UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós- Graduação em Química

SIMONE GARCIA DE ÁVILA

**Determinação de íons solúveis em água no
material particulado MP₁₀ coletado na Cidade
Universitária – São Paulo, 2003**

São Paulo

Data de depósito na SPG:
20/12/2010

SIMONE GARCIA DE ÁVILA

**Determinação de íons solúveis em água no material
particulado MP₁₀ coletado na Cidade Universitária –
São Paulo, 2003**

*Dissertação corrigida apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de **Mestre** em Química. A
versão original encontra-se disponível na unidade
que aloja o programa de Pós Graduação em
Química.*

Orientador: Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

São Paulo
2010

Simone Garcia de Ávila

Determinação de Íons Solúveis em Água no Material Particulado MP₁₀ Coletado na
Cidade Universitária – São Paulo, 2003

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de **Mestre** em Química.*

Aprovado em: _____

Banca examinadora

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Dedico esse trabalho aos meus pais, Antonio e Maria, a uma pessoa muito especial, Cristiano, que sempre me deu muito apoio e incentivo e a todos que, de alguma forma, contribuíram e me apoiaram na elaboração deste.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por me dar força e saúde, possibilitando que o trabalho almejado fosse alcançado;

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo, força e também por me proporcionem sempre o melhor;

A uma pessoa muito especial, Cristiano, que sempre me apoiou, incentivou e me deu força até mesmo nos momentos mais difíceis;

À professora Pérola de Castro Vasconcellos pela orientação, incentivo, amizade e por toda colaboração oferecida para a realização deste trabalho;

Aos meus amigos do Centro Universitário Fundação Santo André por todo incentivo e a proporção de momentos especiais, que hoje estão distantes, mas sempre são lembrados com carinho e amizade;

Aos meus queridos professores do Centro Universitário Fundação Santo André, Julio, Simone, Regina, Luiz Afonso e Karem, que sempre me apoiaram e confirmaram em minha competência profissional;

Às amigas Lucy e Lucilene que sempre dão força em tudo que faço;

À minha querida irmã pelo incentivo e compreensão;

Ao Mike, que sempre me recebe com carinho até mesmo nos momentos mais difíceis;

Aos amigos do GEQAT, Davi, Fernando, Kátia, Perpétua pela amizade, carinho e ajuda na elaboração deste trabalho;

Aos CNPQ pela bolsa concedida e apoio financeiro;

Ao IQ-USP pela oportunidade concedida;

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

(Ávila, S.G.) **Determinação de Íons Solúveis em Água no Material Particulado MP₁₀ Coletado na Cidade Universitária, São Paulo-2003.** 2010. 100p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química/ Química Analítica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

As partículas atmosféricas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm são classificadas por MP₁₀. Essas partículas podem ser subdivididas em partículas grossas (entre 2,5 e 10 µm) e finas (< 2,5 µm), sendo que as últimas apresentam poder de penetração maior no organismo, podendo atingir os alvéolos pulmonares. O objetivo deste trabalho foi estudar espécies solúveis em água no material particulado MP₁₀, coletado na Cidade Universitária (São Paulo-SP) durante o ano de 2003, como também, investigar a variação sazonal destas espécies na atmosfera de São Paulo, caracterizando as principais fontes de emissões existentes no sítio de estudo, tais como possíveis formações de espécies secundárias e influências de transporte de massas de ar. As amostras foram coletadas no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP, utilizando filtros de fibra de quartzo e um amostrador de grande volume. A amostragem ocorreu a cada quinze dias, entre os meses de abril/2003 e maio/2004 (n=28), sendo realizadas também duas amostragens durante dias consecutivos, uma ocorrendo em março/2003 (n=5) e outra em julho/2003 (n=10). Esses dois períodos correspondem a estudos de casos, no qual o primeiro é caracterizado pela ocorrência de precipitação nos dias amostrados, enquanto, o segundo representa dias de ausência de precipitação, característicos do inverno na região de estudo. O tempo de amostragem foi de 24 horas. A extração da fração solúveis em água foi feita por via aquosa e a quantificação por cromatografia de íons. O inverno/2003 representou a estação de maior concentração média de MP₁₀ e também das espécies estudadas, entretanto, considerando o intervalo de concentração obtido em cada estação, no outono/2003 foram encontrados valores de MP₁₀ tão elevados quanto no inverno/2003. Nenhuma amostra apresentou concentração de material particulado acima do limite recomendado pela legislação brasileira (150 µg m⁻³), porém, considerando o limite de MP₁₀ recomendado pela Organização Mundial de Saúde (50 µg m⁻³), apenas a primavera/2003 e o verão 2003/2004 não apresentaram amostras acima deste limite. O sulfato representou a espécie mais abundante da fração solúvel em água do MP₁₀, não apresentando grandes variações ao longo das estações do ano. A razão entre os ácidos fórmico e acético mostrou que as reações fotoquímicas contribuem mais intensamente para a presença destas espécies na atmosfera do sítio estudado. O estudo das trajetórias de massas de ar e também as correlações entre as espécies mostraram que o sítio de estudo recebe influência de aerossóis marinhos e também de locais provenientes de queima de biomassa.

Palavras-chave: Material particulado, íons solúveis, poluição.

Abstract

(Ávila, S.G.) **Water Soluble Ions in the Particulate Matter PM₁₀ collected at Cidade Universitária, São Paulo city, 2003.** 2010. 100p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PM₁₀ is classified by the atmospheric particulate matter that present the diameter smaller than 10 µm. These particles may be divided in the coarse fraction (diameter between 2,5 and 10 µm) and fine fraction (<2,5 µm). The fine fraction presents high power penetration in the human organism. The objective of this study was to determinate the water-soluble ions in the PM₁₀ collected in the Cidade Universitária (São Paulo, SP) during 2003 year and to investigate the seasonal variation of these species, characterizing the principal emissions sources in the studied site, secondary reaction and air mass transport. Samples were collected in the Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas of USP, using the high volume sample and fiber quartz filter. The sampling occurred every 15 days, between April/2003 and May/2004 (n=28). It was done two sampling in consecutive days, during March/2003 (n=5) and July (n=10). The first period was characterizing by occurrence of precipitation during the sample days and the second period was characterizing by absence of precipitation. The sample time was 24 hours. The extraction of the water soluble ions was done using water and the quantification by ions chromatography. The winter/2003 presented the highest average concentration of PM₁₀ and of the studied species. However, considering the range of the concentration, the autumn/2003 presented PM₁₀ concentration as high as winter/2003. It was not noticed concentrations of PM₁₀ above that established by Brazilian laws (150 µg m⁻³), but considering the limit of PM₁₀ established by World Health Organization (50 µg m⁻³), only spring/2003 and summer 2003/2004 did not present concentration highest than this limit. Sulfate was the more abundant studied species. The concentration of that ion did not present variation each season of the year. The ratio between formic acid and acetic acid showed that the photochemical reaction is the principal responsible for the presence of these acids in the atmosphere of studied site. The study of back mass trajectories and the correlation between same species showed that the São Paulo receive influence of marine aerosol by air mass transported and aerosols by region of the biomass burning, too.

Keywords: particulate matter, water soluble ions, air pollution;

Lista de Abreviações e Siglas

CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFC	Cloro flúor carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
EPA	Agência de Proteção Ambiental
IAG	Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Energéticas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MP	Material Particulado
MP ₁₀	Material particulado inalável ou material particulado com diâmetro menor que 10 µm.
MP _{2,5}	Material particulado respirável ou material particulado com diâmetro menor que 2,5 µm.
OMS	Organização Mundial de Saúde
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
USP	Universidade de São Paulo

Lista de Figuras

Figura 1- Esquema da distribuição dos aerossóis de acordo com o tamanho e mecanismos de formação. (Fonte: Alves, 2005).	19
Figura 2- Frota veicular da RMSP durante o ano de 2003. Fonte: CETESB, 2003. ...	31
Figura 3- Quantidade de poluentes em toneladas emitidos durante o ano de 2003 na RMSP. Fonte: CETESB, 2003.....	31
Figura 4- Emissões relativas por tipo de fonte- Região Metropolitana de São Paulo/2003. Fonte: CETESB, 2003.....	32
Figura 5- a.) Amostrador de grande volume. B.) Cabeça de separação.	36
Figura 6.- Filtro de fibra de quartzo no amostrador de grande volume após a coleta do MP ₁₀	37
Figura 7- Variações meteorológicas referentes às medias mensais de temperatura, precipitação e umidade relativa do ar para o período de janeiro/2003 a maio/2004.	46
Figura 8 - Concentração média de material particulado MP ₁₀ e intervalo de concentrações obtidas em cada estação do ano.	48
Figura 9- Trajetória de chegada de massa de ar e número de focos de queimadas referente ao dia 17 de julho de 2003.	49
Figura 10- Trajetória de chegada de massa de ar e número de focos de queimadas referente ao dia 22 de setembro de 2003.....	49
Figura 11- Concentração de MP ₁₀ referente a todos os dias de amostragem, divididas por estação do ano.....	51

Figura 12 - Percentual de contribuição das espécies analisadas por estação do ano.	52
Figura 13- Composição da fração solúvel em água do MP ₁₀ por estação do ano.....	53
Figura 14 - Concentração média dos ânions orgânicos por estação do ano e os respectivos valores máximos e mínimos de cada espécie.	54
Figura 15- Razões entre os ânions formiato e acetato (ng m ⁻³) por estação do ano.	56
Figura 16 - Concentração média das espécies inorgânicas por estação do ano.	58
Figura 17 - Concentração média de cálcio, magnésio, potássio e sulfato derivado de sal marinho por estação do ano.	62
Figura 18 - Comparação entre as concentrações de cálcio, magnésio, potássio e sulfato de origem marinha, não marinha e a concentração total dessas espécies....	63
Figura 19- Concentração de MP ₁₀ , umidade relativa do ar, temperatura e precipitação referente aos cinco dias consecutivos de amostragem referente ao mês de março/2003.....	74
Figura 20 - Concentração de MP ₁₀ , umidade relativa do ar, temperatura e precipitação referente aos dez dias consecutivos de amostragem referente ao mês de julho/2003.....	76
Figura 21 - Concentração média dos ácidos carboxílicos e seus respectivos intervalos de concentração obtidos nas amostragens realizadas em março/2003 e julho/2003.....	78
Figura 22 - Razão entre formiato e acetato (ng m ⁻³) durante o período chuvoso (Março/2003).....	79

Figura 23 - Razões formiato e acetato (ng m^{-3}) durante o período seco (Julho/2003).	79
Figura 24 - Concentração média das espécies inorgânicas durante o estudo de caso feito em março/2003 e julho/2003.	81
Figura 25 - Percentual de participação das espécies majoritárias no período chuvoso (março/2003) e no período seco (julho/2003).....	85

Lista de tabelas

Tabela 1- Parâmetros analíticos.....	41
Tabela 2- Recuperação das espécies estudadas.....	43
Tabela 3- Intervalo de recuperação aceito em função da concentração do analito	44
Tabela 4 – Qualidade do ar em função da concentração de MP ₁₀	50
Tabela 5 - Faixa de concentração das espécies inorgânicas estudadas por estação do ano	57
Tabela 6 – Balanço de carga e razões diagnósticos entre algumas espécies por estação do ano.....	64
Tabela 7- Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante o outono de 2003	66
Tabela 8- Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante o inverno de 2003.....	68
Tabela 9 - Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante a primavera de 2003	69
Tabela 10 - Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante o verão de 2003/2004	70
Tabela 11- Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante o outono 2004	72
Tabela 12 – Balanço de carga e algumas razões diagnóstico entre espécies determinadas em março/2003 e julho/2003	82

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Poluição do ar	16
1.2 Material particulado	18
1.2.1 Composição do MP ₁₀	20
1.2.1.1 Fração solúvel em água no MP ₁₀	21
1.2.1.1.1 Espécies inorgânicas	21
1.2.1.1.2 Espécies orgânicas	23
1.3 Queima da biomassa	24
1.4 Poluição nos centros urbanos	27
1.4.1 Poluição na região metropolitana de São Paulo	28
1.4.1.1 Caracterização da região	28
1.5 Justificativas	32
2 OBJETIVOS	34
2.1 Gerais	34
2.2 Específicos	34
3 METODOLOGIA	35
3.1 Caracterização da área de estudo	35
3.2 Amostragem	35
3.3 Experimental	37
3.3.1 Extração dos íons solúveis	37
3.3.2 Determinação das espécies estudadas	38

3.3.2.1 Técnicas analíticas	38
3.3.2.1.1 Cromatografia de íons	38
3.3.2.1.2 Cromatografia de exclusão de íons	40
3.3.2.2 Curva analítica.....	41
3.3.2.3 Teste de recuperação	42
3.4 Trajetórias de massas de ar	44
3.5 Correlação de Pearson	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Condições meteorológicas.....	46
4.2 Estudo sazonal	47
4.2.1 Material particulado MP ₁₀	47
4.2.2 Percentual de contribuição dos íons solúveis.....	51
4.2.3 Ânions orgânicos.....	53
4.2.4 Espécies inorgânicas	56
4.2.4.1 Espécies derivadas de sal marinho.....	60
4.2.5 Balanço de carga e razões diagnósticas.....	63
4.2.6 Correlações	65
4.2.6.1 Outono/2003	65
4.2.6.2 Inverno/2003	67
4.2.6.3 Primavera/2003.....	69
4.2.6.4 Verão 2003/2004	70
4.2.6.5 Outono/2004	71

4.3 Estudo de caso	73
4.4.1 Material particulado MP ₁₀	73
4.4.2 Percentual de contribuição dos íons solúveis em água	76
4.4.3 Ânions orgânicos	77
4.4.4 Espécies inorgânicas	80
4.4.5 Balanço de carga e razão diagnóstico	82
5 CONCLUSÃO	87
REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

A atmosfera terrestre é constituída por uma mistura de gases e material particulado.

As substâncias químicas de maior concentração no ar são o gás nitrogênio e o gás oxigênio, correspondendo a, respectivamente, 78% e 21% do total. Entretanto, considerando as atividades antrópicas e até mesmo emissões de fontes naturais, a diversidade de espécies químicas presente na atmosfera se tornou complexa.

Segundo Mozeto (2001), a atmosfera exerce uma função vital de proteção do planeta Terra, pois além de absorver a maior parte da radiação cósmica proveniente do Sol, permitindo que uma pequena parte desta radiação chegue à superfície de nosso planeta, ela também é um componente fundamental para a manutenção do ciclo hidrológico, atuando como um imenso condensador que transporta água dos oceanos ao continente.

Devido aos gases existentes na atmosfera, apenas a radiação na região de 300 a 2500 nm (ultravioleta, visível e infravermelha) chega à superfície da Terra, além das ondas de rádio, situadas na região de 0,01 a 40 m. Assim, o fato da atmosfera filtrar a radiação ultravioleta de comprimento de onda menor que 300 nm, garante a manutenção de diversas formas de vida existentes hoje no planeta, evitando a destruição dos tecidos humanos (Manahan, 1984).

Com o elevado crescimento da população, tendo como saldo a revolução agrícola e industrial, o balanço dos processos físicos, químicos e biológicos vem sofrendo mudanças na Terra (Martins et al., 2003). Todas essas mudanças são consequentes da queima cada vez maior de combustíveis fósseis, da intensificação

de atividades de plantio, utilização de fertilizantes e pesticidas, além da realização de queima da biomassa.

1.1 Poluição do ar

De acordo com a CETESB (2010), um poluente atmosférico é toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação, ou que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Muitas das atividades exercidas pelos seres humanos, sendo grande parte delas decorrente dos avanços tecnológicos, vêm modificando a quantidade e variedade das substâncias presentes na atmosfera.

Alterações da composição e caracterização do ar comprometem os processos fotossintéticos, afetando a vegetação terrestre e aquática, ocasionando também modificações nos ciclos biogeoquímicos e, como consequência mais grave, pode ocorrer mudanças climáticas globais no planeta. Além dos problemas citados, não se pode descartar que a saúde de animais e dos seres humanos também está comprometida com a presença de poluentes no ar.

Os poluentes são classificados de acordo com a natureza da fonte geradora, assim, aqueles que são emitidos diretamente na atmosfera são denominados poluentes primários, sendo estes emitidos por fontes naturais ou por ações antrópicas, enquanto aqueles gerados por reações químicas ocorridas na

própria atmosfera decorrentes da interação de poluentes primários como substâncias poluentes ou não, são denominados poluentes secundários.

Uma forma bastante comum de poluição do ar é o *smog* fotoquímico, consequente da presença de pequenas gotas de água contendo produtos derivados de reações químicas que ocorrem entre os poluentes no ar. Segundo Baird, (2002), apesar de se tratar de um fenômeno bastante comum em áreas urbanas, sua ocorrência em zonas rurais não é nula, pois alguns reagentes que dão origem ao processo podem ser emitidos por fontes naturais. O principal produto decorrente do *smog* fotoquímico é o ozônio (O_3), que é considerado um poluente quando presente na troposfera em altas concentrações.

Os principais reagentes que levam a formação do *smog* são NO_x e os hidrocarbonetos, sendo estes poluentes emitidos principalmente pela queima de combustíveis. Além dos hidrocarbonetos, existem também diversos outros compostos orgânicos no ar, decorrentes da evaporação de solventes e combustíveis. O conjunto de substâncias orgânicas que possuem alta pressão de vapor sob condições normais de temperatura e pressão, incluindo os hidrocarbonetos, é denominado por compostos orgânicos voláteis (COVs). Assim, a existência de NO_x , COVs, O_2 , estando este naturalmente presente no ar, em presença de luz solar, desencadeia reações fotoquímicas, tendo como produto uma mistura de compostos orgânicos, ozônio e ácido nítrico.

A presença de ozônio na troposfera pode causar irritações no trato respiratório, portanto, não é aconselhável a prática de esportes em parques em horários de intensa radiação solar, pois as reações fotoquímicas acontecem com maior velocidade, tendo como consequência maior produção de ozônio (O_3) neste período do dia (Baird, 2002).

1.2 Material particulado

Material particulado (MP) são partículas sólidas ou líquidas que se apresentam dispersas na atmosfera, com dimensões que variam de 0,002 μm a 100 μm (Brasseur et al., 1999).

A composição do material particulado é bastante variada tanto no que diz respeito aos aspectos qualitativos, quanto ao diâmetro das partículas, que pode variar de poucos nanômetros até 100 μm (Souza et al., 2010).

De acordo com a CETESB (2010), partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 50 μm são classificadas por Partículas Totais em Suspensão (PTS). As partículas menores apresentam maior interesse no que diz respeito ao monitoramento pelo fato de serem mais nocivas à saúde. As partículas com diâmetro menor que 10 μm (MP_{10}) são as de maior interesse, uma vez que são consideradas inaláveis. Dentre essas partículas, elas podem ser subdivididas em grossas (diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 μm) e finas (diâmetro aerodinâmico < 2,5 μm).

Atualmente, também é de interessante o monitoramento do material particulado fino, ou seja, partículas com diâmetro menor que 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$), pois estas, devido ao seu diminuto tamanho, podem atingir os alvéolos pulmonares, enquanto o material particulado grosso fica retido na parte superior do sistema respiratório.

As partículas de aerossóis são geradas por uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos que atuam na atmosfera e nos reservatórios adjacentes. Em áreas urbanas, grandes quantidades de material particulado são emitidas para a atmosfera pelas indústrias, veículos e outras atividades humanas.

Em áreas remotas e florestais, as partículas primárias (poeira, pólen, ceras de plantas) e compostos formados em reações de oxidação são os principais componentes de aerossóis continentais (Seinfeld e Pandis, 1998).

O material particulado pode ser emitido na atmosfera por fontes antrópicas como as queimadas, emissões veiculares, pedreiras, indústrias, etc., como também por fontes naturais como matérias provenientes do solo, emissões biogênicas, spray marinho, etc. Além das formações primárias, o material particulado pode ser formado por processos químicos na própria atmosfera.

Figura 1- Esquema da distribuição dos aerossóis de acordo com o tamanho e mecanismos de formação. (Fonte: Alves, 2005).

A Figura 1 mostra as características das partículas atmosféricas, envolvendo seu processo de formação, de acordo com seu tamanho.

Segundo Souza et al.(2010), o tamanho das partículas pode apresentar relação com a fonte de emissão e formação. As partículas primárias tendem a constituir a fração grossa do material particulado, enquanto as partículas secundárias compõem em maior percentual a fração fina. As partículas grossas são geralmente produzidas por processos mecânicos, decorrentes da fragmentação de partículas maiores e podem ser transportadas para outras localidades além do local de formação por ação dos ventos, como é o caso do spray marinho e das partículas do solo em suspensão. Processos como a condensação de vapores quentes, seguida da coagulação e aglomeração, assim como as reações gasosas, são responsáveis pela formação do material particulado fino.

1.2.1 Composição do MP₁₀

O aerossol de origem antrópica tem como componentes provenientes de combustíveis fósseis a fuligem, metais traços, material orgânico oxidado. Outras espécies orgânicas semi-voláteis, de origem antrópica ou natural, também são encontradas, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Por outro lado, as fontes predominantes de partículas naturais são sal marinho e poeiras minerais, com uma grande contribuição nas faixas de tamanho supermicro do modo grosso (Brasseur et al., 1999).

O material carbonáceo é constituído por compostos orgânicos primários e secundários. As fontes primárias de emissão são na maioria das vezes decorrentes da combustão incompleta da biomassa ou de combustíveis fósseis, evaporação de solventes orgânicos, processos industriais e emissões biogênicas, enquanto, as

fontes secundárias são decorrentes de reações fotoquímicas na atmosfera (Alves, 2005; Castanho, 1999).

O carbono presente nos aerossóis representa uma mistura complexa de diversas classes de compostos, normalmente referida como carbono orgânico, e uma massa de átomos de carbono (fuligem e grafite), chamada de carbono elementar, emitido diretamente para a atmosfera, predominantemente por processos de combustão. O carbono elementar ainda é um forte absorvedor da luz visível, o que contribui para o aquecimento da atmosfera (Alves, 2005).

1.2.1.1 Fração solúvel em água no MP₁₀

1.2.1.1.1 Espécies inorgânicas

Adamson et al. (1999) sugere que a fração solúvel do material particulado atmosférico é a fração de maior toxicidade, pois é mais eficientemente adsorvida pelo corpo humano, devido aos fluidos corpóreos serem aquosos.

Dados da literatura mostram que espécies inorgânicas como sulfato, nitrato e amônio são os componentes mais abundantes da fração solúvel inorgânica do material particulado (Aggarwal e Kawamura, 2009; Chen et al., 2003; Kai et al., 2007; Kang et al., 2010; Lin, 2002; Souza et al., 2010; Vasconcellos et al., 2010). Sulfato e nitrato são espécies secundárias, sendo formadas a partir da oxidação de óxidos de enxofre e nitrogênio, respectivamente, liberados principalmente durante a queima veicular, enquanto o íon amônio está presente na atmosfera por meio da neutralização da amônia por espécies ácidas, podendo também ser emitido de maneira direta.

A emissão de amônia na atmosfera acontece a partir de fontes biogênicas, como a decomposição de matéria orgânica e criação de animais, como também fontes antrópicas, como o uso de fertilizantes. Entretanto, nos grandes centros urbanos a emissão de amônia também pode apresentar relação com processos decorrentes do uso de catalisadores de três vias em veículos existentes no Brasil. Esses catalisadores, por meio de processos de redução e oxidação, convertem alguns gases emitidos durante a queima veicular em espécies de menor toxicidade para o meio ambiente, reduzindo NOx para nitrogênio gasoso (N₂), entretanto, estudos mostram que esse processo também pode levar a formação de amônia (Fontelene et al., 2009; Leal et al., 2004; Rangel e Carvalho, 2003).

A amônia presente na atmosfera reage preferencialmente com ácido sulfúrico, formado pela oxidação dos óxidos de enxofre, originando os sais sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) e monoidrogênio sulfato de amônio (NH₄HSO₄). O excesso de amônia presente no ar pode reagir posteriormente com ácido nítrico e também ácidos carboxílicos. Entretanto, a estabilidade do nitrato de amônio formado (NH₄NO₃) é bastante comprometida sobre altas temperaturas e com a diminuição da umidade relativa do ar, que favorece a decomposição desse sal às formas gasosas NH₃ e HNO₃ (Allen et al., 2004; Kai et al., 2007 e Souza et al., 2010).

O íon sódio é frequentemente mencionado como traçador de emissão de aerossóis marinhos em amostras de chuva e material particulado. Os íons cloreto, potássio, sulfato, magnésio e cálcio presentes no MP também pode ter origem da água do mar, entretanto, essa matriz ambiental não a única fonte desses íons. Espécies como magnésio e cálcio estão diretamente relacionadas como partículas do solo em suspensão, enquanto o potássio é conhecido como marcador de queima de biomassa. Cloreto pode apresentar relação com queima de lixo doméstico

(Vasconcellos, et al., 2007). Enquanto o sulfato está relacionado com formações secundárias a partir de emissões veiculares (Souza et al., 2010 e Verma et al., 2010).

1.2.1.1.2 Espécies orgânicas

Ácidos monocarboxílicos como o fórmico e acético, devido ao seu baixo peso molecular, são predominantes na fase gasosa da atmosfera. Essas espécies têm sido detectadas no material particulado em concentrações, aproximadamente, duas vezes menores quando comparadas às concentrações dos mesmos na fase gasosa. É importante ressaltar que essas espécies podem ser encontradas na forma de sais de acetato e formiato no material particulado atmosférico (Souza e Carvalho, 2001).

Os ácidos dicarboxílicos são os ácidos orgânicos mais abundantes na fase particulada da atmosfera. Dentre eles, o ácido oxálico tem sido a espécie majoritária, seguida pelos ácidos succínico e malônico (Chebbi e Carlier, 1996; Souza e Carvalho, 2001).

De acordo com Freitas (2008), os ácidos carboxílicos representam 16 a 35% da acidez nas águas de chuva em ambientes urbanos e 65% em áreas remotas. Trata-se das espécies orgânicas que podem contribuir para a poluição do ar nas grandes cidades, uma vez que são emitidos diretamente e formados por reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera e, podem ser prejudiciais à saúde humana, podendo provocar irritações nos olhos e problemas respiratórios.

As principais fontes naturais de emissão de ácidos carboxílicos são a biossíntese por bactérias, fungos, insetos (ácido fórmico), vegetação, que é responsável por 25 a 45% dos ácidos carboxílicos (fórmico, acético e pirúvico), o

pólen de plantas (sais de acetato e formiato) e os solos, porém, são necessários maiores estudos para atribuir o grau de contribuição deste último. De forma antrópica, os ácidos carboxílicos são emitidos pela queima da biomassa e pela queima de combustíveis (Castanho, 1999).

De acordo com estudos mais detalhados, as fontes antrópicas têm sido responsáveis pela emissão dos ácidos acético, fórmico e dicarboxílicos, enquanto as fontes biogênicas emitem ácido fórmico e acético (Chebbi e Carlier, 1996; Freitas, 2008; Lefer et al., 1994; Talbot et al., 1990).

Devido à forte propriedade hidrofílica e higroscópica, os ácidos dicarboxílicos podem reduzir a tensão superficial e afetar a formação de condensações de nuvem, e conseqüentemente, afetarem o equilíbrio da radiação global (Carvalho, 1999).

1.3 Queima da biomassa

A queima da biomassa ocasionada por fatores climáticos e ambientais ocorre a cerca de 400 milhões de anos e contribuiu para diversos desastres ecológicos, muitas vezes, de grande proporção (Arbex, 2001). De modo similar, a queima de material derivado de plantas e animais, produzida pelos seres humanos foi talvez o primeiro indício de poluição do ar em ambientes fechados, quando em tempos pré-históricos o homem também utilizou o fogo para cozinhar, aquecer e iluminar, provendo a emissão de novos compostos para a atmosfera (DRHEA, 2002).

De acordo com Arbex et al. (2004), a combustão da biomassa contribui para a emissão de gases tóxicos, material particulado e gases do efeito estufa nas regiões tropicais, influenciando significativamente nos processos físicos e químicos

que ocorrem na atmosfera, causando também alterações no pH da chuva e no balanço térmico do planeta, uma vez que espécies emitidas interferem na quantidade de radiação solar que é refletida no espaço.

Fazem parte da composição do tecido vegetal elementos como carbono, oxigênio, potássio, fósforo e nitrogênio, assim, durante a queima da biomassa são emitidos diversos compostos orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), conhecidos por suas características mutagênicas e carcinogênicas, e aldeídos, sendo que estes últimos muitas vezes são oxidados na própria atmosfera para ácidos carboxílicos, além de outros compostos como ácidos inorgânicos, compostos nitrogenados (orgânicos e inorgânicos), potássio na forma iônica, monóxido e dióxido de carbono, entre outros.

Em muitas zonas urbanas, na qual a atividade de queima de vegetação não é um fenômeno característico, podem ser encontradas quantidades significativas de poluentes emitidos durante a queima da biomassa. Esses poluentes podem ser transportados para outras regiões por ação das massas de ar. Assim, um fenômeno local, poderá acarretar em problemas globais, uma vez que os poluentes são transportados de um lugar para outro (Arbex et al., 2004).

No Brasil, a intensificação das atividades de queima da biomassa tornou-se mais evidente a partir da década de 70, com a elaboração do PRÓALCOOL, instituído pelo governo brasileiro como objetivo de estimular a produção do etanol, utilizando-o como combustível para automóveis. Essa época é marcada por grande aumento da queima de cana-de-açúcar, lembrando que esta atividade era exercida no Brasil desde a época da colonização portuguesa (Magalhães et al., 2007).

Na época da safra, a cana de açúcar é queimada na etapa de sua pré-colheita. O objetivo desta queima é de facilitar o trabalho durante a colheita e de

garantir a segurança dos trabalhadores, uma vez que o processo elimina excesso de folhas e espanta animais peçonhentos, que são bastante comuns neste tipo de plantação. Além disso, a queima também facilita o corte manual, auxilia na preparação da terra para novo plantio e aumenta a quantidade de açúcar por peso, uma vez que a massa de água é perdida durante o processo (Magalhães et al., 2007).

Existem alguns marcadores químicos característicos da queima de biomassa, como é o caso do potássio, bastante abundante nos vegetais uma vez que é um nutriente essencial para as plantas, e o levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranoose), sendo este um composto emitido durante a pirólise ou combustão incompleta da celulose (Simonet et al., 1999).

Como qualquer outra substância orgânica, a celulose, quando submetida ao aquecimento, sofre decomposição. Segundo Fabbri et al. (2009), esse processo segue duas vias de reação bastante competitivas: a primeira ocorre a baixas temperaturas, geralmente a temperaturas menores de 300°C, implicando na redução do peso molecular e, conseqüentemente, do grau de polimerização, devido ao aparecimento de radicais livres, liberação de água, formação de compostos carbonílicos, carboxílicos, hidroperóxidos, monóxido e dióxido de carbono. A segunda via de reação é a principal e é caracterizada pela despolimerização da celulose. Esta etapa compete de maneira significativa com a desidratação a temperaturas próximas a 300°C, todavia, predomina sob temperaturas mais elevadas do que a citada. A despolimerização está acompanhada por outro fenômeno caracterizado pela ruptura das ligações glicosídicas, juntamente com a substituição de grupos hidroxilas livres, levando à formação do levoglucosano.

1.4 Poluição nos centros urbanos

De acordo com Castanho (1999), os veículos automotores são uma das maiores fontes de poluição nas grandes cidades, pois os mesmos emitem grande quantidade de poluentes primários que afetam a concentração de poluentes secundários.

A queima de combustíveis fósseis, além de contribuir para a intensificação do efeito estufa, libera também quantidades significativas de óxidos de enxofre e de nitrogênio na atmosfera, sendo que estes, em contato com a água da chuva, podem diminuir o pH da mesma, ocasionando o fenômeno designado por chuva ácida, bastante comum nos grandes centros urbanos. É importante ressaltar que óxidos de nitrogênio também são liberados durante a queima da biomassa e, conseqüentemente também, durante a queima de combustíveis renováveis como o etanol. Segue abaixo as reações envolvidas no processo de formação da chuva ácida:

O processo de formação da chuva ácida acontece de maneira similar a qual foi mostrada acima quando são emitidos óxidos de nitrogênio na atmosfera. Grande parte dos compostos inorgânicos nitrogenados e derivados de enxofre está presente no material particulado na forma de nitritos (NO_2^-), nitratos (NO_3^-) e sulfatos (SO_4^{2-}).

Eles são indicativos tanto de poluição antrópica quanto biogênica, uma vez que são constituídos por elementos que fazem parte da composição da matéria orgânica, sendo emitidos na atmosfera pela queima da biomassa, queima de combustíveis fósseis, processos industriais, aerossol marinho emissão direta por plantas e outros organismos vivos (Castanho, 1999).

1.4.1 Poluição na região metropolitana de São Paulo

1.4.1.1 Caracterização da região

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está localizada a 23°S e 46°W, na porção sudeste do Brasil.

Segundo o Relatório de Qualidade do Ar da CETESB referente ao ano de 2003, a região apresenta uma área de 8051 km², possuindo uma população superior a 17 milhões de habitantes. Segundo dados atuais, a região possui hoje uma população superior a 19 milhões de habitantes distribuídos em seus 39 municípios (IBGE, 2010). Está localizada a uma altitude média de 720 metros, em uma área de aproximadamente 8.000 km² (1.700 km² de área urbanizada). A região urbanizada é cercada ao norte pela serra da Cantareira com altitudes que atingem até 1.200 metros, ao sul pela Serra do Mar com altitudes que, em geral, ultrapassam os 800 metros, a leste a serra de Paranapiacaba, além de outras a oeste que dificultam a dispersão dos poluentes. É por isso que a qualidade do ar piora com relação aos parâmetros monóxido de carbono, material particulado e dióxido de enxofre, durante os meses de inverno, quando as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão dos poluentes. Já o ozônio apresenta maiores concentrações na

primavera e verão, por ser um poluente secundário que depende da intensidade de luz solar para ser formado (CETESB 2003).

O município de São Paulo é drenado pelas bacias do Tietê, Pinheiros, Tamanduateí, entre outros. Está localizado a 60 km a noroeste do litoral e a uma altitude média de 860 m do nível do mar. O clima da cidade é resumido em duas estações do ano bem definidas, com um inverno seco e um verão bastante chuvoso (Castanho, 1999).

As fontes locais e regionais do material particulado, por meio da associação de suas concentrações com variáveis meteorológicas contribuem para a obtenção de dados mais completos. Análises de trajetórias de parcelas de ar já foram utilizadas para identificar a origem de massas de ar e a localização de fontes poluidoras ou zonas de emissão de poluentes que podem ser transportados sobre longas distâncias (Cobourn, 1999; Stunder, 1996; Stohl et al., 1995; Vasconcellos et al., 2007; Vasconcellos et al., 2010).

Os veículos automotivos representam a principal fonte de poluição na Região Metropolitana de São Paulo. Segundo dados coletados em 1999, aproximadamente 86% do transporte de passageiros é feito por ônibus e automóveis, enquanto, 14% restante é realizado por trens e metrô, o que se diverge bastante quando comparado a outras metrópoles como Nova Iorque e Tóquio, nas quais, respectivamente, o transporte por trens e metrô representam 72% e 61% (Castanho, 1999).

Dados da literatura mostram que os veículos movidos à gasolina e a diesel são as principais fontes de poluentes. A combustão incompleta destes combustíveis emite monóxido de carbono (CO), óxidos nitrogenados (NOx), dióxido de enxofre (SO₂), material particulado e hidrocarbonetos. Na combustão do etanol, são emitidos

hidrocarbonetos e aldeídos, que podem ser oxidados na atmosfera, levando à formação de ácidos carboxílicos (Castanho, 1999; Silva, 2005).

As cidades que compõem a grande São Paulo estão localizadas em uma região geográfica bastante desfavorecida no que diz respeito à dispersão de poluentes, fazendo com que a situação se agrave ainda mais no inverno, que é caracterizado por poucas chuvas (CETESB, 2003).

A RMSP sofre diversos tipos de problemas ambientais, entre os quais está a deterioração da qualidade do ar, devido às emissões atmosféricas de cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e por uma frota de aproximadamente 7,5 milhões de veículos, frota esta que representa 1/5 do total nacional. Esses dados são referentes ao ano de 2003 (CETESB, 2003).

A Figura 2 mostra a frota veicular correspondente ao ano de 2003 da RMSP, enquanto a Figura 3 mostra a quantidade de poluentes emitidos durante o ano de 2003 em tonelada por fonte poluidora. Os veículos movidos à gasolina representam quase a totalidade da frota veicular de 2003, enquanto, dados da CETESB referentes ao ano de 2009, mostraram uma diminuição para 54% dos veículos movidos à gasolina e um aumento dos veículos que podem utilizar dois combustíveis, representando estes 18% da frota nacional do ano de 2009. É importante ressaltar que a gasolina brasileira é uma mistura composta por 22% de etanol.

Figura 2- Frota veicular da RMSP durante o ano de 2003. Fonte: CETESB, 2003.

Figura 3- Quantidade de poluentes em toneladas emitidos durante o ano de 2003 na RMSP. Fonte: CETESB, 2003.

A Figura 4 foi extraída do Relatório da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo (CETESB, 2003). É possível notar que aproximadamente 30% do material particulado emitido neste ano teve como fonte principal os veículos pesado, enquanto quase 50% do material particulado originou-se a partir de processos

secundários e material em suspensão. Processos industriais e veículos leves somam 20% da contribuição na emissão de MP.

Figura 4- Emissões relativas por tipo de fonte- Região Metropolitana de São Paulo/2003. Fonte: CETESB, 2003.

1.5 Justificativas

Compreendendo a importância da determinação de poluentes atmosféricos no que diz respeito ao estudo da qualidade do ar, elaborou-se este estudo.

A existência de uma grande frota de veículos e também de um grande conjunto de indústrias fazem com que a atmosfera de São Paulo tenha características particulares e bastante comprometidas, no que diz respeito à qualidade do ar.

Fontes antrópicas e biogênicas possibilitam a existência de diversas espécies na atmosfera de metrópoles como São Paulo, decorrente de emissões veiculares, industriais, vegetação, decomposição de matéria orgânica e outras atividades humanas, assim como, a influência de transporte de massas de ar de outras regiões,

possibilitando a influência de aerossóis marinhos e também de aerossóis proveniente de regiões de queima de biomassa.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Estudar e identificar a composição química da fração solúvel em água do material particulado MP_{10} coletado durante os anos de 2003 e 2004 na Cidade Universitária, São Paulo, de modo a caracterizar as principais fontes de poluição que afetam o sítio de amostragem a partir de marcadores específicos.

Os seguintes íons foram determinados:

- Cátions: amônio (NH_4^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e sódio (Na^+);
- Ânions inorgânicos: sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), brometo (Br^-), cloreto (Cl^-), fluoreto (F^-) e fosfato (PO_4^{3-});
- Ânions Orgânicos: acetato, formiato, fumarato, oxalato e succinato.

2.2 Específicos

- Comparar os dados adquiridos com os dados atuais;
- Verificar o perfil das espécies estudadas e de MP_{10} em períodos de ocorrência e ausência de precipitação a partir de estudos de caso;
- Relacionar as espécies estudadas com as variáveis meteorológicas;
- Avaliar a influência do transporte de massas de ar na composição do material particulado;
- Investigar fontes de emissão dos poluentes.

3 METODOLOGIA

3.1 Caracterização da área de estudo

As amostras foram coletadas no teto do prédio do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da Universidade de São Paulo. A região abrange uma área verde dentro da cidade de São Paulo, rodeada por uma grande zona urbana, estando próxima a importantes vias de acesso à cidade de São Paulo, sendo essas vias caracterizadas por intenso tráfego veicular, incluindo até mesmo uma grande frota de veículos pesados como caminhões e ônibus.

3.2 Amostragem

Foram realizadas três campanhas de amostragens. Uma delas ocorreu durante o período que se estende de abril/2003 a maio/2004. A coleta foi feita considerando um intervalo de quinze dias entre cada amostragem, totalizando 28 amostras.

Foram realizados também, estudos de casos em dois períodos do ano de 2003, um deles durante o mês de março/2003 e outro durante o mês de julho/2003. No primeiro, a amostragem ocorreu durante cinco dias consecutivos, sendo este período caracterizado pela ocorrência de chuvas, enquanto, no mês de julho/2003 a amostragem ocorreu durante dez dias consecutivos, sendo esse período caracterizado pela ausência de chuvas, típico do inverno no Estado de São Paulo.

Cada amostragem foi realizada considerando um período de 24 horas de coleta.

O material particulado foi coletado em filtros de fibra de quartzo de (Pallflex, 25 cm x 20 cm), usando um amostrador de grande volume (Thermo Andersen, 10 μ m - Energética, Brasil), fluxo médio de 1,13 m³ min⁻¹, recomendado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos (Vasconcellos, 1996) (Figuras 5 e 6). Este amostrador permite a coleta de partículas abaixo de 10 μ m (PM₁₀) de diâmetro aerodinâmico.

Os filtros de fibra de quartzo foram lavados previamente com água deionizada (18 M Ω cm), sob agitação de 70 rpm durante 90 minutos, com o objetivo de remover resíduos iônicos. Posteriormente, os mesmos foram secados em estufa e aquecidos em um forno a 800°C por 8 horas, visando remover as impurezas orgânicas.

Figura 5- a.) Amostrador de grande volume. b.) Cabeça de separação.

O ar ambiente foi succionado para o interior do amostrador passando através do filtro. A concentração das partículas em suspensão foi calculada determinando-se a massa do material coletado e o volume amostrado.

Após as coletas, os filtros foram pesados, envolvidos com folha de papel alumínio, mantidos em sacos plásticos vedados e estocados em um refrigerador ($\pm 4^{\circ}\text{C}$).

Figura 6.- Filtro de fibra de quartzo no amostrador de grande volume após a coleta do MP_{10} .

3.3 Experimental

3.3.1 Extração dos íons solúveis

Foram recortados círculos de 47mm de diâmetro dos filtros de fibra de quartzo para as análises. A extração foi feita utilizando 20 mL de água deionizada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) sob agitação mecânica em 100 rpm durante 90 minutos (mesa agitadora, Q225 – Quimis®), à temperatura ambiente. Os extratos foram filtrados em membrana Millipore Millex GV (PVDF $0,22 \mu\text{m}$ x 33mm de diâmetro) e estocados em frascos de polietileno, sob refrigeração ($\pm 4^{\circ}\text{C}$). A determinação das espécies solúveis em água foi realizada logo após a extração.

Ambos os frascos de polietileno (extração e de estoque) foram previamente lavados com detergente líquido (Extran diluído em água deionizada) e enxaguados

com água destilada e posteriormente com água deionizada, secados à temperatura ambiente.

3.3.2 Determinação das espécies estudadas

3.3.2.1 Técnicas analíticas

3.3.2.1.1 Cromatografia de íons

As espécies inorgânicas foram determinadas por cromatografia de íons, que é uma técnica baseada em uma reação entre os íons de uma solução e uma substância sólida contendo grupos funcionais (fase estacionária), que podem fixar os íons como resultado de uma força eletrostática. Devido à diferença de afinidade entre os íons presentes na solução e a fase estacionária, a separação é possível.

Diversos trabalhos da literatura utilizam a cromatografia de íons como técnica analítica para a determinação de espécies solúveis em água do material particulado atmosférico, assim como para outras amostras ambientais, pois a técnica possibilita uma análise simultânea de várias espécies iônicas (Allen et al., 2004; Freitas e Solci, 2009 ; Kai et al., 2007; Kang et al., 2010; Karthikeyan e Balasubramanian, 2006; Kholder e Hassan, 2008; Kumagai et al., 2009; Kundu et al., 2010; Mkoma et al., 2009; Maenhaut et al., 2008; Souza et al., 2010; Suzuki et al., 2008; Verma et al., 2009; Vasconcellos et al., 2007; Vasconcellos et al., 2010).

As análises foram realizadas usando o Sistema de Cromatografia de Íons (Equipamento Metrohm), que consiste em um sistema de separação analítica, composto por um detector de condutividade.

As corridas no sistema ocorreram no modo isocrático, utilizando 20 µL de amostra.

As seguintes condições foram empregadas para a análise dos ânions inorgânicos e também do oxalato: coluna Metrosep A Sup 5 _ 250/4.0 mm, solução de NaHCO₃ ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) com Na₂CO₃ ($3,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) como eluente, solução de H₂SO₄ 5×10^{-2} mol L⁻¹ como regenerante, velocidade de fluxo do eluente igual a 0,70 mL min.⁻¹, pressão do sistema de 11 MPa e tempo de corrida igual a 30 minutos.

Para determinação das espécies catiônicas foram utilizadas as seguintes condições: coluna MetroSep C₂_150, solução de H₂C₂O₄ ($2,7 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) como eluente, velocidade de fluxo igual a 1 mL min⁻¹, pressão do sistema de 3 MPa e tempo de corrida igual a 20 minutos.

Com o objetivo de reduzir a condutividade de fundo do eluente, para a determinação dos ânions inorgânicos e também do oxalato, foi utilizado um sistema de supressão química, composto por membranas de troca catiônica, dispostas entre a coluna de separação e o detector. A amostra com o eluente passa por essas membranas, ocorrendo a seguinte reação química:

Como o ácido carbônico formado é um ácido fraco, permanece na forma molecular, assim, não afeta a condutividade. Após a supressão química, um fluxo da solução regenerante de ácido sulfúrico é acionado em direção contrária, regenerando as membranas.

A utilização de ácido oxálico como eluente para determinação de cátions não requer o uso de supressão química, uma vez que se trata de um ácido fraco, logo, de baixa condutividade.

3.3.2.1.2 Cromatografia de exclusão de íons

A determinação dos ânions orgânicos (fumarato, formiato, succinato e acetato) ocorreu via cromatografia de exclusão de íons, utilizando o mesmo equipamento cromatográfico mencionado anteriormente, no qual foi acoplado a coluna MetroSep Organic Acid.

A separação das espécies ocorreu em meio fortemente ácido, utilizando uma solução de HClO_4 $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ como eluente, o que faz com as espécies analisadas permaneçam na forma não dissociadas. As moléculas de água formam uma esfera de hidratação em torno dos grupos funcionais ácido sulfônico da fase estacionária, resultando em uma camada com carga parcialmente negativa (Membrana de Donnan), que é impermeável a ânions. Assim, os ácidos orgânicos, por não estarem dissociados, podem atravessar essa camada, interagindo com a fase estacionária, permitindo a separação.

As análises foram feitas utilizando 20 μL de amostra, velocidade de fluxo igual a $0,50 \text{ mL min}^{-1}$, pressão do sistema igual a 3 MPa e o tempo de corrida foi de 20 minutos.

Foi utilizado um sistema de supressão química igual o mencionado anteriormente, porém, utilizou-se como regenerante uma solução de LiCl $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A condutividade do eluente é diminuída substituindo os prótons (H^+) altamente condutivos, por cátions de baixa condutividade com o Li^+ . Assim, com o aumento do pH do eluente, a dissociação dos ácidos orgânicos é favorecida, repondo os prótons altamente condutivos na solução, permitindo a detecção por condutividade.

3.3.2.2 Curva analítica

Para determinar as espécies traços de interesse, foram feitas curvas analíticas utilizando soluções de padrões certificados diluídos.

As curvas de calibração foram construídas a partir da injeção de nove soluções padrões diluídas, cujas concentrações variaram de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ até $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para a determinação de ânions inorgânicos e cátions e de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ até $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para a determinação dos ânions orgânicos.

Parâmetros analíticos como limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ) e coeficiente de correlação das curvas analíticas (R^2) estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros analíticos

Espécies	LD (ng m^{-3})	LQ (ng m^{-3})	R^2
Acetato	0,9	2,7	0,9991
Formiato	1,2	3,6	0,9990
Fumarato	1,2	3,9	0,9990
Oxalato	12,1	36,7	0,9992
Succinato	2,4	7,6	0,9961
F⁻	9,1	27,9	0,9996
Cl⁻	12,0	38,0	0,9991
NO₂⁻	7,6	22,8	0,9997
Br⁻	7,6	23,4	0,9996
NO₃⁻	36,0	12,0	0,9991
PO₄³⁻	16,0	49,0	0,9987

Continua

Espécies	LD (ng m ⁻³)	LQ (ng m ⁻³)	R ²
SO₄²⁻	22,5	68,0	0,9994
Na⁺	26,0	80,0	0,9963
NH₄⁺	7,0	20,9	0,9996
K⁺	12,1	36,7	0,9992
Mg²⁺	17,0	52,0	0,9980
Ca²⁺	15,0	46,0	0,9986
Conclusão			

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

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S}$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S}$$

Onde, s é a estimativa do desvio padrão da resposta, e S é a inclinação ou o coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004).

3.3.2.3 Teste de recuperação

Visando averiguar a confiabilidade do método analítico empregado, foram realizados testes de recuperação com todas as espécies estudadas. Tais testes foram feitos adicionando-se quantidades conhecidas dos padrões certificados ao filtro de fibra de quartzo, que foram previamente limpos e tratados.

Após os círculos de 47mm do filtro de fibra de quartzo serem impregnados com quantidades conhecidas dos padrões, os mesmos foram armazenados em geladeira por 24hs e, em seguida, foram realizados os procedimentos analíticos de extração e quantificação, assim como descrito anteriormente.

O percentual de recuperação (% R) foi calculado da seguinte forma:

$$\% R = \frac{C1 - C_{branco}}{C2} \times 100$$

Onde:

C1 = Concentração obtida após o ensaio de recuperação

C branco = Concentração do branco

C2 = Concentração esperada

Os resultados dos percentuais de recuperação de cada espécie estudada estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2- Recuperação das espécies estudadas

	Recuperação Média (%)	Desvio Padrão Relativo (%)	N
Acetato	81	8	10
Formiato	87	7	10
Fumarato	100	18	10
Oxalato	105	7	10
Succinato	104	17	10
F⁻	103	4	10
Cl⁻	113	5	10
NO₂⁻	101	16	10
Br⁻	102	4	10
NO₃⁻	105	5	10
PO₄³⁻	104	5	10
SO₄²⁻	108	6	10
Na⁺	91	10	10
NH₄⁺	101	2	10
K⁺	109	18	10
Mg²⁺	106	5	10
Ca²⁺	102	11	10

De acordo com a Tabela 3, que relaciona a concentração do analito com o intervalo de recuperação aceito, todas as espécies estudadas apresentaram boa recuperação, uma vez que o intervalo de concentração trabalhado nas curvas analíticas está na ordem de partes por bilhão (ppb), portanto, é aceitável um intervalo de recuperação entre 40 e 120%.

Tabela 3- Intervalo de recuperação aceito em função da concentração do analito

Concentração do analito (%)	Intervalo de recuperação aceito (%)
≥ 10	98 – 102
≥ 1	97 – 103
$\geq 0,1$	95 – 105
$\geq 0,01$	90 – 107
$\geq 0,001 \geq 0,00001$	80 – 110
$\geq 0,000001$	60 – 115
$\geq 0,0000001$	40 – 120

Fonte: Brito et al, 2003.

3.4 Trajetórias de massas de ar

Como o objetivo investigar as fontes de emissão de MP_{10} , foram construídas trajetórias de massas de ar a partir do modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model), disponível na página do Air Resources Laboratory. Tais trajetórias foram construídas considerando um período de 96 horas antecedentes à data de amostragem e 500 m de altitude. Os arquivos são gerados em formato KMZ, os quais podem ser visualizados pelo Google Earth. Adicionalmente, os focos de queimadas referentes ao dia de amostragem foram colocados, utilizando a portal de Monitoramento de Queimadas do INPE (Instituto

Nacional de Pesquisas Energéticas).

3.5 Correlação de Pearson

Foram construídas matrizes de correlação (Correlação de Pearson) para as espécies estudadas em cada estação do ano. Por meio desta matriz é possível verificar se existe relação entre duas ou mais variáveis, assim, a partir do coeficiente de correlação (R^2), é possível estudar as fontes de emissão das espécies determinadas, sendo, portanto, uma ferramenta estatística importante para esse estudo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Condições meteorológicas

Os dados meteorológicos foram adquiridos pela Estação Climatológica do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. As variáveis meteorológicas utilizadas foram temperatura, umidade relativa do ar e precipitação.

O gráfico presente na Figura 7 representa as variações meteorológicas referentes ao período de janeiro/2003 a maio/2004.

Figura 7- Variações meteorológicas referentes às medias mensais de temperatura, precipitação e umidade relativa do ar para o período de janeiro/2003 a maio/2004.

Os dados presentes na Figura 7 mostram uma menor ocorrência de chuvas durante o período que se estende de maio/2003 a setembro/2003, sendo estes os meses no qual a temperatura apresentou valores mais baixos, coincidindo com as características climáticas do sítio de estudo, que apresenta a divisão de duas estações bastante distintas: com um inverno seco e um verão chuvoso.

O outono/2003 apresentou menor ocorrência de chuvas em relação ao outono/2004. Enquanto, no primeiro foi observado índices máximos de precipitação igual a 110 mm (março/2003), no outono/2004 o valor mais elevado de precipitação foi igual a 270 mm (abril/2004).

4.2 Estudo sazonal

4.2.1 Material particulado MP_{10}

As concentrações de MP_{10} coletados ao longo das estações do ano estão representadas na Figura 8, de modo a mostrar a concentração média do material particulado (MP_{10}) e também a faixa de concentrações obtidas em cada estação.

A maior concentração média de material particulado inalável foi determinada no inverno/2003 ($70 \mu\text{g m}^{-3}$). O outono/2003 ($58 \mu\text{g m}^{-3}$) foi a segunda estação que apresentou mais alta concentração média, seguido pelo outono/2004 ($39 \mu\text{g m}^{-3}$), verão 2003/2004 ($33 \mu\text{g m}^{-3}$) e primavera/2003 ($31 \mu\text{g m}^{-3}$).

Considerando a faixa de concentração MP_{10} obtida em cada estação do ano, o inverno/2003 e o outono/2003 foram as estações que apresentaram maiores variações na concentração de MP_{10} (27 a $117 \mu\text{g m}^{-3}$ e 29 a $116 \mu\text{g m}^{-3}$).

Figura 8 - Concentração média de material particulado MP₁₀ e intervalo de concentrações obtidas em cada estação do ano.

As Figuras 9 e 10 representam as trajetórias de chegada de massas de ar ao sítio de amostragem, juntamente com os focos de queimadas, referentes aos dias 17 de julho de 2003 e 22 de setembro de 2003, respectivamente, datas, estas, de maior concentração de MP₁₀ durante o período estudado.

Em ambas as figuras é possível observar que a massa de ar que chega ao sítio de estudo passou por focos de queimadas. No primeiro caso, a massa de ar tem origem no interior do estado de São Paulo, passando pelo sul de Minas Gerais. Durante esse trajeto, observa-se a passagem dessa massa de ar por alguns focos de queimadas. Enquanto no segundo caso, temos uma trajetória que se origina no Oceano Atlântico, passando pelo estado do Rio de Janeiro e litoral de São Paulo, confrontando-se, durante esse trajeto, com um número de focos de queimadas mais elevado comparado ao primeiro caso.

O recebimento de aerossóis provenientes de regiões de queimadas contribui para o aumento da concentração de material particulado.

Figura 9- Trajetória de chegada de massa de ar e número de focos de queimadas referente ao dia 17 de julho de 2003.

Figura 10- Trajetória de chegada de massa de ar e número de focos de queimadas referente ao dia 22 de setembro de 2003.

O nível máximo de material particulado inalável recomendável no Brasil, de acordo com a CONAMA 03/90, é igual a $150 \mu\text{g m}^{-3}$, assim, analisando o gráfico da Figura 8, nenhuma amostra apresentou concentração de MP_{10} acima do limite recomendado.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, a concentração máxima recomendada de material particulado inalável é igual a $50 \mu\text{g m}^{-3}$, o que mostra que apenas as estações primavera/2003 e verão 2003/2004 apresentaram todas as concentrações de MP_{10} dentro do limite recomendado pela OMS, ressaltando que a variação da concentração de MP_{10} para o outono/2003, inverno/2003 e outono/2004 foi, respectivamente, igual a 29 a $116 \mu\text{g m}^{-3}$, 27 a $117 \mu\text{g m}^{-3}$ e 28 a $66 \mu\text{g m}^{-3}$.

A Tabela 4 foi construída a partir de dados fornecidos pela CETESB. Ela mostra o intervalo de concentração de MP_{10} em função de conceitos atribuídos à qualidade de ar. Considerando o limite de MP_{10} estabelecidos pela legislação brasileira, a qualidade do ar pode ser classificada como boa, considerando concentração máxima de MP_{10} igual a $50 \mu\text{g m}^{-3}$, ou regular, na qual a concentração de MP_{10} deve estar entre 50 e $150 \mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 4 – Qualidade do ar em função da concentração de MP_{10}

Qualidade do ar	$\text{MP}_{10} (\mu\text{g m}^{-3})$
Boa	0 – 50
Regular	50 – 150
Inadequada	150 – 250
Má	250 – 420
Péssima	> 420

Fonte: Adaptada. CETESB, 2010.

O gráfico presente na Figura 11 mostra as concentrações de material particulado obtidas ao longo de cada estação do ano. Observa-se que apenas na primavera/2003 e no verão 2003/2004, todos os dias referentes à amostragem apresentaram qualidade do ar considerada como boa. No inverno/2003 foi constatado que 60% dos dias de amostragem apresentaram a qualidade do ar regular, enquanto, no outono/2003 e outono/2004, 33% e 20% dos dias de amostragem, respectivamente, apresentaram qualidade do ar regular.

De acordo com a CETESB (2010), em dias cuja qualidade do ar esteja regular, a saúde da população em geral não é afetada, apenas pessoas do grupo sensível (idosos, crianças, cardíacos e pessoas com problemas respiratórios) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço.

Figura 11- Concentração de MP₁₀ referente a todos os dias de amostragem, divididas por estação do ano.

4.2.2 Percentual de contribuição dos íons solúveis

A Figura 12 mostra a composição média do MP₁₀ por estação do ano, considerando a fração analisada e não analisada do material particulado nesse trabalho. Com exceção do verão 2003/2004 e da primavera/2004, nos quais a

contribuição das espécies analisadas correspondeu a 20%, a fração solúvel em água representou aproximadamente 15% da massa total do MP₁₀.

Figura 12 - Percentual de contribuição das espécies analisadas por estação do ano.

A Figura 13 mostra o percentual de participação em massa das classes de compostos estudadas, dentro da fração solúvel em água do MP₁₀ por estação do ano. Observa-se que os ânions representam as espécies majoritárias em todas as estações, seguido dos cátions e ácidos carboxílicos.

Os gráficos mostram um perfil bastante parecido para o outono/2003 e outono/2004, estações nas quais os ânions representam 70% e os cátions 27%, enquanto, nas demais estações o percentual encontrado para os ânions foi de aproximadamente 55% e para os cátions de 40%.

Figura 13- Composição da fração solúvel em água do MP₁₀ por estação do ano.

4.2.3 Ânions orgânicos

A Figura 14 mostra a concentração média por estação do ano de cada ânion orgânico estudado e também os valores máximos e mínimos de concentração obtidos em cada período.

A maior concentração média total dessas espécies foi encontrada no inverno/2003 (459 ng m⁻³), enquanto a menor concentração total foi encontrada no outono/2004 (120 ng m⁻³).

É possível perceber predominância de oxalato em relação aos demais. A presença deste na atmosfera tem origem de fontes antrópicas, destacando as emissões veiculares e a queima de biomassa (Chebbi e Carlier, 1996). Essa situação já era esperada, uma vez que São Paulo é um sítio tipicamente urbano.

Figura 14 - Concentração média dos ânions orgânicos por estação do ano e os respectivos valores máximos e mínimos de cada espécie.

As concentrações médias de oxalato mantiveram-se próximas durante o outono/2003, primavera/2003 e o verão 2003/2004, apresentando um pequeno aumento no inverno/2003, decorrente da concentração de uma amostra coletada em 22 de setembro de 2003, data na qual a concentração de MP_{10} também foi a mais elevada. Essa elevada concentração de oxalato pode apresentar relação com aerossóis provenientes de queimadas, assim, como mostrado nas trajetórias de massas de ar.

Dados da literatura mostram que o oxalato tem sido encontrado em maiores quantidades em relação aos demais tanto em áreas urbanas como em áreas rurais (Vasconcellos et al., 2007; Wang et al., 2007). De acordo com Wang et al (2007), o oxalato pode ser formado a partir da foto oxidação de ciclo oleofinas e dioleofinas alifáticas, sendo essas emitidas por veículos automotores, em contato com ozônio troposférico. Além disso, este composto também pode ser formado a partir da auto-

oxidação de solventes industriais, destacando os aldeídos e cetonas, queima de biomassa e pela oxidação de lipídios liberados durante o cozimento de carnes.

Analisando o perfil das estações do ano, a formiato foi a segunda espécie mais abundante, seguida do succinato. A presença de formiato na atmosfera pode ter origem biogênica, antrópica como também formações secundárias (Souza e Carvalho, 1997).

Durante o inverno, o formiato apresentou um brusco aumento, o que sugere que as baixas temperaturas existentes nesta estação contribuam para que o mesmo passe da fase gasosa para fase particulada (Wang et al., 2007). Além disso, apesar das baixas temperaturas características dessa estação, em alguns momentos dos dias de inverno foram registrados valores elevados de temperatura, que combinados com a dificuldade de dispersão dos poluentes, por conta do clima seco, podem ter contribuído para a intensificação das reações fotoquímicas, sendo esta a via de formação secundária desta espécie.

O perfil diferente apresentado entre os íons formiato e acetato ao longo das estações do ano pode indicar que os mesmos se originaram por fontes diferentes.

A presença de succinato pode ter relação com emissões veiculares (Chebbi e Carlier, 1996).

A Figura 15 mostra as razões mássicas entre formiato e acetato em cada estação do ano e a razão entre a média anual destas espécies.

Em todas as estações houve predominância de formiato em relação ao acetato, o que indica que reações fotoquímicas podem contribuir mais significativamente com a presença destas espécies na atmosfera de São Paulo em relação às emissões diretas, na qual o acetato é predominante em relação ao formiato (Chebbi and Calier, 1996; 1996; Wang et al., 2007).

Figura 15- Razões entre os ânions formiato e acetato (ng m^{-3}) por estação do ano.

4.2.4 Espécies inorgânicas

A Tabela 5 mostra a faixa de concentração das espécies inorgânicas estudadas por estação do ano, destacando o maior valor de concentração encontrado para cada íon, enquanto o gráfico presente na Figura 16 mostra a concentração média dos ânions e cátions em cada estação do ano.

O inverno/2003 foi a estação de maior concentração média das espécies inorgânicas estudadas (7322 ng m^{-3}), enquanto o outono/2004 apresentou as

menores concentrações (4091 ng m^{-3}). Entretanto, algumas espécies apresentaram valores máximos de concentração em outras estações do ano.

Não houve uma variação significativa da concentração de potássio ao longo do período que se estende do outono/2003 à primavera/2003, considerando a faixa de valores obtidas por estação do ano, enquanto, no outono/2004, o valor máximo encontrado está muito próximo aos valores mínimos encontrados nas demais estações.

As concentrações de cálcio obtiveram valores mais dispersantes no outono/2003 e inverno/2003, atingindo valores máximos de concentração iguais a 1269 e 1368 ng m^{-3} , respectivamente.

Tabela 5 - Faixa de concentração das espécies inorgânicas estudadas por estação do ano

	Outono/ 2003 (n=6)	Inverno/ 2003 (n=5)	Primavera/ 2003 (n=6)	Verão 2003/2004 (n=6)	Outono/ 2004 (n=5)
F^-	LQ- 21	<LQ	<LQ-13	<LQ	<LQ-9
Cl^-	65-414	148– 766	10– 682	72-703	<LD-499
NO_2^-	ND	<LQ	<LQ	ND	ND
Br^-	ND-12	ND- 9	ND	ND- 18	<LQ
NO_3^-	429- 3625	435- 2036	115-2099	292-785	131-1703
PO_4^{3-}	<LQ- 157	<LQ-18	ND-38	ND-59	ND-12
SO_4^{2-}	664-3381	1083-4113	687-4369	893 - 4585	600-3689
Na^+	33-1089	67-682	69-1457	42- 1709	<LQ-811
NH_4^+	112-1263	492- 2316	71-1763	212-1988	146-530
K^+	160- 1762	144-1342	167- 1761	106-721	<LQ-194
Mg^{2+}	40- 159	<LQ-132	<LQ-60	<LQ-98	<LQ-31
Ca^{2+}	289-1269	195- 1368	219-860	175-438	30-354

Todos os dados encontram-se em ng m^{-3}

ND= Não determinado.

O íon sulfato foi a espécie que apresentou maior concentração média em todas estações, não apresentando grande variações sazonais durante o período de estudo. A predominância do íon sulfato em relação aos demais condiz com muitos dados da literatura (Allen et al., 2004; Suzuki et al., 2008; Sathrugnan e Balasubramanian, 2005; Fang et al., 1999; Kai et al., 2007; Hassan e Khoder, 2008).

Figura 16 - Concentração média das espécies inorgânicas por estação do ano.

A presença do íon sulfato em São Paulo pode estar relacionada com emissões veiculares, sendo formado na própria atmosfera a partir da oxidação de SO_2 liberado a partir da queima de combustíveis. Segundo Kumagai et al (2009), a alta concentração de sulfato na atmosfera é um indicativo que de a mesma esteja fotoquimicamente ativa, o que também pode levar à formação de ácidos carboxílicos e compostos orgânicos voláteis.

Juntamente com o sulfato, espécies como nitrato e amônio compuseram a fração majoritária das espécies solúveis em água determinadas nesse estudo. Essas duas espécies apresentam formação secundária e podem estar combinadas na forma de nitrato de amônio.

O nitrato é formado na atmosfera a partir da oxidação de NO_x, sendo esse emitido principalmente por veículos automotores, enquanto, o amônio é formado a partir da neutralização da amônia por espécies ácidas. Segundo Verma et al.(2010), a emissão de amônia tem como fonte principal a criação de animais, decomposição de matéria orgânica e uso de fertilizante. Alguns autores também apontam que a presença de amônia/amônio nos grandes centros urbanos pode apresentar relação com emissões veiculares, devido ao uso de veículos com catalisadores de três vias, promovendo a redução dos NO_x para N₂ e NH₃ (Fontelene et al., 2009; Leal et al., 2004; Rangel e Carvalho, 2003).

Havendo excesso de amônia no ar, após a reação com todo ácido sulfúrico ter sido completada, a reação de neutralização irá se proceder em fase gasosa com ácido nítrico, formando nitrato de amônio (NH₄NO₃) (Souza et al., 2010). Abaixo seguem as reações envolvidas:

O nitrato de amônio é um sal de baixa estabilidade quando submetido a elevadas temperaturas, decompondo-se na forma de amônia e ácido nítrico que passam da fase particulada para fase gasosa (Kai et al., 2007 e Souza et al., 2010). Assim, analisando o gráfico presente na Figura 16, observa-se um perfil similar entre

este íons, os quais apresentam diminuição da concentração nas estações mais quentes (primavera e verão), o que pode ser justificado pela baixa estabilidade do nitrato de amônio em temperaturas mais altas.

4.2.4.1 Espécies derivadas de sal marinho

Espécies iônicas como cloreto, sulfato, potássio, magnésio e cálcio presentes no material particulado atmosférico podem ter origem marinha, uma vez que este íons fazem parte da constituição da água do mar, podendo ser transportados a outras regiões juntamente com o aerossol marinho (Kang et al., 2010; Souza et al., 2010).

Segundo Souza et al. (2010), o íon sódio pode ser utilizado como conservativo da água do mar em amostras de chuva e de material particulado, assim, conhecendo-se a concentração de sódio é possível determinar a contribuição de origem marinha de íons como sulfato, magnésio, potássio e cálcio.

As concentrações de origem marinha das espécies citadas foram calculadas utilizando a seguinte expressão:

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

Onde:

$[X]_{\text{mar}}$ = concentração de SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} no material particulado atmosférico, cuja concentração é atribuída exclusivamente à água do mar

$([X]/[Na^+])_{\text{mar}}$ = proporção entre a espécie X e sódio existente na água do mar.

$[Na^+]_{\text{analisado}}$ = Concentração de sódio analisada.

Segundo Souza et al. (2010), espécies como amônio e nitrato estão presentes na água do mar em concentrações traços e variáveis, assim, considerou-

se que estes íons sejam formados exclusivamente pela neutralização da amônia e oxidação do NO_x, respectivamente. Souza et al. (2010) também propõem que elementos com sódio, potássio, magnésio e cálcio podem fazer parte da constituição da fração insolúvel do material particulado atmosférico quando associados a minerais formadores da crosta terrestre.

O íon cloreto também é de origem marinha, entretanto, devido a ocorrências de reações químicas, que serão discutidas mais adiante nesse trabalho, durante o transporte de massas de ar, há perda de cloreto da fase particulada para a fase gasosa devido à formação de HCl, que é volátil, assim, seria um erro estimar a concentração marinha dessa espécie desconsiderando tais perdas.

A concentração referente à contribuição marinha dos íons sulfato, potássio, magnésio e cálcio foram calculadas a partir da expressão discutida anteriormente, considerando as seguintes proporções mássicas entre as respectivas espécies e sódio: 0,246; 0,037; 0,12 e 0,036.

A Figura 17 mostra a concentração das espécies derivadas de sal marinho, enquanto, a Figura 18 representa essas concentrações juntamente com a fração dessas espécies não derivadas de sal marinho e a fração total dessas espécies determinadas no MP₁₀.

Observa-se que quase a totalidade dos íons sulfato, cálcio e potássio encontram-se na fração não derivada de sal marinho, o que propõem a formação secundária do sulfato a partir da oxidação de óxidos de enxofre é a principal responsável pela presença desta espécie na atmosfera do sítio de estudo. Enquanto, partículas do solo em suspensão e a queima de biomassa, respectivamente, são as principais responsáveis pela emissão de cálcio e potássio presente na atmosfera do sítio estudado.

Figura 17 - Concentração média de cálcio, magnésio, potássio e sulfato derivado de sal marinho por estação do ano.

Em algumas estações do ano, a concentração de magnésio foi mais elevada na fração de origem marinha, ao passo que durante o verão 2003/2004 e outono/2004 toda concentração encontrada originou-se de aerossóis marinhos. Grande parte do magnésio presente no solo pode estar combinado em formas não solúveis em água, o que justifica as baixas concentrações encontradas deste cátions e também a predominância de origem marinha.

Figura 18 - Comparação entre as concentrações de cálcio, magnésio, potássio e sulfato de origem marinha, não marinha e a concentração total dessas espécies.

4.2.5 Balanço de carga e razões diagnósticas

O balanço de carga entre as espécies solúveis em água pode ser uma ferramenta útil para determinar a composição da fração solúveis do material particulado atmosférico, assim como as razões diagnóstico entre algumas espécies.

A Tabela 6 mostra o balanço de carga e algumas razões entre as concentrações de espécies determinadas ao longo das estações do ano. Todos os cálculos foram realizados a partir dos valores de concentração em ng m^{-3} .

Tabela 6 – Balanço de carga e razões diagnósticos entre algumas espécies por estação do ano.

neq m ⁻³	Out./2003	Inv./2003	Prim./2003	Ver. 2003/2004	Out./2004
Σcátions/Σânions	1,7	1,5	1,6	1,5	0,9
Deficiência de cátions (%)	-	-	-	-	5
Deficiência de ânions (%)	31	33	36	34	-
Na ⁺ /Cl ⁻	3,2	0,7	2,1	1,2	1,7
NH ₄ ⁺ /SO ₄ ²⁻	1,8	1,4	1,1	0,9	0,8
NH ₄ ⁺ / (NO ₃ ⁻ + SO ₄ ²⁻)	0,9	0,9	0,8	0,6	0,6

O balanço de cargas mostra um déficit de ânions em todas as estações do ano, com exceção do outono/2004, o qual apresentou um déficit de cátions de 5%. Os valores obtidos pela deficiência de ânions nas demais estações foram muito próximos (entre 31 e 36%).

O inverno/2003 foi a única estação que apresentou excesso de cloreto em relação ao sódio, sugerindo que nesta estação possa ter ocorrido uma contribuição mais significativa de outras fontes de cloreto, além do sal marinho. A presença de cloreto em regiões urbanas pode apresentar relação com a queima de plásticos.

Por meio das razões entre amônio e sulfato é possível constatar a presença de sulfato de amônio em todas as estações do ano e também de nitrato de amônio no outono/2003, inverno/2003 e primavera/2003. Nestas estações, a razão entre amônio e sulfato mostra que o amônio está em excesso, entretanto, mesmo nessas

estações o íon nitrato pode estar combinado com outras espécies, uma vez que há excesso de nitrato em relação ao amônio.

4.2.6 Correlações

A seguir serão discutidas os coeficientes de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas, durante cada estação do ano, buscando encontrar maiores explicações quanto às fontes de poluição que afetaram o local de amostragem no período de estudo.

4.2.6.1 Outono/2003

Analisando a Tabela 7, é possível observar uma forte correlação entre os íons sulfato e sódio, propondo que massas de ar provindas de regiões marinhas possam contribuir para a presença destas espécies na atmosfera de São Paulo durante o outono 2003, podendo também ser possível a existência de uma fonte local destes íons.

O estudo das trajetórias de massas de ar para essa estação mostraram que 80% das massas de ar que chegaram nos dias de amostragem vieram de regiões marinhas.

A moderada correlação entre acetato e magnésio pode evidenciar que esta espécie orgânica foi transportada para o local de amostragem a partir de material em suspensão do solo, decorrente do fenômeno de adsorção.

Tabela 7- Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante o outono de 2003

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	0,229										
K ⁺	0,112	0,018									
Mg ²⁺	0,031	0,000	0,484								
Ca ²⁺	0,131	0,031	0,837	0,615							
HCOO ⁻	0,418	0,000	0,002	0,484	0,066						
CH ₃ COO ⁻	0,235	0,019	0,039	0,603	0,189	0,951					
Cl ⁻	0,000	0,083	0,726	0,896	0,720	0,956					
NO ₃ ⁻	0,451	0,023	0,152	0,006	0,237	0,050	0,001				
SO ₄ ²⁻	0,767	0,985	0,008	0,802	0,019	0,332	0,204	0,032	0,079		
C ₂ O ₄ ²⁻	0,012	0,232	0,799	0,006	0,589	0,011	0,042	0,550	0,218	0,067	
Succinato	0,017	0,004	0,332	0,083	0,182	0,073	0,005	0,077	0,024	0,046	0,177

É importante ressaltar que, os íons cálcio e potássio apresentaram forte correlação, o que se pressupõe que grande parte deste material em suspensão provém de regiões onde ocorreu a queima de biomassa.

É provável que a presença de oxalato tenha relação com a queima de biomassa, devido à forte correlação com potássio, sendo que sua presença no material particulado também apresenta relação com material do solo, apresentando moderada correlação com cálcio. Assim, partículas do solo proveniente de locais onde ocorreram queimadas contribuem para a presença de oxalato na atmosfera de São Paulo durante o outono/2003.

A elevada correlação entre acetato e formiato propõem que eles sejam emitidos pela mesma fonte ou pode ser uma evidência da ocorrência de reações fotoquímicas.

A alta correlação entre amônio e sulfato reforça a existência de sulfato de amônio, formado pela reação de neutralização da amônia com ácido sulfúrico. A baixa correlação entre os ácidos carboxílicos estudados e o íon amônio pressupõem que estas espécies pouco participaram da formação do amônio durante a estação do ano em questão.

4.2.6.2 Inverno/2003

A partir da análise da Tabela 8, que mostra os valores dos coeficientes de correlação (R^2) entre as espécies estudadas no inverno/2003, é possível supor a influência de aerossol marinho no que diz respeito à presença de espécies magnésio, cloreto, nitrato e sulfato. Dentre estas espécies, merece destaque os ânions sulfato, nitrato e cloreto, que apresentaram correlação bastante elevada com sódio, supondo que a ocorrência transporte de massa provindo de regiões marinhas contribua com presença destas espécies na atmosfera do sítio de estudo durante o inverno. Entretanto, a razão entre sódio e cloreto, mostram a contribuição de outras fontes no que diz respeito à presença de cloreto, assim como discutido anteriormente.

A influência de aerossol marinho pode ser reforçada a partir da análise de trajetórias de massas de ar, as quais mostraram que 50% dos dias de amostragem receberam massas de ar proveniente de regiões marinhas.

Tabela 8- Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante o inverno de 2003

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	0,015										
K ⁺	0,079	0,000									
Mg ²⁺	0,493	0,250	0,734								
Ca ²⁺	0,302	0,099	0,923	0,950							
HCOO ⁻	0,167	0,642	0,000	0,091	0,042						
CH ₃ COO ⁻	0,006	0,101	0,806	0,433	0,610	0,1751					
Cl ⁻	0,802	0,367	0,000	0,091	0,029	0,948	0,230				
NO ₃ ⁻	0,896	0,708	0,275	0,667	0,527	0,627	0,030	0,640			
SO ₄ ²⁻	0,940	0,890	0,063	0,505	0,290	0,391	0,000	0,556	0,755		
C ₂ O ₄ ²⁻	0,256	0,079	0,907	0,938	0,992	0,015	0,674	0,000	0,555	0,264	
Succinato	0,486	0,256	0,951	0,746	0,896	0,054	0,610	0,016	0,423	0,103	0,862

Emissões antrópicas, destacando as emissões veiculares são responsáveis pela presença de sulfato e nitrato, que podem ser originados por reações secundárias na atmosfera, a partir da emissão de seus respectivos óxidos por veículos automotores. A elevada correlação entre esses íons pressupõem que venham da mesma fonte.

É provável que espécies como oxalato, succinato e apresentem relação com a queima de biomassa, devido à forte correlação com potássio. Partículas do solo provenientes da queima de biomassa também contribuem para a presença dessas espécies, pois elas apresentam boa correlação com magnésio e cálcio.

Ácidos como sulfúrico, nítrico e fórmico podem participar da reação de neutralização com amônia, pois apresentam alta correlação com amônio.

4.2.6.3 Primavera/2003

De acordo com a Tabela 9, os ânions acetato, oxalato e formiato podem apresentar relação com a queima de biomassa, ressaltando que, além de emissões diretas e entrópicas, o formiato também pode ser um poluentes secundário, formado a partir de reações fotoquímicas.

Reações entre amônia e os ácidos fórmico, sulfúrico, oxálico e succínico contribuíram para a formação de amônio na atmosfera de São Paulo durante a primavera de 2003, destacando principalmente a reação com ácido sulfúrico como o principal contribuinte para a formação de amônio na atmosfera durante a estação do ano em questão.

Tabela 9 - Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante a primavera de 2003

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	0,296										
K ⁺	0,090	0,348									
Mg ²⁺	0,154	0,027	0,784								
Ca ²⁺	0,187	0,058	0,034	0,229							
HCOO ⁻	0,080	0,426	0,958	0,008	0,012						
CH ₃ COO ⁻	0,327	0,353	0,639	0,367	0,002	0,759					
Cl ⁻	0,195	0,000	0,001	0,911	0,299	0,000	0,032				
NO ₃ ⁻	0,057	0,187	0,414	0,108	0,014	0,615	0,302	0,851			
SO ₄ ²⁻	0,022	0,940	0,001	0,003	0,169	0,003	0,038	0,008	0,305		
C ₂ O ₄ ²⁻	0,276	0,540	0,490	0,461	0,145	0,707	0,814	0,168	0,473	0,277	
Succinato	0,122	0,561	0,002	0,175	0,225	0,000	0,000	0,200	0,085	0,687	0,018

4.2.6.4 Verão 2003/2004

De acordo com a Tabela 10 a correlação moderada entre nitrato e sódio pressupõem contribuição de aerossóis marinhos. O nitrato pode ter sido incorporado ao material particulado por meio de reações que resulta na passagem do cloreto da fase particulado para a fase gasosa (Allen et al., 2004; Souza et al., 2010). A influência de massas de ar provindas do mar também é indicada pela correlação forte entre sódio e magnésio.

Tabela 10 - Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante o verão de 2003/2004

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	0,060										
K ⁺	0,000	0,000									
Mg ²⁺	0,893	0,146	0,085								
Ca ²⁺	0,086	0,052	0,132	0,079							
HCOO ⁻	0,034	0,238	0,016	0,077	0,046						
CH ₃ COO ⁻	0,227	0,033	0,081	0,163	0,007	0,589					
Cl ⁻	0,003	0,000	0,121	0,086	0,105	0,015	0,092				
NO ₃ ⁻	0,558	0,045	0,095	0,579	0,675	0,077	0,229	0,107			
SO ₄ ²⁻	0,118	0,961	0,005	0,050	0,951	0,379	0,071	0,086	0,067		
C ₂ O ₄ ²⁻	0,445	0,758	0,015	0,224	0,227	0,106	0,096	0,075	0,026	0,723	
Succinato	0,100	0,046	0,000	0,120	0,019	0,939	0,744	0,000	0,120	0,181	0,016

O estudo das trajetórias de massas de ar mostrou que 67% das massas de ar que chegaram ao sítio de amostragem nos dias de amostragem referente ao verão 2003/2004 originaram-se no Oceano Atlântico.

Partículas em suspensão do solo também podem contribuir para a presença de nitrato, uma vez que há uma correlação moderada entre este ânion e cálcio.

Emissões veiculares podem ser responsáveis pela presença de oxalato durante o verão, uma vez que há uma forte correlação entre os íons sulfato e oxalato.

Além de emissões veiculares, partículas provindas da suspensão do solo também contribuíram para a presença de sulfato na atmosfera, pois esta espécie está fortemente correlacionada com cálcio.

Os ânions formiato e acetato apresentaram forte correlação com succinato, evidenciando contribuição de emissões veiculares para a formação destas espécies. Como há uma correlação moderada entre formiato e acetato é possível que eles sejam emitidos de forma direta pela mesma fonte ou tenham sido originados via reações fotoquímicas.

É provável que a atmosfera de São Paulo esteja fotoquimicamente ativa durante o verão, pois além de questões já discutidas, radicais OH formados pela luz solar, reagem com óxidos de enxofre emitidos nas emissões veiculares, formando ácido sulfúrico que posteriormente reage com amônia, formando sulfato de amônio. Apesar desta reação ser a principal responsável pela formação do amônio, também pode ocorrer reação de neutralização entre o ácido oxálico e amônia, contribuindo para a formação do amônio.

4.2.6.5 Outono/2004

De acordo com a Tabela 11, algumas espécies apresentaram mais do que uma fonte de emissão ou formação, devido à variedade de correlações com espécies diferentes. O íon nitrato, por exemplo, pode sofrer influências de aerossóis

marinho, como também de partículas em suspensão do solo e emissão veiculares, devido às correlações fortes com sódio, cálcio e sulfato, respectivamente.

Tabela 11- Coeficiente de correlação (R^2) entre as principais espécies estudadas durante o outono 2004

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	0,123										
K ⁺	0,593	0,023									
Mg ²⁺	0,445	0,607	0,116								
Ca ²⁺	0,557	0,062	0,778	0,116							
HCOO ⁻	0,183	0,937	0,000	0,557	0,159						
CH ₃ COO ⁻	0,005	0,970	0,276	0,022	0,057	0,542					
Cl ⁻	0,814	0,035	0,008	0,188	0,921	0,000	0,043				
NO ₃ ⁻	0,736	0,008	0,266	0,014	0,914	0,025	0,021	0,789			
SO ₄ ²⁻	0,349	0,864	0,462	0,014	0,442	0,886	0,083	0,889	0,881		
C ₂ O ₄ ²⁻	0,114	0,013	0,399	0,010	0,384	0,932	0,000	0,635	0,076	0,830	
Succinato	0,096	0,434	0,644	0,001	0,288	0,312	0,811	0,956	0,119	0,897	0,836

A alta correlação entre cloreto e sódio e cloreto e cálcio, pressupõem que estas espécies possam estar combinadas.

A correlação alta entre cálcio e potássio pressupõem que grande parte das partículas em suspensão do solo contém material proveniente da queima de biomassa, uma vez que, a correlação entre potássio e cálcio é elevada.

A elevada correlação entre sulfato e oxalato e entre succinato e oxalato, pressupõem que emissões veiculares também contribuem para emissão e formação destas espécies. Outra evidência da contribuição de emissões veiculares na

formação do sulfato é a alta correlação com nitrato. É importante ressaltar que também há uma contribuição moderada quanto a emissão de sulfato por material em suspensão do solo.

Os íons formiato e acetato apresentaram uma moderada correlação, o que indica que eles possam ser emitidos de forma direta pela mesma fonte.

A formação do íon amônio tem relação com reações de neutralização entre os ácidos fórmico, acético, succínico e sulfúrico, o que sugere que a formação destes ácidos carboxílicos ocorreram “*in situ*” e por meio da mesma fonte. A participação do ácido sulfúrico na formação do amônio é um indício de reações fotoquímicas e emissões veiculares, uma vez que a formação deste ácido envolve reações entre radicais OH, formado pela luz solar, e óxidos de enxofre, liberados na queima de combustíveis fósseis.

4.3 Estudo de caso

4.4.1 Material particulado MP₁₀

As amostras coletadas durante cinco dias consecutivos no mês de março/2003 apresentaram concentração média de MP₁₀ igual a $56\mu\text{g m}^{-3}$, enquanto as concentrações de material particulado para esse período variou entre 43 e $95\mu\text{g m}^{-3}$.

A Figura 19 mostra as concentrações de MP₁₀ referentes aos cinco dias de amostragem, que ocorreram de segunda a sexta-feira, juntamente com os valores de precipitação diária, umidade relativa do ar média, temperatura média diária e os valores máximos e mínimos de temperatura obtidos em cada dia de amostragem.

Figura 19- Concentração de MP₁₀, umidade relativa do ar, temperatura e precipitação referente aos cinco dias consecutivos de amostragem referente ao mês de março/2003.

Observamos que o dia de maior concentração de material particulado inalável (13/03/2003) coincide com o dia de ausência de precipitação e também o dia em que a umidade relativa do ar apresentou-se mais baixa. Neste dia, a concentração de MP₁₀ foi aproximadamente o dobro das concentrações encontradas nos demais dias, sendo que nestes foi constatado a ocorrência de chuvas, apresentando índices pluviométricos que variaram de 0,6 a 14,1 mm.

Nenhuma amostra apresentou concentração de MP₁₀ acima do limite aceito pela legislação brasileira, entretanto, considerando o limite de material particulado inalável proposto pela Organização Mundial de Saúde, as amostras referente aos dias 10 e 11/03/2003 (55 e 51 µg m⁻³, respectivamente) apresentaram

concentrações muito próximas a esse limite, enquanto no dia 13/03/2003 ($95 \mu\text{g m}^{-3}$) a concentração foi acima do limite estabelecido pela Organização Mundial de saúde.

As amostras coletadas durante os dez dias consecutivos do mês de julho/2003 apresentaram concentração média de MP_{10} igual a $70 \mu\text{g m}^{-3}$, obtendo-se valores de concentração que variaram entre 31 e $114 \mu\text{g m}^{-3}$.

Estudo feito por Vasconcellos et al.(2010) durante dez dias referentes ao mês de agosto/2008 na cidade de São Paulo mostrou que a concentração média de MP_{10} para o período foi igual a $64 \mu\text{g m}^{-3}$, obtendo valores mínimos e máximos iguais a 35 e $98 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Tal estudo não mostrou variações significativas em relação à concentração de MP_{10} quando comparado ao estudo feito em julho/2003, uma vez que a concentração média e a faixa de concentração encontrada estão muito próximas nos dois estudos.

A Figura 20 mostra as concentrações de MP_{10} referentes aos dez dias de amostragem, juntamente com os valores de precipitação diária, umidade relativa do ar média, temperatura média diária e os valores máximos e mínimos de temperatura obtidos em cada dia de amostragem.

A análise do gráfico mostra a ausência de precipitação durante o período de amostragem, o que pode ter contribuído para o aumento da concentração de material particulado em relação ao estudo feito em março/2003. A temperatura média diária manteve-se próxima a 18°C , apresentando valor mínimo igual a 10°C e máximo de 28°C . A umidade relativa do ar média ao longo dos dias de estudo variou entre 59 e 89%.

Nenhuma amostra apresentou concentração de MP_{10} acima do limite estabelecido pela legislação brasileira, porém, considerando o limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde, apenas os dias 25, 26 e 27/07/2003

apresentaram concentração de material particulado inalável dentro do limite aceitável, sendo essas concentrações iguais a 47, 31 e 35 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Esse três dias coincidem com os valores mais altos de umidade relativa do ar para este período de estudo, que variou entre 80 e 89%. Além disso, foram os únicos dias em que a qualidade do ar foi classificada com boa (MP_{10} entre 0 e 50 $\mu\text{g m}^{-3}$).

Figura 20 - Concentração de MP_{10} , umidade relativa do ar, temperatura e precipitação referente aos dez dias consecutivos de amostragem referente ao mês de julho/2003.

4.4.2 Percentual de contribuição dos íons solúveis em água

A fração analisada referente à amostragem feita em março/2003 correspondeu a 5% da massa total de material particulado inalável determinada durante o período, enquanto, em relação às amostras coletadas em julho/2003, a fração analisada correspondeu a 1% da massa total do MP_{10} , o que sugere uma maior contribuição das espécies solúveis em água em períodos de maior ocorrência

de chuvas, o que também pode ser observado nos dados sazonais, nos quais a maior contribuição das espécies solúveis na composição do MP_{10} ocorreu nas estações mais chuvosas (primavera e verão).

Considerando apenas a composição das espécies solúveis (fração analisada), os cátions representaram 53% das espécies analisadas durante a amostragem feita no mês de março/2003, enquanto os ânions, 42%. Em relação à amostragem feita em julho/2003 (período seco), os ânions foram as espécies majoritárias, representando 66% da massa total analisada, ao modo que os cátions corresponderam a 30%.

4.4.3 Ânions orgânicos

A Figura 21 representa as concentrações médias dos ânions orgânicos estudados durante as amostragens realizadas em dias consecutivos no mês de março/2003 e julho/2003.

As concentrações totais destas espécies são mais elevadas no período seco (julho/2003), o que pode ser explicado pela dificuldade de dispersão de poluentes no inverno. A quantidade total destes compostos encontrada durante março/2003 representa 41% da quantidade total encontrada em julho/2003.

O oxalato foi o composto predominante no período seco (julho/2003), enquanto, no período marcado pela ocorrência de chuvas (março/2003), o succinato foi a espécie predominante. Apesar da concentração dessas espécies serem menos abundantes no período chuvoso, a presença delas pode ser um indício de influência de poluição de origem antrópica, destacando as emissões veiculares, tanto no período seco com chuvoso.

Figura 21 - Concentração média dos ácidos carboxílicos e seus respectivos intervalos de concentração obtidos nas amostragens realizadas em março/2003 e julho/2003.

A diminuição da concentração dos íons acetato e formiato no período chuvoso em relação ao período seco pode ser explicada devido aos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular predominarem na fase aquosa em relação à fase particulada, graças à alta solubilidade em água destas espécies, modificando o pH da chuva. Enquanto, espécies dicarboxílicas, como os ácidos oxálico e succínico, são predominantes na fase particulada (Souza e Carvalho; 1997).

As Figuras 22 e 23 mostram as razões entre os ácidos fórmico e acético nos dois períodos estudados.

Figura 22 - Razão entre formiato e acetato (ng m^{-3}) durante o período chuvoso (Março/2003).

Figura 23 - Razões formiato e acetato (ng m^{-3}) durante o período seco (Julho/2003).

Enquanto no período chuvoso essa razão é próxima a 1, evidenciando quantidades equivalentes entre esses compostos, no período seco há uma contribuição maior de formiato em relação ao acetato, indicando que em ambos os períodos as reações fotoquímicas representam a principal contribuição para a existência de ácido fórmico na atmosfera, sendo que estas reações apresentam maior contribuição no período seco em relação ao chuvoso.

4.4.4 Espécies inorgânicas

A Figura 24 mostra a concentração média das espécies inorgânicas e seus respectivos valores máximos e mínimos durante os estudos de casos realizados em março/2003 e julho/2003.

O amônio representou a espécie mais abundante na amostragem feita em março/2003, enquanto o sulfato foi a espécie majoritária no período caracterizado como seco (julho/2003). Não foi observado variações significativas das concentrações médias de amônio durante os dois períodos de estudo. A concentração de espécies secundárias originadas a partir de emissões veiculares como os sulfato e nitrato foram aproximadamente quatro vezes mais elevadas em julho/2003 do que em março/2003.

Figura 24 - Concentração média das espécies inorgânicas durante o estudo de caso feito em março/2003 e julho/2003.

Em um estudo feito por Vasconcellos et al. (2010) durante onze dias no mês de agosto/2008 em um sítio na cidade de São Paulo, a concentração de sulfato no MP_{10} variou entre 1520 e 9220 $\mu\text{g m}^{-3}$, o que mostra que a concentração desta espécie apresentou valores mais elevados quando comparado ao estudo feito em julho/2003, no qual a concentração de sulfato não ultrapassou 5500 ng m^{-3} .

As concentrações de nitrato encontradas por Vasconcellos et al. (2010) no estudo feito em 2008 apresentou variações entre 2100 e 8490 ng m^{-3} , enquanto no estudo de caso feito em julho/2003 a concentração máxima encontrada para este íon foi aproximadamente 2250 ng m^{-3} . A comparação entre o estudo de caso realizado em julho/2003 e o estudo feito por Vasconcellos et al. (2010) mostrou um aumento significativo da contribuição de emissões veiculares entre os anos de 2003 e 2008.

O período seco apresentou maior concentração total das espécies inorgânicas estudadas, o que pode ser explicado pela dificuldade de dispersão de poluentes em estações secas.

4.4.5 Balanço de carga e razão diagnóstico

A tabela seguinte mostra o balanço de carga e as razões entre as concentrações de algumas espécies determinadas a partir das amostragens realizadas em dias consecutivos nos meses de março/2003 e julho/2003. Todos os cálculos foram feitos considerando as concentrações das espécies envolvidas em neq m^{-3} .

O balanço de de carga mostra uma deficiência de ânions em relação aos cátions nos dois períodos de estudo, sendo esta deficiência maior em março/2003. Muitos autores atribuem essa deficiência aniônica ao íon carbonato (Allen et al., 2004; Khoder e Hassan, 2008; Souza et al., 2010).

Tabela 12 – Balanço de carga e algumas razões diagnóstico entre espécies determinadas em março/2003 e julho/2003

neq m^{-3}	Março/2003	Julho/2003
$\Sigma \text{cátions} / \Sigma \text{ânions}$	3,0	1,7
Deficiência de cátion	-	-
Deficiência de ânions (%)	67	58
$\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$	8,5	2,0
$\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-}$	2,8	1,2
$\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$	2,4	0,9

Analizando a razão entre os íons sódio e cloreto, observa-se um excesso de sódio em relação ao cloreto nos dois períodos de estudo, sendo esse excesso mais evidente na amostragem realizada em março/2003.

A deficiência de cloreto pode ser resultante de reações entre o cloreto de sódio e os ácidos nítrico e sulfúrico, durante o transporte de massas de ar a partir de regiões marinhas até o sítio de amostragem.

O cloreto de sódio proveniente da água do mar reage com ácido nítrico existente na fase gasosa da atmosfera, formando ácido clorídrico e nitrato de sódio. O ácido clorídrico é uma espécie volátil, assim, ocorre a perda de cloreto da fase particulada para a fase gasosa e ao mesmo tempo, o ganho de nitrato da fase gasosa para particulada. A reação de volatilização do cloreto também pode ocorrer com ácido sulfúrico, nesse caso, ambos os reagentes estão na fase particulada (Allen et al., 2004; Finlayson-Pitts, 2003; Kai et al., 2007; Souza et al., 2010).

A ocorrência destas reações pode ser melhor comprovada quando se estuda a correlação entre sódio e nitrato e entre sódio e sulfato. O coeficiente de correlação (R^2) entre sódio e esses ânions foi igual a 0,8 para as amostras coletadas em março/2003, mostrando uma alta correlação entre esses íons, o que pode evidenciar a influência de aerossol marinho por transporte de massas de ar, ao modo que os íons sulfato e nitrato estejam combinados com sódio. É importante ressaltar que os ânions em questão não apresentam origem marinha, necessariamente, mas sim, foram incorporados ao material particulado atmosférico durante o transporte de regiões marinhas até o sítio de amostragem.

Estudos feitos a partir das análises de trajetórias de massas de ar mostraram que o sítio estudado recebeu massas de ar provenientes de regiões marinhas nos dias de amostragem, tanto no estudo de caso feito em março/2003 como em julho/2003, entretanto, a ocorrência de chegada de massas de ar provenientes de regiões marinhas foi mais intensa em março/2003, período no qual foi constatado o recebimento de aerossóis marinho em todos os dias de amostragem.

Os valores das razões entre amônio e sulfato mostram um excesso do íon amônio em relação ao sulfato nos dois períodos estudados (tabela 6), entretanto, tal excesso é mais significativo na amostragem realizada em março/2003. O valor obtido pressupõe a existência de sulfato de amônio como também a existência de outros sais de amônio.

A razão entre o íon amônio e a somatória dos íons sulfato e nitrato mostra um excesso de amônio em relação aos ânions em questão no estudo realizado em março/2003, o que não é observado no estudo de caso feito em julho/2003. Esse excesso pressupõe que a neutralização da amônia ocorreu com outras espécies ácidas além dos ácidos sulfúrico e nítrico.

Os ácidos acético, fórmico e oxálico apresentaram correlações significativas com o íon amônio em relação ao estudo feito em março/2003 ($R^2 = 0,8$; $0,6$ e $0,7$, respectivamente), o que sugere que esses ácidos carboxílicos também contribuíram para a neutralização da amônia, assim, como mostrado nas reações abaixo:

Allen et al. (2004) pressupõe que a correlação entre amônio e ácidos carboxílicos sugere que esses ácidos tenham sido formados “*in situ*” a partir da mesma fonte.

Analisando alguns valores de correlação obtidos para as amostras referentes ao estudo feito em julho/2003, foi observado correlações significativas entre o íon potássio e espécies como cloreto ($R^2=0,8$), sulfato ($R^2=0,9$), formiato ($R^2=0,6$) e acetato ($R^2=0,9$), o que pode sugerir que essas espécies apresentem relação com a queima de biomassa, estando presentes no sítio de amostragem por meio de transporte de massas de ar de regiões características de queima de biomassa.

A Figura 25 mostra o percentual de contribuição das espécies majoritárias encontradas na fração do MP_{10} analisada.

Figura 25 - Percentual de participação das espécies majoritárias no período chuvoso (março/2003) e no período seco (julho/2003).

É possível observar uma maior contribuição do íon amônio no período chuvoso (março/2003) em relação ao período seco (julho/2003), o que justifica um

maior número de reações envolvendo a formação do amônio em março/2003, ao passo que a contribuição relativa do íon potássio foi maior em julho/2003, o que justifica uma maior contribuição de aerossóis proveniente da queima de biomassa no período em questão.

5 CONCLUSÃO

Inverno/2003 foi a estação que apresentou maior concentração média de MP_{10} e das espécies estudadas. Todas as estações apresentaram concentrações médias de MP_{10} dentro do limite recomendado pela legislação CONAMA, entretanto, considerando o limite de material particulado inalável recomendado pela Organização Mundial da Saúde, foi observado a ocorrência de concentrações de MP_{10} acima desse limite em alguns dias de amostragem durante o outono/2003, inverno/2003 e outono/2004.

Considerando o estudo de casos realizado em março/2003 e julho/2003, observou-se uma maior concentração de MP_{10} em julho/2003 em relação a março/2003, entretanto, a concentração média de material particulado inalável nesses dois períodos não apresentou variações significativas, estando todas abaixo do limite recomendado pela legislação brasileira.

De modo geral, os ânions foram as espécies predominantes na fração solúvel em água do material particulado inalável, destacando como componente mais abundante o íon sulfato, de forma contrária, os ácidos carboxílicos representam as espécies minoritárias, totalizando aproximadamente 3% da fração solúvel em água do MP_{10} . Dentre os cátions estudados, o íon amônio foi a espécie predominante.

Em relação ao estudo de casos, o período chuvoso (março/2003) sofreu influência de transporte de massas de ar provinda de regiões marinhas, enquanto o período seco (julho/2003) sofreu maior influência de aerossóis provenientes da queima de biomassa.

No período seco (julho/2003) as concentrações das espécies estudadas foram mais elevadas do que no período chuvoso (março/2003). Os ânions orgânicos

apresentaram uma diminuição significativa durante o período chuvoso, principalmente no que diz respeito às espécies de baixo peso molecular como o formiato.

O sítio de amostragem recebe Influências de aerossol marinho, comprovadas pelas trajetórias de massas de ar.

Apesar da contribuição marinha, emissões veiculares são as principais responsáveis pela presença de sulfato na atmosfera do sítio de estudo, enquanto, espécies como cálcio e potássio têm como fonte principal partículas do solo em suspensão e queima de biomassa, respectivamente.

No inverno, uma grande variedade das espécies estudadas apresentou relação com a queima de biomassa. Material proveniente da suspensão de partículas do solo esteve presente em todas as estações do ano, apresentando também contribuição de frações provenientes de queimadas, entretanto, não foi observado contribuição de frações de queima de biomassa em partículas provenientes do solo durante o verão/2003.

Os ânions orgânicos apresentaram algumas particularidades durante as estações no ano. Reações fotoquímicas são as principais responsáveis pela presença de formiato na atmosfera do sítio de estudo, sendo essas reações mais intensas durante o inverno/2003. O ânion acetato pode ser emitido de forma direta a partir de fontes antrópicas, além disso, sua presença na fase particulada também apresentou relação com partículas em suspensão do solo durante o outono/2003 e primavera/2003. Todas as fontes de emissão de oxalato tiveram origem antrópica, destacando as emissões veiculares no verão/2003 e outono/2004 e a queima de biomassa nas demais estações.

Apesar de algumas particularidades em cada período sazonal, as fontes de poluição que afetam o sítio de amostragem são bastante variadas, entretanto, as fontes mais evidentes possuem relação com emissões veiculares, queima de biomassa e formação de poluentes secundários por reações fotoquímicas, além da contribuição de aerossol marinho.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, I.Y.R., PRIEDITIS, H., VINCENT, R. Pulmonary toxicity of an atmospheric particulate sample is due to the soluble fraction. **Toxicology Applied Pharmacology**, v. 157, p. 43-50, 1999.
- AGGARWAL, S.G. e KAWAMURA, K. Carbonaceous and inorganic composition in long-range transported aerosols over northern Japan: Implication for aging of water-soluble organic fraction. **Atmospheric Environment**. v.43, p. 2532 – 2540, 2009.
- ALLEN, A.G.; CARDOSO, A.A.; ROCHA, G.O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**. v. 38, p. 5025 – 5038, 2004.
- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**. v. 28, n. 5. p. 859 – 870, 2005.
- ARBEX, M. A. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima de plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara-SP**. 204 f. Tese (Doutorado em Medicina) – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

ARBEX, M. A.,BRAGA, A., CANÇADO, J.E., PEREIRA, L.A.P.,SALVIDA, P.H.N.

Queima da biomassa e seus efeitos sobre a saúde. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**. v. 30, p. 158-175, 2004.

BAIRD, C. A química da camada de ozônio. In: **Química Ambiental**. 2ª.ed. Porto

Alegre: ABDR, 622 p. 2002.

BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J.O.; TYDALL, G.S. Atmospheric Chemistry and

Global Change. New York: Oxford of University Press, 642p. 1999.

BRITO, N.M.; JÚNIOR, O.P.A.; POLESE, L.;RIBEIRO, M.L. Validação de métodos

analíticos: Estratégias e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. v.13, n. 0, p-129 – 146, 2003.

CASTANHO, A. D. **A determinação quantitativa de fontes de material**

particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. 1999. 140 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2003. Relatório da

qualidade do ar no Estado de São Paulo 2003. Disponível em: <

<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>>. Acesso em: 12 nov. 2010.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2010. Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo 2009. Disponível em: <
<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>>. Acesso em: 12 nov. 2010.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2010. **Histórico da qualidade do ar.** Disponível em: <
http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_historico.asp>. Acesso em: 22 mar. 2010.

CHEBBI, A. e CARLIER, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. **Atmospheric Environment**. v. 30. p. 4233-4249. 1996.

CHEN, S.J.; HSIEH, L.T.; TSAI, C.C.; FANG, G.C. Characterization of atmospheric PM₁₀ and related chemical species in southern Taiwan during the episode days. **Chemosphere**. v. 53, p. 29 -41, 2003.

COBOURN, W.G. e HUBBARD, M. An enhanced ozone forecasting model using air mass trajectory analysis. **Atmospheric Environment**. v. 33, p. 4663-4674.1999.

DRHEA, Diretoria de Recursos Hídricos e Engenharia Ambiental. In: Relatório da Diretoria de Recursos Hídricos e Engenharia Ambiental. **Avaliação dos compostos orgânicos provenientes da queima da palha da cana de açúcar na região de Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão: Relatório final.** São Paulo, 2002, 97p.

FABBRI, D.; TORRI, C.; BERND, R.T.; SIMONEIT; MARYNOWSKI, L.; RUSHIDI, A.I.; FABIANSKA, M.; Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites. **Atmospheric Environment**. v. 43, p.2286- 2295, 2009.

FANG, G.C.; CHANG, C.N.; CHU, C.C.; FU, WU, Y.S; P.P.C.; YANG, D.G.; Characterization of chemical species in PM and PM 2.5 10 aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan. **The Science of the Total Environment**. v. 234,n. 1-3, p. 203-212, 1999.

FINLAYSON-PITTS, B.J. The Tropospheric Chemistry of Sea Salt: A Molecular-Level View of the Chemistry of NaCl and NaBr. **Chemical. Reviews**. v. 103, n. 12, p. 4801 – 4822, 2003.

FONTENELE, A.P.G.; PETROTTI, 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., **Estudo sobre a presença de ácidos carboxílicos no material particulado atmosférico em ambiente urbano e rural**. 60f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina. 2008.

FREITAS, A.M. e SOLCI, M.C. Caracterização do MP_{10} 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.

HASSAN, S.K; KHODER, M.I. Weekday/weekend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the city centre. **Atmospheric Environment**. v. 42, p. 7483-7493, 2008.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/default_uf.sh
[tm](#)>. Acesso em: 13 nov. 2010.

KAI, Z.; YUESI, W.; TIANXUE, W.; YOUSELF, M.; FRANK, M. Properties of nitrate, sulfate, nitrate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosol (PM_{10}) in Beijamin. **Atmospheric Research**. v. 84, p. 67 – 77, 2007.

KANG, J.; CHO, B.C.; LEE, C.B. Atmospheric transport of water soluble ions (NO_3^- , NH_4^+ and $nss-SO_4^{2-}$) to the southern of East Sea (Sea of Japan). **Science of the Total Environment**. v. 408, p. 2369 -2377, 2010.

KARTHIKEYAN, S. e BALASUBRAMANIAN, R. Determination of water-soluble inorganic and organic species in atmospheric fine particulate matter. **Microchemical Journal**. v. 82, p. 49 – 55, 2006.

KHODER, M.I. e HASSAN, S.K. Weeday/weedend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the center city. **Atmospheric Environment**. v. 42, p. 7483 – 7493, 2008.

KUMAGAI, K., IJIMA, A., TAGO, H., TOMIOKA, A.; KOZAWA, K.; SAKAMOTO, K. Sazonal characteristics of water soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan. **Atmospheric Environment**. v. 43, p. 3345 -3351, 2009.

KUNDU, S.; KAWAMURA, K. ANDREAE, T.W.; HOFFER, A.; ANDREAE, M.O. Diurnal variation in the water soluble inorganic ion, organic carbon, and isotopic composition of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA –SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. **Journal Aerosol Science**. v. 41, p. 118 – 133, 2010.

LEFER, B.L.; TALBOT, R. W.; HARRIS, C. R.; BRADSHAW, S.T.; OLSON, J.O.; SACHSE, G.W.; COLLINS, J.; SHIPHAM, M.A.; BKAKE, D.L.; KLEMM, K.I.; KLEMM O.; GORZELSKA, K.; BARRICK, J. Enhancement of acidic gases in biomass burning impact air masses over Canada. **Journal of Geophysical Research**. v.99, n.1, p.1011, 1994.

LEAL, T.M.F.; FONTENELE, A.P.G.; PETROTTI, J.J.; FORNARO, A. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 27, n.6, p. 855-861, 2004.

LIN, J.J. Characterization of water soluble ions species in urban ambient particles.

Environment International. v. 28, p. 55 – 61, 2002.

MAENHAULT, W.; RAES, N.; CHI, X.; CAFMAYER, J.; WANG, W. Chemical composition and mass closure for PM_{2,5} and PM₁₀ aerosols at K-pusztá, Hungary, in summer 2006. **X-Ray Spectrometry.** v. 37, p. 193 -197, 2008.

MAGALHÃES, D.; BRUNS, R.E.; VASCONCELLOS, P.C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana de açúcar: uma abordagem estatística. **Química Nova.** v. 30, n.3, p. 577 – 581, 2007.

MANAHAN, S.E. In: **Environmental Chemistry.** Monterrey/California: Brooks/Cole Publishing Company.1984.

MARTINS, C. R.; PERREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Ciclos globais de carbono, oxigênio e enxofre: a importância da química da atmosfera. **Química Nova na Escola.** n. 5, p. 28-41. Edição Especial Química, Vida e Meio Ambiente, 2003.

MKOMA, S.L.; WANG, W.; MAENHAULT, W. Seasonal variation of water-soluble inorganic species in the coarse and fine atmospheric aerosol at Dar es Salaam, Tanzania. **Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B.** v. 267, p. 2897 -2902, 2009.

MKOMA, S.L.; MAENHAULT, W.; CHI, W.; WANG, W.; RAES, N. Characterization of PM 10 atmospheric aerosol for the wet season 2005 at two sites in East Africa. **Atmospheric Environment**. v. 43, p. 631 -639, 2009.

MOZETO, A. A. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. **Química Nova na Escola**. Edição Especial, n. 5, p. 41-49, 2001.

RANGEL, M.C. e CARVALHO, M.F.A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**. v. 26. n.2, p. 265 – 777, 2003.

RIBANI, M.; BATOLLI, C.B.G.; COLLINS, C.L.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**.v. 27, n. 5, p. 771 – 780, 2004.

SEINFELD, J.H. e PANDIS, S.N., Atmospheric photochemistry and chemical kinetics: atmospheric photochemistry. In: From air pollution to climate change. **Atmospheric Chemistry and Physics**. John Wiley & Sons, Inc. 1998.

SILVA, A. E. **Relações entre eventos meteorológicos e chuva ácida em São Paulo**. 89 f. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SIMONEIT, B.R.T; SCHAUER, J.J.; NOLTE, C.G.; OROS, D.R; ELIAS, V.O; FRASER, M.P.; ROGGE, W.F.; CASS, G.R.;. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, 1999. **Journal Atmospheric Environment**. v. 33, p.173–182. 1999.

SOUZA, P.A.; MELLO, W.Z.; MARIANI, R.L.; SELLA, S.M. Caracterização do material particulado fino e grosso e a composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). **Química Nova**. v. 33, n. 6, p. 1247-1253, 2010.

SOUZA, S.R. e CARVALHO, L. Determinação de ácidos carboxílicos na atmosfera urbana de São Paulo. Uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**. v. 20. p. 245- 251, 1997.

SOUZA, S.R. e CARVALHO, L. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**. v. 24. n. 1, p. 60 -67, 2001.

STOHL, A, WOTAWA,G., Seibert P., KROMP-KOLB,H. Interpolation errors in wind fields as a function of spatial and temporal resolution and their impact on different types of kinematic trajectories. **Journal of Applied Meteorology**, v. 34, p. 2149-2165. 1995.

SATHGNAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Evaluation of a microwave-assisted extraction technique for determination of water-soluble inorganic species in

urban airborne particulate matter. **Anal Bioanal Chem.** v. 381, p. 1604-1608, 2005.

STUNDER, B.J.B. An assessment of the quality of forecast trajectories. **Journal of Applied Meteorology.** v. 35, p. 1319-1331. 1996.

SUZUKI, I.; HAYASHI, K.; IGARASHI, Y.; TAKAHASHI, H.; SAWA, Y.; OGURA, N.; AKAGI, T.; DOKIYA, Y. Seasonal variation of water-soluble ions species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji. **Atmospheric Environment.** v. 42, p. 8027-8042, 2008.

TALBOT, R.W ; MOSHER, B.W.; HEIKES, B.C.; JACOB, D.J.; MUNGER, J.W.; DAUBE, B.C.; KEENE, W.C.; MABEN, J.R.; ARTZ, R.S. Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the eastern United States during Shenandoah Cloud and Photochemistry Experiment. **Journal Geophysical Research.** v.100, p.9335-9343, 1990.

VASCONCELLOS, P.C., BALASUBRAMANIAN, R., BRUNS, R.E., SANCHEZ-CCOYLLO, O., ANDRADE, M.F., FLUES, M. Water soluble íons and trace metals in airborne particles over urban areas of the state of São Paulo, Brazil: Influences of local source and long range transporte. **Water Air Soil Pollut,** v. 186, p 63-73, 2007.

VASCONCELLOS, P. C. **Caracterização de compostos orgânicos do material particulado do ar coletado em áreas urbanas, suburbanas e florestais.**

Tese de Doutorado em Química Analítica - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1996.

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

VERMA, S.K., DEB, M.K., SUZUKI, Y., TSAI, Y.I. Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in a urban area of eastern central India. **Atmospheric Research**. v. 95, p. 65 – 73, 2010.

WANG, Y.; ZHUANG, G.; CHEN, S.; AN, Z.; ZHENG, A. Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China. **Atmospheric Research**. v.84, p. 169-181, 2007.

WHO, World Health Organization. Air quality guidelines: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfate dioxide, global update 2005. Disponível em: <
http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf>.

Acesso em: 27 set. 2010.