório (Adaptada de GUARIEIRO *et al.*, 2011).

3.3 Distribuição dos aerossóis por tamanho aerodinâmico

A distribuição de tamanho é uma das principais características do MP, pois está relacionada com os processos de formação e pós-formação das partículas, bem como o destino das mesmas no ambiente e/ou dentro do organismo humano (MORAWSKA *et al.*, 2008). Desta forma, conhecer a distribuição de tamanho das partículas é de fundamental importância para a determinação dos processos físicos e químicos que afetam os aerossóis, como também seu tempo de permanência na atmosfera (NIU *et al.*, 2010).

As partículas se apresentam na atmosfera em tamanhos diversificados, que variam de nanômetros a dezenas de micrômetros (OKUDA, 2013). São classificadas em frações de acordo com o seu tamanho, que são expressos em micrômetro (μm) ou nanômetro (nm) e se referem ao diâmetro aerodinâmico (d_a) máximo considerando a partícula como uma esfera (OTTELÉ *et al.*, 2010). O MP inclui partículas grossas (MP_{10}), com diâmetro aerodinâmico menor que $10 \mu\text{m}$, partículas finas ($\text{MP}_{2.5}$), com d_a menor que $2,5 \mu\text{m}$ e partículas ultrafinas ($\text{MP}_{0.1}$), com d_a menor que $0,1 \mu\text{m}$ (MEIER *et al.*, 2013). A fração $\text{MP}_{0.1}$ ou de 100 nm é também

classificada por alguns autores como nanopartículas e há grande importância no estudo das mesmas, uma vez que podem alcançar os alvéolos pulmonares e participar das trocas gasosas que ali ocorrem, e por esta razão podem ser mais tóxicas. A Figura 3 apresenta a distribuição de tamanho das partículas e também aponta suas principais fontes.

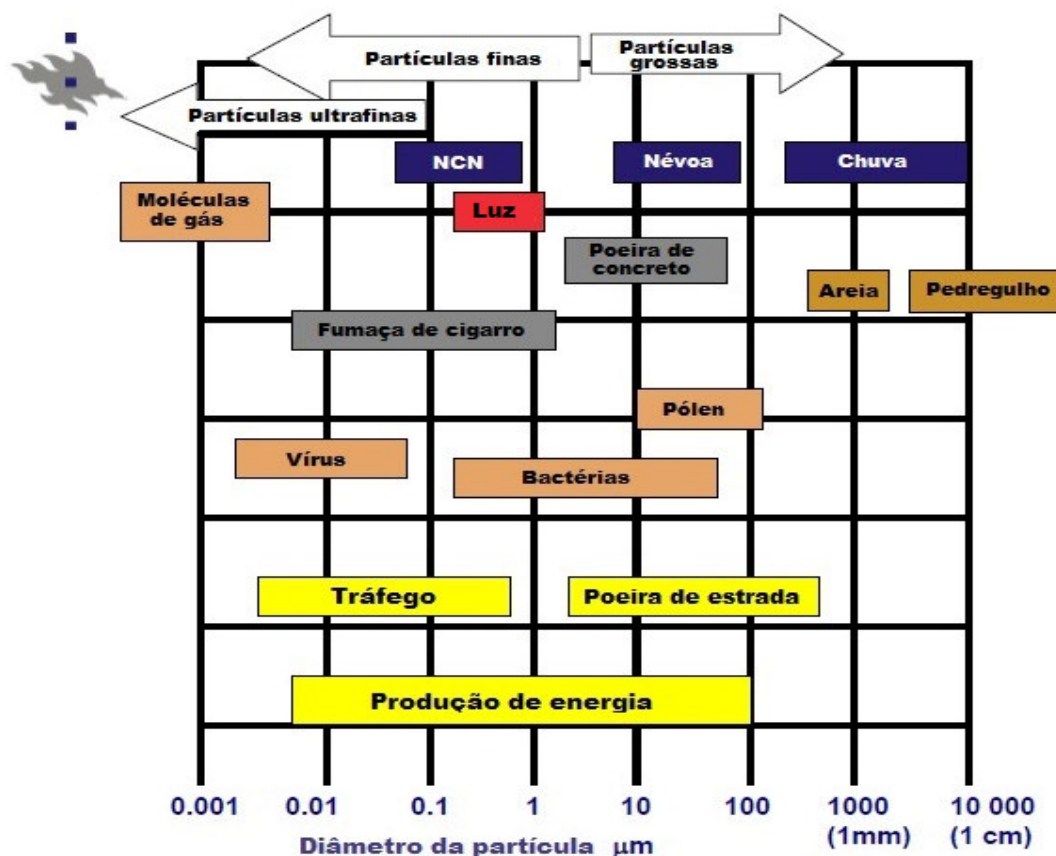


Figura 3 – Distribuição de tamanho do MP atmosférico e suas principais fontes (Adaptada de LAURI, 2008).

O MP é uma mistura de partículas grossas e finas, mas ambos com fontes e mecanismos de remoção distintos, e desse modo, a composição química é significativamente diferente (CHEUNG *et al.*, 2011).

A composição e abundância do MP variam de local para local. Em áreas urbanas, por exemplo, íons secundários como nitrato, sulfato e amônio predominam na fração fina do aerossol. Já em áreas próximas ao mar os íons cloreto e sódio provenientes de sais marinhos são mais abundantes nas partículas suspensas totais. Em regiões desérticas os aerossóis de poeira são os principais constituintes

das substâncias crostais (WANG, X. *et al.*, 2013). Em média, o MP é constituído em 60-80% de partículas finas e 20-40% de partículas grossas, considerando as variações anuais e a dependência da localidade, área urbana ou rural (KAMINSKI *et al.*, 2013).

As partículas grossas se originam principalmente de materiais crostais e biológicos, ruptura mecânica e processos de desgaste (SAMET *et al.*, 2009; TONG *et al.*, 2010). Atividades industriais com altas emissões de partículas primárias, como carvão, cimento, concreto e atividades de mineração também são fontes de particulado grosso (VERMA *et al.*, 2010). Este particulado normalmente contém sódio, cloro, elementos da crosta, tais como silício, ferro, alumínio, magnésio entre outros, metais traço, partículas orgânicas como pólen, fragmentos de plantas, frações carbonáceas e água (STONE *et al.*, 2011; MAIOLI, 2011). A fração carbonácea de origem primária pode ser emitida para atmosfera de várias maneiras, como a queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa, combustão de madeira residencial, incineração, cozimento de carne, abrasão de estrada, pneus e freios, suspensão de resíduos vegetais, suspensão de bactérias, vírus e esporos, suspensão de partículas do solo, entre outros (SEINFELD E PANKOW, 2003).

A fração fina de MP atmosférico é composta por compostos orgânicos primários, carbono elementar, elementos e partículas secundárias formadas a partir de gases (conversão gás-partícula) como SO₂, NO_x e COVs na atmosfera (PANWAR *et al.*, 2013; PERRONE *et al.*, 2012; SHALTOUT *et al.*, 2013). Essa fração de MP é substancialmente carregada de elementos tóxicos como metais e compostos suspeitos de serem cancerígenos (ŘIMNÁČOVÁ *et al.*, 2011).

As partículas finas e ultrafinas são principalmente geradas por queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis utilizados em usinas, indústrias e veículos a motor, incêndios florestais e queima de biomassa (CHEN, S.-C. *et al.*, 2013). As partículas ultrafinas geradas por usinas de carvão podem conter espécies potencialmente tóxicas, abrangendo uma variedade de metais e metalóides, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), sílica amorfa, fluoretos, carbono elementar, entre outros (MARTINELLO *et al.*, 2014).

Comparadas ao particulado grosso e fino, as partículas ultrafinas podem até não contribuir significativamente para a massa total de partículas na atmosfera, mas representam majoritariamente a composição de diversas substâncias nocivas à saúde do MP no ambiente (HASHEMINASSAB *et al.*, 2013; RIPAMONT *et al.*, 2013).

São tipicamente responsáveis por 80-90% da concentração total de MP e menos de 10% da massa total de MP_{2,5} (FERNÁNDEZ-CAMACHO *et al.*, 2012).

As partículas grossas são mais eficientemente removidas por sedimentação gravitacional que as partículas finas, e por isso só permanecem na atmosfera por menos de 24 horas (MAHOWALD *et al.*, 2011). Já o MP_{2,5} pode permanecer na atmosfera por várias semanas e ser transportado por circulação atmosférica, sendo eventualmente removido por deposição seca para a superfície ou predominantemente por deposição úmida (WANG, JUN *et al.*, 2013; NAOE *et al.*, 2012). Outro meio de remoção de partículas finas da atmosfera é por impactação com uma superfície áspera como, por exemplo, a vegetação. Por conta disso, as áreas florestais tendem a conter mais elementos traços que áreas com pouca cobertura vegetal (PAN *et al.*, 2013).

As partículas finas também podem ser removidas por partículas maiores através da coagulação, processo que conduz ao aumento do tamanho das partículas (JAYARATNE *et al.*, 2011).

3.4 Fontes de emissão dos aerossóis

O particulado atmosférico é proveniente de uma variedade de fontes naturais ou antrópicas (LI *et al.*, 2012). Fontes naturais ou biogênicas incluem poeira de solo e deserto, sais marinhos, incêndios espontâneos, atividades vulcânicas e partículas emitidas por vegetais (CARSLAW *et al.*, 2010; RAP *et al.*, 2013). As fontes antrópicas estão associadas principalmente a processos para a geração de energia, em que podem ser citadas atividades industriais, queima de combustíveis fósseis (veiculares, industriais e usinas termoelétricas), queima de biomassa, queima de carvão ou madeira para aquecimento doméstico, entre outras (DIMITRIOU E KASSOMENOS, 2013; RAM *et al.*, 2012). Quando as partículas são lançadas diretamente na atmosfera são denominadas partículas primárias, e quando são formadas a partir de gases precursores denominam-se partículas secundárias (GORDON *et al.*, 2013).

3.4.1 Aerossóis primários

O aerossol atmosférico primário inclui fontes como queima de madeira, emissões veiculares, combustão de gás natural, detritos vegetais, processos industriais, operações de cozimento (KLEINDIENST *et al.*, 2010; EL HADDAD *et al.*, 2011).

O carbono presente nos aerossóis constitui uma mistura de carbono inorgânico (CI), carbono orgânico (CO) e carbono elementar (CE). O CI é proveniente quase exclusivamente de poeira do solo. O CO pode ser ter origem primária ou secundária e CE, também chamado “negro de fumo”, constituem partículas primárias provenientes de atividades humanas (SEINFELD E PANKOW, 2003).

O CO é uma mistura de centenas de compostos que junto com o CE desempenha um papel importante nas mudanças climáticas, influenciando as propriedades das partículas e nucleação de material orgânico em NCN (CHOI *et al.*, 2012). Os aerossóis orgânicos espalham a radiação solar e reduzem a higroscopicidade de espécies inorgânicas, e com isto provocam mudanças na umidade relativa do ar. O CO solúvel em água possui capacidade de nucleação relevante, principalmente notada em núcleos de condensação de nuvens (CONTINI *et al.*, 2014).

O carbono elementar é exclusivamente originado por fontes primárias, enquanto o CO também pode ser formado na atmosfera por processos secundários (ZHU *et al.*, 2014). O CE é gerado por combustão incompleta de combustíveis fósseis e queima de biomassa, como madeira, esterco e agriculturas. Possui propriedades ópticas e radiativas diferentes e é componente dominante no aerossol que absorve a luz. Além disso, o CE pode afetar a concentração de gotículas de nuvem bem como suas propriedades microfísicas e reduzir a precipitação. E é devido a sua natureza porosa e absorvente que o CE é importante para a química da atmosfera, pois serve de plataforma para algumas transformações químicas, mas é quimicamente inerte e pode ser removido da atmosfera por via úmida (ARUNA *et al.*, 2013; ZHA *et al.*, 2014).

As erupções vulcânicas emitem enormes quantidades de compostos sulfurosos, principalmente sulfato e ácido sulfídrico, que se oxidam a dióxido de enxofre e interagem com gotículas de ácido sulfúrico, formando aerossóis que

funcionam como filtro energético, que provoca a redução de temperatura da atmosfera logo abaixo dela através do efeito albedo. Os aerossóis vulcânicos também atuam como núcleos de condensação de partículas de gelo na alta troposfera, interferindo no balanço radiativo terrestre (ALVES, 2005).

Os aerossóis marinhos representam um dos mais importantes sistemas de aerossóis naturais a nível global. Contribuem significativamente para o balanço radioativo do planeta e ciclos biogeoquímicos, com impacto sobre os ecossistemas e na qualidade do ar regional, além de modificarem as propriedades das nuvens (FACCHINI *et al.*, 2010; VIGNATI *et al.*, 2010).

Os aerossóis marinhos primários compreendem uma mistura complexa de origem natural e antrópicas. Os naturais incluem partículas de spray marinho como NaCl, KCl e compostos orgânicos, atividades biológicas marinhas e poeira de origem continental, e de fontes antrópicas incluem emissões de navio, poluição continental e queima de biomassa. Os sais marinhos normalmente compreendem a fração de MP maior que 2,5 μm , e os compostos orgânicos, sulfato e amônio compõem a fração com d_a menor que 2,5 μm (COGGON *et al.*, 2012). Os compostos orgânicos têm percentual elevado na fração fina em período de alta atividade biológica (VIGNATI *et al.*, 2010).

A formação primária de aerossóis marinhos resulta de interações do vento com a superfície do oceano, resultando na produção mecânica de sprays enriquecidos de matéria orgânica biogênica e também de sais inorgânicos (tais como NaCl, MgCl, Na₂SO₄, dentre muitos outros (DEMOISSON *et al.*, 2013; RINALDI *et al.*, 2010). O processamento químico dessa matéria orgânica particulada é uma importante fonte de radicais OH• e possivelmente de compostos de baixa massa molar incluindo ácidos carboxílicos, cetonas e álcoois (LONG *et al.*, 2011).

Os aerossóis biológicos ou biogênicos primários são descritos como partículas sólidas provenientes da desintegração e dispersão de organismos biológicos, animais e vegetais, e da propagação de micro-organismos. São exemplos de partículas biogênicas bactérias, fungos, protozoários, algas, esporos, pólen, líquen, vírus, detritos humanos como pele e cabelo, fragmentos microbianos, restos de plantas, excrementos de animais etc. Os aerossóis biológicos têm sido associados a diversos efeitos à saúde humana, desde infecções a efeitos tóxicos mais graves, como alergias, asma e até mesmo câncer (DESPRÉS *et al.*, 2012; ALVES, 2008). Fontes primárias de aerossóis biogênicos incluem o solo, abrasões

de folhas, atividades agrícolas, queima de biomassa, e oceano e desertos áridos, que são importantes fontes de micro-organismos (COZ *et al.*, 2010).

3.4.2 Aerossóis secundários

Os aerossóis secundários são produzidos na atmosfera a partir de reações químicas na fase gasosa ou por processos de conversão gás-partícula. As partículas secundárias se formam por conversão gás-partícula que ocorre através de transformações químicas, nucleação e condensação de gases precursores. São exemplos o SO₂ e NO_x que podem ser oxidados a SO₄²⁻ e NO₃⁻, respectivamente, e são promovidos da fase gasosa para a fase particulada (FANG *et al.*, 2011; SHIRAIWA *et al.*, 2012).

O aerossol secundário abrange uma variedade de espécies, podendo ser categorizadas como COVs, que são os produtos resultantes da oxidação na fase condensada, e compostos inorgânicos secundários, como o sulfato produzido pela oxidação de dimetilsulfeto (DMS) ou o ácido dimetilsulfônico que também é produto de oxidação do DMS (O'DOWD *et al.*, 2013).

O NH₄⁺, SO₄²⁻ e NO₃⁻ são componentes importantes do MP, que no aerossol inorgânico secundário são formados por gases precursores provenientes principalmente de emissões industriais (LEI E WUEBBLES, 2013). A queima de combustíveis fósseis lança para atmosfera SO₂ e NO_x, que reagem com outras espécies no ar formando nitrato e sulfato, que são nocivos à saúde humana, reduzem a visibilidade, provocam a chuva ácida e alteram o balanço radiativo. Para reduzir a gravidade desses impactos, os países desenvolvidos têm estabelecido uma política de controle das emissões desses poluentes (NIE *et al.*, 2013; HASSAN *et al.*, 2013). Lei e Wuebbles (2013) listam as principais reações de formação de aerossóis de nitrato e sulfato que ocorrem na atmosfera, mostradas a seguir:





No estágio de produção, os aerossóis de nitrato e sulfato são conectados pela participação de bases, principalmente NH_3 . Entre os fatores ambientais que desempenham um papel importante na sua formação estão a umidade relativa, temperatura, pressão e velocidade de vento. Entretanto, os processos de formação são muito complexos. Os principais processos químicos que ligam precursores e aerossóis são reações de neutralização em fase gasosa com NH_3 como principal base precursora, praticamente a única espécie responsável pela neutralização da atmosfera. A quantidade de NH_3 disponível para a formação de nitrato de amônio é afetada pelo consumo na produção de sulfato de amônio (LEI E WUEBBLES, 2013).

Os agentes oxidantes como O_3 , H_2O_2 e os radicais livres $\text{OH}\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$ atuam na oxidação atmosférica do SO_2 e NO_2 a ácidos. Como pode ser observado, a proporção de conversão de NO_x a nitrato afeta a concentração de O_3 , já que este é consumido na reação, e o destino final de NO_x na atmosfera. A disponibilidade de NO_x impulsiona a formação de O_3 e a acidez atmosférica é controlada pela formação

dos ácidos nítrico e sulfúrico. Durante as reações fotoquímicas diurnas o NO_x age como catalisador na formação de O_3 . Os produtos da oxidação de NO_x incluem NO_3^- gasoso e particulado, e a formação do HNO_3 é dada reações homogêneas. A oxidação de SO_2 segue caminhos homogêneos e heterogêneos e é catalisada por metais (HASSAN *et al.*, 2013; RAM E SARIN, 2011; IM *et al.*, 2013).

Esses processos podem ocorrer em fase aquosa ou gasosa. Na fase gasosa, o SO_2 reage principalmente com o radical $\bullet\text{OH}$ por nucleação e condensação para produzir $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$, reações R-6 a R-8, que pode nuclear novas partículas e aumentar a densidade do aerossol e a população de NCN. Na fase aquosa, o SO_2 pode ter vários oxidantes, dentre os quais estão o H_2O_2 e o O_3 , ou O_2 catalisado pelos íons Fe^{3+} e Mn^{2+} . O sulfato secundário é o destino final de gases de enxofre como SO_2 , H_2S e DMS lançados para atmosfera por queima de combustíveis e atividades vulcânica e biológica (LI, X. *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2012).

A formação de novas partículas envolve conversão gás-partícula pelo qual ocorre nucleação homogênea ou íon-induzida de íons ou grupos neutros. O H_2SO_4 , produto da oxidação de SO_2 , é um importante agente de nucleação na atmosfera (CUSACK *et al.*, 2013).

A amônia, NH_3 , é o principal gás alcalino constituinte da atmosfera e atua neutralizando a atmosfera, que produz diversos sais como NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , exemplificado nas reações R-12 e R-13 (ALVES *et al.*, 2007). A amônia também reage com ácidos carboxílicos na atmosfera, formando sais de amônio (ALLEN *et al.*, 2004; DA ROCHA *et al.*, 2003). A concentração dos sais depende de seus precursores, temperatura, radiação solar e umidade relativa do ar. Embora estudos indiquem a produção de espécies como Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ , seus possíveis mecanismos de formação ainda não são bem compreendidos em um sistema atmosférico envolvendo múltiplos caminhos. O principal destino para a amônia é a reação heterogênea com o ácido sulfúrico, formando sulfato de amônio, $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, e hidrogenossulfato de amônio, $[\text{NH}_4\text{HSO}_4]$ (ALVES *et al.*, 2007; BEHERA E SHARMA, 2011). Uma vez convertida em amônio pode permanecer na atmosfera por até 10 dias, e ser transportada a grandes distâncias. A deposição de NH_4^+ pode causar diversos fenômenos ambientais como mudanças na química do solo por meio da acidificação e eutrofização (PHAN *et al.*, 2013). A deposição de NH_4^+ pode ser mais uma fonte de acidificação como resultado do processo de

nitrificação, que libera íons H^+ , causando depleção da base de cátions (JANDL *et al.*, 2012; PHOENIX *et al.*, 2012; STEVENS *et al.*, 2011).

O material orgânico secundário é uma classe importante de compostos gerados como produtos da oxidação de COVs emitidos em atividades antrópicas e biogênicas (ZHANG E YING, 2011). A oxidação atmosférica de compostos orgânicos voláteis é importante para a química atmosférica, pois estas reações implicam em uma série de problemas para a qualidade do ar e mudanças climáticas. As principais reações de iniciação envolvem fotólise e reações com NO_3 , $OH\cdot$, O_3 e $\cdot Cl$, cujos mecanismos alteram a capacidade oxidativa atmosférica (VERECKEN E FRANCISCO, 2012).

Em áreas urbanas, a queima de combustíveis fósseis de gasolina e óleo diesel e outras atividades industriais lançam para o meio ambiente compostos como alcanos e hidrocarbonetos aromáticos, e alcenos em menor proporção, que são oxidados na atmosfera, gerando produtos de baixa volatilidade que podem condensar para a fase particulada (LIU *et al.*, 2012).

As emissões biogênicas em escala global ultrapassam a contribuição antrópica e lançam para o meio ambiente espécies que afetam a formação de ozônio, a capacidade oxidativa da atmosfera e são importantes na formação de novas partículas (MENTEL *et al.*, 2013).

Uma importante classe representante dos aerossóis orgânicos são os ácidos carboxílicos, compostos polares com características higroscópicas, que atuam como NCNs na formação de nuvens, alteram o balanço radiativo e estão presentes na fase gasosa e particulada da troposfera. Esses compostos podem agir como surfactantes, aumentando a solubilidade de poluentes no sistema respiratório (MENG *et al.*, 2013; PARK, S.-S. *et al.*, 2013; TSAI E KUO, 2013).

Nos últimos anos tem crescido o interesse científico pela caracterização de aerossóis orgânicos polares, entre eles os ácidos carboxílicos de cadeia curta, componentes da fração fina do MP, ubíquos na atmosfera, são traçadores moleculares muito úteis na identificação de fontes naturais e antrópicas, possibilitando compreender processos e caminhos para a formação de particulados orgânicos atmosféricos (PIETROGRANDE E BACCO, 2011).

Os ácidos fórmico e acético, presentes principalmente na fase gasosa, são os representantes monocarboxílicos mais abundantes (DE ANGELIS *et al.*, 2012). Entre

os ácidos dicarboxílicos de baixa massa molecular, o ácido oxálico é o mais abundante (GIERLUS *et al.*, 2012).

Os ácidos carboxílicos são produzidos na atmosfera por oxidação fotoquímica de precursores antrópicos, mas também podem ser emitidos diretamente por ação humana ou fontes biogênicas (PIETROGRANDE *et al.*, 2013). Os ácidos dicarboxílicos de baixa massa molar, por exemplo, são lançados no ar por queima de biomassa, exaustão de veículos e pelo oceano, entre outros (FU *et al.*, 2013). Os principais precursores dos ácidos carboxílicos são hidrocarbonetos emitidos por plantas e seus derivados de decomposição (TSAI E KUO, 2013).

As principais reações fotoquímicas que resultam na formação de ácidos carboxílicos são a oxidação de olefinas e a formação de ácido acético por reações com os radicais peroxila ($\text{ROO}\cdot$) e peroxi-acetila ($\text{CH}_3\text{CO—OO}\cdot$) em ambientes de poluição moderada e oxidação de metano pelo radical $\text{OH}\cdot$ em ambientes remotos (DE ANGELIS *et al.*, 2012). A oxidação de monoterpenos pelo radical $\text{OH}\cdot$ tem sido reportada como fonte de ácido fórmico (PAULOT *et al.*, 2011).

Em áreas urbanas, o ácido oxálico é largamente produzido por processos fotoquímicos. É o produto final da oxidação de uma série de compostos orgânicos, formando os intermediários glicoxal e metilglicoxal (CHENG, C. *et al.*, 2013). A química da fase aquosa em gotas de nuvem, nevoeiro e aerossol é importante para formação de ácido oxálico e os processos fotoquímicos com Fe (III) como catalisador são os principais meios de remoção do ácido oxálico da atmosfera (HE *et al.*, 2013).

O glicoxal, metilglicoxal, glicolaldeído e o ácido pirúvico têm sido observados ou preditos como formadores de aerossóis orgânicos de baixa volatilidade em fase aquosa, tais como iminas (reações de glicoxal com aminas, aminoácidos e NH_3) e ácidos orgânicos. Oligômeros têm sido documentados como produtos formados através da oxidação de radical $\text{OH}\cdot$ e/ou fotólise de metilglicoxal, ácido pirúvico, compostos fenólicos e glicolaldeído. (LIM *et al.*, 2010; TAN *et al.*, 2009; TAN *et al.*, 2012; ALTIERI *et al.*, 2008; PERRI *et al.*, 2009; VOLKAMER *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2010).

O radical peroxila é formado a partir do radical OH em reações na fase aquosa em presença de O_2 atmosférico, e na atmosfera possivelmente segue dois caminhos: a autodecomposição gerando $\cdot\text{HO}_2$ e ácido fórmico e reações bimoleculares $\text{RO}_2\text{—RO}_2$. Na reação de glicoxal com radical $\text{OH}\cdot$ por decomposição forma-se o ácido glicóxico e o ácido oxálico. Na reação metilglicoxal— $\text{OH}\cdot$, o ácido

pirúvico é formado por mecanismos de decomposição. Outras reações de radical $\text{OH}\cdot$ com ácido pirúvico e ácido acético, dois principais produtos das reações de metilgloxal com $\text{OH}\cdot$, envolvem reações $\text{RO}_2\text{—RO}_2$. O mecanismo para as reações de glioal com radical $\text{OH}\cdot$ é mostrado na Figura 4 (LIM *et al.*, 2013).

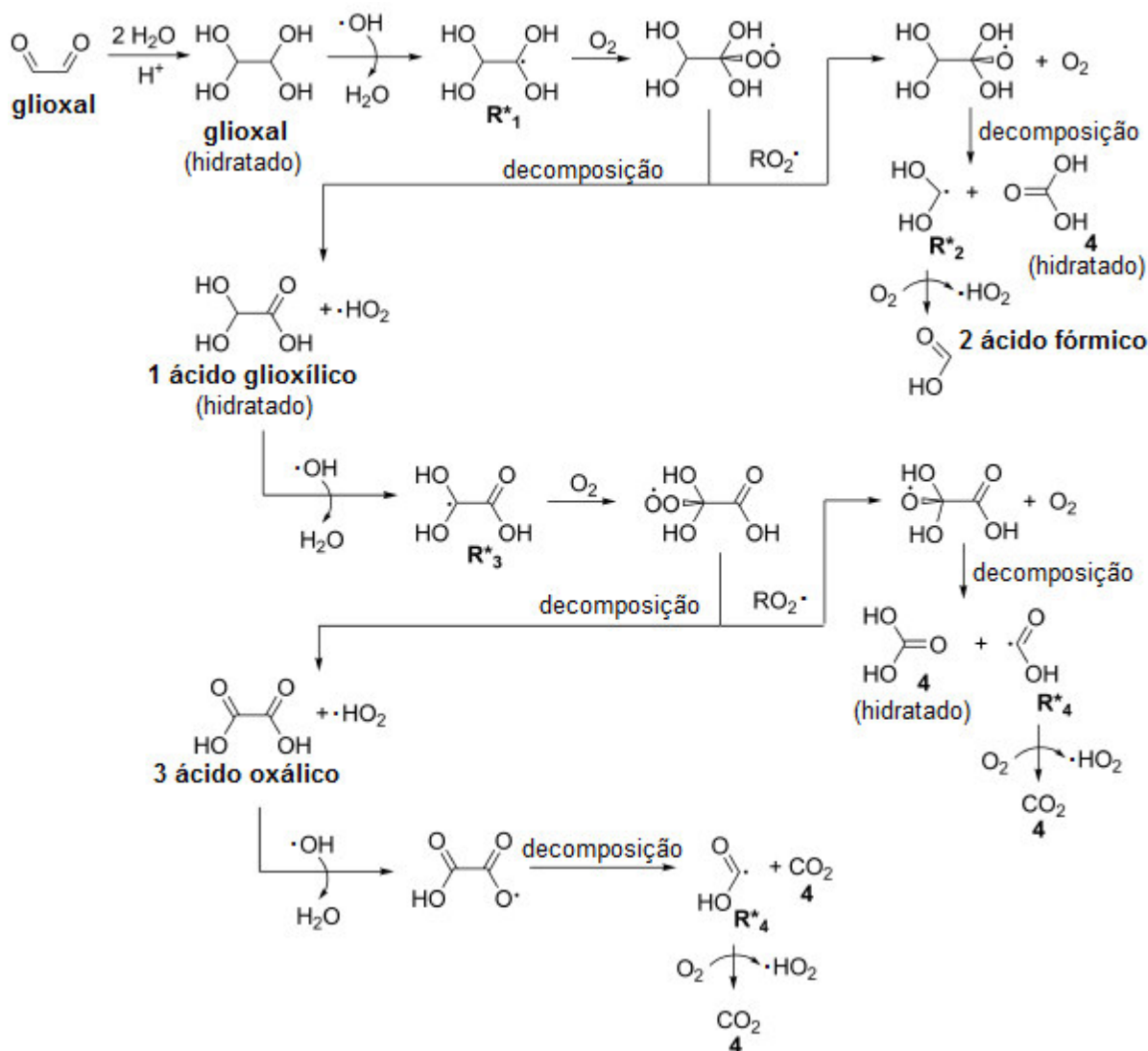


Figura 4 – Mecanismo para reação de glioal com radicais $\text{OH}\cdot$ em fase aquosa. Adaptada de LIM *et al.*, 2010.

Nesse mecanismo, o glioal dissolvido na fase aquosa sofre hidratação, perde um átomo de H por reação com o radical $\text{OH}\cdot$ e forma um radical peroxila após reação com O_2 (R^*1). O radical peroxila decompõe-se para formar ácido glioílico (1) ou reage com outro radical peroxila para formar um radical alcóxila, que

eventualmente decompõe-se em ácido fórmico (2) e dióxido de carbono hidratado (4). De forma similar, o ácido glioxílico (1) reage com um radical $\text{OH}\cdot$ formando ácido oxálico (3) ou CO_2 (4) (LIM *et al.*, 2010).

Gierlus *et al.* (2012) relata que medidas da contribuição de ácido oxálico para a concentração de compostos orgânicos solúveis totais mostram a fração em massa elevada de oxalato durante o período noturno em relação ao período diurno, sugerindo sua formação em fase aquosa a partir da oxidação de ácidos carboxílicos de cadeias maiores mais abundantes no período noturno.

O ácido succínico também pode formar ácido oxálico através de reações fotoquímicas. Em gotículas de nuvem, o ácido succínico é formado a partir da dissolução da fração solúvel da fase particulada. Na atmosfera é lançado por fontes primárias e também como produto de oxidação fotoquímica. Charbouillot *et al.* (2012) apresenta mecanismo de decomposição do ácido succínico em ácido malônico e oxálico mostrado na Figura 5.

Os processos que envolvem a formação dos aerossóis orgânicos como os ácidos carboxílicos, na atmosfera, bem como suas fontes, ainda não são bem compreendidos. Os COVs podem passar por uma variedade de processos de degradação para formar uma gama de produtos de oxidação que podem ou não contribuir para a produção de aerossóis (CHARBOUILLOT *et al.* 2012; HALLQUIST *et al.* 2009). Sabe-se que a quantificação de muitos compostos orgânicos pode fornecer informações valiosas sobre fontes de aerossóis (HUANG *et al.* 2012). Há também muitas dúvidas sobre o impacto previsto dos aerossóis orgânicos na qualidade do ar, o clima e a saúde humana (TAN *et al.* 2012).

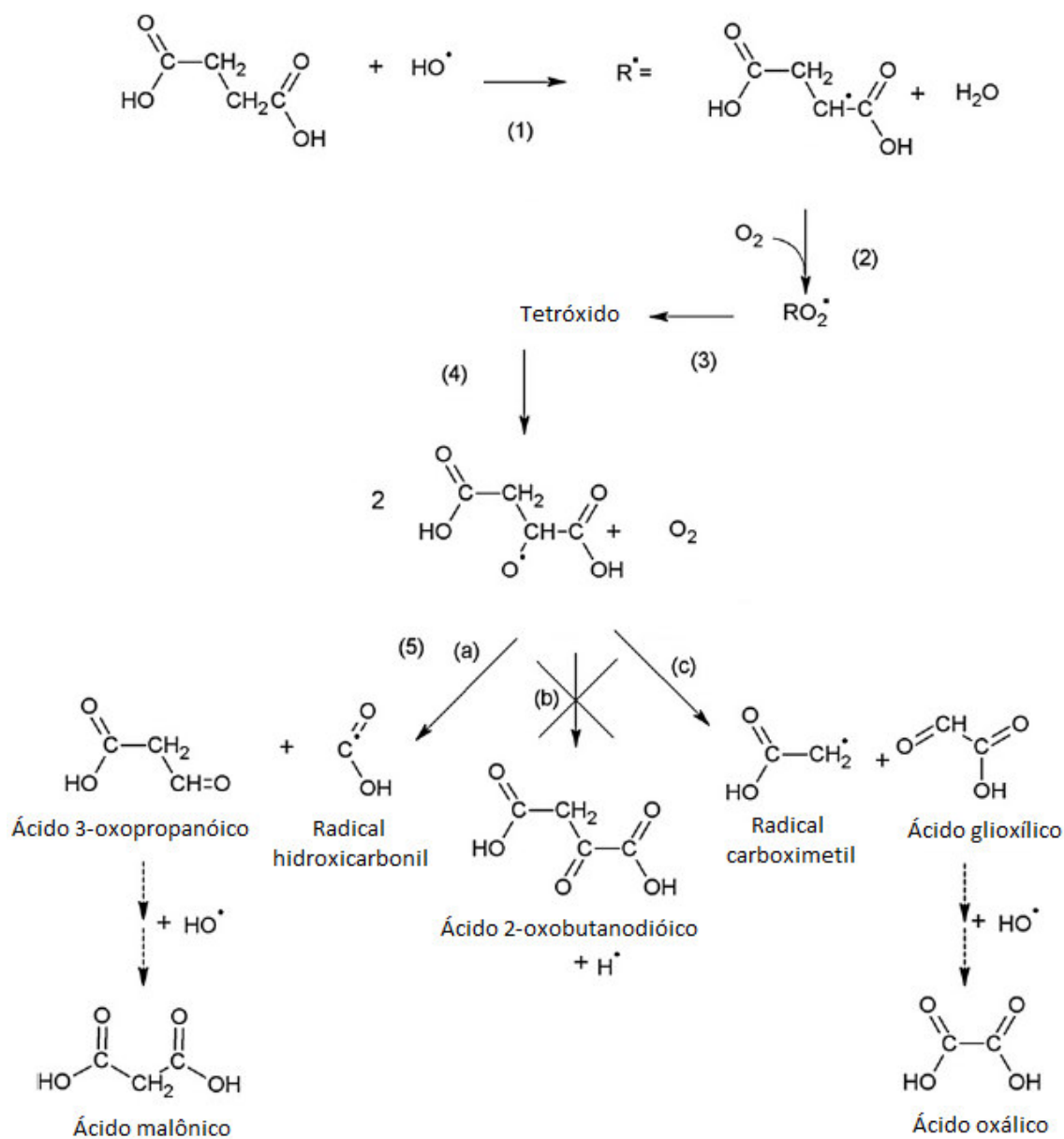


Figura 5 – Mecanismo de reação do ácido succínico com radical hidroxila para formar os ácidos malônico e oxálico (Adaptada de CHARBOUILLOT *et al.*, 2012).

3.5 A região de Caetité

O município de Caetité, situada no Polígono das Secas, tem uma população de 47.515 habitantes, de acordo com o Censo Demográfico 2010 do IBGE. A pecuária é uma atividade importante com 26.250 cabeças de gado. Na agricultura, o principal produto é o algodão herbáceo. Mas a principal atividade econômica em

expansão no município é a mineração, em especial a extração de urânio (IBGE, 2014).

O complexo mínero-industrial da Unidade de Concentrado de Urânio (URA) está localizado no município de Lagoa Real a 35 km de Caetité. A URA entrou em funcionamento efetivo em 1999 no município de Caetité e as principais atividades são a exploração de urânio e a produção de diuranato de amônio para gerar energia elétrica. O principal mineral de urânio é a uraninita (UO_2). Nessa região é sabido sobre a contaminação da água e do solo por urânio, minério cuja extração gera material particulado para o meio ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2011, CHAVES, 2005).

Os impactos ambientais negativos causados pela exploração de urânio são uma preocupação para ambientalistas. Além da contaminação da água e do solo há também liberação de material particulado para o meio ambiente. Não há registros na literatura de estudos realizados sobre caracterização de material particulado atmosférico nessa região. Dessa forma, é interessante saber se há impactos negativos dessa atividade sobre a qualidade do ar. O presente estudo investigou a concentração de íons majoritários no material particulado atmosférico proveniente da região de Caetité em diversas frações de tamanho.

4. Justificativa do tema

A poluição atmosférica é um tema que tem despertado o interesse da comunidade científica e do público em geral devido aos efeitos deletérios à saúde humana, aos ecossistemas e aos materiais (DOS SANTOS, 2010) e essa é a principal motivação para entender e controlar suas fontes. Muitos poluentes atmosféricos podem estar incorporados ao MP de fontes naturais e antrópicas e contribuem para a deterioração da qualidade do ar (AMIN *et al.*, 2012; CETESB, 2008).

Os efeitos do MP sobre a saúde humana dependem principalmente da sua composição e distribuição de tamanho e, portanto é de fundamental importância conhecer a composição do material particulado distribuídos por tamanho (SEGURA *et al.*, 2013). Além disso, também é essencial para se conhecer as fontes (antrópica e/ou natural), suas intensidades, comportamento e, sobretudo, para caracterização dos processos atmosféricos em que estão envolvidas (DA ROCHA *et al.*, 2005; YANG *et al.*, 2010; OLIVEIRA E FIGUEIREDO, 2013).

Íons solúveis em água são os principais constituintes do MP_{2,5} e podem aumentar a solubilidade de compostos orgânicos tóxicos, como n-alcanos, HPAs, agindo como reagentes de superfície ativa, o que agrava ainda mais sua toxicidade para a saúde humana (DONG *et al.*, 2013). A determinação do conteúdo aniônico do MP é de crescente interesse no contexto ambiental, em razão da exigência de trabalhar para o fechamento de estudos sobre material particulado, e ainda porque muitos ânions em MP, além de serem resultado da conversão de poluentes primários, como CO, SO₂ e NO_x, podem também ser precursores da chuva ácida. Vale ressaltar que as partículas também se transportam por longas distâncias e podem influenciam no clima e no aquecimento global. Portanto, faz-se necessário realizar medições precisas e rastreáveis da concentração de ânions na atmosfera e da fração de ânions no particulado atmosférico a fim de se obter dados confiáveis para medir e avaliar o grau e os riscos de exposição da população em geral a esses poluentes e avaliar o cumprimento dos limites estabelecidos pelo CONAMA na Resolução nº003/1990 (BROWN E EDWARDS, 2009; BEGUM *et al.*, 2013).

5. Parte Experimental

5.1 Área de amostragem

O município de Caetité está localizado no sudoeste baiano a 757 km de Salvador. Apesar de estar situado no semiárido, seu clima é ameno, com uma temperatura que varia entre mínimas 16,4 °C e máximas de 26,8 °C com períodos de maior insolação nos meses de abril e agosto. O período chuvoso compreende entre os meses de novembro a março (CAETITÉ, 2014). A área de amostragem está localizada na Universidade do Estado da Bahia, no campus Caetité, que fica situada no centro da cidade. A área estudada possui coordenadas geográficas 14°04'08.4" S e 42°29'40.6" W e está a uma altitude de 896 ± 9,1 m. A coleta das amostras foi realizada nos dias 12 a 26 de novembro de 2010, início do período chuvoso.

5.2 Amostragem

As espécies de interesse foram amostradas utilizando-se dois amostradores do tipo ciclone, coletando as frações MP₁ e MP_{2,5}, acoplados a um sistema de holders, e dois amostradores de grande volume, um sendo do tipo Hi-Vol equipado com impactador em cascata e o outro Hi-Vol MP_{2,5}.

Os amostradores tipo ciclone funcionam de modo semelhante a uma centrífuga. A rápida circulação de ar separa as partículas de acordo com seu diâmetro aerodinâmico (Santos, 1999). Foram utilizados filtros de membrana de PTFE (Sartorius, Alemanha) com 47 mm de diâmetro. Os ciclones são amostradores a seco que coletam e separam a fração de interesse que é conduzida ao holder com o filtro, enquanto as partículas maiores são removidas para uma saída de partículas, de acordo com o caminho de fluxo mostrado na Figura 4(a) em corte parcial (www.bgiusa.com).

Os ciclones com corte MP₁ e MP_{2,5} utilizados são modelo SCC2.229 e VSCC-A, respectivamente Figura 6(b) e 6(c), e a vazão usada em ambos foi 10 L min⁻¹. Os filtros PTFE foram colocados em holders e estes acoplados aos ciclones. O tempo

de amostragem foi de 24 horas. A Figura 7 mostra os ciclones instalados no local da amostragem.

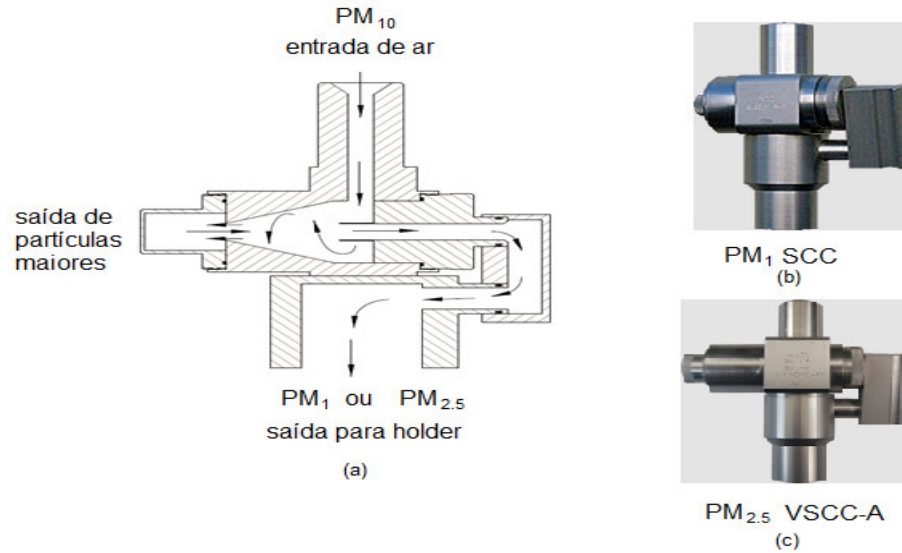


Figura 6 – Caminho de fluxo do material particulado em um amostrador tipo ciclone para cortes MP_1 e $MP_{2,5}$ (BGI 2001; BGI 2002) (a) e os amostradores ciclone com corte MP_1 (b) e $MP_{2,5}$ (c) (BGI).



Figura 7 – Amostradores ciclone MP_1 e $MP_{2,5}$ instalados na UNEB campus Caetité.

O amostrador Hi-Vol para a amostragem de $MP_{2,5}$ utilizado é da marca Energética, Rio de Janeiro. Neste equipamento a coleta ocorre na cabeça de separação onde o ar coletado passa por uma câmara de impactação, que retém as partículas maiores que $2,5 \mu\text{m}$ numa camada oleosa, enquanto as partículas de interesse são transportadas para fora da câmara e direcionadas para o filtro de coleta (ENERGÉTICA, 2013a). Foram utilizados filtros de quartzo e uma vazão de $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ em condições reais de temperatura e pressão. A amostragem foi realizada em um período de 24 horas.

O amostrador Hi-Vol equipado com impactador em cascata utilizado consiste em um amostrador de grande volume (AGV) (Energética, Rio de Janeiro) para partículas totais em suspensão (PTS) acoplado a um impactador em cascata (Tisch Environmental Inc.) a uma vazão controlada de $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ e condições reais de temperatura e pressão. O equipamentos Hi-Vol $MP_{2,5}$ e Hi-Vol equipado com impactador são mostrados na figura 8 (ENERGÉTICA, 2013b).



Figura 8 – Amostradores Hi-Vol $MP_{2,5}$ e Hi-Vol equipado com impactador em cascata.

O impactador separa o material particulado em 6 frações de tamanho, sendo elas $dp < 0,49 \mu\text{m}$, $0,49 - 0,95 \mu\text{m}$, $0,95 - 1,5 \mu\text{m}$, $1,5 - 3,0 \mu\text{m}$, $3,0 - 7,2 \mu\text{m}$ e $dp >$

7,2 μm . Para a fração maior que 7,2 μm utilizou-se um filtro de quartzo grande (20 x 25 cm) e para as demais frações filtros com fendas de quartzo. O período de amostragem, a princípio foi 48 horas, mas após os dois primeiros dias de amostragem o equipamento apresentou problemas, passando vários dias sem funcionar. Dessa forma, as demais amostras tiveram que ser coletadas em intervalos de 24 horas, do dia 20 a 26 de novembro de 2010. Os dados meteorológicos considerados nesse estudo foram direção do vento, velocidade do vento, temperatura e umidade relativa e foram fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

5.3 Reagentes e preparo das soluções

Durante os experimentos foram utilizadas soluções preparadas com água ultrapura (18,2 $\mu\Omega/\text{cm}$ a 25 °C e condutividade 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$) obtida pelo sistema de purificação Milli-Q fornecido pela Milipore Corporation e reagentes de grau analítico e/ou ACS (Merck e J. T. Baker). Foram preparadas soluções estoque de sais dos íons fluoreto, lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, piruvato, cloreto, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, fosfato, citrato, lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio com concentração de 1000 mg L⁻¹ e estocadas em geladeira para serem utilizadas em até dois meses. A partir dessas soluções estoque foram preparadas soluções diluídas em concentrações convenientes para a construção da curva de calibração e testes posteriores.

Os eluentes consumidos pelo sistema cromatográfico foram preparados com água ultrapura do sistema Milli-Q. No módulo de cátions foi utilizado solução de ácido sulfúrico a 17,5 mmol L⁻¹, preparada a partir do ácido sulfúrico de grau analítico (Merck). Já no módulo de ânions, foi utilizado apenas água ultrapura, pois o sistema possui um gerador interno de eluente KOH.

As curvas analíticas de ânions e cátions foram feitas pelo método da padronização externa, que consiste no preparo de uma série de soluções-padrão com concentrações próximas à do analito na amostra, com a finalidade de realizar uma calibração externa. Prepara-se uma solução estoque (solução-padrão) e a partir dela realizam-se diluições sucessivas. Obtêm-se, então, os cromatogramas dos

padrões, e um gráfico é construído com as áreas dos picos em função das concentrações (LIGIERO *et al.*, 2009).

Foram utilizadas 14 soluções com concentrações no intervalo de 1 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a curva de calibração, sendo elas 1, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 50, 100, 300, 500, 800 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, com injeções em triplicata, para fazer cálculos de limites de detecção e quantificação. As fontes mais relevantes de erros analíticos associados ao uso da padronização externa são as incertezas no volume da amostra e na preparação dos padrões, e ainda problemas durante o processo de injeção (LIGIERO *et al.*, 2009).

5.4 Extração

O material particulado coletado nos filtros PTFE foi extraído transferindo-se $\frac{1}{4}$ do filtro para um tubo corning e a fim de atenuar o caráter hidrofóbico do filtro, adicionou-se 2 mL de solução de isopropanol 2% (v/v), preparada com reagente de grau analítico (J. T. Baker) e água ultrapura. Os filtros de quartzo utilizados no amostrador Hi-Vol MP_{2,5} foram de tamanho 20 x 25 cm, e deste foi retirado um círculo com um cortador de filtro de diâmetro 47 mm. A mesma foi dividida em 4 pedaços iguais e um pedaço colocado em tubo corning. O amostrador Hi-Vol com impactador em cascata possui 6 estágios, sendo em 5 deles utilizados um filtro de quartzo com fendas e no último estágio utilizado um filtro de quartzo do mesmo tipo e tamanho que o usado para a amostragem de Hi-Vol MP_{2,5} com amostrador Hi-Vol. Dos filtros com fendas, cortou-se uma tira para análise e para o filtro grande fez-se o mesmo procedimento realizado para os filtros de Hi-Vol MP_{2,5}. Aos tubos contendo os pedaços de filtro foram adicionados 2 mL de água ultrapura. Os tubos com o material a ser extraído (ciclone MP₁, MP_{2,5}, Hi-Vol MP_{2,5} e Hi-Vol impactador) foram submetidos à agitação mecânica por 10 minutos, utilizando-se um agitador Vortex, para serem posteriormente filtrados com filtros Millex, (de 15 mm de diâmetro, membrana de celulose regenerada e de poro de 0,22 μm), acoplados a seringas descartáveis. As amostras foram, então, transferidas para vials de injeção (DIONEX) e feita a análise por Cromatografia de Íons (SOUZA E CARVALHO, 1997; SOUZA, 1998; DOMINGOS *et al.*, 2012; MKOMA *et al.*, 2014a; MKOMA *et al.*, 2014b).

5.5 Cromatografia de íons

A determinação dos íons presentes nas amostras foi realizada com um cromatógrafo de íons com duplo canal e detector de condutividade, da marca Dionex, modelo ICS-1100 para o canal de cátions e ICS-2100 para o canal de ânions. O equipamento possui injetor automático Dionex modelo AS-DV 40 e sistema de regeneração de eluentes (Dionex EGC III KOH).

Foram utilizadas colunas cromatográficas Dionex, sendo a coluna analítica modelo IonPac AS11-HC 2 x 250 mm e a coluna de guarda IonPac AG11-HC 2 x 50 mm para ânions e a coluna analítica IonPac CS16 3 x 250 mm e a coluna de guarda IonPac CG16 3 x 50 mm para cátions.

Este cromatógrafo de íons utiliza um sistema de supressão SRS-300 (Self Regenerating Suppressor), com uma supressora para ânions modelo ASRS-300 2 mm e outra para cátions modelo CSRS-300 2 mm. Na supressão, o eluente é eletroquimicamente modificado a fim de reduzir a condutividade de fundo do eluente e aumentar a detectabilidade do analito (EITH *et al.* 2007). A corrente usada para cátions foi 43 mA e ânions 45 mA.

As determinações dos ânions fluoreto, lactato, acetato, propionato, formiato, butirato, piruvato, cloreto, nitrato, succinato, sulfato, oxalato, fosfato e citrato e dos cátions lítio, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio foram realizadas simultaneamente, utilizando um volume de injeção de 25 μL , conforme descrito em Domingos *et al.* (2012). A determinação dos cátions foi feita no modo isocrático e a determinação de ânions foi feita utilizando o programa de eluição descrito na Tabela 1. O tempo de corrida para ambos foi de 45 minutos. Foi utilizada uma vazão fixa 0,38 mL min^{-1} para o gradiente de ânions e 0,36 mL min^{-1} para cátions (DOMINGOS *et al.*, 2012).

Tabela 1 – Programa de eluição para análise de ânions.

Tempo de retenção (min)	Concentração (mmol L^{-1}) de KOH
0,00	0,50
20,00	14,00
40,00	60,00
40,00	0,50

6. Resultados e discussão

6.1 Dados meteorológicos

Foi utilizada uma miniestação meteorológica modelo HOBO U-30, mas devido a problemas com este equipamento, optou-se por utilizar os dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) para o período de amostragem, que fez 3 medidas diárias nos horários de 0, 12 e 18 horas, e desses valores extraiu-se a média. Os dados sobre temperatura, umidade relativa, precipitação, velocidade e direção de vento são apresentados nas Figuras 9 a 13.

A temperatura apresentou mínima de 21,2 °C e máxima de 26,6 °C. A umidade relativa variou de 50 a 93 % durante o período de amostragem. Durante os dias de coleta, houve incidência de chuva em mais da metade do período estudado. Em apenas seis dos quinze dias de amostragem houve ausência de chuva. Nos dias chuvosos o menor índice pluviométrico registrado foi de 3,0 mm e o maior foi de 38,8 mm. A velocidade dos ventos variou de 0,7 a 5,1 m s⁻¹. As direções médias de vento variaram entre 8 e 23° em Caetité, o que significa que era todo proveniente da direção norte-nordeste.

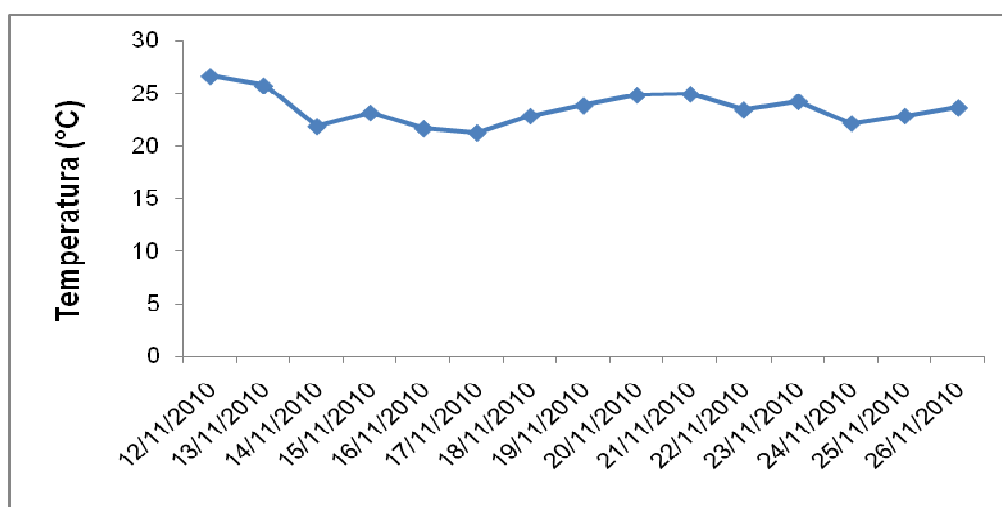


Figura 9 – Temperatura média em °C registrada no período de amostragem em Caetité-BA.

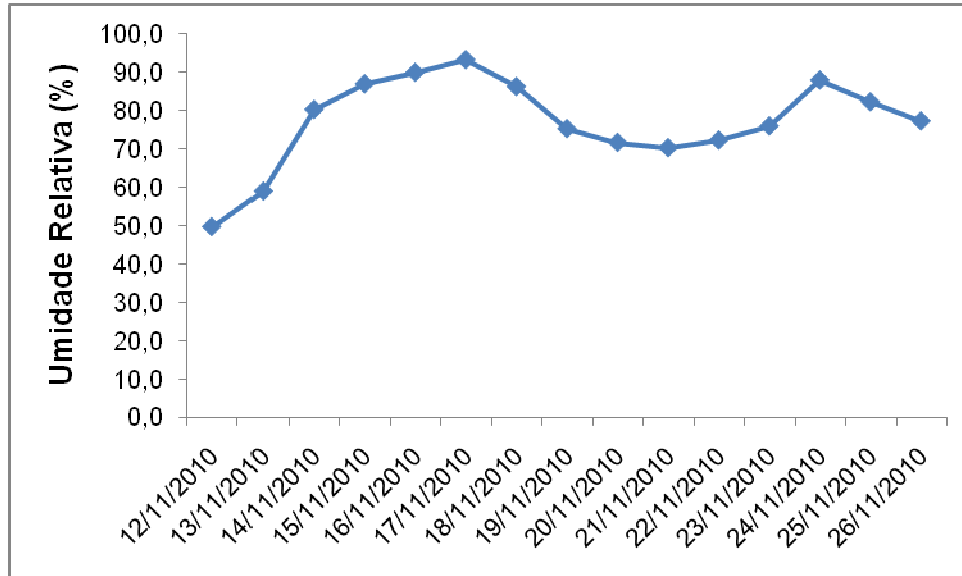


Figura 10 – Umidade Relativa média (%) registrada no período de amostragem em Caetité-BA.

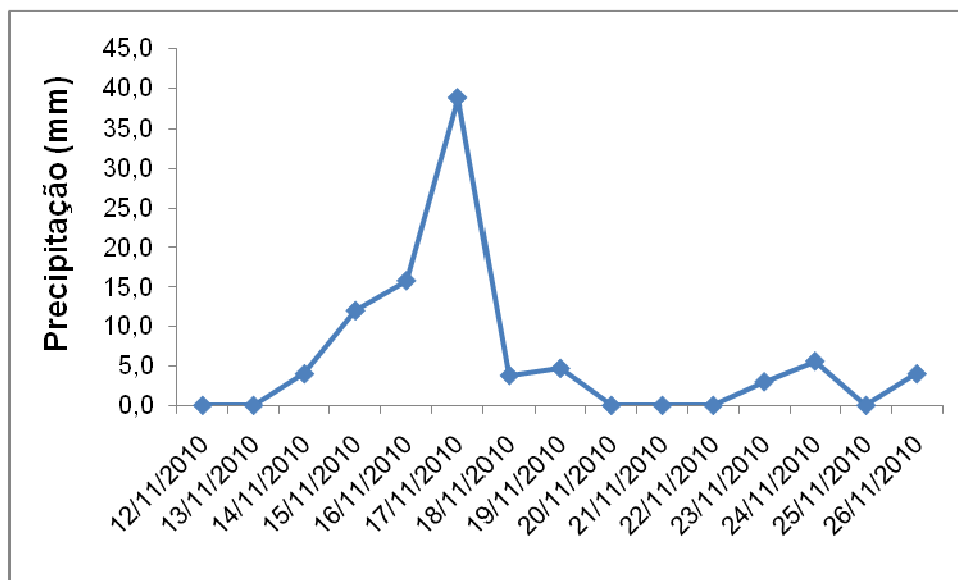


Figura 11 – Precipitação (mm) registrada no período de amostragem em Caetité-BA.

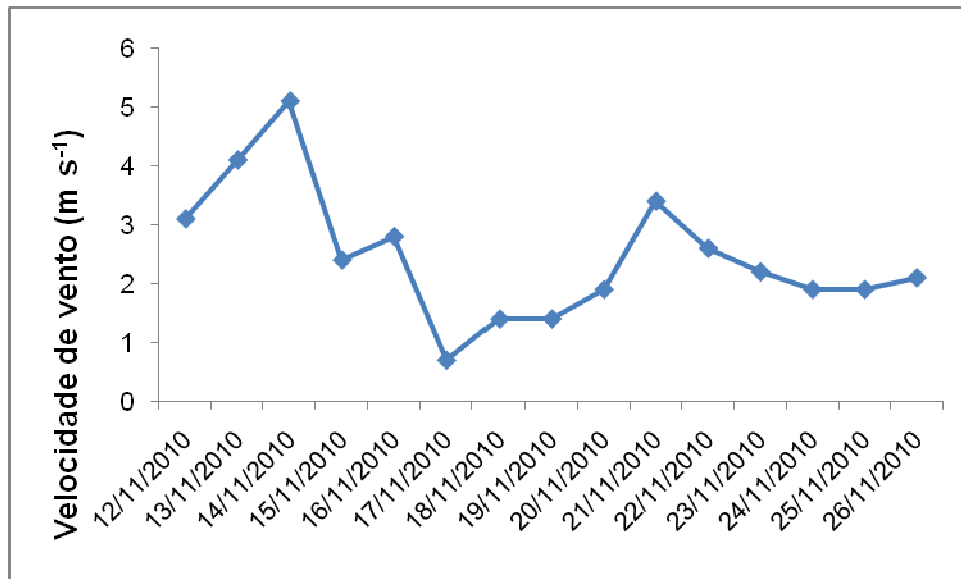


Figura 12 – Velocidade dos ventos (m s⁻¹) registrada no período de amostragem em Caetité-BA.

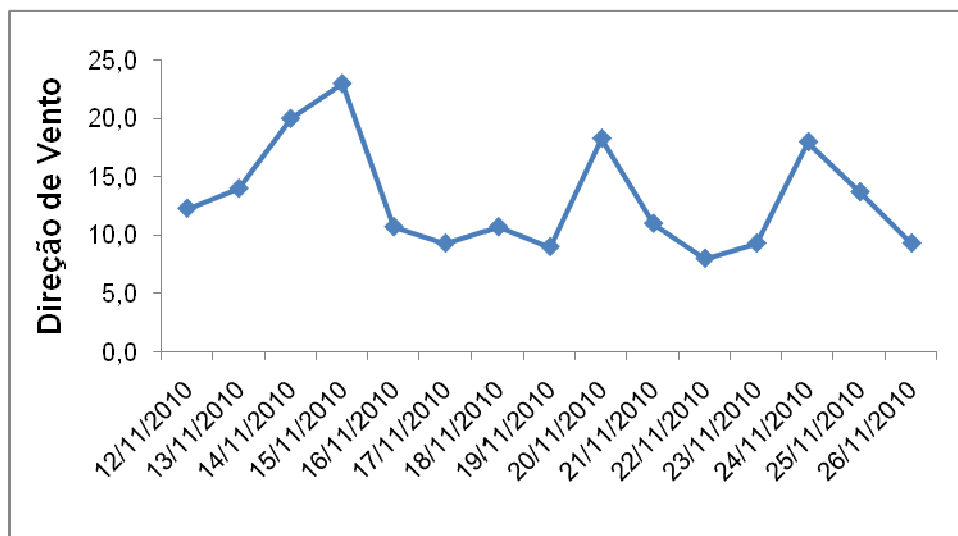


Figura 13 – Direção média dos ventos (°) registrada no período de amostragem em Caetité-BA.

6.2 Estudo dos íons majoritários presentes nas amostras de Caetité-BA coletadas pelo amostrador ciclone nas frações MP₁ e MP_{2,5}

Nas Tabelas 2 e 3 encontram-se as concentrações médias dos íons majoritários presentes nas frações MP₁ e MP_{2,5}, bem como a estatística descritiva associada. Para a fração MP₁ os maiores níveis encontrados foram para os íons sulfato (497 ng m⁻³), magnésio (211 ng m⁻³) e amônio (209 ng m⁻³).

Tabela 2 – Concentrações atmosféricas e estatística descritiva para as amostras de ciclone MP₁ em ng m⁻³.

Espécies	Média ng m⁻³	Mediana ng m⁻³	Mínimo-máximo ng m⁻³	Desvio padrão
Fluoreto	7,15	6,98	(5,47 – 9,10)	1,01
Lactato	26,9	27,2	(23,2 – 32,6)	3,59
Acetato	48,7	38,9	(31,3 – 102)	22,0
Propionato	9,74	9,20	(7,53 – 14,7)	2,15
Formiato	36,9	22,2	(15,5 – 145)	37,6
Butirato	13,7	12,9	(10,5 – 19,1)	2,53
Cloreto	68,0	61,7	(45,9 – 117)	21,1
Nitrato	71,8	63,6	(36,1 – 157)	35,2
Succinato	20,6	20,9	(17,6 – 25,6)	2,54
Sulfato	497	534	(90,7 – 997)	270
Oxalato	73,6	67,2	(30,1 – 174)	41,5
Fosfato	78,9	63,1	(15,1 – 208)	68,4
Sódio	63,8	31,1	(4,58 – 250)	71,6
Amônio	209	202	(84,6 – 384)	89,9
Potássio	14,6	11,0	(4,51 – 31,8)	12,3
Magnésio	211	317	(121 – 361)	81,9
Cálcio	43,5	54,9	(10,1 – 78,0)	25,1

Tabela 3 – Concentrações atmosféricas e estatística descritiva para as amostras de ciclone MP_{2,5} em ng m⁻³.

Espécies	Média ng m⁻³	Mediana ng m⁻³	Mínimo-máximo ng m⁻³	Desvio padrão
Fluoreto	5,42	5,13	(3,34 – 9,71)	1,85
Lactato	37,4	30,1	(16,3 – 93,1)	21,0
Acetato	98,7	77,6	(46,9 – 369)	79,2
Propionato	13,1	8,14	(3,50 – 38,6)	11,5
Formiato	51,9	54,2	(5,84 – 73,1)	18,5
Butirato	17,5	15,3	(5,93 – 31,8)	8,02
Cloreto	85,0	54,2	(33,7 – 278)	69,4
Nitrato	263	187	(99,6 – 627)	176
Succinato	18,8	19,7	(6,93 – 29,6)	6,88
Sulfato	1910	1498	(195 – 5832)	1587
Oxalato	103	88,5	(46,3 – 189)	45,7
Fosfato	85,1	71,5	(64,8 – 234)	44,0
Sódio	123	76,0	(3,44 – 364)	120
Amônio	151	133	(86,6 – 255)	54,7
Potássio	24,3	26,7	(9,49 – 42,3)	11,8
Magnésio	169	161	(6,04 – 380)	115
Cálcio	595	469	(20,6 – 1626)	523

Das espécies estudadas, os íons piruvato, citrato e lítio foram encontrados abaixo do limite de detecção para as duas frações. Entre as espécies encontradas, o íon sulfato foi a espécie mais concentrada, o que é esperado, pois o sulfato é emitido por uma variedade de fontes (ALVES *et al.* 2007). A extração de urânio das formações de minerais da região de Caetité-BA emprega grandes quantidades de ácidos fortes a céu aberto, tais como H₂SO₄, HNO₃, HCl, entre outros reagentes, e é provável que esta tenha sido uma fonte importante para os respectivos íons derivados destes compostos (FERREIRA, 2006; COSTA, 2001).

Também se deve levar em conta que as amostras foram coletadas em período chuvoso, quando se espera que os poluentes estejam presentes em concentrações mais baixas devido à remoção das partículas pela chuva.

Comparando-se as concentrações de fluoreto em MP_1 ($7,15 \pm 1,01 \text{ ng m}^{-3}$) e $MP_{2,5}$ ($5,42 \pm 1,85 \text{ ng m}^{-3}$) pode-se inferir que os valores próximos indicam que praticamente todo o conteúdo desse analito encontra-se presente na fração MP_1 . O mesmo também acontece com o íon succinato, concentração de $20,6 \pm 2,54 \text{ ng m}^{-3}$ para MP_1 e $18,8 \pm 6,88 \text{ ng m}^{-3}$ para $MP_{2,5}$. As concentrações dos íons NH_4^+ e Mg^{2+} foram maiores na fração MP_1 , $209 \pm 89,9 \text{ ng m}^{-3}$ e $211 \pm 81,9 \text{ ng m}^{-3}$ respectivamente, quando comparadas aos valores encontrados na fração $MP_{2,5}$ que foram $151 \pm 54,7 \text{ ng m}^{-3}$ e $169 \pm 115 \text{ ng m}^{-3}$. No entanto, considerando o desvio padrão das medidas, observa-se que a diferença entre as concentrações nas frações MP_1 e $MP_{2,5}$ ficou dentro da margem de erro obtida para as medidas das respectivas concentrações. E pode-se afirmar que as referidas espécies presentes no $MP_{2,5}$ são partículas com diâmetro menor que $1,0 \mu\text{m}$ (MP_1).

Um gráfico comparativo das concentrações das espécies com o desvio padrão das medidas nas duas frações foi construído com o intuito de melhor visualizar as diferenças entre as concentrações nas frações MP_1 e $MP_{2,5}$ das espécies estudadas, mostrado na Figura 14 para ânions e na Figura 15 para cátions.

Não foi possível utilizar os cálculos da concentração gravimétrica do MP_1 e $MP_{2,5}$, pois alguns filtros amostrados apresentam diferença de massa negativa (massa do filtro amostrado – massa do filtro não-amostrado), obtendo-se consequentemente uma concentração gravimétrica negativa.

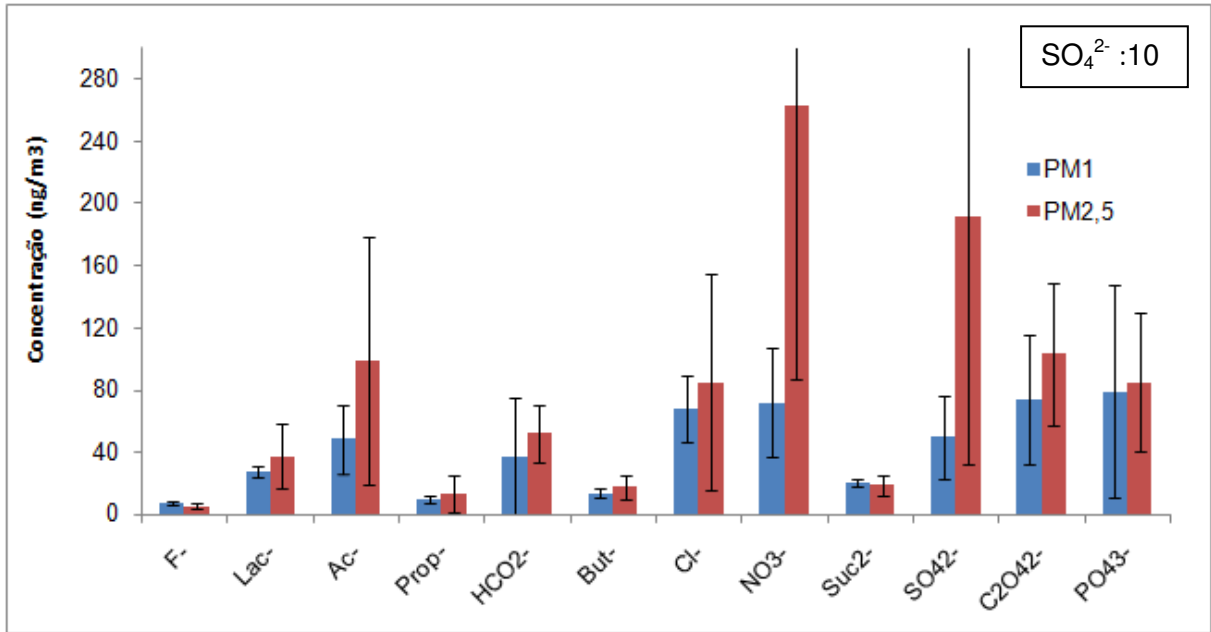


Figura 14 – Estudo comparativo da concentração em ng m^{-3} dos ânions presentes na fração MP_1 e $\text{MP}_{2.5}$ em ng m^{-3} . As barras indicam o desvio padrão das concentrações. A concentração e o desvio padrão do íon sulfato estão divididos por 10.

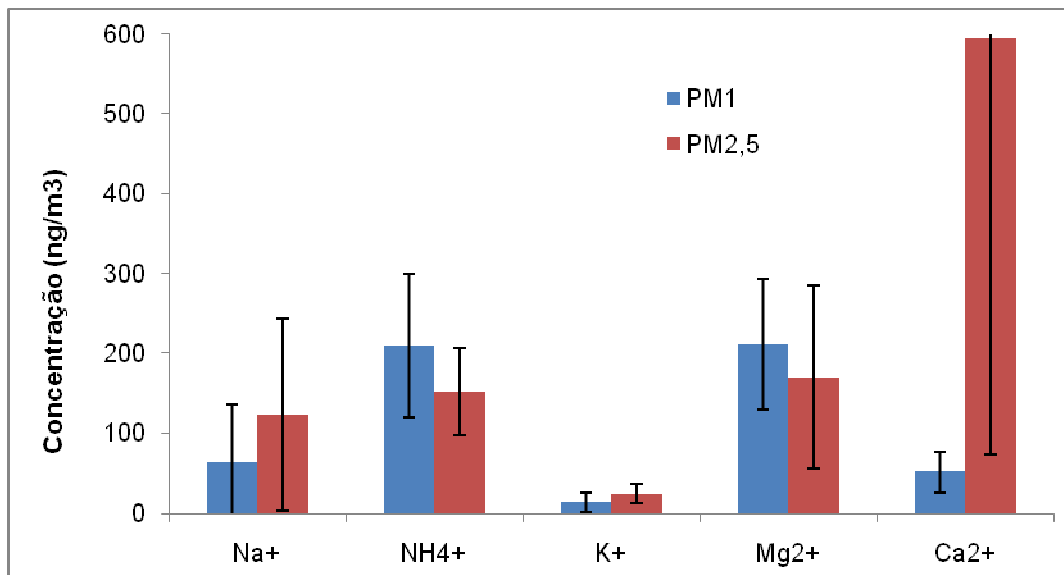


Figura 15 – Estudo comparativo da concentração em ng m^{-3} dos cátions presentes na fração MP_1 e $\text{MP}_{2.5}$ em ng m^{-3} . As barras indicam o desvio padrão das concentrações.

Foram feitos cálculos do balanço iônico de ânions e cátions em neq m^{-3} para todo o estudo, cujos valores são apresentados na Tabela 4. Conforme os dados dessa tabela, a soma de ânions é menor que a soma de cátions para as amostras de Ciclone MP_1 , o que resulta numa razão $\Sigma\text{ânions}/\Sigma\text{cátions}$ menor que 1. Essa deficiência de ânions nas amostras sugere um caráter básico ao material particulado atmosférico. A carga excedente de cátions deve ser provavelmente neutralizada pela presença de ânions como o carbonato (CO_3^{2-}) e o bicarbonato (HCO_3^-), que não foram determinados nesse estudo. Já as amostras de ciclone $\text{MP}_{2,5}$ apresentaram a soma de ânions maior que a de cátions, resultando numa razão $\Sigma\text{ânions}/\Sigma\text{cátions}$ maior que 1. A deficiência de cátions sugere um caráter ácido do material particulado e se deve provavelmente a presença do íon H^+ , que não foi determinado neste estudo.

Tabela 4 – Balanço iônico das amostras de Ciclone MP_1 e $\text{MP}_{2,5}$ em neq m^{-3} .

Espécies	Ciclone MP_1	Ciclone $\text{MP}_{2,5}$
Fluoreto	0,38	0,29
Lactato	0,30	0,42
Acetato	0,83	1,67
Propionato	0,13	0,18
Formiato	0,82	1,15
Butirato	0,16	0,20
Cloreto	1,92	2,40
Nitrato	1,16	4,24
Succinato	0,36	0,32
Sulfato	10,3	39,8
Oxalato	1,67	2,35
Fosfato	2,31	2,69
Sódio	2,58	4,96
Amônio	11,6	8,37
Potássio	1,20	2,00
Magnésio	5,39	4,33
Cálcio	2,56	29,7
$\Sigma\text{ânions}$	20,4	55,7
$\Sigma\text{cátions}$	23,3	49,4
Deficiência de ânions	2,90	–
Deficiência de cátions	–	6,32
$\Sigma\text{ânions}/\Sigma\text{cátions}$	0,88	1,13

As espécies succinato, amônio e magnésio apresentaram valores de balanço iônico menores para a fração MP_{2,5}. Nas frações MP₁ e MP_{2,5}, respectivamente, esses valores foram para o succinato 0,36 e 0,32 neq m⁻³, amônio 11,6 e 8,37 neq m⁻³ e magnésio 5,39 e 4,33 neq m⁻³. Isso pode ser explicado pela diferença nas concentrações atmosféricas dessas espécies nas respectivas frações, que foram para o succinato 20,6 ± 2,54 ng m⁻³ (MP₁) e 18,8 ± 6,88 ng m⁻³ (MP_{2,5}), amônio 209 ± 89,9 ng m⁻³ (MP₁) e 151 ± 54,7 ng m⁻³ (MP_{2,5}) e, por fim, magnésio 211 ± 81,9 ng m⁻³ (MP₁) e 169 ± 115 ng m⁻³ (MP_{2,5}). Como a diferença entre respectivas medidas esteve dentro do erro associado às mesmas, esses valores não puderam ser descartados.

6.3 Estudo dos íons majoritários presentes nas amostras de Caetité-BA coletadas pelo amostrador Hi-Vol MP_{2,5} e Hi-Vol com impactador em cascata

Na Tabela 5 encontra-se as concentrações médias dos íons majoritários presentes nas amostras de Hi-Vol MP_{2,5}, bem como a estatística descritiva associada. Um gráfico com as concentrações atmosféricas das espécies encontradas e o desvio padrão das medidas é mostrado na Figura 16.

Dentre íons estudados, apenas o lítio não foi encontrado em quantidade que pudesse ser quantificada nas amostras de Hi-Vol MP_{2,5}. As espécies em maiores concentrações foram o sulfato (1287 ± 609 ng m⁻³) e o sódio (935 ± 938 ng m⁻³). O sulfato atmosférico provém de diversas fontes. No particulado fino de formação secundária, esse íon é predominante na moda de acumulação que compreende as partículas com diâmetro entre 0,1 e 1,0 µm (HASSAN *et al.*, 2013). Os íons inorgânicos NO₃⁻, SO₄²⁻ e NH₄⁺ são formados principalmente por gases precursores provenientes de emissões industriais, podendo ser considerados um indicativo de atividades antrópicas como fontes de poluição (LEI E WUEBBLES, 2013). Os íons Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ podem ser provenientes da ressuspensão de poeira do solo. Além disso, há exploração de minérios de urânio nessa região e é provável que essa atividade emita determinada quantidade de partículas ricas nesses íons para a atmosfera. Outra possível fonte dos íons Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ nessa região é a emissão

da vegetação, já que durante a transpiração vários íons são liberados para a atmosfera no material particulado.

Tabela 5 – Concentrações atmosféricas e estatística descritiva para amostras de Hi-Vol MP_{2,5} (ng m⁻³).

Espécies	Média ng m⁻³	Mediana ng m⁻³	Mínimo-máximo ng m⁻³	Desvio padrão
Fluoreto	31,6	28,0	(21,7 – 57,4)	10,8
Lactato	13,0	13,0	(8,15 – 19,1)	2,99
Acetato	31,6	30,6	(25,2 – 42,9)	4,77
Propionato	2,22	2,18	(1,85 – 2,59)	0,23
Formiato	32,2	32,7	(23,2 – 41,7)	5,09
Butirato	14,5	14,5	(3,31 – 24,9)	7,42
Piruvato	4,07	4,13	(3,84 – 4,32)	0,16
Cloreto	409	23,0	(12,9 – 5111)	1356
Nitrato	389	356	(175 – 1046)	225
Succinato	53,4	57,6	(21,2 – 85,0)	19,1
Sulfato	1287	1228	(217 – 2298)	609
Oxalato	211	211	(57,0 – 339)	81,0
Fosfato	248	261	(171 – 320)	45,8
Citrato	14,0	13,8	(8,55 – 20,9)	4,20
Sódio	935	698	(391 – 4113)	938
Amônio	74,0	60,3	(10,3 – 149)	48,1
Potássio	69,1	62,7	(22,3 – 143)	36,4
Magnésio	417	389	(76,7 – 882)	265
Cálcio	359	400	(120 – 560)	129

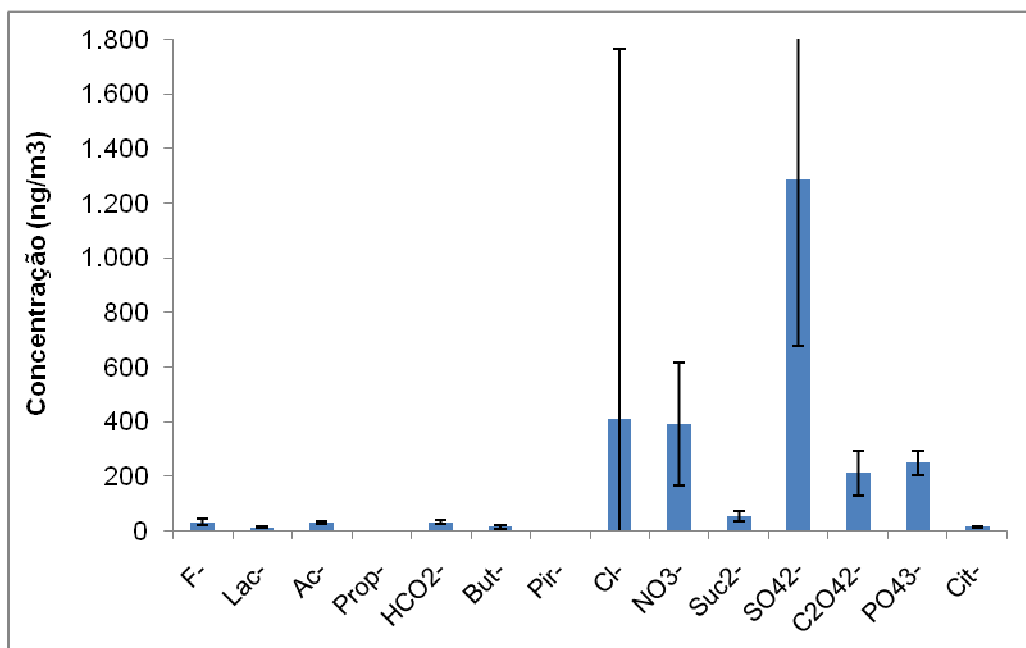


Figura 16 – Concentração atmosférica em ng m^{-3} das espécies presentes nas amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2.5}$ em ng m^{-3} . As barras indicam o desvio padrão das medidas.

Foram feitos cálculos de concentração gravimétrica do material particulado e um gráfico em função das massas dos filtros é mostrado na Figura 17 para as amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2.5}$. A concentração gravimétrica variou de 1,28 a $9,44 \mu \text{m}^{-3}$. Para as amostras de Hi-Vol com impactador não foi possível utilizar cálculos de concentração gravimétrica, pois vários filtros apresentaram massa negativa. É possível que tenha ocorrido perda de massa do filtro durante a amostragem e/ou transporte, uma vez que o quartzo é um material quebradiço. Então, optou-se por calcular as partículas totais em suspensão e o gráfico é mostrado na Figura 18. Para essas amostras, a concentração de partículas variou de 2,52 a $11,8 \mu \text{m}^{-3}$.

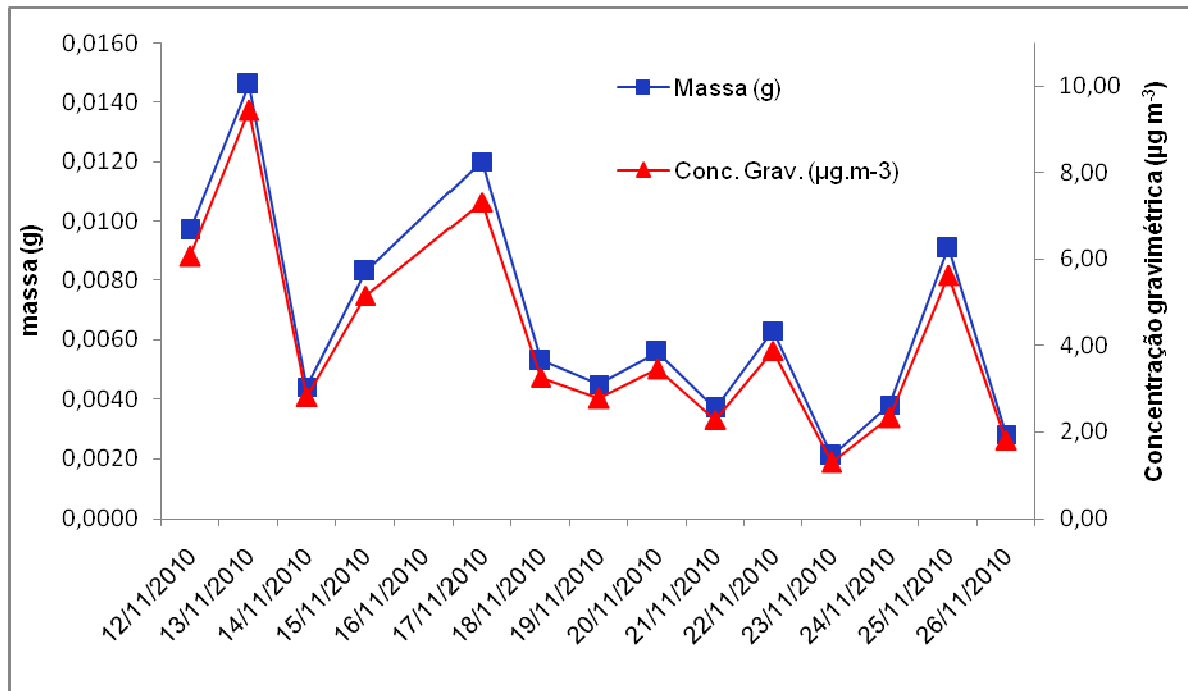


Figura 17 – Concentração gravimétrica em $\mu\text{ m}^{-3}$ do material particulado das amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$.

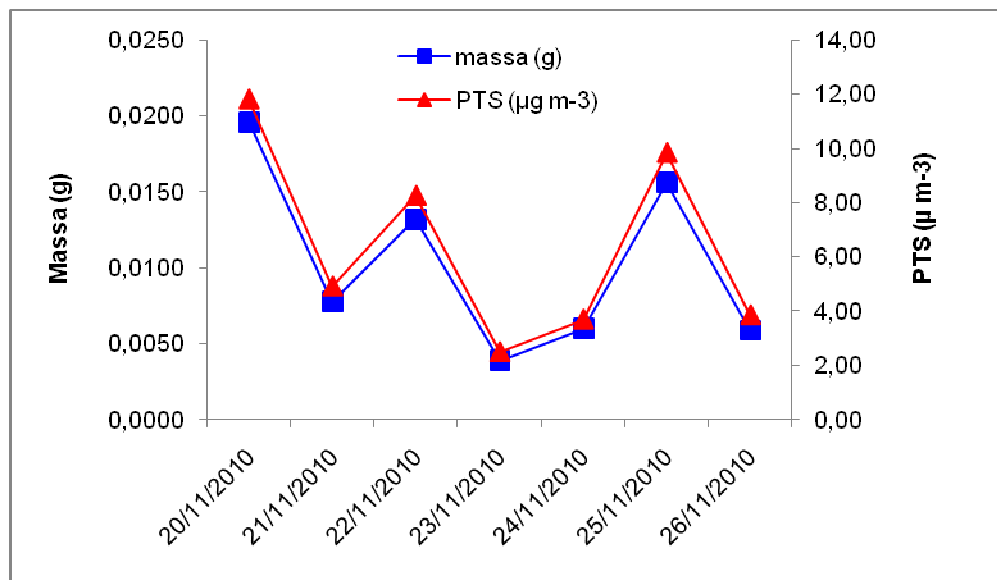


Figura 18 – Partículas totais em suspensão ($\mu\text{g m}^{-3}$) das amostras de Hi-Vol Impactador.

Foram feitos cálculos do balanço iônico de ânions e cátions em neq m^{-3} para todo o estudo, cujos valores são apresentados na Tabela 6. Conforme os dados da tabela, a soma de ânions é menor que a soma de cátions para as amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$, que resulta numa razão $\Sigma\text{ânions}/\Sigma\text{cátions}$ menor que 1. Essa deficiência de ânions nas amostras sugere um caráter básico ao material particulado atmosférico. A carga excedente de cátions deve ser provavelmente neutralizada pela presença de ânions não determinados neste estudo, como o carbonato e o bicarbonato.

Tabela 6 – Balanço iônico das amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$ em neq m^{-3} .

Espécies	Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$
Fluoreto	1,66
Lactato	0,15
Acetato	0,53
Propionato	0,03
Formiato	0,72
Butirato	0,17
Piruvato	0,05
Cloreto	11,5
Nitrato	6,28
Succinato	0,92
Sulfato	26,8
Oxalato	4,80
Fosfato	7,85
Citrato	0,22
Sódio	40,7
Amônio	4,10
Potássio	5,68
Magnésio	10,7
Cálcio	17,9
$\Sigma\text{ânions}$	61,7
$\Sigma\text{cátions}$	79,0
Deficiência de ânions	17,4
$\Sigma\text{ânions}/\Sigma\text{cátions}$	0,78

A razão $\Sigma \text{ânions} / \Sigma \text{cátions}$ na fração $\text{MP}_{2,5}$ foi de 1,13 (Tabela 4) para ciclone e 0,78 para Hi-Vol, sugerindo que o primeiro tem caráter ácido e o segundo possui caráter básico. Embora seja difícil comparar amostras coletadas por amostradores diferentes como o ciclone, que é um amostrador de pequeno volume (vazão 10 L min^{-1}), e o Hi-Vol que utiliza um volume bem maior (vazão $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$), uma tentativa de explicar essa diferença na razão $\Sigma \text{ânions} / \Sigma \text{cátions}$ é considerar o balanço iônico do Na^+ , que é $4,96 \text{ neq m}^{-3}$ para ciclone e $40,7 \text{ neq m}^{-3}$ para Hi-Vol (valor 8 vezes maior que o primeiro).

Na Tabela 7 é apresentado o balanço iônico para cada fração de tamanho das amostras de Hi-Vol Impactador e o percentual de contribuição de cada íon nas frações do material particulado é ilustrado na Figura 19. Neste trabalho optou-se por apresentar os dados obtidos das concentrações atmosféricas das amostras de Hi-Vol com impactador na forma de balanço iônico, de modo a simplificar o espaço e facilitar a discussão.

Com relação às partículas fracionadas por tamanho, nas partículas grossas, as espécies acetato, formiato, Cl^- , SO_4^{2-} e Na^+ foram encontradas em maiores níveis atmosféricos. A presença de Cl^- , SO_4^{2-} e Na^+ e de outras espécies encontradas em menores proporções como Mg^{2+} e Ca^{2+} , na moda grossa deve-se possivelmente à ressuspensão de poeira do solo (OLIVEIRA, 2007). A presença de ácidos carboxílicos no material particulado pode ter como fontes primárias a queima de biomassa e combustíveis fósseis e como fonte secundária a oxidação fotoquímica de ácidos graxos insaturados e cicloalcenos (ZHANG *et al.*, 2010). Já no particulado fino, além destes, os íons NO_3^- e Ca^{2+} também foram encontrados em maiores níveis atmosféricos nas frações até $0,49 \mu\text{m}$. As espécies $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , NH_4^+ , K^+ , e Mg^{2+} foram NO_3^- , SO_4^{2-} e Ca^{2+} , também presentes em outras frações, apresentaram-se mais concentradas nessa fração.

Pode-se ainda inferir que os dados mostrados na Tabela 7 e ilustrados na Figura 19 sugerem que as espécies acetato, formiato, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ e Ca^{2+} , são mais predominantes na moda de acumulação, sendo o Ca^{2+} mais presente nas partículas com diâmetro abaixo de $1,0 \mu\text{m}$. Elas sugerem ainda uma maior contribuição das partículas ultrafinas no material particulado atmosférico de Caetité-BA para as espécies SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} .

Tabela 7 – Balanço iônico em neq m^{-3} e contribuição percentual para o teor iônico total ($\Sigma \text{íons} = \Sigma \text{ânions} + \Sigma \text{cátions} + \text{def. de íons}$) para Hi-Vol Impactador.

Tamanhos →		<0,49	0,49-	0,95-1,5	1,5-3,0	3,0-7,2	>7,2
↓Espécies		μm	0,95 μm	μm	μm	μm	μm
F ⁻	Média	1,62	0,53	0,43	0,41	0,40	0,33
	%	0,86	0,57	0,43	0,55	0,45	0,39
Lac ⁻	Média	0,31	0,61	0,58	0,59	0,56	0,60
	%	0,17	0,66	0,57	0,79	0,63	0,71
Ac ⁻	Média	1,19	2,59	1,55	2,24	1,77	1,68
	%	0,63	2,78	1,51	3,01	1,99	1,98
Pro ⁻	Média	0,07	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02
	%	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03
HCO ₂ ⁻	Média	2,62	1,95	1,52	1,84	1,73	1,66
	%	1,40	2,10	1,49	2,48	1,95	1,97
But ⁻	Média	0,22	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
	%	0,12	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
Pir ⁻	Média	0,08	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
	%	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
Cl ⁻	Média	3,24	8,18	10,3	6,34	5,94	6,20
	%	1,72	8,78	10,1	8,52	6,70	7,33
NO ₃ ⁻	Média	3,28	1,76	2,36	0,83	0,70	1,12
	%	1,75	1,89	2,31	1,11	0,79	1,32
Suc ²⁻	Média	1,01	0,23	0,09	0,07	0,08	0,08
	%	0,54	0,25	0,09	0,10	0,09	0,10
SO ₄ ²⁻	Média	30,6	3,33	2,81	3,47	2,48	3,28
	%	16,3	3,58	2,75	4,66	2,80	3,87
C ₂ O ₄ ²⁻	Média	4,00	0,43	0,24	0,19	0,20	0,26
	%	2,13	0,46	0,24	0,25	0,23	0,31
PO ₄ ³⁻	Média	6,13	0,30	0,19	0,17	0,17	0,20
	%	3,26	0,32	0,19	0,23	0,19	0,24
Cit ³⁻	Média	0,48	0,22	0,09	0,08	0,07	0,09
	%	0,25	0,23	0,09	0,11	0,08	0,10
Na ⁺	Média	25,4	38,7	47,1	34,5	41,5	38,5
	%	13,5	41,5	46,1	46,4	46,8	45,5
NH ₄ ⁺	Média	7,49	0,06	0,07	0,06	0,06	0,24
	%	3,98	0,07	0,07	0,08	0,07	0,28
K ⁺	Média	6,55	1,85	1,05	0,17	0,24	0,30
	%	3,49	1,99	1,03	0,22	0,27	0,36
Mg ²⁺	Média	8,70	0,64	0,60	0,38	0,40	0,59
	%	4,62	0,68	0,59	0,51	0,45	0,69
Ca ²⁺	Média	45,9	5,35	2,24	2,10	2,10	2,69
	%	24,4	5,74	2,20	2,82	2,37	3,18
$\Sigma \text{ânions}$		54,9	20,2	20,2	16,3	14,1	15,6
$\Sigma \text{cátions}$		94,0	46,5	51,0	37,2	44,3	42,3
Deficiência ânions		39,1	26,3	30,9	20,9	30,1	26,8
$\Sigma \text{íons}$		188	93,1	102	74,4	88,5	84,7
$\Sigma \text{ânions}/\Sigma \text{cátions}$		0,58	0,43	0,40	0,44	0,32	0,37

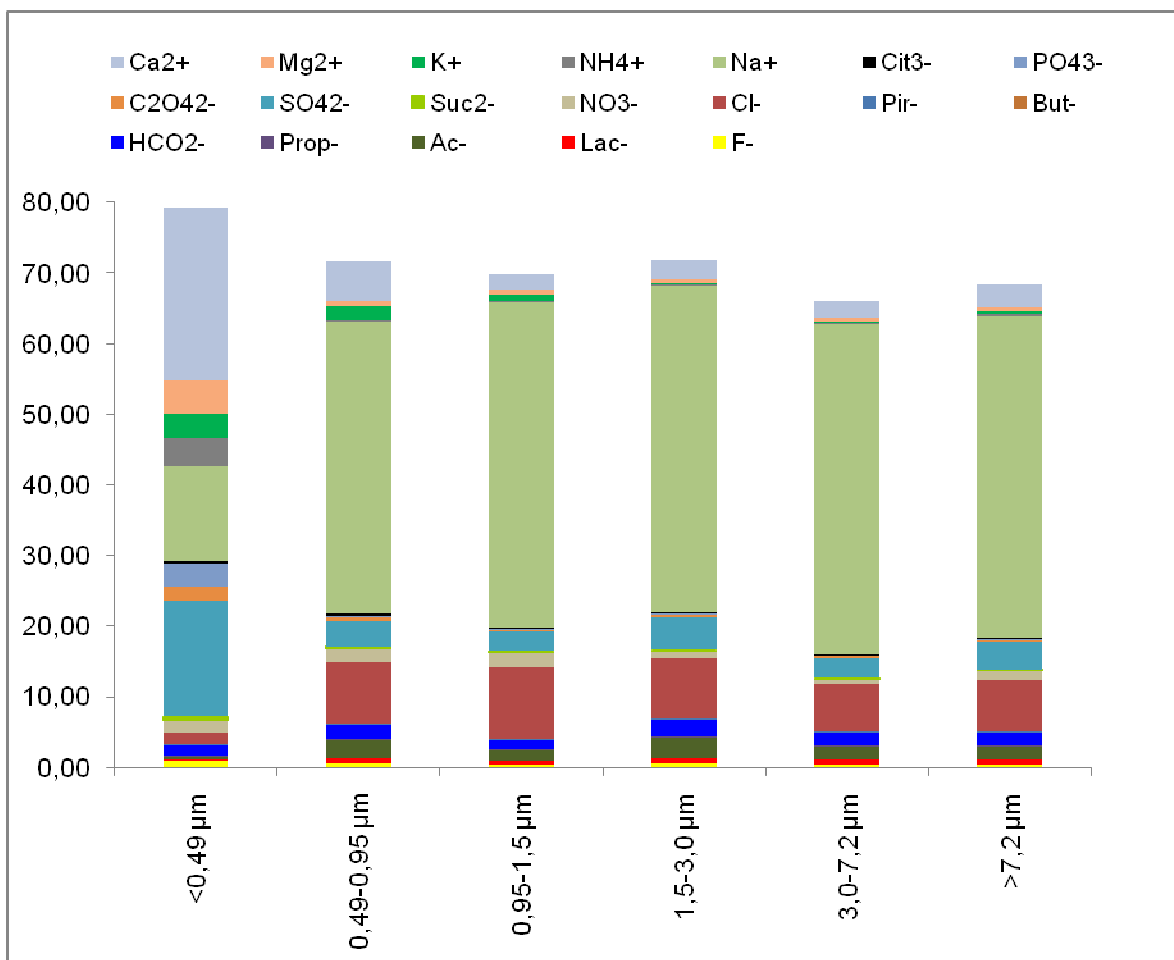


Figura 19 – Contribuição percentual para o conteúdo iônico total de acordo com as frações de tamanho (μm) das amostras de Hi-Vol Impactador.

Possíveis fontes do íon sulfato, presente na moda de acumulação, podem ser a queima de combustíveis, queima de biomassa e também condensação de gás para partícula (OLIVEIRA, 2007; JACOBSON, 2002). O íon SO_4^{2-} também pode ser formado pela oxidação fotoquímica de SO_2 e NO_x , provenientes da queima de combustíveis fósseis. Também ocorre a conversão dessas espécies gasosas para partículas de SO_4^{2-} e NO_3^{-} (HASSAN *et al.*, 2013; NIE *et al.*, 2013).

É possível observar que as atividades antrópicas foram as principais fontes geradoras dessas espécies no material particulado da região estudada, uma vez que se apresentaram em maiores proporções no particulado fino. As espécies F^{-} , lactato, propionato, piruvato, butirato, succinato e citrato foram encontradas em todas as frações estudadas, porém em menores níveis atmosféricos, portanto somam uma menor contribuição para o particulado atmosférico.

Na Tabela 7 é possível observar que $\Sigma \text{ânions} / \Sigma \text{cátions}$ foram menores que 1,0 para todas as faixas de tamanho do MP. Desse modo, observa-se que não há quantidade suficiente de cargas negativas provenientes dos ânions para neutralizar as cargas positivas dos cátions. Isso pode ser devido à presença de outros ânions, tais como CO_3^{2-} e/ou HCO_3^- no material particulado e que não foram determinados neste estudo. Alternativamente, o excesso de cátions em relação a ânions pode ser devido ao caráter básico do MP da região de Caetité. Esse excesso deve-se provavelmente à atividade de exploração de minérios de urânio feita na região que pode emitir partículas ricas em cátions dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, além de outros metais.

6.4 Diâmetro aerodinâmico das amostras de Hi-Vol com impactador em cascata

A Figura 20 apresenta as distribuições por tamanho em seis frações, que indica a predominância das espécies nas faixas de tamanho. As concentrações das espécies em ng m^{-3} nos gráficos estão representando a soma das concentrações nas 6 faixas de tamanho do impactador. Os perfis das curvas podem indicar similaridades que sejam úteis para identificar possíveis fontes, mecanismos de formação e remoção e modelos de transporte de partículas (FREITAS E SOLCI, 2009).

Todas as espécies estudadas predominaram na moda de acumulação (0,1-2,5 μm). Pode-se notar algumas similaridades como entre o butirato, succinato, sulfato, oxalato, fosfato, amônio, potássio, magnésio e cálcio, que se distribuem praticamente em uma única moda, a das partículas finas. A predominância dos íons fosfato, amônio, potássio, magnésio e cálcio, que são espécies da crosta, na moda ultrafina indica que foram possivelmente emitidos pela atividade de exploração de urânio, que libera para a atmosfera partículas ricas nessas espécies. Os íons fluoreto, propionato, piruvato, nitrato e citrato apresentam-se nas duas modas, porém mais concentrados na moda fina. Isso poderia indicar a ocorrência de mais de uma fonte para espécies, sendo a moda fina a de maior contribuição. As espécies lactato, acetato, formiato, cloreto e sódio distribuem-se basicamente nas duas modas e também sugere a existência de mais de uma fonte de emissão.

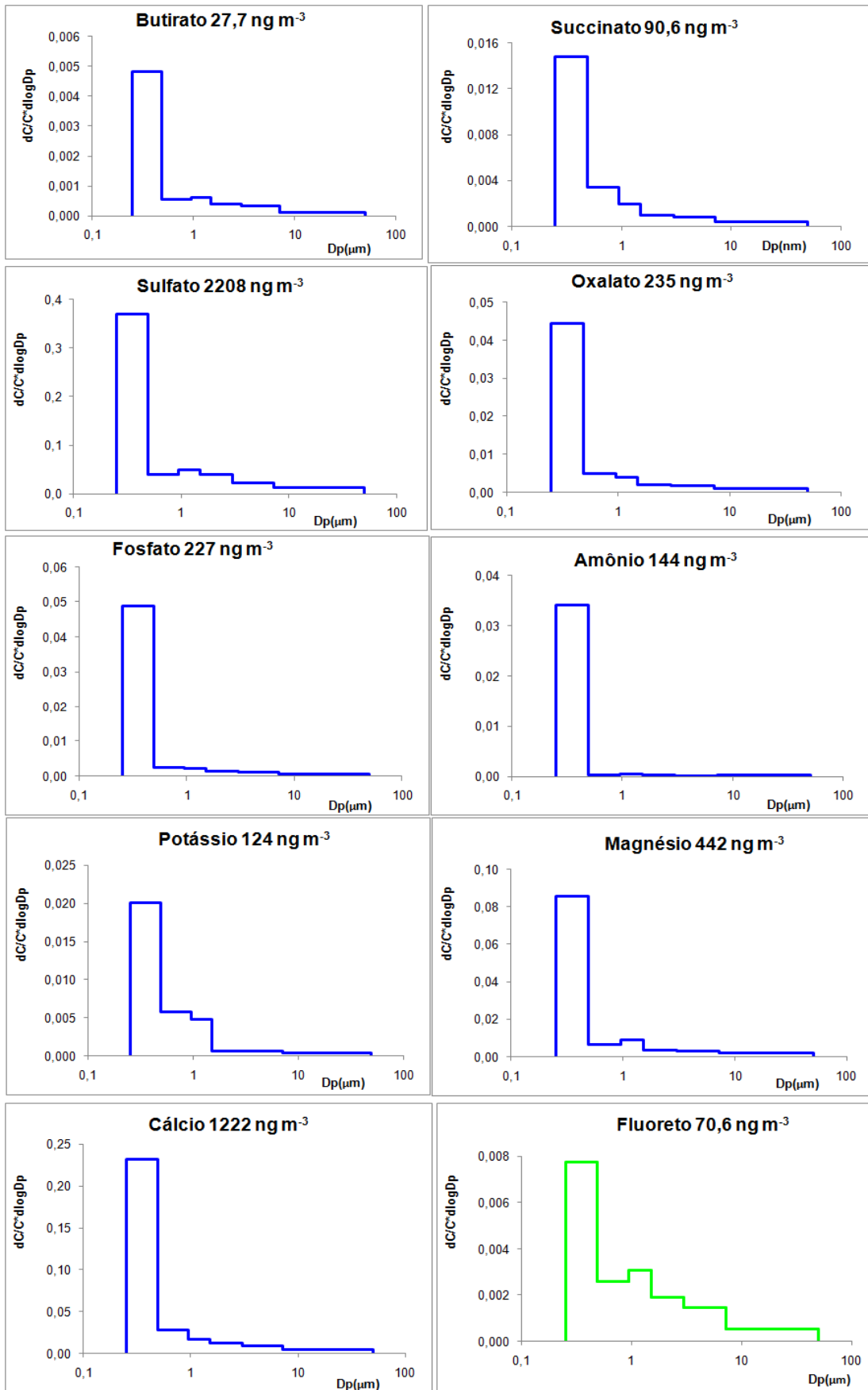


Figura 20 – Distribuição de tamanho das partículas no MP.

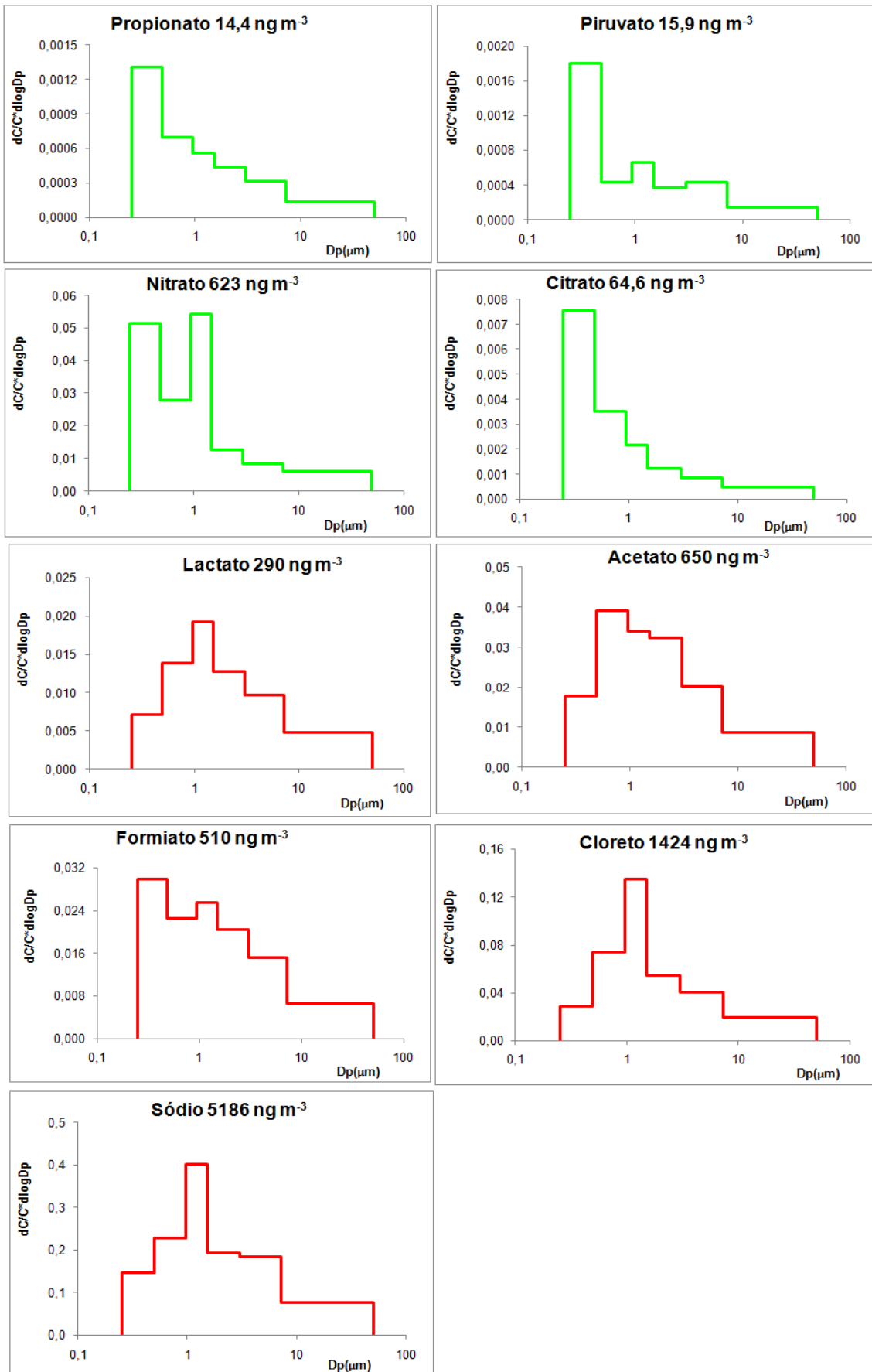


Figura 20 Continuação – Distribuição de tamanho das partículas no MP.

6.5 Caracterização das massas de ar

As caracterizações das trajetórias de massas de ar foram feitas para cada 96 horas antes do início da coleta de cada amostra a uma altitude de 1000 m do nível do mar. As trajetórias foram obtidas através do software HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) (ARL, 2014). Foram observados dois tipos de trajetórias: oceânica e continental, mostradas na figura 21, sendo a primeira a predominante. O exemplo de trajetória oceânica corresponde ao dia de coleta 13/11/2010 e o de trajetória continental ao dia 19/11/2010. A trajetória oceânica, observada em 11 dos 15 dias de amostragem, indica que houve provavelmente contribuição de fontes marinhas, e a continental, observada em apenas 4 dos 15 dias de coleta, indica uma possível contribuição de atividades humanas, por exemplo.

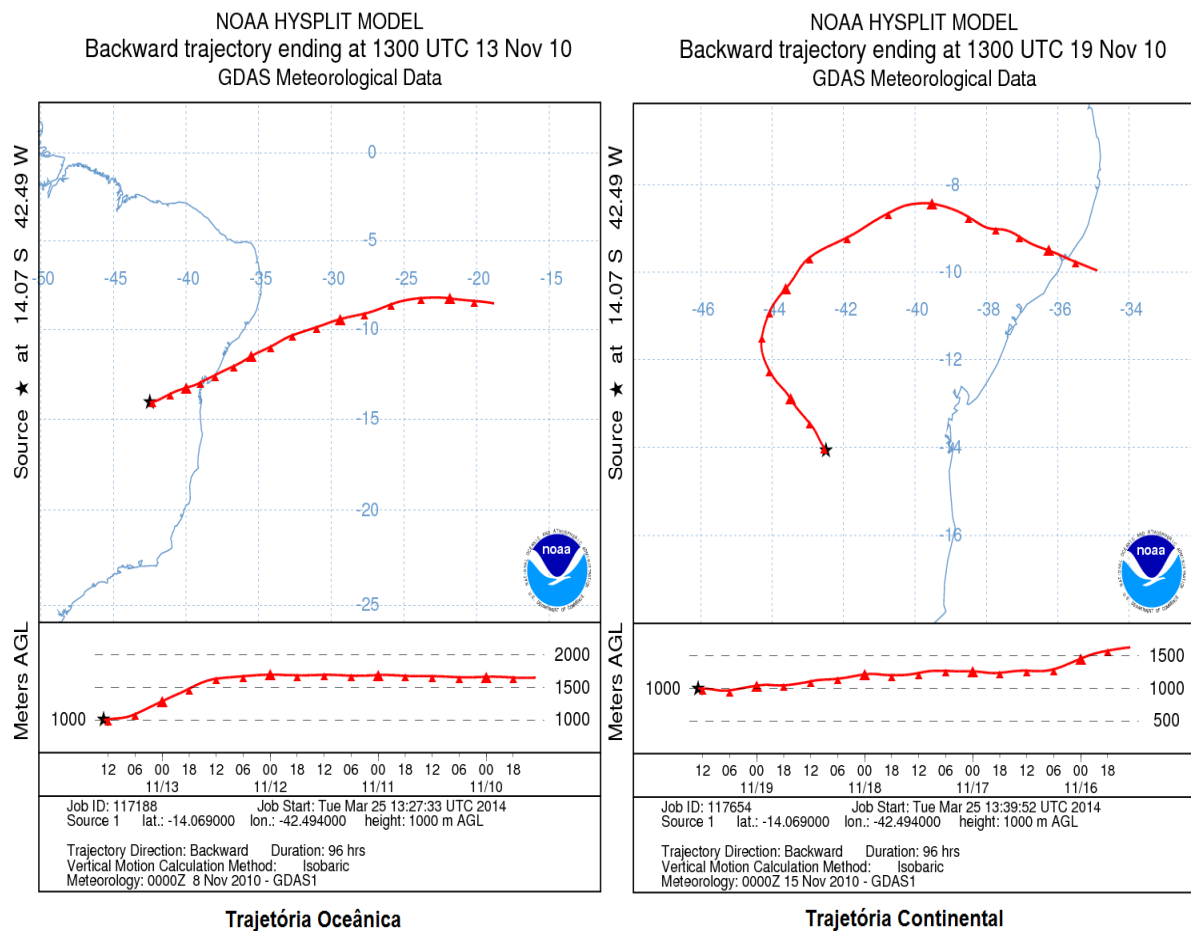


Figura 21 – Tipos de trajetórias das massas de ar observadas na região de Caetité para 96 horas antes do início da coleta de cada amostra.

6.6 Contribuição marinha para a concentração das espécies

Apesar de Caetité-BA não estar situada na região litorânea, na caracterização das massas de ar para essa região foram observadas trajetórias oceânica e continental, podendo indicar uma possível contribuição marinha para o particulado atmosférico. Por essa razão, foi investigada a contribuição relativa dos aerossóis marinhos para o particulado atmosférico nesse estudo. Os sais marinhos normalmente encontram-se na fração maior que 1,0 μm . Mas como também há formação de compostos orgânicos no ambiente marinho, e esses compreendem normalmente a fração menor que 1,0 μm , torna-se necessário investigar se houve uma contribuição importante para o MP_1 do sítio estudado (COGGON *et al.*, 2012).

Os íons Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} encontrados no particulado atmosférico podem ser provenientes da água do mar, embora se saiba que os metais Na, K, Ca e Mg também são constituintes da fração insolúvel em água do MP atmosférico se estiverem associados à estrutura de minerais que formam a crosta terrestre, como por exemplo, o feldspato. O íon Na^+ é geralmente utilizado como traçador conservativo da água do mar em amostras de água de chuva e particulado atmosférico e a parcela de origem de marinha das espécies Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} pode ser calculada pela equação:

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

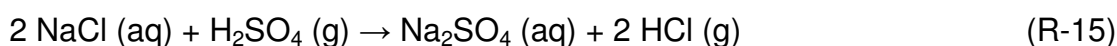
em que $[\text{X}]_{\text{mar}}$ é a concentração de um dos íons Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} componentes do MP com origem atribuída exclusivamente à água do mar, $\{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}}$ corresponde à razão entre as concentrações dos íons X e Na^+ na água do mar e $[\text{Na}^+]_{\text{determinado}}$ é a concentração do íon Na^+ determinado nas amostras analisadas. As razões molares são 1,1637 para Cl^- , 0,1126 Mg^{2+} , 0,0219 Ca^{2+} , 0,0218 K^+ e 0,0602 SO_4^{2-} , calculados com base nas concentrações desses íons na água do mar.

Em seguida, a concentração do íon X atribuída a outras fontes, representada por $[\text{X}]_{\text{excesso}}$, pode ser calculada pela diferença entre a concentração do íon X determinado nas amostras, designado como $[\text{X}]_{\text{total}}$, e a contribuição atribuída à água

do mar, $[X]_{\text{mar}}$, conforme a equação (SOUZA *et al.*, 2010; RILEY E CHESTER, 1971; MILLERO, 2006):

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

A comparação entre a contribuição marinha, não-marinha e concentração total dos íons Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} para amostras de ciclone MP_1 e $\text{MP}_{2,5}$ e Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$ é mostrada nas Figuras 25 a 27, respectivamente. A deficiência de cloreto observada para as amostras pode ser resultado de reações químicas na atmosfera. É possível que tenha ocorrido reações entre o NaCl de origem marinha e os vapores ácidos HNO_3 e H_2SO_4 , produzindo HCl , conforme as reações R-14 e R-15:



(SOUZA *et al.*, 2010)

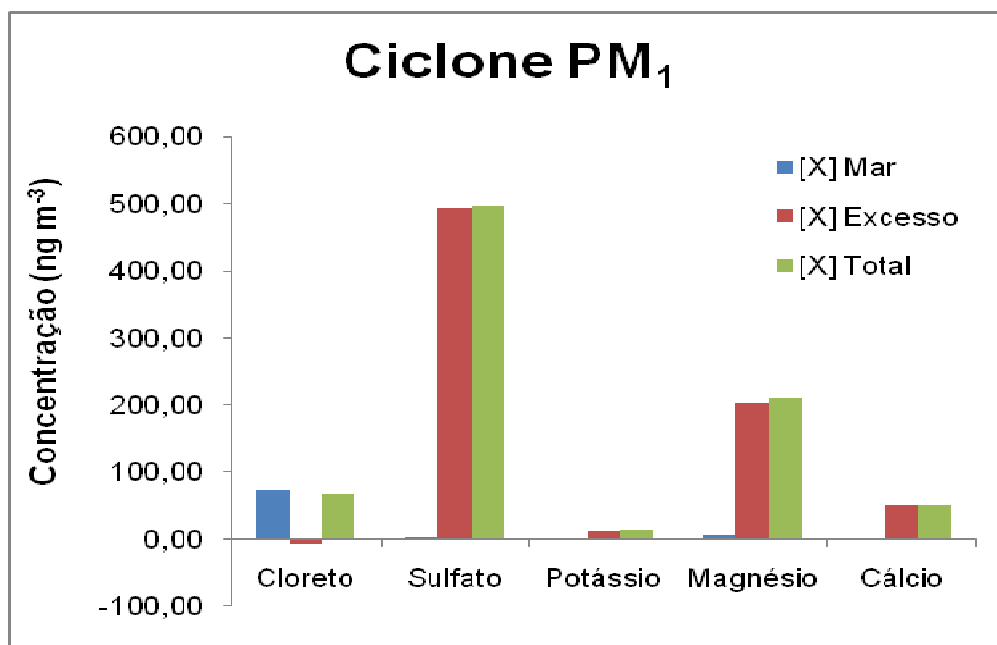


Figura 25 – Comparação das espécies Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} de origem marinha, não marinha e concentração total para as amostras de ciclone MP_1 . As concentrações estão expressas em ng m^{-3} .

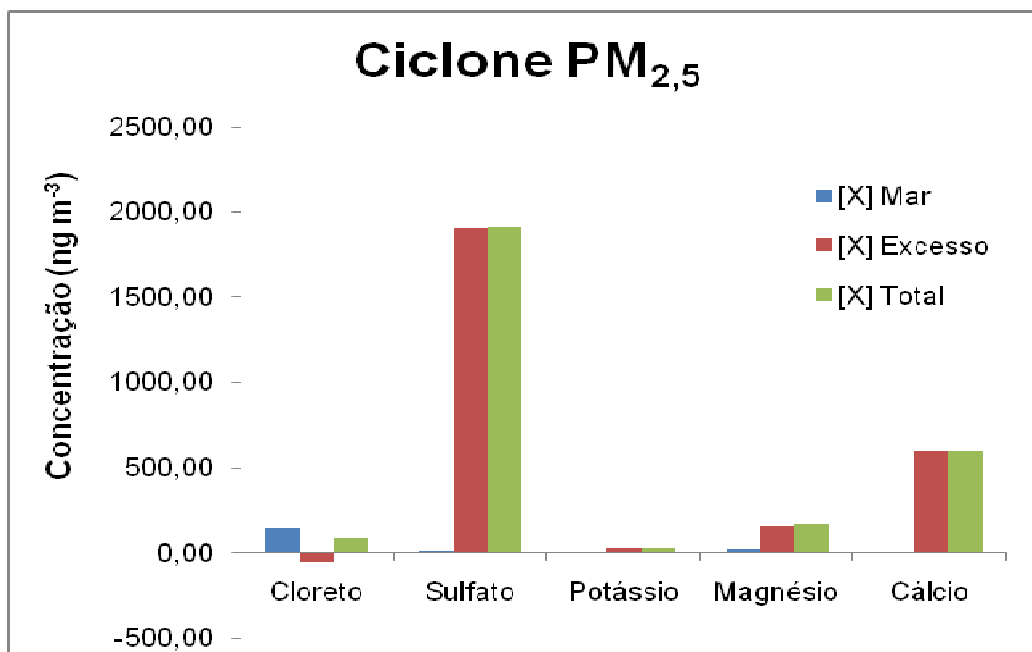


Figura 26 – Comparação das espécies Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} de origem marinha, não marinha e concentração total para as amostras de ciclone $\text{MP}_{2,5}$. As concentrações estão expressas em ng m^{-3} .

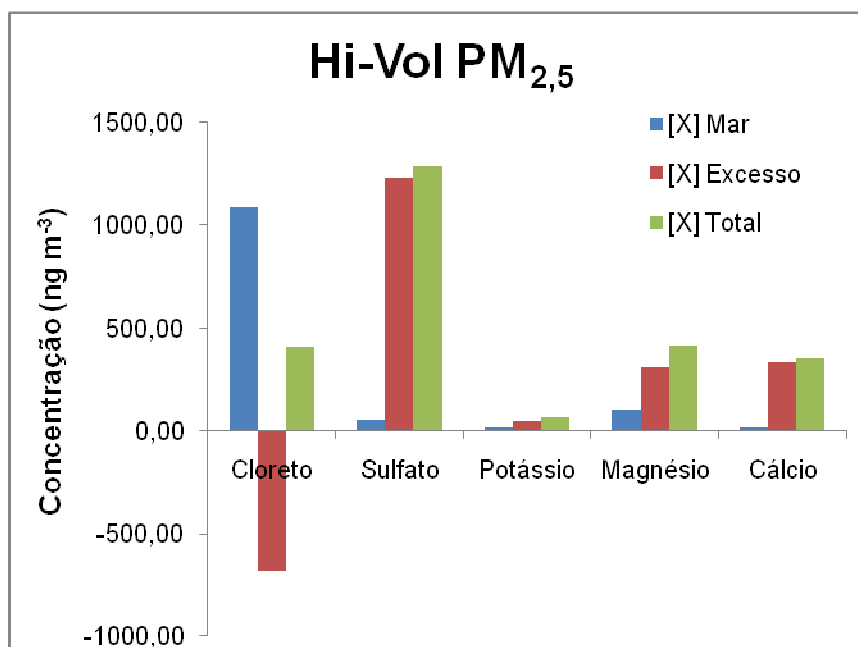


Figura 27 – Comparação das espécies Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} de origem marinha, não marinha e concentração total para as amostras de Hi-Vol $\text{MP}_{2,5}$. As concentrações estão expressas em ng m^{-3} .

É possível ainda observar que as espécies sulfato, potássio, magnésio e cálcio (Figuras 25 a 27) tiveram alguma contribuição marinha, mas foram formadas principalmente por outras fontes, que no caso das espécies alcalinas a origem pode ter sido principalmente por ressuspensão do solo ou extração de minérios ricos em urânio.

6.7 Razão diagnóstico das amostras

Para uma melhor compreensão das fontes predominantes das espécies analisadas no material particulado atmosférico e do modo como os íons se combinam entre si, foram calculadas algumas razões diagnósticos, mostradas na Tabela 8 para as amostras de ciclone MP₁ e MP_{2,5} e Hi-Vol MP_{2,5}, e na Tabela 9 para as amostras de Hi-Vol Impactador.

Tabela 8 – Razões diagnóstico para alguns íons de interesse das amostras de ciclone MP₁ e MP_{2,5} e Hi-Vol MP_{2,5} em neq m⁻³.

Razão diagnóstico	Ciclone		Hi-Vol
	MP ₁	MP _{2,5}	MP _{2,5}
NH ₄ ⁺ /SO ₄ ²⁻	1,12	0,21	0,15
Na ⁺ /SO ₄ ²⁻	0,25	0,12	1,52
K ⁺ /SO ₄ ²⁻	0,12	0,05	0,21
For ⁻ /Ac ⁻	0,99	0,69	1,34
Cátions/ânions orgânicos	5,46	7,84	10,4
NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻	9,98	1,97	0,65
NH ₄ ⁺ /(NO ₃ ⁻ + Cl ⁻)	3,76	1,26	0,23
NH ₄ ⁺ /(NO ₃ ⁻ + SO ₄ ²⁻)	1,00	0,19	0,12

Para a fração MP_{2,5} nota-se uma considerável diferença dos valores nas amostras de ciclone e Hi-Vol para a maioria das razões diagnóstico. É possível que tenha ocorrido formação de artefatos durante a amostragem, uma vez que no Hi-Vol é utilizado filtro de quartzo, que é uma superfície ativa, enquanto o filtro de PTFE do ciclone é uma superfície inerte. A superfície ativa do filtro pode estar contribuindo para a modificação da amostra durante a coleta, tais como formação (artefato positivo) ou degradação (artefato negativo) de algumas substâncias. Isso pode

acontecer mais diretamente com íons orgânicos e em menor extensão com os íons inorgânicos. Outra possibilidade é que o ciclone (separação por formação de ciclone) coleta as amostras por mecanismos diferentes do Hi-Vol (separação por filtração) e, portanto tem eficiência de coleta de partículas diferente. Sendo assim, é possível que o ciclone tenha coletado quantidades diferentes do MP, o que ocasionou a diferença dos valores de algumas razões de diagnósticos da Tabela.

Tabela 9 – Razões diagnóstico para alguns íons de interesse das amostras de Hi-Vol Impactador em neq m^{-3} .

Razão diagnóstico	<0,49	0,49-0,95	0,95-1,5	1,5-3,0	3,0-7,2	>7,2
$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$	0,24	0,02	0,03	0,02	0,03	0,07
$\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$	0,83	11,6	16,8	9,95	16,7	11,7
$\text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}$	0,21	0,55	0,38	0,05	0,10	0,09
For ⁻ /Ac ⁻	2,20	0,75	0,98	0,82	0,98	0,09
Cát./ân. orgânicos	9,41	7,62	12,4	7,33	9,91	9,55
$\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$	2,28	0,04	0,03	0,08	0,09	0,21
$\text{NH}_4^+/\text{(NO}_3^- + \text{Cl}^-)$	1,15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
$\text{NH}_4^+/\text{(NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$	0,22	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05

No particulado fino, os íons nitrato e sulfato podem ser gerados por precursores gasosos SO_2 e NO_x , que são oxidados a HNO_3 e H_2SO_4 na atmosfera, e por sua vez formam NO_3^- e SO_4^{2-} particulado, com a participação de gás NH_3 disponível no ar, formando NH_4HSO_4 e NH_4SO_4 (HASSAN *et al.*, 2013).

Os principais processos químicos envolvendo os aerossóis e seus precursores são as reações de neutralização de base com precursores de ácidos, em que a principal base precursora é NH_3 . Entretanto, na atmosfera real a NH_3 disponível pode não ser suficiente para reagir com todos os precursores de ácidos e então, o NO_3^- e SO_4^{2-} tendem a competir pela amônia (LEI E WUEBBLES, 2013).

De acordo com os valores mostrados na Tabela 8 e 9, a razão $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ para as amostras apresentaram valores muito pequenos. Isso indica que não havia íons amônio suficientes para neutralizar o íon sulfato, encontrado em maiores níveis atmosféricos. Para MP_1 , a razão $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ obtida foi próxima a 1,0, indicando que pode estar ocorrendo formação de novas partículas pela reação de NH_3 e SO_2 em

fase gasosa, enquanto que o baixo valor para MP_{2,5} estaria indicando o processo inverso, a fase particulada.

A neutralização de precursores ácidos também pode ocorrer com espécies minerais alcalinas e alcalinas terrosas como o Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺, provenientes da ressuspensão do solo e spray marinho. As relações NH₄⁺/SO₄²⁻, NH₄⁺/NO₃⁻, NH₄⁺/(NO₃⁻ + Cl⁻), NH₄⁺/(NO₃⁻ + SO₄²⁻), Na⁺/SO₄²⁻ (Tabela 8) com valores próximos ou maiores que 1,0 para MP₁ e MP_{2,5} para a maioria comprovam essa rota como fonte de particulados neste estudo.

Quanto aos ânions orgânicos, os valores maiores que 1,0 para a razão cátions/ânions orgânicos (Tabelas 8 e 9) indicam que os ânions orgânicos lactato, acetato, formiato, propionato, butirato, piruvato, succinato, oxalato e citrato presentes nas amostras estiveram associados aos cátions na forma de sais.

O íon formiato é normalmente emitido por fontes diretas, como por exemplo, metabolismo de plantas, enquanto o acetato é emitido por fontes secundárias. A razão formiato/acetato tem sido utilizada como um bom traçador de contribuição relativa de fontes primárias para valor maior que 1,0 e de fontes secundárias para valor menor que 1,0 (MKOMA *et al.*, 2014b). A partir disso, pode-se inferir que quando a relação formiato/acetato for maior que 1,0 fontes diretas como o metabolismo de plantas foram predominantes, e quando a relação for menor que 1,0 destacaram-se as fontes secundárias. Na área estudada, a razão formiato/acetato para a maioria das frações apresentou valores muito próximos a 1,0, como 0,99 para MP₁ ciclone e 0,98 para as frações 0,95-1,5 µm e 3,0-7,2 µm, apontando que as duas fontes foram importantes.

6.8 Correlação de Pearson

Para uma melhor compreensão das fontes e como estas se relacionam com as espécies estudadas foram realizados cálculos de correlação de Pearson, cujos coeficientes de correlação são mostrados nas Tabelas 10, 11 e 12 para amostras de ciclone MP₁, ciclone MP_{2,5} e Hi-Vol MP_{2,5}, respectivamente. O nível de significância para as correlações de Pearson foi 95%. Nestas Tabelas foram utilizadas as abreviações T. (temperatura), U. (umidade relativa); V. V. (velocidade dos ventos), D. V. (direção dos ventos) e P. (precipitação). Para este estudo foram considerados

como correlação forte os valores entre 0,7 e 1,0, correlação moderada entre 0,50 e 0,69 e correlação fraca abaixo de 0,49. As correlações fortes e moderadas foram destacadas em negrito. As correlações negativas moderadas e fortes mostradas nas Tabelas indicam que as espécies foram formadas por processos diferentes. Na Tabela 12, foram calculadas as correlações para todas as espécies presentes e para as variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica.

Tabela 10 – Coeficientes de correlação de Pearson para as espécies e variáveis meteorológicas das amostras de ciclone MP₁.

	F-	Lac ⁻	Ac ⁻	Pro ⁻	For ⁻	But ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Suc ²⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	T. ^a	U. ^b	V. V. ^c	D.V. ^d	
Lac ⁻	0,26																					
Ac ⁻	0,42	-0,11																				
Pro ⁻	0,89	-0,05	0,86																			
HCO ₂ ⁻	0,50	-0,04	0,61	0,69																		
But ⁻	0,08	0,56	0,23	0,31	-0,09																	
Cl ⁻	0,25	0,36	-0,18	-0,24	0,14	0,10																
NO ₃ ⁻	0,47	0,00	0,34	0,59	0,19	0,20	-0,08															
Suc ²⁻	0,65	0,70	0,50	0,63	0,62	0,55	-0,10	0,23														
SO ₄ ²⁻	0,04	0,10	0,15	0,25	0,03	-0,12	-0,61	0,25	0,44													
C ₂ O ₄ ²⁻	0,40	0,01	0,59	0,70	0,58	-0,04	-0,44	0,25	0,68	0,46												
PO ₄ ³⁻	0,26	-0,11	0,11	0,22	-0,06	-0,24	-0,38	0,68	0,03	0,53	0,12											
Na ⁺	0,32	0,21	0,08	0,12	-0,15	0,12	0,03	0,74	0,06	0,31	0,06	0,79										
NH ₄ ⁺	0,32	0,22	0,58	0,63	0,35	0,09	-0,60	0,13	0,75	0,71	0,75	0,30	0,15									
K ⁺	0,93	0,82	0,91	-1,00	-0,22	1,00	-0,17	0,66	1,00	0,02	0,72	0,50	0,87	0,90								
Mg ²⁺	0,21	0,54	0,43	0,26	0,27	0,10	-0,26	0,17	0,65	0,34	0,34	0,34	0,14	0,57	0,97							
Ca ²⁺	0,88	-0,89	-0,50	0,80	0,30	-0,82	-0,01	-0,51	1,00	0,64	0,50	0,32	-0,23	0,34	-	-0,69						
T. ^a	0,10	0,03	-0,15	-0,03	-0,31	0,14	-0,33	0,49	0,04	0,50	-0,07	0,79	0,72	0,12	0,41	0,05	0,14					
U. ^b	-0,22	-0,07	0,19	0,05	0,39	-0,07	0,22	-0,52	-0,08	-0,43	0,04	-0,76	-0,74	-0,07	-0,56	-0,10	-0,43	-0,94				
V. V. ^c	0,35	0,17	-0,26	0,13	-0,23	0,01	0,46	0,15	0,04	0,01	-0,32	0,14	0,26	-0,30	-0,10	-0,22	0,52	0,31	-0,48			
D. V. ^d	0,35	0,53	0,05	0,18	0,55	-0,02	0,73	-0,10	0,60	-0,13	-0,12	-0,17	-0,06	-0,14	-0,51	0,10	0,08	-0,17	0,17	0,41		
P. ^e	-0,14	-0,34	-0,13	-0,20	0,42	-0,21	0,26	-0,10	-0,33	-0,48	0,12	-0,44	-0,40	-0,32	-0,42	-0,39	0,03	-0,61	0,61	-0,46	-0,05	

^aT = temperatura; ^bU = umidade relativa; ^cV. V. = velocidade dos ventos; ^dD. V. = direção dos ventos; ^eP = precipitação

Tabela 11 – Coeficientes de correlação de Pearson para as espécies e variáveis meteorológicas das amostras de cicloneMP_{2,5}.

	F-	Lac ⁻	Ac ⁻	Pro ⁻	For ⁻	But ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Suc ²⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	T. ^a	U. ^b	V. V. ^c	D. V. ^d	
Lac ⁻	0,25																					
Ac ⁻	0,69	0,02																				
Pro ⁻	-0,41	-0,35	-0,15																			
HCO ₂ ⁻	-0,36	0,39	-0,60	0,16																		
But ⁻	-0,15	-0,17	-0,35	0,07	0,52																	
Cl ⁻	0,28	0,94	0,02	-0,28	0,40	-0,18																
NO ₃ ⁻	0,22	0,86	-0,08	-0,31	0,27	-0,36	0,85															
Suc ²⁻	0,18	0,24	0,15	0,39	0,13	-0,22	0,11	0,35														
SO ₄ ²⁻	0,39	0,15	0,09	0,19	-0,09	0,06	0,15	0,11	0,19													
C ₂ O ₄ ²⁻	-0,27	-0,05	-0,26	0,24	0,15	-0,02	-0,07	0,11	0,20	0,14												
PO ₄ ³⁻	0,04	-0,17	0,01	-0,20	-0,55	-0,45	-0,19	0,26	0,15	0,05	0,09											
Na ⁺	0,12	0,71	-0,13	-0,26	0,13	-0,41	0,71	0,95	0,35	0,08	0,37	0,47										
NH ₄ ⁺	0,02	-0,13	0,01	0,49	0,11	0,03	-0,23	0,06	0,88	0,01	0,36	0,24	0,15									
K ⁺	0,33	0,85	0,05	-0,66	0,07	-0,42	0,82	0,98	-0,68	-0,04	-0,50	0,03	0,89	-0,76								
Mg ²⁺	0,36	0,05	0,46	0,49	-0,29	-0,24	-0,12	0,05	0,80	0,47	0,19	0,17	0,06	0,71	-0,78							
Ca ²⁺	-0,24	-0,46	-0,09	0,56	0,18	0,15	-0,43	-0,33	0,47	-0,14	0,23	0,07	-0,14	0,74	-0,82	0,37						
T. ^a	0,11	0,65	-0,16	-0,09	0,26	-0,26	0,76	0,81	0,06	0,21	0,18	0,18	0,78	-0,12	0,94	-0,05	-0,36					
U. ^b	-0,10	-0,66	0,21	0,11	-0,33	0,26	-0,80	-0,78	0,02	-0,20	-0,21	-0,08	-0,79	0,19	-0,92	0,17	0,31	-0,96				
V. V. ^c	-0,27	0,33	-0,27	-0,15	0,29	-0,27	0,48	0,58	-0,15	-0,31	0,04	0,28	0,60	-0,20	0,54	-0,37	-0,06	0,64	-0,66			
D. V. ^d	-0,13	0,38	0,04	-0,16	0,40	0,40	0,21	0,30	0,23	-0,14	0,10	-0,12	0,14	0,16	-0,37	0,07	-0,11	0,05	0,10	0,11		
P. ^e	-0,12	-0,21	-0,10	-0,21	-0,16	0,15	-0,33	-0,45	-0,27	-0,28	-0,49	-0,21	-0,56	-0,28	-0,48	-0,34	-0,22	-0,67	0,62	-0,55	-0,09	

^aT = temperatura; ^bU = umidade relativa; ^cV. V. = velocidade dos ventos; ^dD. V. = direção dos ventos; ^eP = precipitação

Tabela 12 – Coeficientes de correlação de Pearson para as espécies e variáveis meteorológicas das amostras de Hi-Vol MP_{2,5}.

	F ⁻	Lac ⁻	Ac ⁻	Pro ⁻	For ⁻	But ⁻	Pir ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Suc ²⁻	SO ₄ ²⁻	Ox ²⁻	Cit ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	T. ^a	U. ^b	V. V. ^c	
Lac ⁻	0,41																					
Ac ⁻	0,59	0,27																				
Pro ⁻	0,18	0,32	0,37																			
HCO ₂ ⁻	0,34	0,67	0,12	0,29																		
But ⁻	0,33	0,41	0,23	0,43	0,06																	
Pir ⁻	0,27	0,45	0,15	0,57	0,31	0,28																
Cl ⁻	0,68	0,34	0,68	-0,12	0,37	-0,07	-0,13															
NO ₃ ⁻	0,74	0,64	0,50	-0,03	0,55	0,22	-0,05	0,86														
Suc ²⁻	-0,03	0,26	0,05	0,37	0,16	0,73	0,22	-0,15	-0,06													
SO ₄ ²⁻	0,20	0,36	0,16	0,51	0,09	0,96	0,31	-0,16	0,08	0,86												
C ₂ O ₄ ²⁻	0,12	0,50	0,17	0,52	0,27	0,81	0,37	-0,07	0,11	0,94	0,90											
Cit ⁻	-0,28	-0,07	-0,26	0,33	-0,05	0,44	0,12	-0,32	-0,27	0,71	0,62	0,59										
Na ⁺	0,80	0,43	0,73	0,01	0,40	0,11	-0,02	0,98	0,90	-0,07	0,00	0,05	-0,29									
NH ₄ ⁺	-0,17	0,06	0,05	0,07	-0,17	0,75	-0,18	-0,17	-0,06	0,81	0,79	0,70	0,61	-0,11								
K ⁺	0,81	0,66	0,50	0,44	0,37	0,67	0,44	0,40	0,67	0,22	0,54	0,46	-0,11	0,58	0,08							
Mg ²⁺	-0,10	0,08	-0,03	0,48	0,02	0,66	0,17	-0,29	-0,21	0,82	0,82	0,72	0,85	-0,21	0,76	0,08						
Ca ²⁺	0,22	0,31	0,11	0,41	0,11	0,75	0,44	-0,14	-0,01	0,75	0,83	0,73	0,56	-0,01	0,61	0,44	0,79					
T. ^a	0,69	0,74	0,36	0,29	0,49	0,11	0,35	0,59	0,75	-0,15	0,04	0,10	-0,19	0,67	-0,37	0,68	-0,18	0,07				
U. ^b	-0,69	-0,72	-0,36	-0,13	-0,55	-0,03	-0,31	-0,68	-0,79	0,23	0,08	0,02	0,27	-0,72	0,38	-0,60	0,27	0,04	-0,93			
V. V. ^c	0,15	0,14	-0,03	-0,13	0,07	-0,30	0,06	0,19	0,25	-0,67	-0,45	-0,52	-0,49	0,17	-0,52	0,07	-0,49	-0,53	0,31	-0,50		
P. ^d	-0,41	-0,47	0,00	-0,40	-0,41	-0,30	-0,56	-0,17	-0,35	-0,06	-0,30	-0,23	-0,21	-0,26	0,14	-0,52	-0,24	-0,34	-0,59	0,58	-0,47	

^aT = temperatura; ^bU = umidade relativa; ^cV. V. = velocidade dos ventos; ^dP = precipitação

Nas amostras de ciclone MP₁, pode-se observar que o íon SO_4^{2-} tem correlação forte com o íon NH_4^+ (0,71) e correlação moderada com os íons Ca^{2+} (0,64) e PO_4^{3-} (0,53). A correlação moderada encontrada entre sulfato e fosfato pode ser indicar que tenham sido provenientes da extração dos minérios de urânio. O íon NH_4^+ também tem correlação forte com o succinato (0,75) e oxalato (0,75), e correlação moderada com acetato (0,58), propionato (0,63) indicando que essas espécies orgânicas estiveram presentes na forma de sais de amônio.

O íon SO_4^{2-} , juntamente com o NH_4^+ e o succinato no particulado fino é geralmente um traçador de fontes antrópicas, como emissões veiculares, que na região de Caetité, poderia ser proveniente de caminhões a diesel, usados no transporte da torta amarela de urânio (MKOMA *et al.*, 2014a).

Vale ressaltar que o NH_4^+ e SO_4^{2-} foram espécies que se apresentaram em maiores níveis atmosféricos, enquanto que $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e succinato foram espécies que se encontraram em níveis bem menores (Tabela 2). Como Caetité-BA é uma região com pouca circulação de veículos, aproximadamente 4.000 mil automóveis (IBGE, 2014), e a área estudada fica localizado no centro da cidade, é possível que tenha havido uma pequena contribuição veicular, como por exemplo emissões de combustão incompleta de diesel de caminhões.

Porém esta não foi a única fonte para espécies mais concentradas como o NH_4^+ e o sulfato. O íon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ apresentou uma correlação moderada com succinato (0,68), mas tem correlação fraca com o íon SO_4^{2-} , e este tem correlação fraca com o succinato. De acordo com as correlações encontradas e considerando-se a fração MP₁, provavelmente houve reação em fase gasosa entre as espécies NH_3 e SO_2 e NH_3 e ácido oxálico, formando seus respectivos sais de amônio, nucleando uma nova partícula (DA ROCHA *et al.*, 2012).

Considerando que oxalato de amônio, $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$, e sulfato de amônio, $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, são sais insolúveis, uma vez tendo sido formados não são restabelecidos seus precursores gasosos. Apesar de existir a possibilidade de ter havido também reação em fase gasosa de NH_3 com outros precursores ácidos dos demais ânions considerados nesse estudo, seus respectivos sais de amônio são voláteis e por isso provavelmente não devem ter permanecido na fase particulada, conforme pode ser observado pelas baixas correlações entre o íon amônio e os demais ânions. Assim, a correlação moderada do amônio com o acetato e o

propionato pode indicar alguma fonte comum entre eles, que pode ser de origem biogênica, como metabolismo de plantas.

As correlações de moderada a alta ($0,5 < r < 0,7$) entre os ânions orgânicos formiato, acetato, lactato, propionato, butirato, oxalato e succinato indicam uma fonte comum para todos eles. Considerando que todos os ânions orgânicos não se correlacionaram com o sulfato, a emissão veicular não foi uma fonte importante para eles. Provavelmente a fonte comum entre os íons orgânicos seja de origem biogênica, como por exemplo, o metabolismo de plantas e/ou de micro-organismos.

O íon K^+ correlacionou-se bem com os íons lactato (0,82), acetato (0,91), butirato (1,00), succinato (1,00) e oxalato (0,72). O Ca^{2+} apresentou boa correlação com propionato (0,80) e succinato (1,00) e correlação moderada com oxalato (0,50). O íon Mg^{2+} apresentou correlação moderada com lactato (0,54) e succinato (0,65). Isso pode sugerir que o succinato esteve preferencialmente na forma de sais de potássio e cálcio e em menor proporção como sais de magnésio, o lactato principalmente na forma de sais de potássio e em menor proporção como sais de magnésio, o propionato como sais de cálcio, o oxalato preferencialmente como sais de potássio e em menor proporção formou sais de cálcio e o butirato na forma de sais de potássio. Alternativamente, os ácidos dos respectivos ânions orgânicos presentes na forma de vapor (emitidos por fontes biogênicas como descrito acima) tenham se condensado sobre as partículas de MP_1 contendo os íons potássio, magnésio e cálcio, os quais provavelmente tenham sido emitidos para a atmosfera durante a extração de minérios de urânio. O mesmo acontece com o íon F^- que apresentou correlações fortes com os íons propionato (0,89), K^+ (0,93) e Ca^{2+} (0,88) e moderada com os íons formiato (0,50) e succinato (0,65).

A velocidade de vento apresentou correlação fraca com todos os íons carboxílicos, indicando que estes são provenientes de fontes locais (ALLEN *et al.*, 2004).

Para as amostras de ciclone $MP_{2,5}$, o formiato apresentou correlação moderada com o butirato (0,52). Como o formiato é um traçador de metabolismo de plantas, é possível que esta fonte tenha sido geradora de formiato e butirato para atmosfera.

O íon lactato apresentou correlações fortes com Na^+ (0,71) e K^+ (0,85), o que indica que esse íon orgânico provavelmente esteve na forma de sais de sódio e potássio. O íon propionato apresentou correlação moderada com Ca^{2+} (0,56), o que

sugere que esta espécie esteve presente na forma de propionato de cálcio. O succinato correlacionou-se fortemente com os íons NH_4^+ (0,88) e Mg^{2+} (0,80), indicando a presença desse ânion na forma de sais de amônio e magnésio.

O íon K^+ apresentou correlações fortes com os íons Na^+ (0,89), Cl^- (0,82) e NO_3^- (0,98). A correlação entre os íons K^+ e Na^+ pode indicar ressuspensão do solo para a emissão destas espécies. As correlações entre todos podem ter sido devido à extração de minérios de urânio que ocorre na região.

O íon NH_4^+ é geralmente um indicador de atividades antrópicas e se correlacionou fortemente com os íons Mg^{2+} (0,71) e Ca^{2+} (0,74), o que reforça a possibilidade de que esses íons metálicos tiveram também contribuição de uma fonte antrópica.

Para as amostras de Hi-Vol MP_{2,5}, observou-se que algumas correlações entre espécies ocorreram de maneira similar ao descrito para as amostras MP₁ (ciclone) e MP_{2,5} (ciclone) indicando uma concordância entre os resultados para os diferentes amostradores e tamanho de partículas. As correlações moderadas a fortes entre os íons NH_4^+ , SO_4^{2-} , oxalato e succinato indicam a nucleação de novas partículas a partir de seus precursores gasosos (NH_4^+ , SO_4^{2-} e oxalato) e a emissão veicular como fontes prováveis (SO_4^{2-} , oxalato e succinato). A correlação moderada a forte encontradas entre os íons formiato, acetato, lactato, propionato, butirato, oxalato, citrato e succinato indica que provavelmente a emissão biogênica (metabolismo de plantas, fungos e bactérias) liberou para a atmosfera seus precursores gasosos e os mesmos se condensaram sobre partículas contendo os íons F^- , Cl^- , NO_3^- , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (que apresentam correlações importantes entre si e deles com os íons inorgânicos) que provavelmente foram emitidas durante a extração e concentração de minérios de urânio.

6.9 Análise multivariada das amostras

A análise multivariada de dados é frequentemente utilizada no tratamento de muitos dados analíticos. Essa área da quimiometria desenvolve as ferramentas computacionais para explorar os resultados obtidos através das análises químicas com o objetivo de verificar a existência de tendências e similaridades entre as amostras que correspondam às semelhanças na composição química. Alguns

algoritmos foram desenvolvidos para elaborar gráficos que possam representar a maior quantidade possível das informações contidas em um conjunto de dados analíticos, entre as quais estão a análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA) (CORREIA E FERREIRA, 2007).

A PCA é uma ferramenta exploratória que permite revelar a existência ou não de amostras anômalas, relações entre as variáveis medidas e relações ou agrupamentos entre as amostras (LYRA *et al.*, 2010). É um dos principais métodos analíticos de quimiometria utilizado com a finalidade de reduzir o número de dimensões do conjunto de dados, sem a perda das informações relevantes, de forma a se obter um número menor de novas variáveis, denominadas como componentes principais, para facilitar a interpretação dos dados. Então através de gráficos a PCA auxilia na identificação de padrões de tendências existentes em dados de um conjunto das amostras analisadas (LOPES *et al.*, 2010).

Para a realização da PCA, é necessário fatorar a matriz de dados X de modo que temos:

$$X = TL^T + E \quad (\text{eq. 7}),$$

em que L é a matriz dos pesos, T a matriz dos escores, E a matriz dos resíduos e o símbolo T sobrescrito é o operador de transposição de matriz. A primeira componente principal é:

$$PC1 = t_1 l_1^T \quad (\text{eq. 8}),$$

que representa a melhor aproximação de posto 1 para X e corresponde à direção de maior variância no espaço multivariado. O resíduo de X menos o PC1 é representado pela equação:

$$E_1 = X - t_1 l_1^T \quad (\text{eq. 9})$$

A segunda componente principal é representada pela equação:

$$PC2 = t_2 l_2^T \quad (\text{eq. 10}),$$

que é a melhor aproximação de posto 1 para E_1 e representa a direção de maior variância no espaço multivariado não modelada por PC1, ou seja, ortogonal a ela. O resíduo deixado por PC1 e PC2 é representado pela equação:

$$E_2 = E_1 - t_2|_2^T \quad (\text{eq. 11})$$

As componentes seguintes modelam sempre a direção de maior variância no espaço multidimensional não modelado pelas PCs anteriores e são sempre ortogonais a todas elas (LYRA *et al.*, 2010).

Por sua vez, as técnicas de análise de agrupamento têm como finalidade investigar as relações existentes dentro de um conjunto multivariado onde, à princípio, nenhuma caracterização é conhecida. Pode ser aglomerativa ou divisiva. Na técnica aglomerativa, cada amostra inicialmente compõe um grupo e, conforme suas semelhanças vão sendo reagrupadas em subgrupos até que constituam um único grupo. Na técnica divisiva é feito o contrário. Primeiro, as amostras são consideradas um único grupo que será dividido em subgrupos, segundo suas similaridades, até que cada amostra constitua um único grupo (PARREIRA, 2003).

A HCA é uma técnica aglomerativa não supervisionada que examina as distâncias interpontuais entre todas as amostras do conjunto de dados e essa informação é ilustrada como um gráfico bidimensional, denominado dendograma, por meio do qual se pode visualizar os agrupamentos e similaridades entre as amostras e variáveis (PARREIRA, 2003).

A seguir serão apresentados os resultados do uso de PCA e HCA para ajudar na interpretação dos resultados encontrados para íons majoritários no material particulado de Caetité.

6.9.1 Aplicação de PCA e HCA

Foi feito um tratamento estatístico utilizando análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA) para as amostras de ciclone MP₁ e MP_{2,5}, Hi-Vol MP_{2,5} e Hi-Vol Impactador, com o objetivo de identificar as tendências ou similaridades das prováveis fontes de contaminação na região de Caetité-BA.

6.9.1.1 Ciclone MP₁

A Tabela 13 mostra os valores de pesos dos componentes principais e as Figuras 28 e 29 mostram os gráficos de escores (PCA) e dendograma (HCA), respectivamente, para a fração MP₁ das amostras de ciclone.

Tabela 13 – Valores dos pesos para as três primeiras componentes principais (PC) das espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica nas amostras de ciclone MP₁ de Caetité-BA.

Espécies	PC1 (27,8%)	PC2 (21,2%)	PC3 (14,4%)
F ⁻	0,15	-0,50	0,57
Lac ⁻	-0,49	0,26	0,23
Ac ⁻	0,35	0,05	0,70
Prop ⁻	-0,15	-0,42	-0,03
HCO ₂ ⁻	-0,07	0,21	0,91
But ⁻	-0,81	-0,41	0,17
Cl ⁻	-0,82	-0,45	0,22
NO ₃ ⁻	0,50	-0,51	0,25
Suc ²⁻	-0,78	-0,26	0,19
SO ₄ ²⁻	0,75	-0,10	-0,00
C ₂ O ₄ ²⁻	0,58	0,22	0,66
PO ₄ ³⁻	0,69	-0,53	-0,10
Na ⁺	0,38	-0,62	0,09
NH ₄ ⁺	0,72	0,15	0,42
K ⁺	0,44	0,82	-0,02
Mg ²⁺	0,49	-0,12	0,33
Ca ²⁺	0,50	-0,42	-0,13
T (°C)	-0,58	-0,19	0,20
U (%)	-0,49	0,70	0,38
V. V (m/s)	-0,17	-0,75	-0,29
D. V (°)	-0,54	-0,48	0,46
C (mm)	-0,39	0,47	0,32
C. G	0,20	-0,70	0,35

Os dados para ciclone MP₁ apresentaram três componentes principais e conseguiram explicar 63,4% da variância total. A PC1 explicou 27,8% e possui

pesos elevados no quadrante negativo para butirato (-0,81), cloreto (-0,82) e succinato (-0,78) e no quadrante positivo para sulfato (0,75), fosfato (0,69) e amônio (0,72). Esses íons podem ter relação com a combustão incompleta de diesel de caminhões e a posterior nucleação de partículas de sulfato de amônio e oxalato de amônio. Essa componente provoca a separação das amostras que tem maiores concentrações dos íons butirato, cloreto e succinato das demais.

A PC2 explicou 21,2% da variância total e possui pesos elevados para o íon potássio (0,82) e umidade (0,70) no quadrante positivo e velocidade de vento (-0,75) no quadrante negativo. Isso indica que o íon potássio provavelmente está relacionado com aerossóis transportados à longa distância e/ou deve ser proveniente da emissão de partículas ricas em íons potássio liberadas devido ao metabolismo de plantas. Ainda pode evidenciar a contribuição de processos de remoção devido à umidade relativa alta. Essa componente provoca a separação de três amostras relacionadas com as alterações provocadas pela maior intensidade dos ventos, menores concentrações de potássio e menores valores de umidade relativa.

A PC3 explicou 14,4% da variância total e possui pesos elevados para acetato (0,70), formiato (0,91) e oxalato (0,66). Esta componente pode estar relacionada com reações fotoquímicas produzindo ácidos carboxílicos para a atmosfera, como, por exemplo, a oxidação de olefinas. Esta componente não provoca a separação efetiva no grupo de amostras.

O dendograma gerado (Figura 29) mostra a formação de dois grupos de amostras, resultantes das diferenças nas concentrações de alguns analitos, principalmente butirato, cloreto, sódio, succinato e amônio.

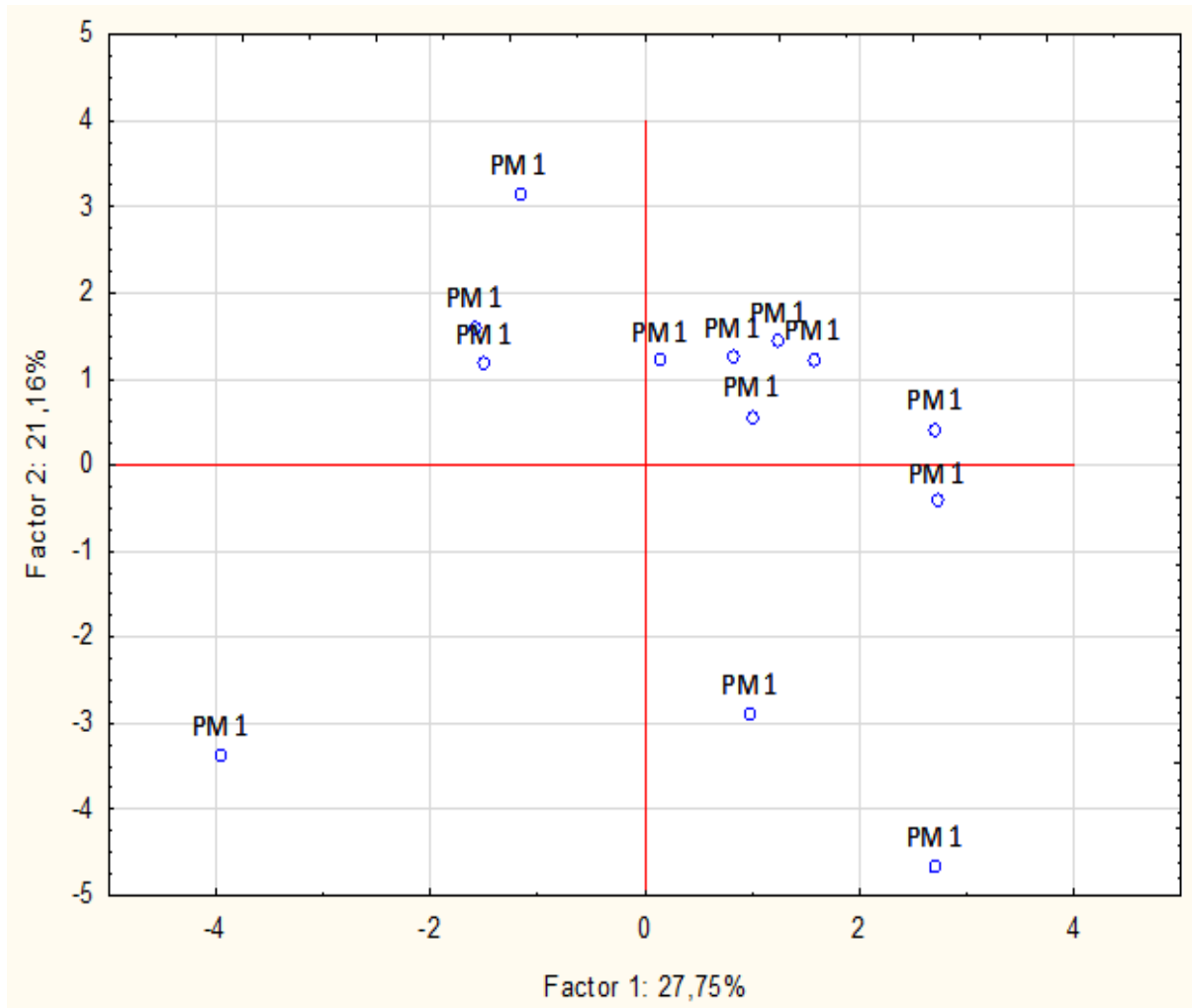


Figura 28 – Gráfico de escores PC1 x PC2 para as espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica das amostras de ciclone MP₁ de Caetité-BA.

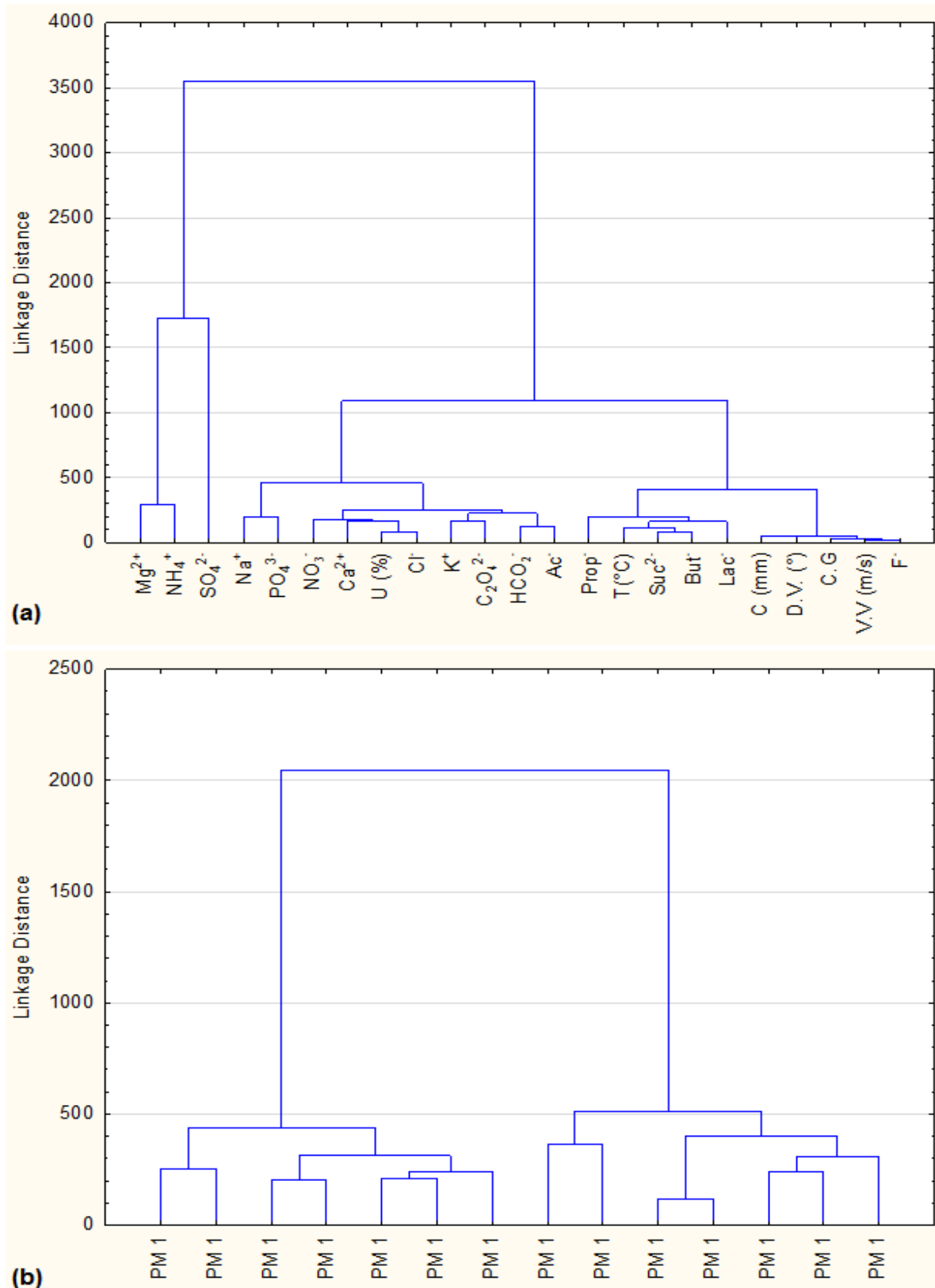


Figura 29 – Dendrograma para (a) espécies iônicas, variáveis meteorológicas e conc. gravimétrica e (b) fração de tamanho das amostras de ciclone MP₁.

6.9.1.2 Ciclone MP_{2,5}

A Tabela 14 mostra os valores de pesos das três primeiras componentes principais e as Figuras 30 e 31 mostram a PCA e HCA, respectivamente, para a fração MP_{2,5} das amostras de ciclone.

Tabela 14 – Valores de pesos para as três primeiras componentes principais das espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica nas amostras de ciclone MP_{2,5} de Caetité-BA.

Espécies	PC1 (25,6%)	PC2 (20,7%)	PC3 (17,1%)
F ⁻	-0,03	0,38	-0,75
Lac ⁻	0,85	0,20	-0,25
Ac ⁻	-0,34	0,30	-0,75
Prop ⁻	-0,36	0,31	0,57
HCO ₂ ⁻	0,47	-0,14	0,64
But ⁻	-0,11	-0,39	0,41
Cl ⁻	0,88	0,14	-0,25
NO ₃ ⁻	0,89	0,40	-0,14
Suc ²⁻	0,00	0,86	0,19
SO ₄ ²⁻	-0,00	0,40	-0,16
C ₂ O ₄ ²⁻	0,06	0,42	0,49
PO ₄ ³⁻	0,05	0,32	-0,11
Na ⁺	0,81	0,47	-0,04
NH ₄ ⁺	-0,24	0,77	0,45
K ⁺	-0,54	-0,63	-0,30
Mg ²⁺	-0,32	0,85	-0,06
Ca ²⁺	-0,44	0,34	0,61
T(°C)	-0,07	-0,40	0,07
U (%)	-0,88	-0,02	-0,13
V. V (m/s)	0,55	-0,60	0,19
D. V (°)	0,08	-0,44	0,19
C (mm)	-0,52	0,10	-0,77
C. G	0,69	-0,28	-0,29

Os dados apresentaram três fatores que conseguiram explicar 63,4% da variância total. A PC1 explicou 25,6% e possui pesos elevados para lactato (0,85), cloreto (0,88), nitrato (0,89), sódio (0,81) no quadrante positivo, e umidade relativa (-0,88), no quadrante negativo, o que indica que essas espécies foram coletadas com umidades menores. Essa componente apresenta a separação de um pequeno grupo de amostras que foram coletadas com umidades menores e apresentaram concentrações mais elevadas para os íons citados, e pode estar relacionada com contribuição da ressuspensão de partículas do solo. O peso elevado para umidade relativa pode indicar a influência de processos de remoção na concentração dessas espécies.

A PC2 explicou 20,7% da variância total e possui pesos elevados para os íons succinato (0,86), amônio (0,77) e magnésio (0,85) no quadrante positivo. Essa componente provoca o agrupamento da maioria das amostras que provavelmente possuem concentrações mais elevadas para esses analitos. O íon succinato pode ser formado por reações fotoquímicas e absorvido posteriormente por partículas preexistentes como os íons amônio e o magnésio.

A PC3 explicou 17,1% e possui pesos elevados para os íons fluoreto (-0,75), acetato (-0,75) e chuva (-0,77) no quadrante negativo. Essa componente não provoca separações efetivas no grupo de amostras. O íon fluoreto é normalmente marcador de fontes industriais, que no caso de Caetité pode indicar contribuição de emissões de partículas provenientes da extração de urânio. O peso elevado para chuva indica contribuição de deposição úmida para concentração dessas espécies.

O dendograma gerado (Figura 31) evidencia a formação de três grandes grupos de amostras, provavelmente gerados pelas diferenças das concentrações de lactato, succinato, fluoreto, fosfato, cloreto e sódio.

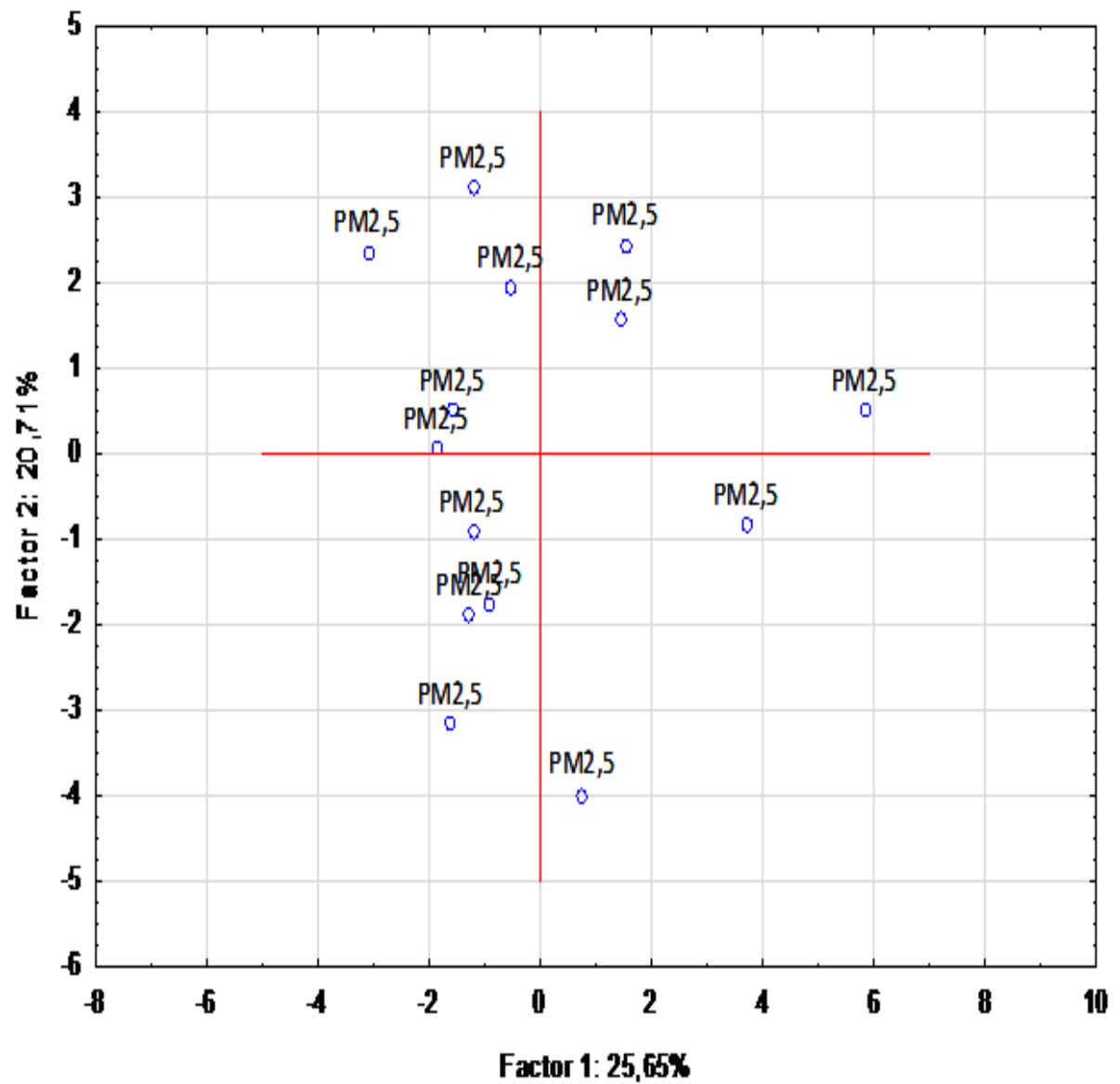


Figura 30 – Gráfico de escores PC1 x PC2 para as espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica das amostras de ciclone MP_{2,5} de Caetité-BA.

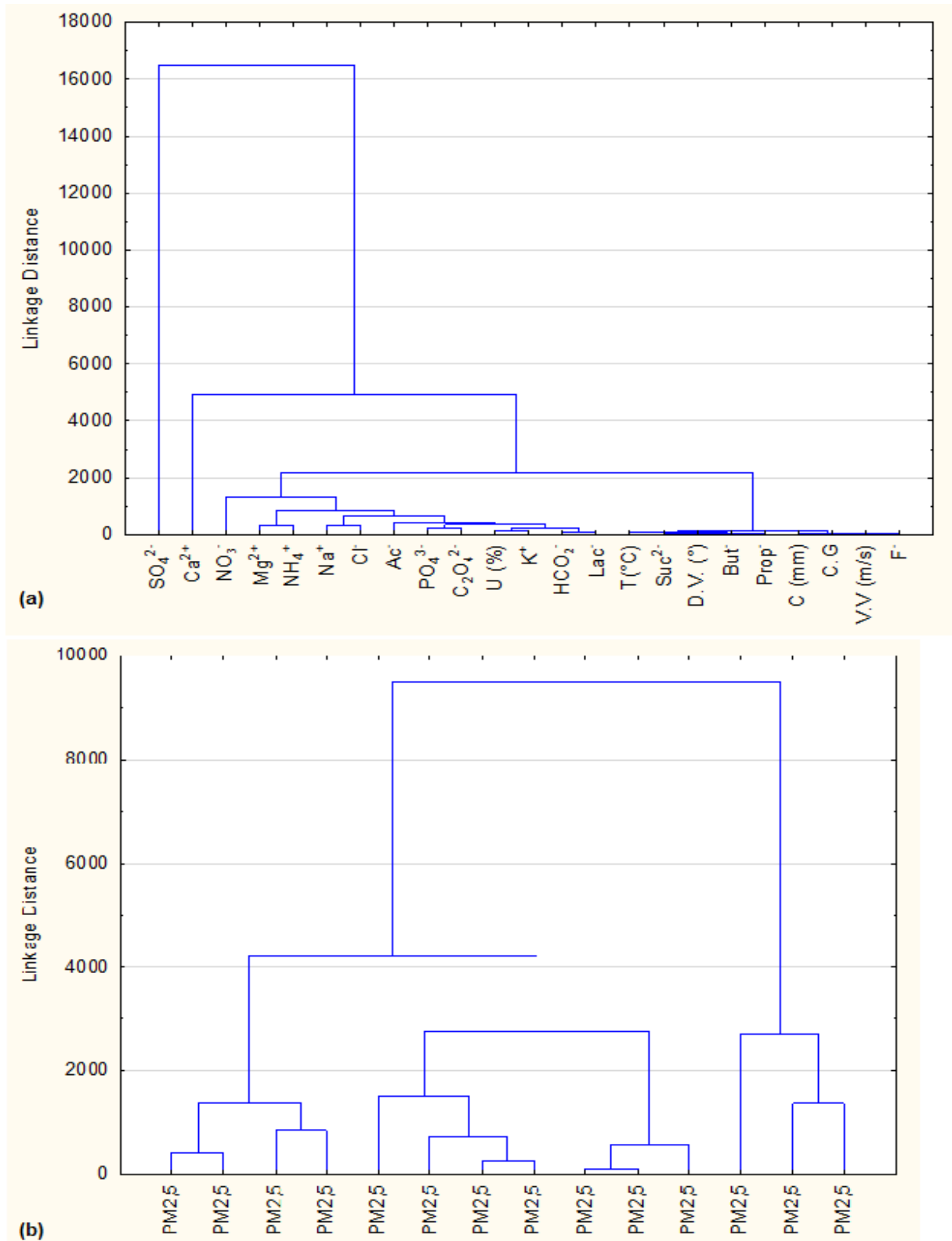


Figura 31 – Dendrograma para (a) espécies iônicas, variáveis meteorológicas e conc. gravimétrica e (b) fração de tamanho das amostras de ciclone $\text{MP}_{2.5}$.

6.9.1.3 Hi-Vol MP_{2,5}

A Tabela 15 mostra os valores de pesos das três primeiras componentes principais e as Figuras 32 e 33 mostram a PCA e HCA, respectivamente, para das amostras de Hi-Vol MP_{2,5}.

Os dados apresentaram três fatores que conseguiram explicar 67,7% da variância total. A PC1 explicou 31,3% e possui pesos elevados para butirato (-0,88), succinato (-0,86), sulfato (-0,94), oxalato (-0,91), amônio (-0,67), magnésio (-0,82) e cálcio (-0,88) no quadrante negativo. A mesma provoca a separação de um grupo de amostras que apresentou concentrações mais elevadas desses analitos. Os altos escores para essas espécies apresentam como possível fonte a emissão veicular e a nucleação de novas partículas (como já evidenciado e já discutido antes para sulfato, oxalato e amônio).

A PC2 explicou 26% da variância total e possui pesos elevados para fluoreto (0,80), cloreto (0,83), nitrato (0,89), sódio (0,87) e potássio (0,65) no quadrante positivo e umidade relativa (-0,90) no quadrante negativo, o que indica que essas espécies foram coletadas com umidade menor. Uma vez que o fluoreto é traçador de atividades industriais, essa componente pode estar relacionada com emissões provenientes da extração de minérios de urânio e provoca a separação de um pequeno número de amostras que apresenta concentrações mais elevadas desses analitos.

A PC3 explicou 10,5% e possui pesos elevados para fosfato (0,68) no quadrante positivo e piruvato (-0,69) no quadrante negativo. Essa componente não provoca separações efetivas no grupo de amostras e pode estar relacionada com o metabolismo de fungos e bactérias.

O dendograma gerado evidencia a diferença de uma pequena quantidade de amostras, provocada pelas diferenças nas concentrações e intensidade das variáveis estudadas, principalmente o butirato, sulfato, fluoreto, nitrato e umidade relativa.

Tabela 15 – Valores dos pesos para as três primeiras componentes principais das espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica nas amostras de Hi-Vol MP_{2,5} de Caetité-BA.

Espécies	PC1 (31,2%)	PC2 (26,0%)	PC3 (10,5%)
F ⁻	-0,30	0,80	0,17
Lac ⁻	-0,49	0,62	-0,30
Ac ⁻	-0,28	0,56	0,24
Prop ⁻	-0,63	0,06	-0,45
HCO ₂ ⁻	-0,29	0,56	-0,22
But ⁻	-0,88	-0,01	0,11
Cl ⁻	0,01	0,83	0,46
NO ₃ ⁻	-0,17	0,89	0,32
Suc ²⁻	-0,86	-0,31	0,21
SO ₄ ²⁻	-0,94	-0,16	0,08
C ₂ O ₄ ²⁻	-0,91	-0,09	0,05
PO ₄ ³⁻	0,01	0,12	0,68
Na ⁺	-0,15	0,87	0,42
NH ₄ ⁺	-0,67	-0,43	0,43
K ⁺	-0,58	0,65	-0,04
Mg ²⁺	-0,82	-0,43	0,04
Ca ²⁺	-0,88	-0,16	-0,02
T(°C)	0,43	-0,07	0,26
U (%)	0,11	-0,90	0,18
V. V (m/s)	0,45	0,47	-0,44
D. V (°)	0,44	0,03	0,06
C (mm)	0,39	-0,43	0,46
C. G	0,31	0,35	0,06
Cit ⁻	-0,62	-0,52	0,09
Pir ⁻	-0,45	0,20	-0,69

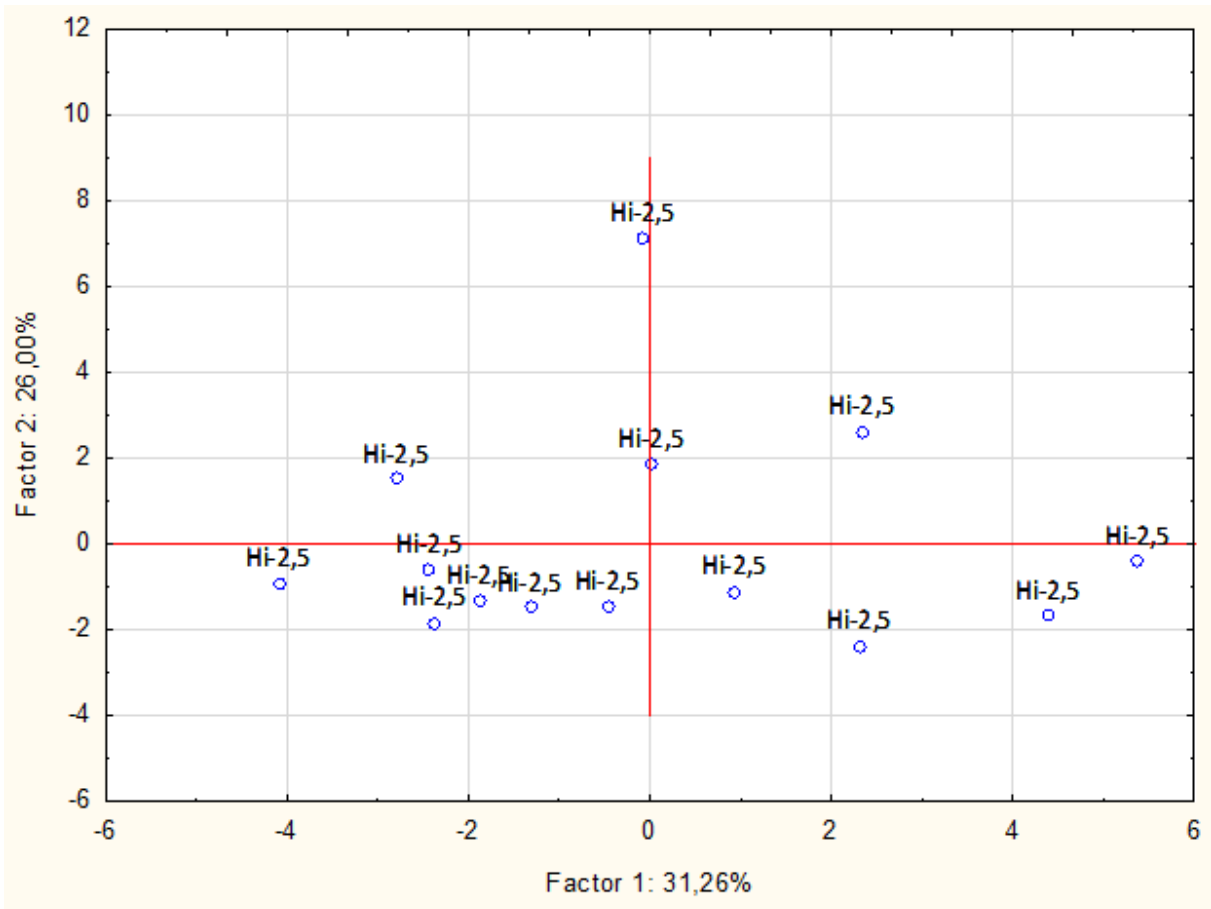


Figura 32 – Gráfico de escores PC1 x PC2 para as espécies, variáveis meteorológicas e concentração gravimétrica das amostras de Hi-Vol MP_{2,5}.

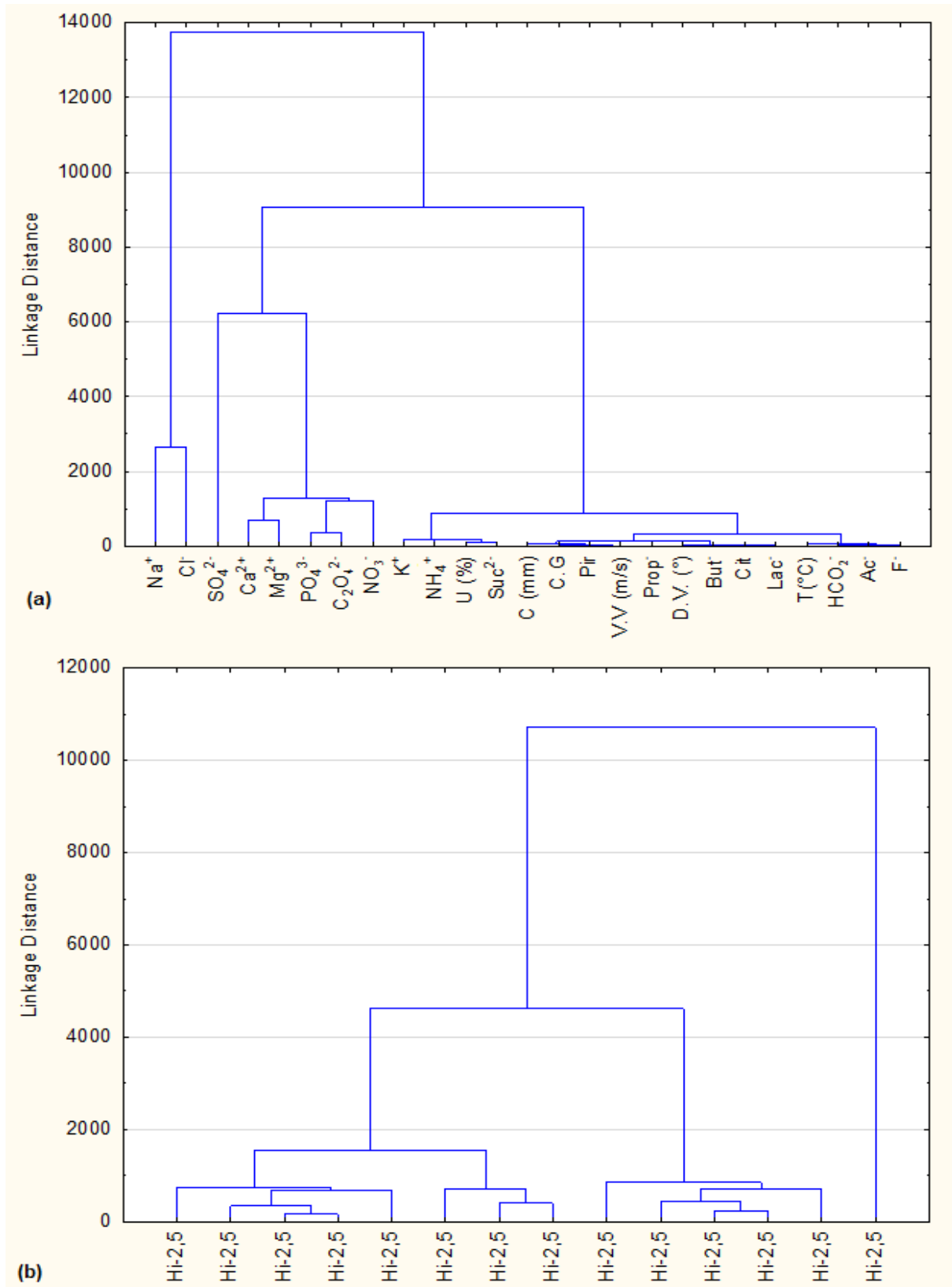


Figura 33 – Dendrograma para (a) espécies iônicas, variáveis meteorológicas e conc. gravimétrica e (b) fração de tamanho das amostras de Hi-Vol MP_{2,5}.

6.10 Estimativa do fluxo de deposição seca

Os principais processos de remoção de material particulado da atmosfera ocorrem por meio da deposição seca e úmida. A deposição seca, que representa uma grande porcentagem da limpeza de elementos traços da atmosfera, é o processo pelo qual espécies químicas são transportadas pela ação dos ventos, impactação direta e sedimentação gravitacional para a superfície da Terra e da água (TSAI *et al.*, 2014).

O fluxo de deposição seca foi calculado de acordo com a equação

$$F_d = C_i \times V_d \quad (\text{eq. 12}),$$

onde C_i representa a média geométrica da concentração atmosférica do elemento de interesse por velocidade de sedimentação seca (V_d). O termo V_d varia de acordo com o tamanho da partícula e depende das condições físicas e climatológicas da troposfera, principalmente em regiões costeiras (MKOMA *et al.*, 2014b; HERUT *et al.*, 2001). Entretanto, mesmo com as incertezas associadas ao termo V_d , a estimativa do fluxo de deposição seca foi calculada. Vale ressaltar que esse é um estudo piloto, sendo este trabalho uma primeira investigação nesse tema para a região estudada e pode ser utilizado para comparação em novos estudos.

Neste estudo, foram utilizados valores de V_d reportados na literatura para o cálculo da estimativa do fluxo de deposição seca (CHU *et al.*, 2008; KHARE *et al.*, 1998; GROSJEAN, 1989; CADLE *et al.*, 1985). Os valores estimados dos fluxos de deposição seca, bem como os valores de V_d utilizados, são mostrados na Tabela 16.

O fluxo de deposição total para ciclone MP₁ foi 1024 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ com valor mínimo 5,5 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e máximo 255 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (Mg^{2+}). Para ciclone MP_{2,5} foi 2030 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ com valores variando entre 8,2 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e 603 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (SO_4^{2-}). E, por último, para Hi-Vol MP_{2,5}, foi 4342 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ com valor mínimo 1,9 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (propionato) e máximo 2271 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (Na^+). Pode-se observar na Tabela 16 que o fluxo de deposição seca apresentou valores altos principalmente para os íons inorgânicos e metais nos três tipos de amostras. Isso indica que a deposição seca foi um mecanismo importante de remoção dessas espécies no período estudado.

Tabela 16 – Estimativa de fluxo de deposição seca para a amostras de ciclone MP₁ e MP_{2,5} e Hi-Vol MP_{2,5}.

Espécies	Velocidade de deposição seca (V_d) (cm s^{-1})	Média geométrica (ng m^{-3})			Fluxo de deposição seca (F_d) ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)		
		Ciclone		Hi-Vol	Ciclone		Hi-Vol
		MP ₁	MP _{2,5}	MP _{2,5}	MP ₁	MP _{2,5}	MP _{2,5}
Cl ⁻	4,1 ^a	65,39	69,20	39,83	232	245	141
NO ₃ ⁻	0,27 ^a	64,76	217,11	344,26	15	51	80
SO ₄ ²⁻	0,52 ^a	414,67	1342,57	1114,87	186	603	501
HCOO ⁻	0,5 ^b	45,11	85,61	31,27	19	37	14
CH ₃ COO ⁻	1,0 ^b	9,55	45,75	31,81	8,3	40	27
C ₂ O ₄ ²⁻	0,1 ^c	64,23	95,19	193,33	5,5	8,2	17
Succinato	1,0 ^c	20,51	17,42	49,68	18	15	43
Lactato	1,0 ^c	26,69	33,27	12,63	23	29	11
Propionato	1,0 ^c	9,55	10,09	2,21	8,3	8,7	1,9
Na ⁺	3,49 ^a	38,96	62,39	753,16	117	188	2271
NH ₄ ⁺	0,13 ^a	190,20	142,18	56,62	21	16	6,4
K ⁺	3,9 ^a	11,11	21,57	60,14	37	73	203
Mg ²⁺	1,5 ^d	196,97	119,64	326,60	255	155	423
Ca ²⁺	2,1 ^d	42,41	309,70	332,17	77	562	603

^aCHU *et al.*, 2008; ^bKHARE *et al.*, 1998; ^cGROSJEAN *et al.*, 1989; ^dCADLE *et al.*, 1985

7. CONCLUSÕES

No presente estudo, foram quantificados íons majoritários no material particulado proveniente da região de Caetité, Bahia, fracionado em seis faixas de tamanho e nas frações MP_1 e $MP_{2,5}$.

Dos resultados das partículas ultrafinas (MP_1) observou-se que as principais fontes foram metabolismo de plantas e/ou micro-organismos, emissões resultantes da extração de minérios de urânio, emissões veiculares provenientes de caminhões a diesel usados no transporte da “torta amarela” de urânio e nucleação de novas partículas.

Com relação à fração fina do MP ($MP_{2,5}$), as prováveis fontes foram ressuspensão de poeira do solo, reações fotoquímicas, emissões veiculares e nucleação de novas partículas, emissões provenientes da atividade de extração de urânio e metabolismo de fungos e bactérias.

Observou-se que dos íons distribuídos por tamanho, a maioria das espécies apresenta-se preferencialmente nas partículas de intervalo de tamanho de 0,1 a 2,5 μm , o que pode contribuir para problemas de saúde e/ou ambientais. As exceções são os íons lactato, acetato, formiato, cloreto, nitrato e sódio que se encontram distribuídos nas modas fina e grossa.

Observou-se também que o processo de extração de urânio de formações minerais da região estudada contribuiu para a modificação da composição do material particulado atmosférico ultrafino e fino.

Com relação aos processos de remoção de MP da atmosfera, observou-se que as espécies estudadas apresentaram valores elevados de fluxo de deposição seca, principalmente os íons inorgânicos e metais, o que indica que a deposição seca foi um mecanismo importante de remoção dessas espécies no período de coleta das amostras.

8. REFERÊNCIAS

- ALEKSANDROPOULOU, V.; LAZARIDIS, M. Development and application of a model (ExDoM) for calculating the respiratory tract dose and retention of particles under variable exposure conditions. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 6, p. 13-26, 2013.
- 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.
- ALTIERI, K. E.; SEITZINGER, S. P.; CARLTON, A. G.; TURPIN, B. J.; KLEIN, G. C.; MARSHALL, A. G. Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 1476-1490, 2008.
- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, p. 859-870, 2005.
- ALVES, C. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, p. 21-82, 2008.
- 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, p. 1938-1944, 2007.
- AMIN, H.; ATKINS, P. T.; RUSSO, R. S.; BROWN, A. W.; SIVE, B.; HALLAR, A. G.; HARTZ, K. E. H. Effect of bark beetle infestation on secondary organic aerosol precursor emissions. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 5696-5703, 2012.
- ANCELET, T.; DAVY, P. K.; TROMPETTER, W. J.; MARKWITZ, A.; WEATHERBURN, D. C. Carbonaceous aerosols in a Wood burning community in rural New Zealand. **Atmospheric Pollution Research**, v. 4, p. 245-249, 2013.
- ARBEX, M. A.; SANTOS, U. P.; MARTINS, L. C.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L. F. A poluição do ar e o sistema respiratório. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 38, p. 643-655, 2012.

AIR RESOURCES LABORATORY – ARL. Disponível em:
<<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>>. Acesso em: 25 mar. 2014.

ARUNA, K.; KUMAR, T. V. L.; RAO, D. N.; MURTHY, B. V. K.; BABU, S. S.; MOORTHY, K. K. Black carbon aerosols in a tropical semi-urban coastal environment: effects of boundary layer dynamics and long range transport. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 104, p. 116-125, 2013.

BAE, S.; PAN, X.-C.; KIM, S.-Y.; PARK, K.; KIM, Y.-H.; KIM, H.; HONG, Y.-C. Exposures to particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons and oxidative stress in schoolchildren. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, p. 579-583, 2010.

BAKER, A. R.; CROOT, P. L. Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater. **Marine Chemistry**, v. 120, p. 4-13, 2010.

BEGUM, B. A.; HOPKE, P. K.; MARKWITZ, A. Air pollution by fine particulate matter in Bangladesh. **Atmospheric Pollution Research**, v. 4, p. 75-86, 2013.

BEHERA, S. N.; SHARMA, M. Degradation of SO₂, NO₂ and NH₃ leading to formation of secondary inorganic aerosols: an environmental chamber study. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 4015-4024, 2011.

BGI Incorporated. **Environmental Cyclones**. Disponível em:
<<http://www.bgiusa.com/cyc/cyclones.htm>>. Acesso em: 15 dez. 2013.

BGI Incorporated. **Sharp Cut Cyclone – SCC – 2.229 for PM1 instructions for use and maintenance**. 2001. Disponível em: <http://bgiusa.com/Manuals/SCC-2.229_PM1_MANUAL.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2013.

BGI Incorporated. **Very Sharp Cut Cyclone™ VSCC™ instructions for use and maintenance**. 2002. Disponível em:
<http://www.bgiusa.com/Manuals/vscc_manual.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2013.

BREYSSE, P. N.; DELFINO, R. J.; DOMINICI, F.; ELDER, A. C. P.; FRAMPTON, M. W.; FROINES, J. R.; GEYH, A. S.; GODLESKI, J. J.; GOLD, D. R.; HOPKE, P. K.; KOUTRAKIS, P.; LI, N.; OBERDÖRSTER, G.; PINKERTON, K. E.; SAMET, J. M.; UTELL, M. J.; WEXLER, A. S. US EPA particulate matter research centers: summary of research results for 2005-2011. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 6, p. 333-355, 2013.

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.

BUDHAVANT, K. B.; RAO, P. S. P.; SAFAI, P. D.; GAWHANE, R. D.; RAJU, M. P.; MAHAJAN, C. M.; SATSANGI, P. G. Atmospheric wet and dry deposition of ions over an urban location in south-west India. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 561-570, 2012.

BUONANNO, G.; STABILE, L.; MORAWSKA, L.; RUSSI, A. Children exposure assessment to ultrafine particles and black carbon: The role of transport and cooking activities. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 53-58, 2013.

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.

CARMO, C. N.; ALVES, M. B.; HACON, S. S. Impact of biomass burning and weather conditions on children's health in a city of Western Amazon region. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 6, p. 517-525, 2013.

CARSLAW, K. S.; BOUCHER, O.; SPRACKLEN, D. V.; MANN, G. W.; RAE, J. G. L.; WOODWARD, S.; KULMALA, M. A review of natural aerosol interactions and feedbacks within the Earth system. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 1701-1737, 2010.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Material particulado inalável (MP_{2,5}) e grosso (MP_{2,5-10}) na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo**: relatório de qualidade do ar do Estado de São Paulo. São Paulo, 2008. 27 p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Operação Inverno 2012**: qualidade do ar. São Paulo, 2013. 61p.

CHARBOUILLOT, T.; GORINI, S.; VOYARD, G.; PARAZOLS, M.; BRIGANTE, M.; DEGUILLAUME, L.; DELORT, A.-M.; MAILHOT, G. Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: formation, fate and reactivity. **Atmospheric Environment**, v. 56, p. 1-8, 2012.

CHAVES, A. M. D. V. **Mineralogia e Geoquímica supergênicas do urânio – Província uranífera de Lagoa Real, Caetité – Bahia**. 2005. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2005.

CHEN, H.; GU, X.; CHENG, T.; LI, Z.; YU, T. The spatial-temporal variations in optical properties of atmosphere aerosols derived from AERONET dataset over China. **Meteorology and Atmospheric Physics**, v. 122, p. 65-73, 2013.

CHEN, S.-C.; HSU, S.-C.; TSAI, C.-J.; CHOU, C. C.-K.; LIN, N.-H.; LEE, C.-T.; ROAM, G.-D.; PUI, D. Y. H. Dynamic variations of ultrafine, fine and coarse particles at the Lu-Lin background site in East Asia. **Atmospheric Environment**, v. 78, p. 154-162, 2013.

CHENG, C.; WANG, G.; ZHOU, B.; MENG, J.; LI, J.; CAO, J.; XIAO, S. Comparison of dicarboxylic acids and related compounds in aerosol samples collected in Xi'an, China during haze and clean periods. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 443-449, 2013.

CHENG, Z.; WANG, S.; JIANG, J.; FU, Q.; CHEN, C.; XU, B.; YU, X.; HAO, J. Long-term trend of haze pollution and impact of particulate matter in the Yangtze River Delta China. **Environmental Pollution**, v. 182, p. 101-110, 2013.

CHEUNG, K.; DAHER, N.; KAM, W.; SHAFER, M. M.; NING, Z.; SCHAUER, J. J.; SIOUTAS, C. Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 2651-2662, 2011.

CHIANG, H.-L.; LAI, Y.-M.; CHANG, S.-Y. Pollutant constituents of exhaust emitted from light-duty diesel vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 47, p. 399-406, 2012.

CHOI, J.-K.; HEO, J.-B.; BAN, S.-J.; YI, S.-M.; ZOH, K.-D. Chemical characteristics of PM_{2.5} aerosol in Incheon, Korea. **Atmospheric Environment**, v. 60, p. 583-592, 2012.

CHU, C.-C.; FANG, G.-C.; CHEN, J.-C.; YANG, I.-L. Dry deposition study by using dry deposition plate and water surface sampler in Shalu, central Taiwan. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 146, p. 441-451, 2008.

COGGON, M. M.; SOROOSHIAN, A.; WANG, Z.; METCALF, A. R.; FROSSARD, A. A.; LIN, J. J.; CRAVEN, J. S.; NENES, A.; JONSSON, H. H.; RUSSELL, L. M.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Ship impacts on the marine atmosphere: insights into the contribution of shipping emissions to the properties of marine aerosols and clouds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 8439-8458, 2012.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº003/1990.

CONTINI, D.; CESARI, D.; GENGA, A.; SICILIANO, M.; IELPO, P.; GUASCITO, M. R.; CONTE, M. Source apportionment of size-segregated atmospheric particles based on the major water-soluble components in Lecce (Italy). **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 248-261, 2014.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, p. 481-487, 2007.

COSTA, J. O. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de urânio em amostras de águas naturais coletadas em Caetité, Bahia**. 2001. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Salvador, 2001.

COZ, E.; ARTÍÑANO, B.; CLARK, L. M.; HERNANDEZ, M.; ROBINSON, A. L.; CASUCCIO, G. S.; LERSCH, T. L.; PANDIS, S. N. Characterization of fine primary biogenic organic aerosol in an urban area in the northeastern United States. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 3952-3962, 2010.

CRIPPA, M.; CANONACO, F.; SLOWLICK, J. G.; EL HADDAD, I.; DECARLO, P. F.; MOHR, C.; HERINGA, M. F.; CHIRICO, R.; MARCHAND, N.; TEMIME-ROUSSEL, B.; ABIDI, E.; POULAIN, L.; WIEDENSOHLER, A.; BALTENSPERGER, U.; PRÉVÔT, A. S. H. Primary and secondary organic aerosol origin by combined gas-particle phase source apportionment. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 13, p. 8537-8583, 2013.

CRUMEYROLLE, S.; WEIGEL, R.; SELLEGRI, K.; ROBERTS, G.; GOMES, L.; STOHL, A.; LAJ, P.; MOMBOISSE, G.; BOURIANNE, T.; PUYGRENIER, V.; BURNET, F.; CHOSSON, F.; BRENGUIER, J.L.; ETCHEBERRY, J. M.; VILLANI, P.; PICHON, J. M. SCHWARZENBOECK, A. Airborne investigation of the aerosols-cloud interactions in the vicinity and within a marine stratocumulus over the North Sea during EUCAARI (2008). **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 288-303, 2013.

CUSACK, M.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. Case studies of new particle formation and evaporation processes in the western Mediterranean regional background. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 651-659, 2013.

DA ROCHA, G. O.; VASCONCELLOS, P. C.; ÁVILA, S. G.; SOUZA, D. Z.; REIS, E. A. O.; OLIVEIRA, P. V.; SANCHEZ-CCOYLLO, O. Seasonal distribution of airborne trace elements and water-soluble ions in São Paulo Megacity, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1915-1924, 2012.

DA ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in Southeastern Brazil. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 5293-5301, 2005.

DA ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, 4207, 2003.

DAHER, N.; RUPRECHT, A.; INVERNIZZI, G.; DE MARCO, C.; MILLER-SCHULZE, J.; HEO, J. B.; SHAFER, M. M.; SHELTON, B. R.; SCHAUER, J. J.; SIOUTAS, C. Characterization, sources and redox activity of fine coarse particulate matter in Milan, Italy. **Atmospheric Environment**, v. 49, p. 130-141, 2012.

DAHER, N.; SALIBA, N. A.; SHIHADDEH, A. L.; JAAFAR, M.; BAALBAKI, R.; SIOUTAS, C. Chemical composition of size-resolved particulate matter at near-freeway and urban background sites in the greater Beirut area. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 96-106, 2013.

DANIELSEN, P. H.; MØLLER, P.; JENSEN, K. A.; SHARMA, A. K.; WALLIN, H.; BOSSI, R.; AUTRUP, H.; MØLHAVE, L.; RAVANAT, J.-L.; BRIEDÉ, J. J.; KOK, T. M.; LOFT, S. Oxidative stress, DNA damage and inflammation induced by ambient air and wood smoke particulate matter in human A549 and THP-1 cell lines. **Chemical Research in Toxicology**, v. 24, p. 168-184, 2011.

DE ANGELIS, M.; TRAVERSI, R.; UDISTI, R. Long-term trends of mono-carboxylic acids in Antarctica: comparison of changes in sources and transport processes at the two EPICA deep drilling sites. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 64, 17331, 2012.

DEMOISSON, A.; TEDESCHI, G.; PIAZZOLA, J. A model for the atmospheric transport of sea-salt particles in coastal areas. **Atmospheric Research**, v. 132-133, p. 144-153, 2013.

DESHMUKH, D. K.; DEB, M. K.; SUZUKI, Y.; KOUVARAKIS, G. N. Water-soluble ionic composition of PM_{2.5-10} and PM_{2.5} aerosols in the lower troposphere of an industrial city Raipur, the eastern central India. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 6, p. 95-110, 2013.

DESPRÉS, V. R.; HUFFMAN, J. A.; BURROWS, S. M.; HOOSE, C.; SAFATOV, A. S.; BURYAK, G.; FRÖHLICH-NOWOISKY, J.; ELBERT, W.; ANDREAE, M. O.; PÖSCHL, U.; JAENICKE, R. Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 64, 15598, 2012.

DIMITRIOU, K.; KASSOMENOS, P. The fine and coarse particulate matter at four major Mediterranean cities: local and regional sources. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 114, p. 375-391, 2013.

DOMINGOS, J. S. S.; REGIS, A. C. D.; SANTOS, J. V. S.; DE ANDRADE, J. B.; DA ROCHA, G. O. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1266, p. 17-23, 2012.

DONG, C.; YANG, L.; YAN, C.; YUAN, Q.; YU, Y.; WANG, W. Particle size distributions, PM_{2.5} concentrations and water-soluble inorganic ions in different public indoor environments: a case study in Jinan, China. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 7, p. 55-65, 2013.

DOS SANTOS, F. C. **Determinação de compostos orgânicos no material particulado (MP₁₀) atmosférico do Estado de São Paulo**. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

EITH, C.; KOLB, M.; RUMI, A.; SEUBERT, A.; VIEHWEGER, K. H. **Práticas em cromatografia de íons: uma introdução**. 2nd ed. São Paulo: Metrohm, 2007. 142 p.

EL HADDAD, I.; MARCHAND, N.; WORTHAM, H.; PIOT, C.; BESOMBES, J.-L.; COZIC, J.; CHAUVEL, C.; ARMENGAUD, A.; ROBIN, D.; JAFFREZO, J.-L. Primary sources of PM_{2.5} organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 2039-2058, 2011.

EL-METWALLY, M.; ALFARO, S. C. Correlation between meteorological conditions and aerosol characteristics at an East-Mediterranean coastal site. **Atmospheric Research**, v. 132-133, p. 76-90, 2013.

ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR. **Para monitoramento da qualidade do ar: determinação da concentração de partículas de até 2,5 micrômetros**. Disponível em: <<http://www.energetica.ind.br/intranet/uploads/25072164007e15d40c12d32dae65cd8b.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2013a.

ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR. **Amostradores de grande volume (AGV)**. Disponível em: <<http://www.energetica.ind.br/categorias/listar/agv>>. Acesso em: 15 dez. 2013b.

FACCHINI, M. C.; RINALDI, M.; DECESARI, S.; FUZZI, S. Marine organic aerosol and biological oceanic activity. **Chemistry Engineering Transactions**, v. 22, p. 107-112, 2010.

FANG, G.-C.; LIN, S.-C.; CHANG, S.-Y.; LIN, C.-Y.; CHOU, C.-C. K.; WU, Y.-J.; CHEN, Y.-C.; CHEN, W.-T.; WU, T.-L. Characteristics of major secondary ions in typical polluted atmospheric aerosols during autumn in central Taiwan. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1520-1527, 2011.

FERNÁNDEZ-CAMACHO, R. RODRÍGUEZ, S.; DE LA ROSA, J.; DE LA CAMPA, A. M. S.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. GONZÁLEZ-CASTANEDO, Y.; GARCIA-ORELLANA, I.; NAVA, S. Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain.

Atmospheric Environment, v. 61, p. 507-517, 2012.

FERREIRA, H. S. **Otimização de procedimento de pré-concentração usando extração em ponto nuvem para determinação de urânio em águas – análise de amostras coletadas em Caetité, Bahia. 2006.** 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Salvador, 2006.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839-844, 2009.

FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP₁₀ e MP_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina.

Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1750-1754, 2009.

FU, P.; KAWAMURA, K.; USUKURA, K.; MIURA, K. Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise. **Marine Chemistry**, v. 148, p. 22-32, 2013.

GALINDO, N.; VAREA, M.; GIL-MOLTÓ, J.; YUBERO, E.; NICOLÁS, J. The influence of meteorology on particulate matter concentrations at an urban mediterranean location. **Water Air Soil Pollut**, v. 215, p. 365-372, 2011.

GE, X.; ZHANG, Q.; SUN, Y.; RUEHL, C. R.; SETYAN, A. Effect of aqueous-phase processing on aerosol chemistry and size distributions in Fresno, California, during wintertime. **Environmental Chemistry**, v. 9, p. 221-235, 2012.

GIERLUS, K. M.; LASKINA, O.; ABERNATHY, T. L.; GRASSIAN, V. H. Laboratory study of the effect of oxalic acid on the cloud condensation nuclei activity of mineral dust aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 46, p. 125-130, 2012.

GORDON, T. D.; PRESTO, A. A.; MAY, A. A.; NGUYEN, N. T.; LIPSKY, E. M.; DONAHUE, N. M. GUTIERREZ, A.; ZHANG, M.; MADDOX, C.; RIEGER, P.; CHATTOPADHWAY, S.; MALDONADO, H.; MARICQ, M. M.; ROBINSON, A. L. Secondary organic aerosol formation exceeds primary particulate matter emissions for light-duty gasoline vehicles. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 13, p. 23173-23216, 2013.

GRAY, K. A.; FINSTER, M. E. **The urban heat island, photochemical smog, and Chicago**: local features of the problem and solution. Evanston: Northwestern University, 1999.

GROSJEAN, D. Organic acids in Southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. **Environmental Science and Technology**, v. 23, p. 1506-1514, 1989.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, 2011.

GUTTIKUNDA, S. K.; LODOYSAMBA, S.; BULGANSAIKHAN, B.; DASHDONDOG, B. Particulate pollution in Ulaanbaatar, Mongolia. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 6, p. 589-601, 2013.

HABIL, M.; MASSEY, D. D.; TANEJA, A. Exposure of children studying in schools of India to PM levels and metal contamination: sources and their identification. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 6, p. 575-587, 2013.

HALLQUIST, M.; WENGER, J. C.; BALTENSPERGER, U.; RUDICH, Y.; SIMPSON, D.; CLAYES, M.; DOMMEN, J.; DONAHUE, N. M.; GEORGE, C.; GOLDSTEIN, A. H.; HAMILTON, J. F.; HERRMANN, H.; HOFFMANN, T.; IINUMA, Y.; JANG, M.; JENKIN, M. E.; JIMENEZ, J. L.; KIENDLER-SCHARR, A.; MAENHAUT, W.; MCFIGGANS, G.; MENDEL, T. F.; MONOD, A.; PRÉVÔT, A. S. H.; SEINFELD, J. H.; SURRATT, J. D.; SZMIGIELSKI; WILDT, J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 5155-5236, 2009.

HAN, T.; LIU, X.; ZHANG, Y.; GU, J.; TIAN, H.; ZENG, L.; CHANG, S.-T.; CHENG, Y.; LU, K.; HU, M. Chemical characteristics of PM₁₀ during the summer in the mega-city Guangzhou, China. **Atmospheric Research**, v. 137, p. 25-34, 2014.

HARRISON, R. M.; LAXEN, D.; MOORCROFT, S.; LAXEN, K. Processes affecting concentrations of fine particulate matter (PM_{2.5}) in the UK atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 46, p. 115-124, 2012.

HASHEMINASSAB, S.; DAHER, N.; SCHAUER, J. J.; SIOUTAS, C. Source apportionment and organic compound characterization of ambient ultrafine particulate matter (PM) in the Los Angeles Basin. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 529-539, 2013.

HASSAN, S. K.; EL-ABSSAWY, A. A.; KHODER, M. I. Characteristics of gas-phase nitric acid and ammonium-nitrate-sulfate aerosol, and their gas-phase precursors in a suburban area in Cairo, Egypt. **Atmospheric Pollution Research**, v. 4, p. 117-129, 2013.

HE, N.; KAWAMURA, K.; OKUZAWA, K.; KANAYA, Y.; WANG, Z. F. Diurnal variations of total carbon, dicarboxylic acids, ketoacids and α -dicarbonyls in aerosols in the northern vicinity of Beijing. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 13, p. 16699-16731, 2013.

HERUT, B.; NIMMO, M.; MEDWAY, A.; CHESTER, R.; KROM, M. D. Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 803-813, 2001.

HUANG, B.; LIU, M.; REN, Z.; BI, X.; ZHANG, G.; SHENG, G.; FU, J. Chemical composition, diurnal variation and sources of PM_{2.5} at two industrial sites of South China. **Atmospheric Pollution Research**, v. 4, p. 298-305, 2013.

HUANG, J.; ZHOU, C.; LEE, X.; BAO, Y.; ZHAO, X.; FUNG, J.; RICHTER, A.; LIU, X.; ZHENG, Y. The effects of rapid urbanization on the levels in tropospheric nitrogen dioxide and ozone over East China. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 558-567, 2013.

HUANG, X.-F.; CHEN, D.-L.; LAN, Z.-J.; FENG, N.; HE, L.-Y.; YU, G.-H.; LUAN, S.-J. Characterization of organic aerosol in fine particles in a mega-city of South China: molecular composition, seasonal variation, and size distribution. **Atmospheric Research**, v. 114-115, p. 28-37, 2012.

IM, U.; CHRISTODOULAKI, S.; VIOLAKI, K. ZARMPAS, P.; KOÇAK, M.; DASKALAKIS, N.; MIHALOPOULOS, N.; KANAKIDOU, M. Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur over southern Europe with focus on the Mediterranean and the Black Sea. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 660-670, 2013.

IM, U.; MARKAKIS, K.; KOÇAK, M.; GERASOPOULOS, E.; DASKALAKIS, N.; MIHALOPOULOS, N.; POUPKOU, A.; KINDAP, T.; UNAL, A.; KANAKIDOU, M. Summertime aerosol chemical composition in the Eastern Mediterranean and its sensitivity to temperature. **Atmospheric Environment**, v. 50, p. 164-173, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=290520&search=babah|caetite>>. Acesso em: 16 abr. 2014.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA - INMET. **Estação meteorológica de observação de superfície convencional**. Disponível em : <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesConvencionais>>. Acesso em: 14 dez 2013.

JANDL, R.; SMIDT, S.; MUTSCH, F.; FÜRST, A.; ZECHMEISTER, H.; BAUER, H.; DIRNBÖCK, T. Acidification and nitrogen eutrophication of Austrian forest soils. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2012, 632602, 2012.

JAYARATNE, E. R.; JOHNSON, G. R.; MCGARRY, P.; CHEUNG, H. C.; MORAWSKA, L. Characteristics of airborne ultrafine and coarse particles during the Australian dust storm of 23 september 2009. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 3996-4001, 2011.

JI, D.; WANG, Y.; WANG, L.; CHEN, L.; HU, B.; TANG, G.; XIN, J.; SONG, T.; WEN, T.; SUN, Y.; PAN, Y.; LIU, Z. Analysis of heavy pollution episodes in selected cities of northern China. **Atmospheric Environment**, v. 50, p. 338-348, 2012.

JONES, A. M.; HARRISON, R. M.; BAKER, J. The wind speed dependence of the concentrations of airborne particulate matter and NO_x. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 1682-1690, 2010.

KAMINSKI, U.; FRICKER, M.; DIETZE, V. The PM_{2.5} fine particle background network of the German meteorological service—first results. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, p. 187-194, 2013.

KERMINEEN, V.-M.; PARAMONOV, M.; ANTTILA, T.; RIIPINEN, I.; FOUNTOUKIS, C.; KORHONEN, H.; ASMI, E.; LAAKSO, L.; LIHAVAINEN, H.; SWIETLICKI, E.; SVENNINGSSON, B.; ASMI, A.; PANDIS, S. N.; KULMALA, M.; PETÄJÄ, T. Cloud condensation nuclei production associated with atmospheric nucleation: a synthesis based on existing literature and new results. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 12037-12059, 2012.

KHARE, P.; KUMAR, N.; SATSANGI, G. S.; KUMARI, K. M.; SRIVASTAVA, S. S. Formate and acetate in particulate matter and dust fall at Dayalbagh, Agra (India). **Chemosphere**, v. 36, p. 2993-3002, 1998.

KLEINDIENST, T. E.; LEWANDOWSKI, M.; OFFENBERG, J. H.; EDNEY, E. O.; JAOUI, M.; ZHENG, M.; DING, X.; EDGERTON, E. S. Contribution of primary and secondary sources to organic aerosol and PM_{2.5} at search network sites. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 60, p. 1388-1399, 2010.

KUZU, S. L.; SARAL, A.; DEMIR, S.; SUMMAK, G.; DEMIR, G. A detailed investigation of ambient aerosol composition and size distribution in an urban atmosphere. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 2556-2568, 2013.

LAMOUREUX, D. P.; DIAZ, E. A.; CHUNG, Y.; COULL, B. A.; PAPAPOSTOLOU, V.; LAWRENCE, J.; SATO, R.; GODLESKI, J. J. Effects of fresh and aged vehicular particulate emissions on blood pressure in normal adult male rats. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 6, p. 407-418, 2013.

LAOUALI, D.; GALY-LACAUX, C.; DIOP, B.; DELON, C.; ORANGE, D.; LACAUX, J. P.; AKPO, A.; LAVENU, F.; GARDRAT, E.; CASTERA, P. Long term monitoring of the chemical composition of precipitation and wet deposition fluxes over three Sahelian savannas. **Atmospheric Environment**, v. 50, p. 314-327, 2012.

LAURI, A. **Aerosol basics**: definitions, size distributions, structure. Department of Physics, Division of Atmospheric Sciences and Geophysics, University of Helsinki, 2008. Disponível em: <http://netfam.fmi.fi/YSSS08/SS/Lecture_2.7_Lauri.pdf>. Acesso em 10 fev. 2014.

LEI, H.; WUEBBLES, D. J. Chemical competition in nitrate and sulfate formations and its effect on air quality. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 472-477, 2013.

LI, M.; HUANG, X.; ZHU, L.; LI, J.; SONG, Y.; CAI, X.; XIE, S. Analysis of the transport pathways and potential sources of PM₁₀ in Shanghai based on three methods. **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 525-534, 2012.

LI, N.; XIA, T.; NEL, A. E. The role of oxidative stress in ambient particulate matter-induced lung diseases and its implications in the toxicity of engineered nanoparticles. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 44, p. 1689-1699, 2008.

LI, Q.; SHANG, J.; ZHU, T. Physicochemical characteristics and toxic effects of ozone-oxidized black carbon particles. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 68-75, 2013.

LI, X.; BAO, H.; GAN, Y.; ZHOU, A.; LIU, Y. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of secondary atmospheric sulfate in a mega-city in central China. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 591-599, 2013.

LIGIERO, C. B. P.; DOS REIS, L. A.; PARRILHA, G. L.; FILHO, M. B.; CANELA, M. C. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. **Química Nova**, v. 32, p. 1338-1341, 2009.

LIM, Y. B.; TAN, Y.; PERRI, M. J.; TURPIN, B. J. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.10, p. 10521-10539, 2010.

LIM, Y. B.; TAN, Y.; TURPIN, B. J. Chemical insights, explicit chemistry, and yields of secondary organic aerosol from OH radical oxidation of methylglyoxal and glyoxal in the aqueous phase. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 8651-8667, 2013.

LIU, S.; AHLM, L.; DAY, D. A.; RUSSELL, L. M.; WEBER, R. J.; GOLDSTEIN, A. H.; JAOUI, M.; OFFENBERG, J. H.; KLEINDIENST, T. E.; RUBITSCHUN, C.; SURRATT, J. D.; SHEESLEY, R. J.; SCHELLER, S. Secondary organic aerosol formation from fossil fuel sources contribute majority of summertime organic mass at Bakersfield. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 117, D00V26, 2012.

LONG, M. S.; KEENE, W. C.; EASTER, R. C.; SANDER, R.; LIU, X.; KERKWEG, A.; ERICKSON, D. Sensitivity of tropospheric chemical composition to halogen-radical chemistry using a fully coupled size-resolved multiphase chemistry/global climate system – Parte 1: Halogen distributions, aerosol composition, and sensitivity of climate-relevant gases. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 13, p. 6067-6129, 2013.

LONG, M. S.; KEENE, W. C.; KIEBER, D. J.; ERICKSON, D. J.; MARING, H. A sea-state based source function for size- and composition-resolved marine aerosol production. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 1203-1216, 2011.

LOPES, R. E. C.; SANTOS, I. P.; SOARES, F. L. F.; PEREIRA, E. F.; BRAGA, J. W. B. Aplicação da análise por componentes principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução à Quimiometria. In: XV Encontro Nacional de Ensino de Química (ENEQ), 2010, Brasília. **Anais de congresso**. Brasília: Universidade de Brasília, 2010, ref. 1108-1.

LYRA, W. S.; DA SILVA, E. C.; DE ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W. D. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 33, p. 1594-1597, 2010.

MA, J.; XU, X.; ZHAO, C.; YAN, P. A review of Atmospheric Chemistry Research in China: photochemical smog, haze pollution, and gas-aerosol interactions. **Advances in Atmospheric Sciences**, v. 29, p. 1006-1025, 2012.

MAHMUD, A.; HIXSON, M.; HU, J.; ZHAO, Z.; CHEN, S.-H.; KLEEMAN, M. J. Climate impact on airborne particulate matter concentrations in California using seven year analysis periods. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 11097-11114, 2010.

MAHOWALD, N.; WARD, D. S.; KLOSTER, S.; FLANNER, M. G.; HEALD, C. L.; HEAVENS, N. G.; HESS, P. G.; LAMARQUE, J.-F.; CHUANG, P. Y. Aerosol impacts on climate and biogeochemistry. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 36, p. 45-74, 2011.

MAIOLI, B. G. **Quantificação e caracterização do material particulado fino (MP_{2,5}) na Região Metropolitana da Grande Vitória-ES**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

MARTINELLO, K.; OLIVEIRA, M. L. S.; MOLOSSI, F. A.; RAMOS, C. G.; TEIXEIRA, E. C.; KAUTZMANN, R. M.; SILVA, L. F. O. Direct identification of hazardous elements in ultra-fine and nanominerals from coal fly ash produced during diesel co-firing. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 444-452, 2014.

MBENGUE, S.; ALLEMAN, L. Y.; FLAMENT, P. Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France. **Atmospheric Research**, v. 135-136, p. 35-47, 2014.

MEIER, R.; CASCIO, W. E.; DANUSER, B. RIEDIKER, M. Exposure of highway maintenance workers to fine particulate matter and noise. **The Annals of Occupational Hygiene**, v. 57, p. 992-1004, 2013.

MENG, J.; WANG, G.; LI, J.; CHENG, C.; CAO, J. Atmospheric oxalic acid and related secondary organic aerosols in Qinghai Lake, a continental background site in Tibet Plateau. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 582-589, 2013.

MENTEL, T. F.; KLEIST, E.; ANDRES, S.; DAL MASO, M.; HOHAUS, T.; KIENDLER-SCHARR, A.; RUDICH, Y.; SPRINGER, M.; TILLMAN, R.; UERLINGS, R.; WAHNER, A.; WILDT, J. Secondary aerosol formation from stress-induced biogenic emissions and possible climate feedbacks. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 8755-8770, 2013.

MILLERO, F. J. **Chemical Oceanography**, 3rd ed., Taylor and Francis: Boca Raton, 2006.

MIRANTE, F.; ALVES, C.; PIO, C.; PINDADO, O.; PEREZ, R.; REVUELTA, M. A.; ARTIÑANO, B. Organic composition of size segregated atmospheric particulate matter, during Summer and winter sampling campaigns at representative sites in Madrid, Spain. **Atmospheric Research**, v. 132-133, p. 345-361, 2013.

MISHRA, M. K.; RAJEEV, K.; THAMPI, B. V.; NAIR, A. K. M. Annual variations of the altitude distribution of aerosols and effect of long-range transport over the southwest Indian Peninsula. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 51-59, 2013.

MKOMA, S. L.; DA ROCHA, G. O.; REGIS, A. C. D.; DOMINGOS, J. S. S.; SANTOS, J. V. S.; DE ANDRADE, S. J.; CARVALHO, L. S.; DE ANDRADE, J. B. Major ions in PM_{2.5} and PM₁₀ released from buses: the use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. **Fuel**, v. 115, p. 109-117, 2014a.

MKOMA, S. L.; DA ROCHA, G. O.; DOMINGOS, J. S. S.; SANTOS, J. V. S.; CARDOSO, M. P.; DA SILVA, R. L.; DE ANDRADE, J. B. Atmospheric particle dry deposition of major ions to the South Atlantic coastal area observed at Baía de Todos os Santos, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, p. 37-55, 2014b.

MOHAMMADI, H.; COHEN, D.; BABAZADEH, M.; ROKNI, L. The effects of atmospheric processes on Tehran smog forming. **Iranian Journal Public Health**, v. 41, p. 1-12, 2012.

MORALES-BAQUERO, R.; PULIDO-VILLENA, E.; RECHE, I. Chemical signature of Saharan dust on dry and wet atmospheric deposition in the south-western Mediterranean region. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 65, 18720, 2013.

MORAWSKA, L.; KEOGH, D. U.; THOMAS, S. B.; MENGERSEN, K. Modality in ambient particle size distributions and its potential as a basis for developing air quality regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 1617-1628, 2008.

MURILLO, J. H.; ROMAN, S. R.; MARIN, J. F. R.; RAMOS, A. C.; JIMENEZ, S. B.; GONZALEZ, B. C.; BAUMGARDNER, D. G. Chemical characterization and source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. **Atmospheric Pollution Research**, v. 4, p. 181-190, 2013.

NAKATA, M.; SANO, I.; MUKAI, S.; HOLBEN, B. N. Spatial and temporal variations of atmospheric aerosol in Osaka. **Atmosphere**, v.4, p. 157-168, 2013.

NAOE, H.; ZAIZEN, Y.; YANAGIDA, K.; OKADA, K.; TAKAHASHI, H.; IGARASHI, Y. Mixing state of aerosol particles at Mt. Hotaka, Japan: a case study in winter. **Atmospheric Research**, v. 118, p. 170-179, 2012.

NIE, W.; WANG, T.; WANG, W.; WEI, X.; LIU, Q. Atmospheric concentrations of particulate sulfate and nitrate in Hong Kong during 1995-2008: impact of local emission and super-regional transport. **Atmospheric Environment**, v. 76, p. 43-51, 2013.

NING, Z.; SIOUTAS, C. Atmospheric processes influencing aerosols generated by combustion and the inference of their impact on public exposure: a review. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 10, p. 43-58, 2010.

NISHANTH, T.; PRASEED, K. M.; KUMAR, M. K. S.; KRISHNA, R. R.; VALSARAJ, K. T. Atmospheric pollution in a semi-urban, coastal region in India following festival seasons. **Atmospheric Environment**, v. 47, p. 295-306, 2012.

NIU, J.; RASMUSSEN, P. E.; HASSAN, N. M.; VICENT, R. Concentration distribution and bioaccessibility of trace elements in nano and fine urban airborne particulate matter: influence of particle size. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 213, p. 211-225, 2010.

O'DOWD, C.; CEBURNIS, D.; OVADNEVAITE, J.; RINALDI, M.; FACCHINI, M. C. Do anthropogenic or coastal aerosol sources impact on a clean marine aerosol signature at Mace Head? **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 13, p. 7311-7347, 2013.

OKUDA, T. Measurement of the specific surface area and particle size distribution of atmospheric aerosol reference materials. **Atmospheric Environment**, v. 75, p. 1-5, 2013.

OLIVEIRA, P. B.; BENEVIDES, A. C.; TEIXEIRA, B. S. As indústrias nucleares do Brasil na Unidade de Concentrado de Urânio em Caetité/BA. In: Encontro Baiano de Geografia e X Semana de Geografia da UESB, 2011, Vitória da Conquista. **Anais de congresso**. Vitória da Conquista: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2011.

OLIVEIRA, P. L.; FIGUEIREDO, B. R. Elementos traço em material particulado atmosférico de uma região agroindustrial do sudoeste do Brasil. **Química Nova**, v. 36, p. 533-539, 2013.

OLIVEIRA, T. A. S. **O aerossol carbonoso em atmosferas rurais e remotas da Europa**. 2006. 226 f. Tese (Doutorado em Ciências Aplicadas ao Ambiente) - Departamento do Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.

OLIVEIRA, M. G. L. **Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo**. 2007. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Atmosféricas) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

OTTELÉ, M.; BOHEMEN, H. D.; FRAAIJ, A. L. A. Quantifying the deposition of particulate matter on climber vegetation on living walls. **Ecological Engineering**, v.36, p. 154-162, 2010.

PADMAKUMARI, B.; MAHESKUMAR, R. S.; HARIKISHAN, G.; MORWAL, S. B.; PRABHA, T. V.; KULKARNI, J. R. In situ measurements of aerosol vertical and spatial distributions over continental India during the major drought year 2009. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 107-121, 2013.

- PAN, Y.; WANG, Y.; SUN, Y.; TIAN, S.; CHENG, M. Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: importance of regional transport. **Science of The Total Environment**, v. 461-462, p. 761-771, 2013.
- PANWAR, T. S.; HOODA, R. K.; LIHAVAINEN, H.; HYVARINEN, A. P.; SHARMA, V. P.; VIISANEN, Y. Atmospheric aerosols at a regional background Himalayan site – Mukteshwar, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 4753-4764, 2013.
- PARK, M.; LUO, S.; KWON, J.; STOCK, T. H.; DELCLOS, G.; KIM, H.; YUN-CHUL, H. Effects of air pollution on asthma hospitalization rates in different age groups in metropolitan cities of Korea. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 6, p. 543-551, 2013.
- PARK, S.-S.; SCHAUER, J. J.; CHO, S.-Y. Sources and their contribution to two water-soluble organic carbon fractions at a roadway site. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 348-357, 2013.
- PARREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 2003. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- PAULOT, F.; WUNCH, D.; CROUNSE, J. D.; TOON, G. C.; MILLET, D. B.; DECARLO, P. F.; VIGOUROUX, C.; DEUTSCHER, N. M.; ABAD, G. G.; NOTHOLT, J.; WARNEKE, T.; HANNIGAN, J. W.; WARNEKE, C.; DE GOUW, J. A.; DUNLEA, E. J.; DE MAZIÈRE, M.; GRIFFITH, D. W. T.; BERNATH, P.; JIMENEZ, J. L.; WENNERBERG, P. O. Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 1989-2013, 2011.
- PERRI, M. J.; SEITZINGER, S.; TURPIN, B. J. Secondary organic aerosol production from aqueous glycolaldehyde: laboratory experiments. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1487-1497, 2009.
- PERRONE, M. G.; LARSEN, B. R.; FERRERO, L.; SANGIORGI, G.; DE GENNARO, G.; UDISTI, R.; ZANGRANDO, R.; GAMBARO, A.; BOLZACCHINI, E. Sources of high PM_{2.5} concentrations in Milan, Northern Italy: molecular marker data and CMB modeling. **Science of The Total Environment**, v. 414, p. 343-355, 2012.
- PHALEN, R. F.; PHALEN, R. N. **Introduction to Air Pollution Science: a public health perspective**. Burlington: Jones & Bartlett Learning, 2013. 333 p.
- PHAN, N.-T.; KIM, K.-H.; SHON, Z.-H.; JEON, E.-C.; JUNG, K.; KIM, N.-J. Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 65, p. 177-185, 2013.

PHOENIX, G. K.; EMMETT, B. A.; BRITTON, A. J.; CAPORN, S. J. M.; DISE, N. B.; HELLIWELL, R.; JONES, L.; LEAKE, J. R.; LEITH, I. D.; SHEPPARD, L. J.; SOWERBY, A.; PILKINGTON, M. G.; ROWE, E. C.; ASHMORE, M. R.; POWER, S. A. Impacts of atmospheric nitrogen deposition: responses of multiple plant and soil parameters across contrasting ecosystems in long-term field experiments. **Global Change Biology**, v. 18, p. 1197-1215, 2012.

PIETROGRANDE, M. C.; BACCO, D.; ROSSI, M. Chemical characterization of polar organic markers in aerosols in a local area around Bologna, Italy. **Atmospheric Environment**, v. 75, p. 279-286, 2013.

PIETROGRANDE, M. C.; BACCO, D. GC-MS analysis of water-soluble organics in atmospheric aerosol: response surface methodology for optimizing silyl-derivatization for simultaneous analysis of carboxylic acids and sugars. **Analytica Chimica Acta**, v. 689, p. 257-264, 2011.

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

PÖSCHL, U. Gas-particle interactions of tropospheric aerosols: Kinetic and thermodynamic perspectives of multiphase chemical reactions, amorphous organic substances, and the activation of cloud condensation nuclei. **Atmospheric Research**, v.101, p. 562-573, 2011.

PREFEITURA DE CAETITÉ: TRABALHO E DESENVOLVIMENTO. **Aspectos gerais da cidade**. Disponível em: <<http://www.caetite.ba.gov.br/>>. Acesso em: 13 dez. 2013.

PRUD'HOMME, G.; DOBBIN, N. A.; SUN, L.; BURNETT, R. T.; MARTIN, R. V.; DAVIDSON, A.; CAKMAK, S.; VILLENEUVE, P. J.; LAMSAL, L. N.; VAN DONKELAAR, A.; PETERS, P. A.; JOHNSON, M. Comparison of remote sensing and fixed-site monitoring approaches for examining air pollution and health in a national study population. **Atmospheric Environment**, v. 80, p. 161-171, 2013.

PUNGER, E. M.; WEST, J. J. The effect of grid resolution on estimates of the burden of ozone and fine particulate matter on premature mortality in the USA. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 6, p. 563-573.

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, p. 1233-1239, 2007.

RAM, K.; SARIN, M. M. Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic Plain: implications to secondary aerosol formation. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 460-468, 2011.

RAM, K.; SARIN, M. M.; TRIPATHI, S. N. Temporal trends in atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀, elemental carbon, organic carbon, water-soluble organic carbon, and optical properties: impact of biomass burning emissions in the Indo-Gangetic Plain. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 686-695, 2012.

RAP, A.; SCOTT, C. E.; SPRACKLEN, D. V.; BELLOUIN, N.; FORSTER, P. M.; CARSLAW, K. S.; SCHMIDT, A.; MANN, G. Natural aerosol direct and indirect radiative effects. **Geophysical Research Letters**, v. 40, p. 3297-3301, 2013.

RILEY, J. P.; CHESTER, R. **Introduction to Marine Chemistry**. Academic Press: London, 1971.

ŘIMNÁČOVÁ, D.; ŽDÍMAL, V.; SCHWARZ, J.; SMOLÍK, J.; ŘIMNÁČ, M. Atmospheric aerosols in suburb of Prague: the dynamics of particle size distributions. **Atmospheric Research**, v. 101, p. 539-552, 2011.

RINALDI, M.; DECESARI, S.; FINESSI, E.; GIULIANELLI, L.; CARBONE, C.; FUZZI, S.; O'DOWD, C. D.; CEBURNIS, D.; FACCHINI, M. C. Primary and secondary organic marine aerosol and oceanic biological activity: recent results and new perspectives for future studies. **Advances in Meteorology**, v. 2010, 310682, 2010.

RIPAMONTI, G.; JÄRVI, L.; MØLGAARD, B.; HUSSEIN, T.; NORDBO, A.; HÄMERI, K. The effect of local sources on aerosol particle number size distribution, concentrations and fluxes in Helsinki, Finland. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 65, 19786, 2013.

SAFAI, P. D.; RAJU, M. P.; BUDHAVANT, K. B.; RAO, P. S. P.; DEVARA, P. C. S. Long term studies on characteristics of black carbon aerosols over a tropical urban station Pune, India. **Atmospheric Research**, v. 132-133, p. 173-184, 2013.

SAMET, J. M.; RAPPOLD, A.; GRAFF, D.; CASCIO, W. E.; BERNSTSEN, J. H.; HUANG, Y.-C. T.; HERBST, M.; BASSETT, M.; MONTILLA, T.; HAZUCHA, M. J.; BROMBERG, P. A.; DEVLIN, R. B. Concentrated ambient ultrafine particle exposure induces cardiac changes in young healthy volunteers. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, v. 179, p. 1034-1042, 2009.

SANTACHIARA, G.; PRODI, F.; BELOSI, F. Atmospheric aerosol scavenging processes and the role of thermo- and diffusion-phoretic forces. **Atmospheric Research**, v. 128, p. 46-56, 2013.

SANTOS, A. M. A. **Estudo de técnicas de medição de tamanho de partícula aplicáveis a amostras de poeira suspensas no ar coletadas em ambientes de trabalho**. 1999. 167 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

SEGURA, S.; ESTELLÉS, V.; ESTEVE, A. R.; UTRILLAS, M. P.; MARTÍNEZ-LOZANO, J. A. Analysis of a severe pollution episode in Valencia (Spain) and its effect on ground level particulate matter. **Journal of Aerosol Science**, v. 56, p. 41-52, 2013.

SEINFELD, J. H.; PANKOW, J. F. Organic atmospheric particulate material. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 54, p. 121-140, 2003.

SHALTOUT, A. A.; BOMAN, J.; AL-MALAWI, D.-A. R.; SHEHADEH, Z. F. Elemental composition of PM_{2.5} particles sampled in industrial and residential areas of Taif, Saudi Arabia. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 13, p. 1356-1364, 2013.

SHI, G.; LI, Y.; JIANG, S.; AN, C.; MA, H.; SUN, B.; WANG, Y. Large-scale spatial variability of major ions in the atmospheric wet deposition along the China-Antarctica transect (31°N-69°S). **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 64, 17134, 2012.

SHIRAIWA, M.; SELZLE, K.; PÖSCHL, U. Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins. **Free Radical Research**, v. 46, p. 927-939, 2012.

SHON, Z.-H.; GHOSH, S.; KIM, K.-H.; SONG, S.-K.; JUNG, K.; KIM, N.-J. Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle. **Atmospheric Research**, v.132-133, p.309-321, 2013.

SIINGH, D.; GAUTAM, A. S.; KAMRA, A. K.; KOMSAARE, K. Nucleation events for the formation of charged aerosol particles at a tropical station – preliminary results. **Atmospheric Research**, v.132-133, p.239-252, 2013.

SILVA, R. A.; WEST, J. J.; ZHANG, Y.; ANENBERG, S. C.; LAMARQUE, J.-F.; SHINDELL, D. T.; COLLINS, W. J.; DALSOREN, S.; FALUVEGI, G.; FOLBERTH, G.; HOROWITZ, L. W.; NAGASHIMA, T.; NAIK, V.; RUMBOLD, S.; SKEIE, R.; SUDO, K.; TAKEMURA, T.; BERGMANN, D.; CAMERON-SMITH, P.; CIONNI, I.; DOHERTY, R. M.; EYRING, V.; JOSSE, B.; MACKENZIE, I. A.; PLUMMER, D.; RIGHI, M.; STEVENSON, D. S.; STRODE, S.; SZOPA, S.; ZENG, G. Global premature mortality due to anthropogenic outdoor air pollution and the contribution of past climate change. **Environmental Research Letters**, v. 8, 034005, 2013.

SOUZA, P. A.; MELLO, W. Z.; MARIANI, R. L.; SELLA, S. M. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). **Química Nova**, v. 33, p. 1247-1253, 2010.

SOUZA, S. R. **Ácidos carboxílicos na atmosfera de São Paulo: um estudo analítico e ambiental**. 1998. 178 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

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.

STEVENS, C. J.; DUPRÈ, C.; DORLAND, E.; GAUDNIK, C.; GOWING, D. J. G.; BLEEKER, A.; DIEKMANN, M.; ALARD, D.; BOBBINK, R.; FOWLER, D.; CORCKET, E.; MOUNTFORD, J. O.; VANDVIK, V.; AARRESTAD, P. A.; MULLER, S.; DISE, N. B. The impact of nitrogen deposition on acid grasslands in the Atlantic region of Europe. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2243-2250, 2011.

STONE, E. A.; YOON, S.-C.; SCHAUER, J. J. Chemical characterization of fine and coarse particles in Gosan, Korea during springtime dust events. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 11, p. 31-43, 2011.

SUDHARSANAM, S.; SWAMINATHAN, S.; RAMALINGAM, A.; THANGAVEL, G.; ANNAMALAI, R.; STEINBERG, R.; BALAKRISHNAN, K.; SRIKANTH, P. Characterization of indoor bioaerosols from a hospital ward in tropical setting. **African Health Sciences**, v. 12, p. 217-225, 2012.

SUN, G.; YAO, L.; JIAO, L.; SHI, Y.; ZHANG, Q.; TAO, M.; SHAN, G.; HE, Y. Characterizing PM_{2.5} pollution of a subtropical metropolitan area in China. **Atmospheric and Climate Sciences**, v. 3, p. 100-110, 2013.

SUN, Y. L.; ZHANG, Q.; ANASTASIO, C.; SUN, J. Insights into secondary organic aerosol formed via aqueous-phase reactions of phenolic compounds based on high resolution mass spectrometry. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 4809-4822, 2010.

TAI, A. P. K.; MICKLEY, L. J.; JACOB, D. J. Correlations between fine particulate matter (PM_{2.5}) and meteorological variables in the United States: implications for the sensitivity of PM_{2.5} to climate change. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 3976-3984, 2010.

TAN, Y.; LIM, Y. B.; ALTIERI, K. E.; SEITZINGER, S. P.; TURPIN, B. J. Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 801-813, 2012.

TAN, Y.; PERRI, M. J.; SEITZINGER, S. P.; TURPIN, B. J. Effects of precursor concentration and acidic sulfate in aqueous glyoxal—OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 8105-8112, 2009.

TAO, J.; CHENG, T.; ZHANG, R.; CAO, J.; ZHU, L.; WANG, Q.; LUO, L.; ZHANG, L. Chemical composition of PM_{2.5} at an urban site of Chengdu in Southwest China. **Advances in Atmospheric Sciences**, v. 30, p. 1070-1084, 2013.

TONG, H.; CHENG, W.-Y.; SAMET, J. M.; GILMOUR, M. I.; DEVLIN, R. B. Differential cardiopulmonary effects of size-fractionated ambient particulate matter in mice. **Cardiovascular Toxicology**, v. 10, p. 259-267, 2010.

TRINDADE, S. H. K. **Efeito das diferentes frações do material particulado proveniente da emissão de motores movidos a óleo diesel sobre o epitélio do palato da rã**. 2011. 125 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Oftalmologia e Otorrinolaringologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

TSAI, Y. I.; HSIEN, L.-Y.; KUO, S.-C.; CHEN, C.-L.; WU, P.-L. Seasonal and rainfall-type variations in inorganic ions and dicarboxylic acids and acidity of wet deposition samples collected from subtropical East Asia. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 3535-3547, 2011.

TSAI, Y. I.; KUO, S.-C. Contributions of low molecular weight carboxylic acids to aerosols and wet deposition in a natural subtropical broad-leaved Forest environment. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 270-279, 2013.

TSAI, Y. I.; KUO, S.-C.; YOUNG, L.-H.; HSIEH, L.-Y.; CHEN, P.-T. Atmospheric dry plus wet deposition and wet-only deposition of dicarboxylic acids and inorganic compounds in a coastal suburban environment. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 696-706, 2014.

VALAVANIDIS, A.; FIOTAKIS, K.; VLACHOGIANNI, T. The role of stable free radicals, metals and PAHs of airborne particulate matter in mechanisms of oxidative stress and carcinogenicity. **Urban Airborne Particulate Matter**, p. 411-426, 2011.

VALAVANIDIS, A.; VLACHOGIANNI, T.; FIOTAKIS, K.; LORIDAS, S. Pulmonary oxidative stress, inflammation and cancer: respirable particulate matter, fibrous dusts and ozone as major causes of lung carcinogenesis through reactive oxygen species mechanisms. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 10, p. 3886-3907, 2013.

VALLERO, D. **Fundamentals of air pollution**. 4th ed. Durham: Academic Press, 2008. 942 p.

VERECKEN, L.; FRANCISCO, J. S. Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 6259-6293, 2012.

VERMA, S. K.; DEB, M. K.; SUZUKI, Y.; TSAI, Y. I. Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in an urban area of eastern central India. **Atmospheric Research**, v. 95, p. 65-76, 2010.

VERMA, V.; RICO-MARTINEZ, R.; KOTRA, N.; RENNOLDS, C.; LIU, J.; SNELL, T. W.; WEBER, R. J. Estimating the toxicity of ambient fine aerosols using freshwater rotifer *Brachionus calyciflorus* (Rotifera: Monogononta). **Environmental Pollution**, v. 182, p. 379-384, 2013.

VERNILE, P.; TUTINO, M.; BARI, G.; AMODIO, M.; SPAGNUOLO, M.; DE GENNARO, G.; DE LILLO, E. Particulate matter toxicity evaluation using bioindicators and comet assay. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 13, p. 172-178, 2013.

VIGNATI, E.; FACCHINI, M. C.; RINALDI, M.; SCANNELL, C.; CEBURNIS, D.; SCIARE, J.; KANAKIDOU, M.; MYRIOKEFALITAKIS, S.; DENTENER, F.; O'DOWD, C. D. Global scale emission and distribution of sea-spray aerosol: sea-salt and organic enrichment. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 670-677, 2010.

VOLKAMER, R.; ZIEMANN, P. J.; MOLINA, M. J. Secondary organic aerosol formation from acetylene (C_2H_2): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 1907-1928, 2009.

WAI, K.-M.; LEUNG, K.-Y.; TANNER, P. A. Observational and modeling study of dry deposition on surrogate surfaces in a South China city: implication of removal of atmospheric crustal particles. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 164, p. 143-152, 2010.

WANG, JIZHI; WANG, Y.; LIU, H.; YANG, Y.; ZHANG, X.; LI, Y.; ZHANG, Y.; DENG, G. Diagnostic identification of the impact of meteorological conditions on $PM_{2.5}$ concentrations in Beijing. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 158-165, 2013.

WANG, JUN; HU, Z.; CHEN, Y.; CHEN, Z.; XU, S. Contamination characteristics and possible sources of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in different functional areas of Shanghai, China. **Atmospheric Environment**, v. 68, p. 221-229, 2013.

WANG, X.; WANG, W.; XUE, L.; GAO, X.; NIE, W.; YU, Y.; ZHOU, Y.; YANG, L.; ZHANG, Q.; WANG, T. Size-resolved aerosol ionic composition and secondary formation at Mount Heng in South Central China. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 7, p. 815-826, 2013.

WANG, X.; WANG, W.; YANG, L.; GAO, X.; NIE, W.; YU, Y.; XU, P.; ZHOU, Y.; WANG, Z. The secondary formation of inorganic aerosols in the droplet mode through heterogeneous aqueous reactions under haze conditions. **Atmospheric Environment**, v. 63, p. 68-76, 2012.

YAMAGATA, S.; KOBAYASHI, D.; OHTA, S.; MURAO, N.; SHIOBARA, M.; WADA, M.; YABUKI, M.; KONISHI, H.; YAMANOUCHI, T. Properties of aerosols and their wet deposition in the arctic spring during ASTAR2004 at Ny-Alesund, Svalbard. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 261-270, 2009.

YANG, Y.; WANG, Y.; HUANG, W.; HU, B.; WEN, T.; ZHAO, Y. Size distributions and Elemental compositions of particulate matter on clear, hazy and foggy days in Beijing, China. **Advances in Atmospheric Sciences**, v. 27, p. 663-675, 2010.

ZERI, M.; JÚNIOR, J. F. O.; LYRA, G. B. Spatiotemporal analysis of particulate matter, sulfur dioxide and carbon monoxide concentrations over the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Meteorology and Atmosphere Physics**, v. 113, p.139-152, 2011.

ZHA, S.; CHENG, T.; TAO, J.; ZHANG, R.; CHEN, J.; ZHANG, Y.; LENG, C.; ZHANG, D.; DU, J. Characteristics and relevant remote sources of black carbon aerosol in Shanghai. **Atmospheric Research**, v.135-136, p. 159-171, 2014.

ZHANG, F.; CHEN, J.; QIU, T.; YIN, L.; CHEN, X.; YU, J. Pollution characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Xiamen, China. **Atmospheric and Climate Sciences**, v. 3, p. 427-439, 2013.

ZHANG, H.; YING, Q. Secondary organic aerosol formation and source apportionment in Southeast Texas. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 3217-3227, 2011.

ZHANG, R.; SARWAR, G.; FUNG, J. C. H.; LAU, A. K. H. Role of photoexcited nitrogen dioxide chemistry on ozone formation and emission control strategy over the Pearl River Delta, China. **Atmospheric Research**, v.132-133, p. 332-344, 2013.

ZHANG, Y. Y.; MÜLLER, L.; WINTERHALTER, R.; MOORTGAT, G. K.; HOFFMANN, T.; PÖSCHL, U. Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 7859-7873, 2010.

ZHAO, W.; CHENG, J.; LI, D.; DUAN, Y.; WEI, H.; JI, R.; WANG, W. Urban ambient air quality investigation and health risk assessment during haze and non-haze periods in Shanghai, China. **Atmospheric Pollution Research**, v. 4, p. 275-281, 2013.

ZHU, B.; WANG, H.; SHEN, L.; KANG, H.; YU, X. Aerosol spectra and new particle formation observed in various seasons in Nanjing. **Advances in Atmospheric Sciences**, v. 30, p. 1632-1644, 2013.

ZHU, C.-S.; CAO, J.-J.; TSAI, C.-J.; SHEN, Z.-X.; HAN, Y.-M.; LIU, S.-X.; ZHAO, Z.-Z. Comparison and implications of PM_{2.5} carbon fractions in different environments. **Science of The Total Environment**, v. 466-467, p. 203-209, 2014.

ANEXO I

Tabela 17 – Resumo estatístico das condições meteorológicas para o período de amostragem.

Variáveis meteorológicas	Média ng m⁻³	Mediana ng m⁻³	Mínimo-máximo ng m⁻³	Desvio padrão
Temperatura (°)	23,5	23,4	(21,2 – 26,6)	1,55
Umidade (%)	77,3	77,3	(49,7 – 93,3)	11,8
Velocidade de vento (m s ⁻¹)	2,47	2,20	(0,70 – 5,10)	1,12
Direção de vento (°)	13,1	11,0	(8,00 – 23,0)	4,63
Precipitação (mm)	6,11	3,80	(0,00 – 38,8)	10,2