

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDO CAVALCANTE DOS SANTOS

**Determinação de Compostos Orgânicos no Material
Particulado (MP₁₀) Atmosférico do Estado de São Paulo**

São Paulo - SP

Data do Depósito na SPG:
08/10/2010

FERNANDO CAVALCANTE DOS SANTOS

**Determinação de Compostos Orgânicos no Material
Particulado (MP₁₀) Atmosférico do Estado de São Paulo**

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

Orientadora: Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

São Paulo - SP
2010

Fernando Cavalcante dos Santos

Determinação de Compostos Orgânicos no Material Particulado (MP₁₀) Atmosférico do Estado de São Paulo

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Química Analítica)

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Á toda minha família que me apoiou por todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

À minha família pela dedicação, amor e paciência que tiveram por todos esses anos; principalmente em alguns momentos difíceis.

À Janaína que sempre esteve ao meu lado por esses longos dois anos de pesquisa.

À Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos pela orientação, paciência, amizade e motivação prestada durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho. Agradeço por me proporcionar esta oportunidade de crescimento pessoal que vai além do conhecimento químico adquirido nestes dois anos de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Jorge César Masini por disponibilizar a infraestrutura de seu laboratório nas determinações dos compostos orgânicos.

Ao Prof. Dr. Jaílson Bittencourt pelo financiamento, disponibilidade de utilização do CG/EM e receptividade que me foi concedida durante minha estadia em Salvador - BA.

À Aline e a Lílian Lefol que me ajudaram nas quantificações realizadas em Salvador – BA.

Ao Prof. Dr. Antônio A. Mozeto pela formação precedente ao meu trabalho de mestrado e pelos bons ensinamentos prestados em minha iniciação científica, assim como os amigos de São Carlos, Julinho, Ronaldão, Thais, André, Mabel, Érida, Camila, Lú, e Lurdinha.

Aos amigos do GEQAt, David's, Kátia, Simone, Peps, Edson, Daniel, Aline, Patrícia que me ajudaram tanto durante esses anos.

Aos amigos do Instituto de Química - USP; Sandro, Eduardo, Marilda, Carlito, Ausberta, Zeca, Vivi, Marcelo e Ana Paula.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao CNPQ e CAPES pela bolsa concedida e todo o apoio financeiro.

Aos funcionários do IQ – USP.

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

RESUMO

Santos, F.C. **Determinação de Compostos Orgânicos no Material Particulado (MP₁₀) Atmosférico do Estado de São Paulo**. 2010. 110p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A poluição do ar causa um dos impactos ambientais mais significativos e seus efeitos afetam em diversas formas a saúde humana, os ecossistemas, os materiais e as condições climáticas globais. Sabendo-se que a composição do material particulado ainda é bastante desconhecida no Brasil e que regiões com diferentes características sociais, culturais e econômicas além de geográficas emitem poluentes para a atmosfera com diferenças qualitativas e quantitativas, este trabalho teve como objetivo principal determinar na fase particulada, n-alcanos e HPAs por cromatografia a gás com detecção por ionização em chama (CG-DIC); n-alcanais e n-alcanonas por cromatografia a gás com detecção por espectrometria de massas (CG/EM). Também foram investigados a influência das queimadas provenientes do plantio da cana-de-açúcar e o transporte de poluentes através do modelo de trajetória de chegada de massas de ar. Amostras de material particulado (MP₁₀) foram coletadas no estado de São Paulo (Brasil): (i) Cidade Universitária - SPA, área urbana com tráfego intenso de veículos leves e pesados, (ii) ESALQ - PRB, região impactada pela atividade agrícola e queima da cana-de-açúcar, (iii) Núcleo Florestal Santa Virgínia - MAT, uma região com baixo impacto antrópico. A concentração de MP₁₀ e as trajetórias de chegada de massas de ar mostraram que os sítios SPA e MAT recebem influências da região de queima de biomassa. Estas concentrações médias ultrapassaram os níveis diários recomendados pela OMS (MP₁₀ = 50 µg m⁻³), apesar de estarem dentro dos limites da legislação brasileira (MP₁₀ = 150 µg m⁻³) para o padrão diário. Para avaliar as possíveis fontes de emissão de alguns compostos orgânicos foram calculados alguns índices que forneceram as seguintes informações sobre os sítios de estudo: o sítio SPA apresentou influência antrópica embora também tenha apresentado contribuição biogênica por localizar-se dentro da Cidade Universitária, local próximo a uma pequena área verde; o sítio PRB apresentou índices encontrados em sítios urbanos e florestais e suas emissões estiveram associadas a fatores antrópicos como, emissões veiculares, atividade industrial, queima de biomassa e principalmente a combustão de carvão, que esteve presente apenas nas amostras de PRB. O sítio MAT apresentou uma contribuição predominantemente de origem biogênica aproximando-se aos índices de regiões florestais previamente estudadas. Apesar de ser um sítio com baixa influência antrópica, MAT sofreu influência do transporte de massa, emissões veiculares e das queimadas ocorridas no norte – nordeste do estado de São Paulo. As concentrações de n-alcanais encontradas em MAT são comparáveis a resultados obtidos em regiões marinhas, sendo possível que os n-alcanais determinados tenham a mesma origem, devido à proximidade do sítio ao oceano. Os sítios SPA e PRB apresentaram valores de concentração de n-alcanonas superiores a MAT, sugerindo que estes compostos são principalmente formados em áreas urbanas.

Palavras-chave: material particulado, compostos orgânicos, poluição atmosférica, marcadores moleculares, queimadas, emissões antrópicas

ABSTRACT

Santos, F.C. **Determination of Organic Compounds in Airborne Particulate Matter (PM₁₀) collected in São Paulo State Sites.** 2010. 110p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Air pollution causes one of the most significant environmental impacts and its effects impact the human health, ecosystems, materials and the global climatic conditions. The composition of the particulate material collected in Brazilian sites is still unknown and regions with social, cultural and economic differences, as well as geographical characteristics, emit pollutants into the atmosphere with qualitative and quantitative differences. This study aimed to determine in the particulate phase, n-alkanes and PAHs by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) and n-alkanals and n-alkanones by gas chromatography with mass spectrometry detection (GC/MS). The influence of the sugarcane burning and the transport of pollutants were studied using the air masses trajectories. Samples of particulate matter (PM₁₀) were collected at sites in São Paulo State (Brazil): (i) SPA, urban area with traffic of heavy and light vehicles, (ii) PRB, site impacted by agricultural and sugarcane burning activities, (iii) MAT, a forest site with low anthropogenic impact. The concentration of PM₁₀ and the trajectories of air mass showed that the sites SPA and MAT are influenced by regional biomass burning. The PM₁₀ concentrations exceeded the levels recommended by the World Health Organization (PM₁₀ = 50 $\mu\text{m m}^{-3}$), although being within the limits of the Brazilian legislation (PM₁₀ = 150 $\mu\text{m m}^{-3}$) for the daily pattern. According to some diagnostic ratios used to evaluate the possible emissions sources of organic compounds, the SPA site presented anthropogenic and biogenic influences; PRB site presented mixed (urban and forest) influences associated to anthropogenic activities, such as vehicular emissions, industrial activity, biomass burning and mainly coal burning (only in PRB samples). MAT site presented predominantly biogenic contribution, similar to others forest sites in the world, although influenced by transport of air masses (observed by air mass trajectories), vehicle emissions and sugarcane burning occurred in the São Paulo State. MAT site presented n-alkanals concentrations found at marine areas suggesting contribution from ocean. SPA and PRB sites showed concentrations of n-alkanones higher than those found at MAT site, suggesting that these compounds are mainly formed in urban areas.

Keywords: particulate matter, organic compounds, air pollution, molecular markers, burning, anthropogenic emissions

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ant	Antraceno
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BaPE	Benzo[a]pireno -equivalent carcinogenic power
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BeP	Benzo[e]pireno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
BPe	Benzo[g,h,i]perileno
CEPAGRI	Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG-DIC	Cromatografia a Gás com Detecção por Ionização em Chama
CG-EM	Cromatografia a Gás com Detecção por Espectrometria de Massas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
Cri	Criseno
DBA	Dibenzo[a,h]antraceno
USEPA	United States Environmental Protection Agency
ESALQ	Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz
Fen	Fenantreno
Fla	Fluoranteno
FMC	Fumaça
GEQAt	Grupo de Estudos em Química Atmosférica
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
InP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPC	Índice Preferencial de Carbono

IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida
NA	Normal Alkane
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OMS	Organização Mundial da Saúde
PANs	Nitratos de Peroxiacilas
PBNs	Nitratos de Peroxibenzilas
Pir	Pireno
PTS	Partículas Totais em Suspensão
Ret	Reteno
SIM	Selected Ion Monitoring
USP	Universidade de São Paulo
WHO	World Health Organization
WNA	Wax Normal Alkane

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da distribuição dos aerossóis de acordo com o tamanho e mecanismos de formação.	20
Figura 2. Estrutura química dos 17 HPA prioritários.	25
Figura 3. Síntese pirolítica de HPA a partir do etano.	28
Figura 4. Localização dos sítios de amostragem no estado de São Paulo.	35
Figura 5. Ilustração e foto do amostrador de grande volume MP ₁₀	36
Figura 6. Fluxograma de análise do material particulado MP ₁₀	38
Figura 7. Extração por Soxhlet dos hidrocarbonetos presentes no MP ₁₀	39
Figura 8. Fracionamento do extrato orgânico total.	40
Figura 9. Esquema de fragmentação de uma n-alcan-2-ona e um n-alcanal.	43
Figura 10. Cromatograma obtido por CG-DIC para a mistura de padrões de n-alcanos.	46
Figura 11. Cromatograma obtido por CG-DIC para a mistura de padrões de HPA.	46
Figura 12. Cromatograma obtido por CG/EM para a mistura de padrões de n-alcanos.	46
Figura 13. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 20 de Agosto de 2008 para o sítio SPA.	59
Figura 14. Trajetória resultante de chegada de massa de ar e focos de queimadas no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 20 de Agosto de 2008 para o sítio SPA.	59
Figura 15. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 16 de Agosto de 2007 para o sítio PRB.	61
Figura 16. Trajetória resultante de chegada de massa de ar e focos de queimadas no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 16 de Agosto de 2007 para o sítio PRB.	61

Figura 17. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 18 de Novembro de 2008 para o sítio PRB.....	63
Figura 18. Trajetória resultante de chegada de massa de ar e focos de queimadas no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 18 de Novembro de 2008 para o sítio PRB.	63
Figura 19. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 4 de Agosto de 2007 para o sítio MAT.....	65
Figura 20. Trajetória resultante de chegada de massa de ar e focos de queimadas no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 4 de Agosto de 2007 para o sítio MAT.	65
Figura 21. Cromatogramas por CG-DIC da fração de <i>n</i> -alcanos para os sítios SPA, PRB e MAT.....	75
Figura 22. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 1 de Junho de 2007 para o sítio MAT.	85
Figura 23. Trajetória resultante de chegada de massa de ar e focos de queimadas no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 1 de Junho de 2007 para o sítio MAT.	86

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Precipitação, temperatura mínima, média e máxima nos sítios SPA, PRB e MAT.....	51
Gráfico 2. Distribuição da concentração de MP ₁₀ nos sítios de amostragem.....	55
Gráfico 3. Concentração de MP ₁₀ , focos de queimadas e limite diário recomendado pela OMS e UE.	57
Gráfico 4. Concentração média de n-alcanos em PRB.....	68
Gráfico 5. Concentração média de n-alcanos em SPA.....	69
Gráfico 6. Contribuição antrópica e biogênica dos n-alcanos no sítio SPA - 2008.....	76
Gráfico 7. Contribuição antrópica e biogênica dos n-alcanos no sítio PRB - 2008.....	76
Gráfico 8. Razão pristano / fitano.....	77
Gráfico 9. Concentração média individual de HPA nos sítios de estudo.....	79
Gráfico 10. Concentração total de HPAs nos sítios de estudo.....	80
Gráfico 11. Razão Benzo[e]pireno/Benzo[a]pireno.....	81
Gráfico 12. Razão Benzo[e]pireno / Benzo[a]pireno em MAT - 2007.....	82
Gráfico 13. Concentração total de HPAs em MAT – 2007.....	83
Gráfico 14. Concentração média de reteno nos sítios de estudo.....	83
Gráfico 15. Concentração de reteno no sítio MAT – 2007.....	84
Gráfico 16. Contribuição relativa das fontes de emissões nos sítios estudados.....	89
Gráfico 17. Contribuição relativa das fontes de emissões nos sítios estudados.....	91
Gráfico 18. Potencial carcinogênico nos sítios de estudo utilizando o BaP e o BaPE como indicadores.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos HPAs estudados.....	26
Tabela 2. Características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA	28
Tabela 3. Solventes utilizados no fracionamento do extrato orgânico total para separar as respectivas classes de compostos	41
Tabela 4. Recuperação (%) e coeficiente de variação (%) de cada padrão utilizado.....	45
Tabela 5. Coeficiente de correlação (R^2), limite de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.).....	48
Tabela 6. Temperatura e Precipitação nos sítios de estudo.....	50
Tabela 7. Limites diários de concentração de MP_{10}	55
Tabela 8. Concentração média, mínima, máxima e total de n-alcenos ($ng\ m^{-3}$) nos sítios de estudo.....	67
Tabela 9. Valores do Índice Preferencial de Carbono - IPC.....	71
Tabela 10. Variação da contribuição biogênica dos n-alcenos ($C_{20} - C_{34}$) e razão entre mistura não resolvida e n-alcenos.....	72
Tabela 11. Valores das razões diagnóstico entre HPA obtidos na literatura e neste trabalho.	88
Tabela 12. Concentração de n-alcenais e n-alcen-2-onas nos sítios de estudo.	95
Tabela 13. Concentração de n-alcenais e n-alcenonas em outras regiões do mundo...	96

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Atmosfera	17
1.2 Aerossol Atmosférico	18
1.3 Hidrocarbonetos Alifáticos	22
1.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	23
1.5 Compostos Carbonílicos: n-alcanonas e n-alcanais	29
1.6 Marcadores Químicos Moleculares	30
2. OBJETIVOS	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Sítios de Amostragem.....	33
3.1.1 São Paulo – Cidade Universitária (SPA).....	33
3.1.2 Piracicaba – Campus da ESALQ (PRB)	33
3.1.3 Mata Atlântica – Núcleo Florestal de Santa Virgínia (MAT)	34
3.2 Coleta do Material Particulado	35
3.3 Limpeza da Vidraria e Pureza de Reagentes	37
3.4 Extração e Fracionamento do Material Orgânico Particulado.....	37
3.4.1 Extração dos Hidrocarbonetos nas Amostras de Material Particulado (MP ₁₀)	39
3.4.2 Fracionamento do Extrato Total do Material Orgânico Particulado.....	40
3.5 Análises Cromatográficas	41
3.5.1 Análise de n-alcanos e HPA por CG-DIC	41
3.5.2 Análise de n-alcanais e n-alcanonas por CG/EM	42
3.6 Validação do Método Analítico	43

	15
3.6.1 Análise dos Brancos	43
3.6.2 Ensaio de Recuperação	43
3.6.3 Curvas Analíticas	45
3.6.4 Limites de Detecção e Quantificação.....	47
3.7 Trajetórias de Chegada de Massa de Ar	48
3.8 Focos de Queimadas.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
4.1 Condições Meteorológicas.....	50
4.1.1 São Paulo - Cidade Universitária (SPA)	52
4.1.2 Piracicaba - ESALQ (PRB)	52
4.1.3 Mata Atlântica – Núcleo Florestal Santa Virginia (MAT)	53
4.2 Concentração de MP ₁₀ , Número de Focos de Queimadas e Trajetórias de Chegada de Massas de Ar	54
4.2.1 São Paulo - Cidade Universitária (SPA)	58
4.2.2 Piracicaba - ESALQ (PRB)	60
4.2.3 Mata Atlântica – Núcleo Florestal Santa Virginia (MAT)	64
4.3 Determinações de n-alcenos	66
4.4 Determinações de HPAs.....	77
4.5 Determinação de n-alcenos e n-alcenos.....	94
5. CONCLUSÕES	99
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar causa um dos impactos ambientais mais significativos e seus efeitos afetam de diversas formas a saúde humana, os ecossistemas e os materiais. Historicamente o ar tem sido poluído sem limites, no entanto, um fato importante que vem ocorrendo nestas últimas duas décadas é a percepção de que muitas das ações praticadas pela humanidade têm conseqüências negativas para a qualidade de vida da população, principalmente quando nos referimos à poluição atmosférica. Uma série de fenômenos que se acreditava estarem restritos a locais muito específicos (em termos geográficos), na realidade não estão. A noção de que existe uma distância relativamente grande entre o modo de vida que levamos e suas conseqüências para o planeta está cada vez mais perdendo a sua veracidade. Para se ter uma idéia de que esta distância não é tão grande assim, mais de 99% da massa de toda a atmosfera está confinada aproximadamente dentro dos primeiros 30 km da superfície terrestre, sendo a troposfera a região de apenas 15 km de espessura que contém 85% da massa de toda a atmosfera (BAIRD, 1998; MANAHAN, 1984; MOZETO, 2001).

Recentemente o IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) divulgou seu relatório que aponta não só os problemas sobre as mudanças climáticas, mas também fornecem diretrizes para políticas públicas com o objetivo de atenuar as conseqüências das alterações climáticas globais. Nesse contexto, cidades com população numerosa como São Paulo, são importantes objetos de estudo para entender tais mudanças. No entanto, a avaliação das contribuições naturais e

antrópicas; e de fontes primárias e secundárias, nos aerossóis de regiões não urbanas representa uma importante área de estudo, pois se sabe muito pouco a respeito de ambientes com influências mistas. O estudo das emissões atmosféricas antrópicas e biogênicas é importante para o entendimento das complexas interações que ocorrem na química atmosférica, despertando o interesse entre os cientistas principalmente devido ao potencial de efeitos prejudiciais na saúde humana (asma, enfisema e etc) associados a alguns compostos orgânicos tóxicos (BI et al., 2008).

1.1 Atmosfera

A atmosfera é constituída por uma fina camada de gases misturados que abrange toda a superfície da Terra. Excluindo a água, o ar atmosférico é composto em volume, de 78,1% de nitrogênio, 21,0% oxigênio, 0,9% argônio e 0,03% dióxido de carbono. Normalmente, o ar contém de 1-3% de vapor de água, além disso, o ar contém uma grande variedade de gases-traço em níveis inferiores a 0,002% (MANAHAN, 2000). A atmosfera é dividida em várias camadas com base na temperatura. As mais significativas são a troposfera, que se estende em altitude a partir da superfície da Terra, até cerca de 11 km, e a estratosfera que inicia-se a partir de 11 km até aproximadamente 50 km da superfície terrestre.

Segundo resolução CONAMA nº 03/90 e que também é utilizada pela CETESB no seu relatório anual, poluição atmosférica pode ser definida como:

“Qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e

que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, ou 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”. A importância desta definição não é somente para o efeito nocivo que a poluição atmosférica causa, mas a necessidade do seu embasamento legal, contendo uma linguagem clara e objetiva. Os poluentes atmosféricos podem ser classificados de diferentes maneiras: segundo o seu estado físico (sendo classificado como material particulado ou gases e vapores), origem (sendo classificado como poluente primário ou secundário) ou classe química (sendo orgânico ou inorgânico). Um poluente é denominado poluente primário quando este é formado na fonte de poluição, como por exemplo, monóxido de carbono, o dióxido de enxofre e a própria fuligem. Um poluente é denominado poluente secundário quando este é formado na atmosfera, através de reações químicas entre poluentes presentes no ar, como por exemplo, a formação do gás ozônio e de partículas de sulfato na troposfera.

1.2 Aerossol Atmosférico

Além de gases traços, a atmosfera contém uma variedade de líquidos e sólidos que existem como fase dispersa no ar, chamados coletivamente de aerossóis (VALSARAJ; COMMALAPATI, 2009). Emitidos diretamente como partículas (aerossol primário) ou formados na atmosfera por processos de conversão gás/partícula (aerossol secundário), os aerossóis atmosféricos são constituídos de partículas que variam em

tamanho de alguns nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μm) de diâmetro (SEINFELD; PANDIS, 2006).

A Figura 1, adaptada de Finlayson-Pitts e Pitts (2000) representa a classificação por tamanho dos aerossóis em: *partículas ultrafinas* ($< 0,01 \mu\text{m}$), *modo de nucleação ou Aitken* ($0,01-0,1 \mu\text{m}$), *modo de acumulação* ($0,1-2 \mu\text{m}$) e *modo das partículas grossas ou modo de sedimentação* ($> 2 \mu\text{m}$). As partículas finas são formadas por processos de nucleação homogênea, os quais ainda não são completamente compreendidos (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000); no modo de nucleação incluem-se os aerossóis que resultam da conversão gás-partícula; já o modo de acumulação é formado por coagulação e condensação heterogênea; e o modo de sedimentação engloba as partículas produzidas por processos mecânicos (ALVES, 2005).

O aerossol pode ser definido como uma suspensão de finas partículas sólidas ou líquidas em um gás. Comumente, o termo aerossol é utilizado para referir-se ao material particulado. Aerossóis resultam de fontes naturais e antrópicas, como por exemplo: partículas de poeira geradas pela erosão eólica da superfície do solo, atividades agrícolas, sal e “*spray*” marinho; podendo ser gerado também por reações químicas na atmosfera, como por exemplo, aerossóis de sulfato que são gerados pela oxidação de dióxido de enxofre (presente nas emissões vulcânicas, veiculares e na combustão incompleta de combustíveis fósseis) (VALSARAJ; COMMALAPATI, 2009).

Basicamente, o aerossol pode ser removido da atmosfera por dois mecanismos: deposição na superfície terrestre (deposição seca) ou incorporação de gotículas de nuvens durante a formação de precipitação (deposição úmida). Devido à deposição seca e úmida, e a distribuição geográfica das fontes de partículas serem altamente não

uniforme, aerossóis troposféricos variam amplamente na sua concentração e composição terrestre (SEINFELD; PANDIS 2006).

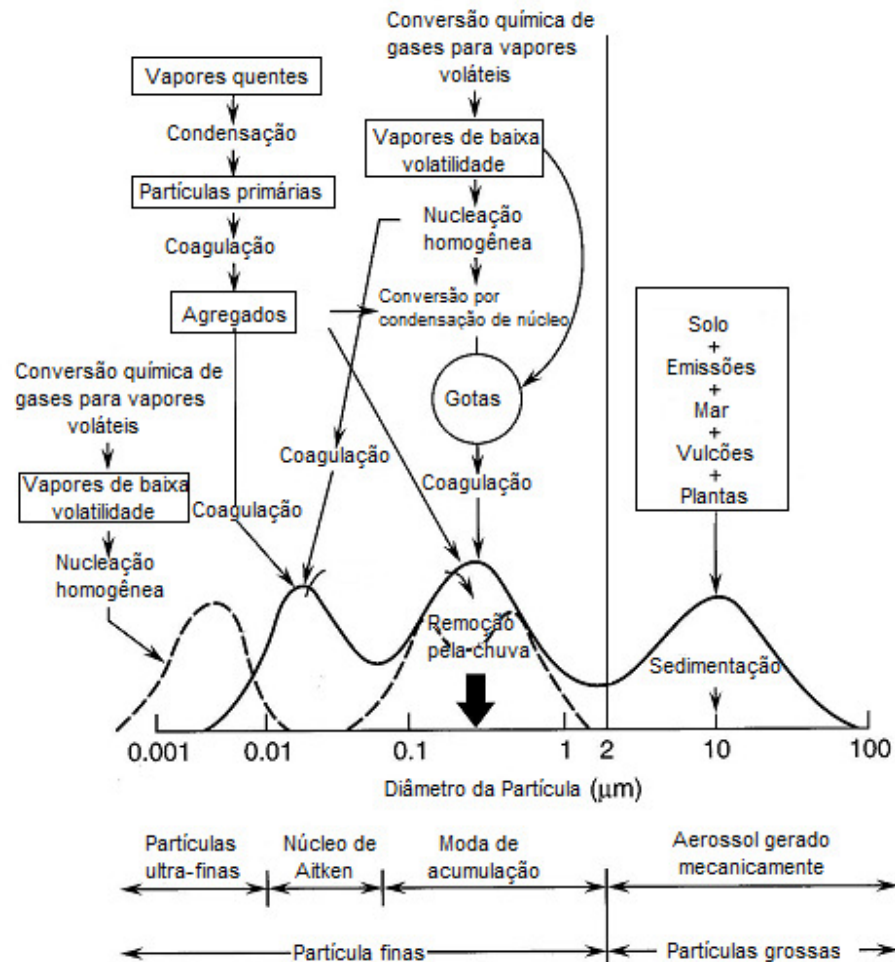


Figura 1. Esquema da distribuição dos aerossóis de acordo com o tamanho e mecanismos de formação (adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts, 2000, p. 355).

Segundo a CETESB, sob a denominação geral de material particulado se encontra um conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho. As principais fontes de emissão de particulado para a atmosfera são: veículos automotores, processos industriais, queima de biomassa, ressuspensão

de poeira do solo, entre outros. O material particulado pode também se formar na atmosfera a partir de gases como dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), que são emitidos principalmente em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar (CETESB, 2008).

O tamanho das partículas está diretamente associado ao seu potencial para causar problemas à saúde. O particulado pode também reduzir a visibilidade na atmosfera, e ser classificado como:

Partículas Totais em Suspensão (PTS): Podem ser definidas de maneira simplificada como aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que $50 \mu\text{m}$. Uma parte destas partículas é inalável e pode causar problemas à saúde, outra parte pode afetar desfavoravelmente a qualidade de vida da população, interferindo nas condições estéticas do ambiente e prejudicando as atividades normais da comunidade.

Partículas Inaláveis (MP_{10}): Podem ser definidas de maneira simplificada como aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que $10 \mu\text{m}$. As partículas inaláveis podem ainda ser classificadas como partículas inaláveis finas – $\text{MP}_{2,5}$ ($< 2,5 \mu\text{m}$) e partículas inaláveis grossas ($2,5$ a $10 \mu\text{m}$). As partículas finas, devido ao seu tamanho diminuto, podem atingir os alvéolos pulmonares, já as grossas ficam retidas na parte superior do sistema respiratório.

Fumaça (FMC): Está associada ao material particulado suspenso na atmosfera proveniente dos processos de combustão. O método de determinação da fumaça é baseado na medida de refletância da luz que incide na poeira (coletada em um filtro), o que confere a este parâmetro a característica de estar diretamente relacionado ao teor de fuligem na atmosfera.

Aerossóis atmosféricos são formados por uma complexa mistura de compostos químicos (SHIMMO et al., 2004) e suas fontes típicas incluem emissões naturais e antrópicas como incêndios naturais em florestas, erupções vulcânicas, combustão incompleta de combustíveis fósseis, madeira, detritos ou folhas agrícolas e emissões oriundas de processos industriais (BI et al., 2008).

Partículas primárias são emitidas diretamente na atmosfera por fontes naturais e antrópicas, enquanto que as partículas secundárias são produzidas na atmosfera, provenientes da oxidação e subseqüentes reações de dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e COVs (ALVES, 2008). Aerossóis biogênicos primários são partículas que são produzidas principalmente pela dispersão e o desprendimento de materiais de plantas e animais. A industrialização, atividade humana e o nível de crescimento do tráfego resultam em uma predominância de fontes antrópicas particularmente em áreas urbanas (ALVES et al., 2007).

1.3 Hidrocarbonetos Alifáticos

Os alcanos de cadeia normal, diferentemente dos HPAs, são emitidos para atmosfera por fontes biogênicas e antrópicas e assim encontrados em todos os compartimentos ambientais, tornando difícil a associação entre os níveis de diferentes compostos e a sua origem. Geralmente, as distribuições dos compostos homólogos de n-alcanos em aerossóis atmosféricos variam de C_{12} a C_{40} . O perfil de distribuição dos n-alcanos nos aerossóis emitidos por fontes naturais apresenta uma distribuição ímpar-par dos homólogos, com forte predominância dos carbonos ímpares, expressa pelo

índice preferencial de carbono (SIMONEIT, 1989). Os n-alcanos provenientes da queima de combustíveis fósseis não apresentam predominância dos homólogos. Desse modo, o perfil dos n-alcanos é investigado para determinar sua origem.

1.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são um grupo de mais de 100 diferentes compostos que são formados durante a queima incompleta do carvão, petróleo e gás, lixo, ou outras substâncias orgânicas como o tabaco ou carne grelhada. A exposição a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ocorre principalmente pela inalação de ar contaminado por incêndios florestais ou queima de carvão; ou ainda pela ingestão de alimentos que foram grelhados. Algumas características importantes dos HPAs estão listadas a seguir:

- Entram na atmosfera na maior parte das vezes através de vulcões, incêndios florestais, queima de carvão e veículos automotores.
- Podem estar ligados a partículas de poeira.
- Algumas partículas de HPAs podem difundir rapidamente no ar a partir do solo ou água de superfície.
- Podem se modificar quando reagem com a luz solar e outros produtos químicos presentes na atmosfera.
- A maioria dos HPAs não se dissolve facilmente na água, apresentando afinidade com a fase orgânica (alto coeficiente de partição octanol/água, K_{ow}).

Especificamente algumas frações do material particulado orgânico, em especial as que contêm os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, demonstraram serem carcinogênicas e mutagênicas em ensaios biológicos *in vitro*, sendo também produzidos a partir da combustão incompleta de biomassa (ANDREA et al., 2004; RAMDHAL, 1983; VASCONCELLOS et al. 1998). Os HPAs estão divididos entre a fase gasosa e particulada, mas há evidências de que muitos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos carcinogênicos estão associados com a fase particulada (WILLIAMS et al., 2001).

A Figura 2 mostra a estrutura química dos HPAs e a Tabela 1 apresenta a sua distribuição na fase particulada e/ou gasosa.

A Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças estadunidense (ATSDR) lista 17 HPAs considerados prioritários devido ao perfil toxicológico, embora os efeitos a saúde humana não sejam exatamente os mesmos. Os 17 HPAs listados (Figura 2) foram escolhidos devido à quantidade de informação disponível, a suspeita de que os efeitos a saúde sejam maiores do que os outros compostos, a grande probabilidade de exposição a esses HPAs e as altas concentrações obtidas no ambiente.

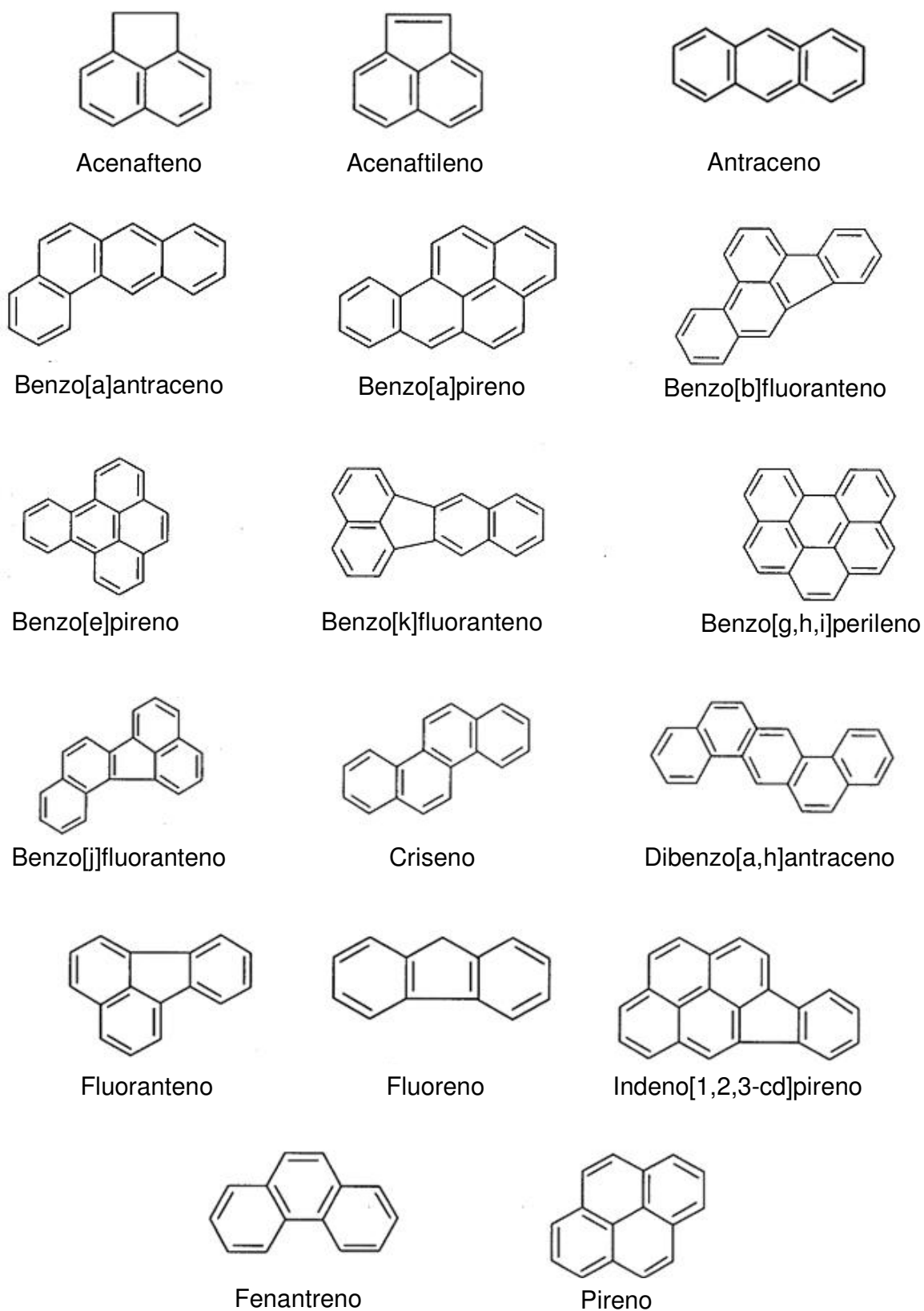


Figura 2. Estrutura química dos 17 HPA prioritários (ATSDR, 2010).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos HPA estudados (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008; YAMADA, 2006).

HPA	Distribuição em fase Particulada/Gasosa	Fórmula	Massa Molecular (g mol ⁻¹)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor (25 °C) (Pa)	Solubilidade em água (25 °C) (µg L ⁻¹)
Fenantreno	Fase particulada e gasosa	C ₁₄ H ₁₀	178	100,5	340	1,6e-2	1,29e3
Antraceno	Fase particulada e gasosa	C ₁₄ H ₁₀	178	216,4	342	8,9e-4	73
Fluoranteno	Fase particulada e gasosa	C ₁₆ H ₁₀	202	108,8	375	1,2e-3	260
Pireno	Fase particulada e gasosa	C ₁₆ H ₁₀	202	150,4	393	6,0e-4	135
Reteno	-	C ₁₈ H ₁₈	234	99	390 - 394	-	< 1g L ⁻¹ (18°C)
Benzo(a)antraceno	Fase particulada	C ₁₈ H ₁₂	228	160,7	400	2,8e-5	14
Criseno	Fase particulada	C ₁₈ H ₁₂	228	253,8	448	8,4e-5 (20 °C)	2,0
Benzo(b)fluoranteno	Fase particulada	C ₂₀ H ₁₂	252	168,3	481	6,7e-5 (20 °C)	1,2
Benzo(k)fluoranteno	Fase particulada	C ₂₀ H ₁₂	252	215,7	480	1,3e-8 (20 °C)	0,76
Benzo(e)pireno	Fase particulada	C ₂₀ H ₁₂	252	178	493	-	-
Benzo(a)pireno	Fase particulada	C ₂₀ H ₁₂	252	178,1	496	7,3e-7 (20 °C)	3,8
Indeno(1, 2, 3-cd)pireno	Fase particulada	C ₂₂ H ₁₂	276	163,6	536	1,3e-8 (20 °C)	62
Dibenzo(a, h)antraceno	Fase particulada	C ₂₄ H ₁₄	278	266,6	524	1,3e-8 (20 °C)	0,5 (27 °C)
Benzo(g, h, i)perileno	Fase particulada	C ₂₂ H ₁₂	276	278,3	545	1,4e-8	0,26

Os HPAs mais leves possuem propriedades cancerígenas/mutagênicas mais fracas, no entanto são encontrados na atmosfera urbana em grandes quantidades, reagindo com outros poluentes e gerando derivados mais tóxicos (TAVARES JÚNIOR et al., 2004). A Tabela 2 mostra as propriedades carcinogênicas e mutagênicas de alguns HPAs.

Segundo a ATSDR (2010), fêmeas de ratos que foram alimentadas com altos níveis de HPA durante a gravidez tiveram dificuldade de reprodução. Esses filhotes também apresentaram maior índice de defeitos de nascimento e menor peso corporal. Não se sabe ao certo se estes efeitos podem ou não ocorrerem em seres humanos. Estudos em animais mostraram também que os HPAs podem causar efeitos nocivos sobre a pele. A importância do estudo dos HPAs não se reduz aos seus efeitos a saúde, mas também de fornecer informações sobre possíveis fontes de emissão. Há trabalhos realizados que utilizam razões das concentrações de alguns HPAs para caracterizar fontes de emissões de material particulado urbano (CARVALHO et al., 2005; NIELSEN, 1996; SIMCIK et al., 1999; VASCONCELLOS et al., 2003) e florestal (CICCIOLI et al., 1996; CECINATO, 1997).

Tabela 2. Características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA (WHO, 2000)

HPA	Mutagênico	Carcinogênico
Naftaleno	-	?
Acenaftileno	?	Não estudado
Acenafteno	?	?
Fluoreno	-	-
Fenantreno	?	?
Antraceno	-	-
Fluoranteno	+	+
Pireno	?	?
Benzo(a)antraceno	+	+
Criseno	+	+
Benzo(k)fluoranteno	+	+
Benzo(e)pireno	+	?
Benzo(a)pireno	+	+
Indeno(1,2,3-cd)antraceno	+	+
Dibenzo(a,h)antraceno	+	+
Benzo(g,h,i)perileno	+	-

+ positivo, - negativo, ? questionável

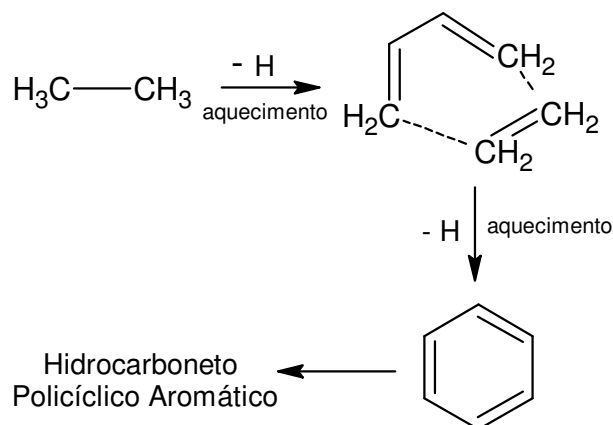


Figura 3. Síntese pirolítica de HPA a partir do etano (adaptado de RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008).

Os HPAs podem ser sintetizados a partir de hidrocarbonetos saturados, sob baixas condições oxidativas. Hidrocarbonetos de baixa massa molecular podem formar HPAs através da síntese pirolítica, como mostra a Figura 3. Quando a temperatura ultrapassa os 500 °C, as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio rompem-se para formar um radical livre. Esses radicais originam estruturas com anéis aromáticos, os quais originam diferentes HPAs (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008).

1.5 Compostos Carbonílicos: n-alcanonas e n-alcanais

As n-alcanonas e os n-alcanais pertencem a um grupo de compostos de grande interesse ambiental. As n-alcanonas são tipicamente encontradas em ceras de plantas, porém as menores que C₂₀ podem em parte ser derivadas de atividades antrópicas ou de processos oxidativos atmosféricos (ALVES, 2008). A ausência de n-alcanais de massas maiores que C₂₀, pode significar reações de oxidação produzindo ácidos n-alcanóicos. Os aldeídos podem ocorrer também nas ceras das plantas como resultado da reação do ozônio com hidrocarbonetos insaturados (GARREC, 1994).

Os compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) são emitidos diretamente na atmosfera por um grande número de fontes e desempenham um papel de grande relevância na química atmosférica por resultarem da primeira fotooxidação dos hidrocarbonetos, por configurar-se a maior fonte de radicais livres e por serem precursores de aerossol orgânico em áreas urbanas (ALVES, 2008).

Os aldeídos e cetonas afetam a química atmosférica de áreas poluídas por uma série de rotas bastante complexas. O aumento da concentração desses compostos

diminui o período de indução de geração do “smog” fotoquímico, devido à alta reatividade dos mesmos, além de aumentar a concentração de ozônio na troposfera, o que é indesejável. Com exceção do formaldeído, os outros compostos carbonílicos são os principais precursores de uma importante classe de poluentes secundários, os nitratos de peroxiacilas (PANs) e os nitratos de peroxibenzilas (PBNs), os quais são altamente irritantes para os olhos e fitotóxicos. Os compostos carbonílicos também são importantes precursores dos ácidos orgânicos atmosféricos, contribuindo assim para a chuva ácida e acidificação de lagos. Dessa maneira, os compostos carbonílicos afetam a qualidade do ar ambiente de forma direta e também indireta, através de suas transformações químicas, geração do “smog” fotoquímico e interação com outros poluentes (ANDRADE et al., 2002). Os compostos carbonílicos podem ser emitidos para a atmosfera a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antrópicas, e podem ser formados *in situ* a partir da fotólise e fotooxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos atmosféricos (ANDRADE et al., 2002).

1.6 Marcadores Químicos Moleculares

Marcadores moleculares são compostos orgânicos de origem biológica que mostram pouca ou nenhuma modificação na sua estrutura química. Tais moléculas são caracterizadas por ocorrência restrita, fontes específicas, estabilidade molecular e quantidades suficientes para a sua detecção analítica (SIMONEIT, 1984, 1989). Estes compostos são volatilizados diretamente na fumaça e posteriormente condensados dentro ou na superfície do material particulado preexistente, quando a pluma de fumaça

está se diluindo e esfriando. Este é o principal meio de incorporação destes compostos no aerossol atmosférico (OROS; SIMONEIT, 2001b). Embora o conhecimento da composição molecular da matéria orgânica particulada ter aumentado significativamente, a complexidade da mistura é tal que compostos traçadores ou marcadores são ainda necessários para avaliar fontes e estudar os processos que ocorrem na atmosfera.

O estudo de marcadores moleculares se faz necessário para o entendimento do ciclo biogeoquímico da matéria orgânica na atmosfera, nos diversos compartimentos e na química das nuvens (ALVES; PIO; DUARTE, 1999; ANDREA et al., 2004; BLANDO; TURPIM, 2000; BROEKHUIZEN; KUMAR; ABBAT, 2004). A maior parte dos marcadores moleculares identificados em amostras de aerossol inclui marcadores de combustíveis fósseis, queima de biomassa e ressuspensão do solo (BI et al., 2008). A importância dos marcadores moleculares relaciona-se diretamente com a possibilidade da identificação das fontes de emissões e processos que ocorrem durante o transporte do material particulado (OROS; SIMONEIT, 2001a), podendo ser correlacionados direta ou indiretamente com suas fontes (PIO; ALVES; DUARTE, 2001a). A queima de biomassa, mesmo com a alteração inerente da composição química das espécies presentes na fumaça que ocorre durante o tempo, possui traçadores específicos que podem indicar a origem de sua fonte (OROS; SIMONEIT, 2001a).

2. OBJETIVOS

Sabendo-se que a composição do material particulado ainda é bastante desconhecida no Brasil e que regiões com diferentes características sociais, culturais e econômicas além de geográficas emitem poluentes para a atmosfera com diferenças qualitativas e quantitativas, este trabalho teve como objetivo principal determinar os compostos orgânicos (n-alcanos, HPAs, n-alcanais e n-alcanonas) presentes na fase particulada. Para identificar as diferentes fontes de emissão destes compostos foram calculados diferentes índices baseados nas razões das concentrações encontradas no MP_{10} . Também foi investigada a influência das queimadas provenientes do plantio da cana-de-açúcar e o transporte de poluentes através do modelo de trajetória de chegada de massas de ar (HYSPLIT MODEL).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Sítios de Amostragem

3.1.1 São Paulo – Cidade Universitária (SPA)

A cidade de São Paulo possui cerca de 11 milhões de habitantes e uma frota veicular de aproximadamente 5 milhões (IBGE, 2009). As amostras de MP₁₀ foram coletadas nos filtros de fibra de quartzo entre 13 de Março e 04 de Abril de 2007 ($n = 10$) e 07 a 29 de Agosto de 2008 ($n = 11$), por um período de 24 horas. O amostrador de grande volume foi instalado no teto do prédio (vinte metros de altura) do IAG/USP (Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas) na região oeste do município de São Paulo, local com influência das emissões de automóveis e veículos pesados que trafegam de forma contínua e intensa pela Marginal Pinheiros.

3.1.2 Piracicaba – Campus da ESALQ (PRB)

No campus da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - ESALQ foi instalado o amostrador de grande volume que estava localizado em área aberta, ao nível do solo, recebendo influência das queimadas que ocorrem na região. A amostragem foi efetuada entre 15 e 29 de Agosto de 2007 ($n = 5$) e, entre 11 e 18 de Novembro em 2008 ($n = 7$). Piracicaba possui cerca de 360 mil habitantes e uma frota

de aproximadamente 195 mil veículos (IBGE, 2009), o que representa apenas 3,4% da frota veicular de São Paulo. A cidade é um importante pólo regional de desenvolvimento industrial e agrícola, estando situada em uma das regiões mais industrializadas e produtivas de todo o estado de São Paulo (CETESB, 2009).

3.1.3 Mata Atlântica – Núcleo Florestal de Santa Virgínia (MAT)

Localizada a 760 metros de altura, o núcleo florestal de Santa Virgínia apresenta baixo impacto antrópico. A cidade mais próxima do local de coleta é São Luiz do Paraitinga que possui cerca de 10 mil habitantes, com uma frota total de aproximadamente 3 mil veículos (IBGE, 2009). As amostragens foram realizadas em área de preservação ambiental junto a Serra do Mar em floresta primária, ao nível do solo (abaixo da copa das árvores), entre 08 de Maio e 08 de Agosto de 2007 ($n = 12$). Devido a pouca massa de material particulado (MP_{10}) obtida, o período de amostragem foi de 48 horas.

A Figura 4 mostra a localização dos sítios de amostragem no estado de São Paulo.



Figura 4. Localização dos sítios de amostragem no estado de São Paulo (adaptado de <http://www.cnj.jus.br>).

3.2 Coleta do Material Particulado

As amostras de material particulado menor que $10\ \mu\text{m}$ (MP_{10}) foram coletadas utilizando o amostrador de grande volume (*Energética - Brasil* e *Thermo Andersen - EUA*) numa vazão aproximada de $1,13\ \text{m}^3\ \text{min}^{-1}$, o qual permite a coleta de material particulado com diâmetro médio inferior a $10\ \mu\text{m}$ (MP_{10}). A cabeça de separação *Andersen* (ver Figura 5) é dotada de um conjunto de boqueiras que aceleram o ar de coleta para dentro de uma câmara de impactação, onde partículas maiores que $10\ \mu\text{m}$ ficam retidas numa camada oleosa. A fração de ar com partículas menores que $10\ \mu\text{m}$

(MP₁₀) é conduzida para fora da câmara e dirigida para um filtro de coleta (fibra de quartzo), onde ficam retidas as partículas. Os filtros utilizados na coleta foram trocados a cada período de amostragem (24 horas para SPA e PRB; 48 horas para MAT), acondicionados em papel alumínio e refrigerados; evitando perdas ou outras reações que possam ocorrer até a extração da matéria orgânica. A concentração do material particulado MP₁₀ foi obtida através da determinação da massa de material coletado e do volume de ar amostrado.

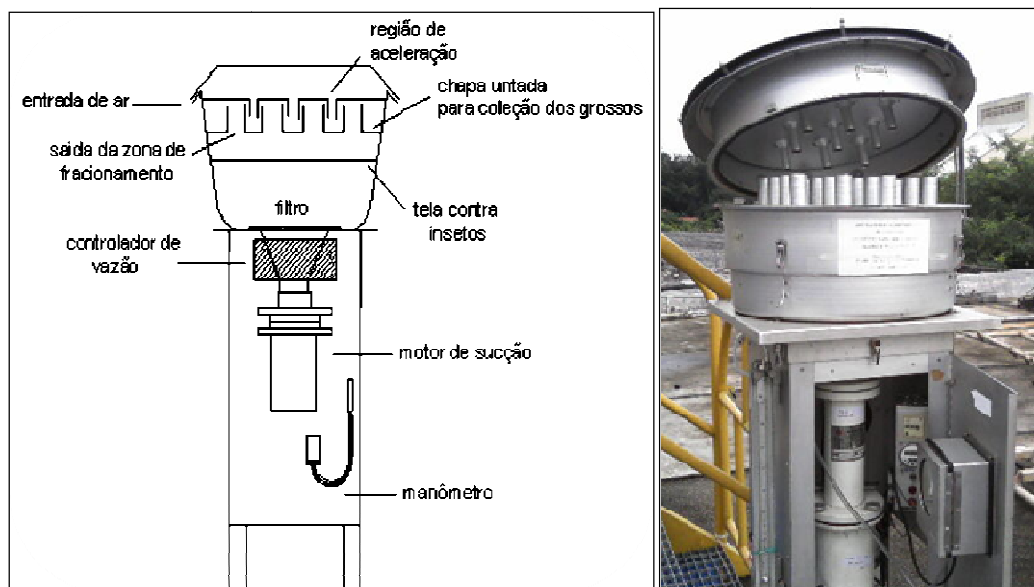


Figura 5. Ilustração (ENERGÉTICA, 2007) e foto do amostrador de grande volume MP₁₀.

3.3 Limpeza da Vidraria e Pureza de Reagentes

A análise de hidrocarbonetos requer cuidados que visam evitar possíveis erros analíticos e contaminações que possam superestimar os resultados obtidos. Com o intuito de minimizar tais erros e contaminações, foram utilizados solventes (n-hexano, tolueno e diclorometano) de alto grau de pureza (grau HPLC) das marcas LabSynth (São Paulo, Brasil) e Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Toda a vidraria utilizada foi lavada com uma solução de detergente neutro 2% (Extran, Merck), enxaguada em água corrente, água destilada, água deionizada (Milli – Q, *Millipore*), diclorometano e acetona. Todos os padrões utilizados são da marca Sigma-Aldrich (*Steinheim*, Alemanha) e os filtros de fibra de quartzo (20 x 25 cm², *Energética* - Brasil) foram previamente aquecidos em mufla a 800 °C por 8 horas para a remoção de impurezas (VASCONCELLOS et al., 2003).

3.4 Extração e Fracionamento do Material Orgânico Particulado

A otimização da etapa de extração e fracionamento dos hidrocarbonetos foi baseada no trabalho de Gogou, Apostolaki e Stephanou (1998). A Figura 6 resume o procedimento analítico utilizado.

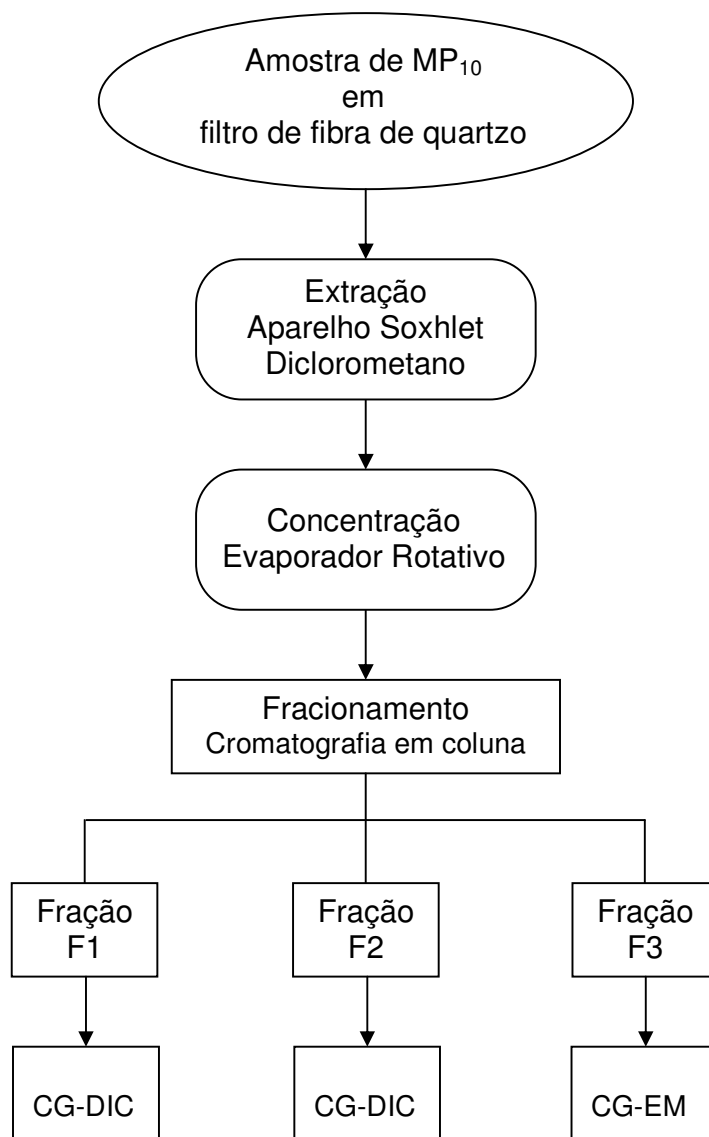


Figura 6. Fluxograma de análise do material particulado MP_{10} (GOGOU; APOSTOLAKI; STEPHANOU, 1998); F1 = n-alcenos, F2 = HPAs, F3 = n-alcenais e n-alcenonas.

3.4.1 Extração dos Hidrocarbonetos nas Amostras de Material Particulado (MP₁₀)

Na extração do material orgânico particulado foi utilizado um extrator Soxhlet (Figura 7) por 24 horas (60 ciclos) e 250 mL de diclorometano como solvente. Os filtros de fibra de quartzo foram colocados em cartuchos de celulose e o material orgânico particulado foi extraído dos mesmos (CICCIOLI et al., 1996). Posteriormente o extrato orgânico foi concentrado em evaporador rotativo até o volume de 2 mL, acondicionado em frasco âmbar, seco com o auxílio do fluxo de N₂ e congelado até o fracionamento em coluna de sílica gel.



Figura 7. Extração por Soxhlet dos hidrocarbonetos presentes no MP₁₀.

3.4.2 Fracionamento do Extrato Total do Material Orgânico

Particulado.

Para efetuar a separação das diversas classes de compostos presentes no extrato orgânico, foi utilizada uma coluna de vidro (30 x 0,7 cm) contendo 2,5 g de sílica gel (Merck, 0,040 – 0,063 mm) (ver Figura 8). O extrato orgânico foi dissolvido em n-hexano e aplicado no topo da coluna de vidro. A Tabela 3 mostra os diferentes eluentes utilizados e as respectivas classes de compostos orgânicos obtidas. Após o fracionamento, cada fração foi evaporada em um evaporador rotativo utilizando bomba de vácuo, seguida de sua secagem sob fluxo constante de N₂ à temperatura ambiente.



Figura 8. Fracionamento do extrato orgânico total.

Tabela 3. Solventes utilizados no fracionamento do extrato orgânico total para separar as respectivas classes de compostos.

Fração	Eluente	Volume	Razão de Mistura	Classe do Composto
1	n-hexano	15 mL		n-alcanos
2	tolueno/n-hexano	15 mL	5,6/9,4	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
3	n-hexano/diclorometano	15 mL	7,5/7,5	n-alcanais e n-alcan-2-onas

3.5 Análises Cromatográficas

3.5.1 Análise de n-alcanos e HPA por CG-DIC

As frações correspondentes aos Hidrocarbonetos alifáticos e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) foram analisadas em um Cromatógrafo a Gás, modelo 3800 - Varian, com Detector por Ionização em Chama (DIC). Para a quantificação das espécies traços de interesse foram realizadas curvas de calibração com soluções diluídas contendo mistura de padrões Sigma-Aldrich Brasil Ltda. A aquisição e o tratamento dos dados foram feitas através do software *Star Workstation 4.51*. Para separação dos compostos foi utilizada uma coluna capilar DB-5 (5% de difenil e 95% dimetilsiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme (DB-XLB *J&W Scientific*[®]). Nitrogênio ultra puro foi utilizado como gás de arraste em um fluxo constante de 1 mL min⁻¹. Todas as injeções foram no modo splitless e o volume injetado foi igual a 1 µL. As temperaturas utilizadas no injetor e detector foram, respectivamente, 250°C e 290°C; e o programa de temperatura do forno

foi: 40°C (1 min.); 40 – 150°C (10°C min⁻¹); 150 – 290°C (5°C min⁻¹); 290°C (30 min.), totalizando 70 minutos o tempo de corrida por análise.

3.5.2 Análise de n-alcanais e n-alcanonas por CG/EM

A fração dos compostos carbonílicos foi analisada através de Cromatografia a Gás (*Varian CP 3800*) com Detecção por Espectrometria de Massas (*Varian 320MS*). A separação dos compostos foi conduzida em uma coluna VF-5MS (30m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme) e hélio ultra puro (1 mL min⁻¹) como gás de arraste. A aquisição e o tratamento dos dados foram realizados através do Software MS Workstation 6.9. Todas as injeções foram feitas no modo splitless com um volume de injeção de 1µL. A curva de aquecimento foi de 60°C (1 min), 60 – 150°C (10°C min⁻¹), 150 – 290°C (5°C min⁻¹), 290°C (30 min). O modo de ionização por impacto de elétrons ocorreu com uma energia de 70 eV e 10 scan s⁻¹; temperatura da fonte de íons de 200 °C; faixa de massa 30 – 700 Dalton, modo *SCAN* para a identificação e *SIM* (Selected Ion Monitoring) para a quantificação dos compostos. No modo *SIM*, os dois íons mais abundantes e característicos das espécies estudadas foram usados: n-alcanais (41 e 43 m/z) e n-alcan-2-onas (43 e 58 m/z). A Figura 9 mostra alguns íons produzidos através do rearranjo de McLaffery. A identificação foi realizada pela correspondência dos espectros de massa e o tempo de retenção dos padrões utilizados.

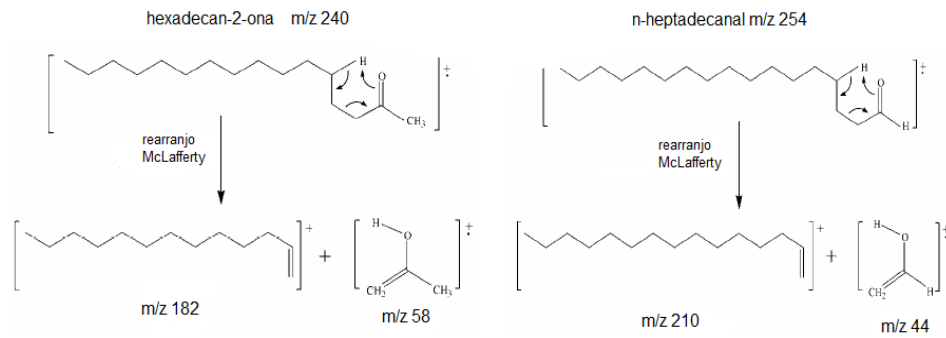


Figura 9. Esquema de fragmentação de uma n-alcan-2-ona e um n-alcanal (adaptado de AL-LIHAIBI, 2007).

3.6 Validação do Método Analítico

3.6.1 Análise dos Brancos

Para verificar a presença de possíveis contaminantes que pudessem interferir na determinação dos analitos de interesse foram realizadas análises dos brancos de toda a parte experimental (filtros de fibra de quartzo, fracionamento da coluna, e instrumentação), sendo que nenhum possível contaminante detectado eluiu no mesmo tempo de retenção do analito de interesse.

3.6.2 Ensaios de Recuperação

Os ensaios de recuperação foram utilizados para averiguação da exatidão do método. O ensaio de recuperação constitui o método mais utilizado para validação de

processos analíticos. A recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra (ABREU; MATTA; MONTAGNER, 2008). Os padrões de referência, com concentrações conhecidas, foram adicionados ao filtro de fibra de quartzo (previamente tratado). Posteriormente realizaram-se as etapas de extração, fracionamento e análise (cinco repetições) por CG-DIC ou CG/EM, determinando a concentração final do padrão adicionado anteriormente. A recuperação foi calculada da seguinte forma:

$$\text{Recuperação (\%)}: ((C_1 - C_2)/C_3) \times 100 \quad (1)$$

Sendo, C_1 = concentração determinada no filtro fortificado com padrão

C_2 = concentração determinada no filtro não fortificado

C_3 = concentração conhecida do padrão adicionado

A exatidão do método foi avaliada através do estudo de recuperação. A Tabela 4 mostra a porcentagem de recuperação para os n-alcanos (71% a 95%), HPAs (81% a 100%), n-alcanais (69% a 96%) e n-alcanonas (87% a 98%). Possíveis perdas durante o procedimento experimental podem ter causado uma diminuição na porcentagem de recuperação de alguns compostos, como por exemplo: processo de redução do volume do solvente através do fluxo de N_2 , transferência do extrato de um frasco para o outro e retenção de composto na coluna durante o processo de fracionamento. Os HPAs de baixo peso molecular (Naftaleno, Acenaftaleno, Acenafteno e Fluoreno) não foram determinados devido à baixa recuperação ($\leq 50\%$) destes compostos.

Tabela 4. Recuperação (%) e coeficiente de variação (%) de cada padrão utilizado.

Analito	Recuperação (%)	Coeficiente de Variação (%)
Hexadecano	71	7
Eicosano	95	9
Octacosano	86	12
Triacotano	82	11
Fenantreno	83	16
Antraceno	87	9
Fluoranteno	84	7
Pireno	100	8
Benzo(a)antraceno	81	12
Criseno	88	2
Benzo(b)fluoranteno	85	17
Benzo(k)fluoranteno	86	2
Benzo(e)pireno	92	2
Benzo(a)pireno	92	2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	97	8
Dibenzo(a,h)antraceno	98	5
Benzo(g,h,i)perileno	95	3
Reteno	95	1
2-dodecanona	87	5
2-pentadecanona	98	1
2-octadecanona	95	9
decanal	69	4
dodecanal	96	3

O coeficiente de variação (entre 1 e 17%) mostrou que o método é preciso, valor aceitável para análises em nível traço (ng m^{-3}).

3.6.3 Curvas Analíticas

Para quantificar as espécies de interesse foram feitas curvas de calibração externa contendo uma mistura de padrões (Sigma-Aldrich Brazil Ltda) com cinco diferentes níveis de concentrações dissolvidos em diclorometano. As Figuras 10, 11 e 12 mostram os cromatogramas obtidos para os padrões de n-alcenos, HPAs, n-alcenais

e n-alcansonas, respectivamente. Todas as quantificações foram corrigidas, levando em consideração a aplicação da metodologia analítica feita com os padrões e os brancos.

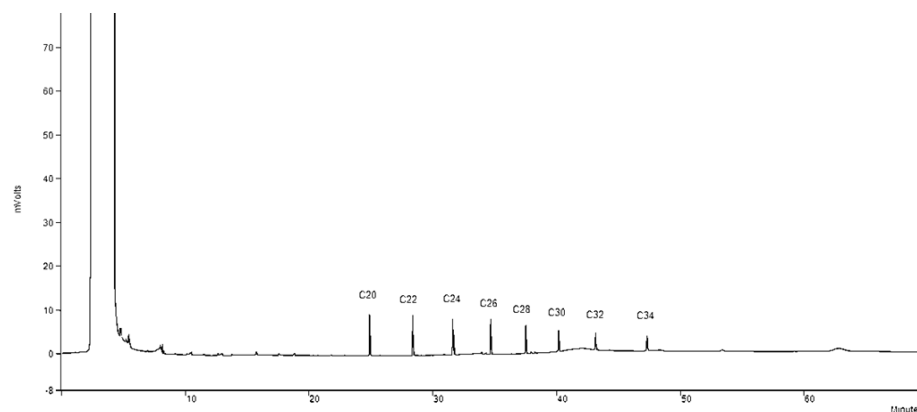


Figura 10. Cromatograma obtido por CG-DIC para a mistura de padrões de n-alcanos.

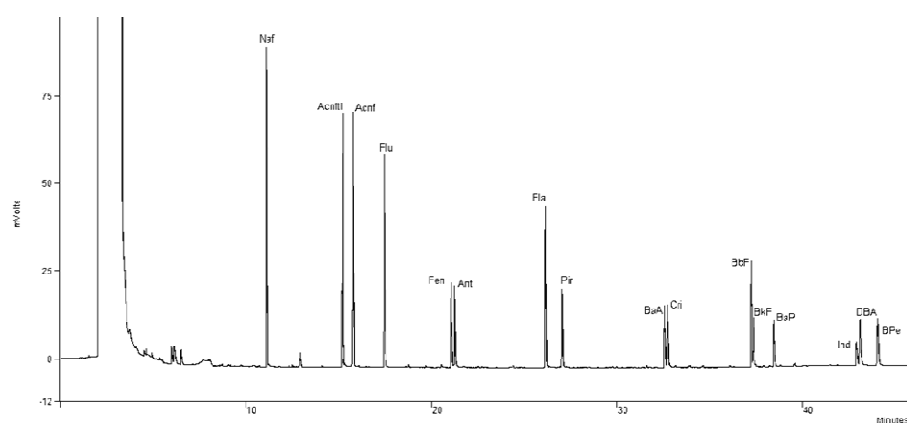


Figura 11. Cromatograma obtido por CG-DIC para a mistura de padrões de HPA.

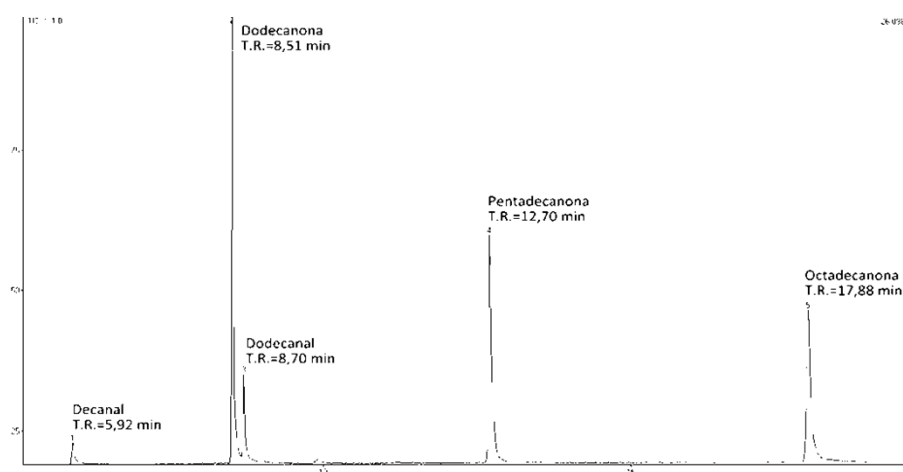


Figura 12. Cromatograma obtido por CG/EM para a mistura de padrões de n-alcanos.

3.6.4 Limites de Detecção e Quantificação

Segundo Ribani et al. (2004), o limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. Já o limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental. Os limites de detecção e quantificação para os n-alcenos e HPAs foram determinados com base na definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) utilizando parâmetros da curva de calibração de cada composto, como mostram as Equações 2 e 3. Para os n-alcenais e n-alcenonas, os limites foram calculados pela razão sinal/ruído ($s/n = 3$ para LD e $s/n = 10$ para LQ) (RIBANI et al., 2004). A Tabela 5 apresenta os limites de detecção e quantificação dos compostos estudados.

$$\text{L.D.} = 3,3 \times (\sigma/S) \quad (2)$$

$$\text{L.Q.} = 10 \times (\sigma/S) \quad (3)$$

Sendo,

σ = desvio padrão da resposta

S = coeficiente angular da curva analítica

Tabela 5. Coeficiente de correlação (R^2), limite de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.).

Padrão	R^2	L.D. (ng m^{-3})	L.Q. (ng m^{-3})
Hexadecano	0,9980	0,006	0,017
Eicosano	0,9919	0,007	0,022
Docosano	0,9884	0,008	0,024
Tetracosano	0,9978	0,007	0,020
Hexacosano	0,9973	0,008	0,024
Octacosano	0,9992	0,004	0,013
Triacotano	0,9989	0,005	0,015
Dotriacotano	0,9851	0,014	0,043
Tetratriacontano	0,9851	0,015	0,047
Fenantreno	0,9902	0,022	0,067
Antraceno	0,9929	0,022	0,067
Fluoranteno	0,9924	0,033	0,099
Pireno	0,9913	0,018	0,056
Benzo[a]antraceno	0,9910	0,026	0,080
Criseno	0,9893	0,015	0,045
Benzo[b]fluoranteno	0,9876	0,037	0,114
Benzo[k]fluoranteno	0,9913	0,015	0,045
Benzo[e]pireno	0,9911	0,025	0,075
Benzo[a]pireno	0,9808	0,025	0,075
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,9906	0,026	0,078
Dibenzo[a,h]antraceno	0,9925	0,046	0,140
Benzo[g,h,i]perileno	0,9908	0,036	0,108
Reteno	0,9970	0,020	0,060
Decanal	0,9982	0,004	0,013
Dodecanal	0,9987	0,004	0,011
2-dodecanona	0,9996	0,001	0,003
2-pentadecanona	0,9986	0,002	0,006
2-octadecanona	0,9950	0,002	0,006

3.7 Trajetórias de Chegada de Massa de Ar

O modelo HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) do Laboratório de Pesquisas do Ar da Administração Nacional do Oceano e Atmosfera dos Estados Unidos (NOAA) foi concebido para suportar uma grande variedade de

simulações relativas ao transporte atmosférico e dispersão de poluentes e de materiais perigosos, bem como a deposição destes materiais na superfície da Terra. O modelo HYSPLIT consiste em um sistema para o cálculo de trajetórias de parcelas de ar simples até dispersões complexas e simulação de deposições.

As trajetórias de chegada de massa de ar foram calculadas primeiramente ao longo do período de coleta e posteriormente a trajetória resultante foi mostrada juntamente com os focos de queimadas ocorridos no mesmo período. O tempo de análise foi de 2 dias (48 horas), e a altura final de 500 metros (acima do solo) em todos os sítios estudados, de acordo com a altura média da camada limite. O banco de dados meteorológicos utilizado foi o “Re-analyses”, que utiliza uma série histórica de dados a partir de 1948 para produzir análises do estado atual da atmosfera.

3.8 Focos de Queimadas

A quantificação do número de focos de queimadas no estado de São Paulo foi obtida através do Banco de Queimadas do INPE. Este sistema detecta a existência de fogo na vegetação sem ter condições de avaliar o tamanho da área que está queimando. O período utilizado foi o mesmo da coleta (24 horas/48 horas) e os dados foram obtidos de todos os satélites disponíveis através do site <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas>.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Condições Meteorológicas

O clima do estado de São Paulo pode ser dividido em duas estações predominantes: uma estação chuvosa que compreende o período de Outubro a Abril, e outra estação seca que vai de Maio a Setembro (CETESB, 2009). A Tabela 6 mostra a temperatura e precipitação para os três sítios de coleta estudados, localizados nas cidades de São Paulo, Piracicaba e São Luiz do Paraitinga. Os dados foram obtidos através do cálculo das médias de parâmetros meteorológicos, obedecendo a critérios recomendados pela Organização Meteorológica Mundial (INMET, 2010). O Gráfico 1 mostra o índice pluviométrico e a temperatura mínima, média e máxima obtida no período de coleta dos sítios SPA, PRB e MAT. As chuvas que ocorreram em todos os períodos de coleta obtiveram a seguinte distribuição pluviométrica: 60,2% para SPA – 2007; 21,4% para SPA – 2008; 16,7% em MAT - 2007 e 1,7% em PRB - 2008. Não houve ocorrência de precipitação na coleta realizada em PRB - 2007.

Tabela 6. Temperatura e precipitação nos sítios de estudo.

	São Paulo 792 m	Piracicaba 554 m	São Luiz do Paraitinga 760 m
Temperatura	20,7	21,6	20,2
Precipitação	1376	1328	1210

CEPAGRI (Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura).

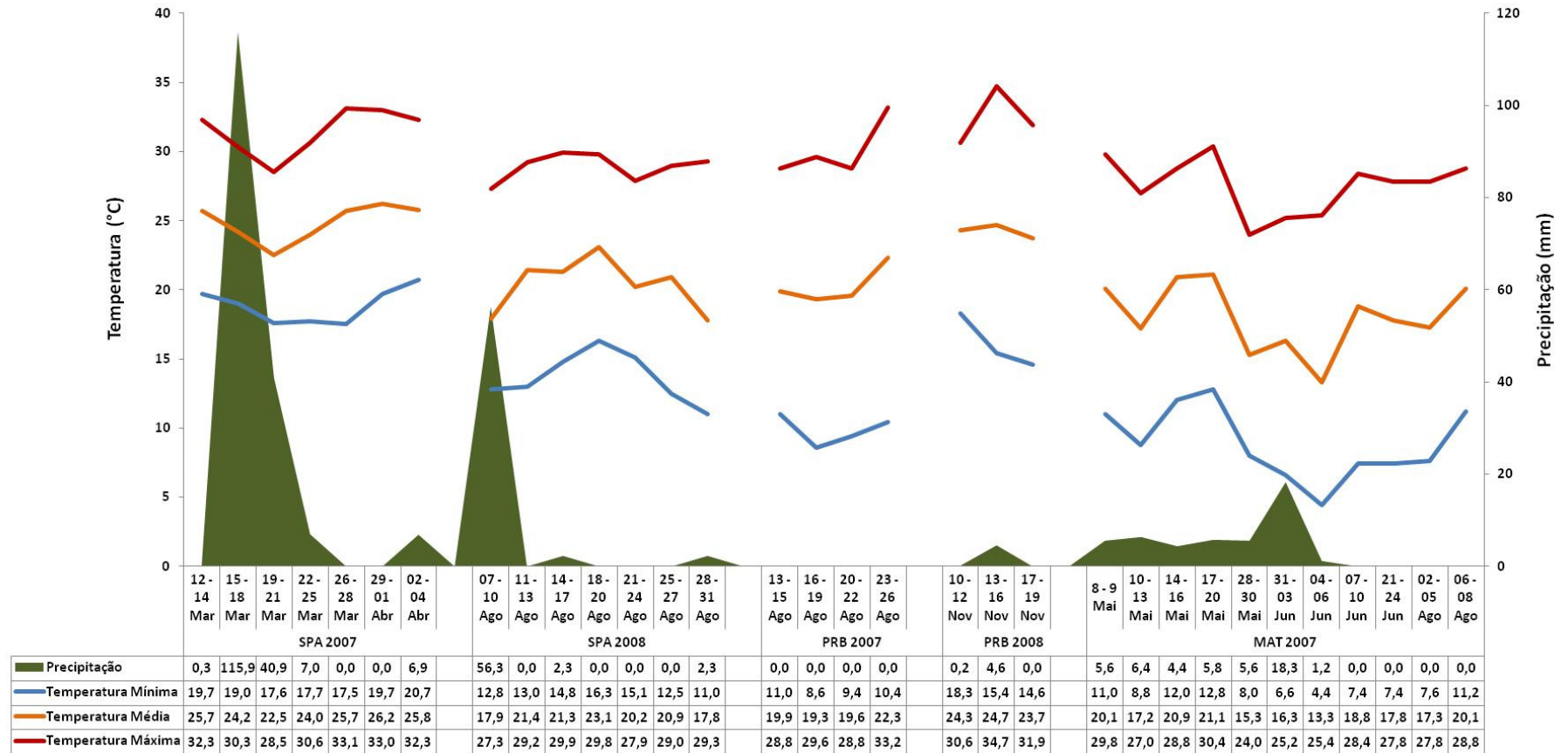


Gráfico 1. Precipitação, temperatura mínima, média e máxima nos sites SPA, PRB e MAT.

4.1.1 São Paulo - Cidade Universitária (SPA)

Por sua localização, a cidade de São Paulo apresenta valores relativamente intermediários com relação à temperatura média anual. Possui uma altitude média de 752 m; seu bioma é a Mata Atlântica, sendo o clima tropical de altitude predominante com chuvas no verão e seca no inverno (IBGE, 2009). A temperatura média anual é de 20,7 °C e a precipitação média anual de 1376 mm.

De acordo com o Gráfico 1, o sítio SPA obteve o maior índice de chuvas acumuladas em 2007 (171 mm), enquanto que em 2008, o índice atingiu os 61 mm; representando apenas 35,6% de toda chuva acumulada no período de coleta do ano anterior. A temperatura média em 2007 (24,9 °C) também foi a mais alta entre os sítios, ficando acima do valor obtido na coleta de 2008 (20,4 °C).

4.1.2 Piracicaba - ESALQ (PRB)

O município de Piracicaba está localizado na região centro-leste do estado de São Paulo e está distante em linha reta cerca de 150 km da capital. Seu bioma predominante é o Cerrado e a Mata Atlântica (IBGE, 2009), situando-se no compartimento do relevo paulista denominado depressão periférica paulista, com uma altitude média de 554 metros. Climatologicamente pode ser classificado como tropical de altitude, com verão chuvoso e inverno seco. A temperatura média anual é de 21,6 °C e a precipitação média anual de 1328 mm.

No ano de 2007, PRB não apresentou ocorrência de chuvas durante todo o período de coleta e a média da temperatura foi de 20,3 °C. De acordo com o Gráfico 1, no ano de 2008, PRB obteve valores maiores de temperatura (24,2 °C) e precipitação (4,8 mm) do que no ano anterior. A coleta realizada em PRB - 2007 pode ser caracterizada por um período seco e de baixas temperaturas; e em 2008, por períodos chuvosos de baixa intensidade e temperaturas elevadas.

4.1.3 Mata Atlântica – Núcleo Florestal Santa Virginia (MAT)

A região próxima a São Luiz do Paraitinga possui clima temperado com inverno seco; uma topografia montanhosa e serrana. O bioma predominante é Mata Atlântica (IBGE, 2009), estando situada próxima a faixa litorânea do Estado de São Paulo. A temperatura média anual é de 20,2 °C e a precipitação média anual de 1210 mm.

O sítio MAT apresentou o menor valor médio de temperatura entre os sítios de estudo (18°C) e precipitação de 47,3 mm; valor que representa apenas 27,7 % das chuvas acumuladas em SPA - 2007.

4.2 Concentração de MP₁₀, Número de Focos de Queimadas e Trajetórias de Chegada de Massas de Ar

A exposição humana ao material particulado presente no ar ambiente tem sido relacionada a diferentes efeitos na saúde da população, como por exemplo, alterações no trato respiratório, diminuição da função pulmonar; aumentando o número de entradas de emergência hospitalar, internações e óbitos (WHO, 2006).

O Gráfico 2 mostra a distribuição da concentração de MP₁₀ nas amostras coletadas em período seco e chuvoso, e o Gráfico 3 mostra a concentração de MP₁₀, focos de queimadas e o limite diário recomendado pela OMS e União Européia (50 µg m⁻³) para cada dia de coleta. As maiores concentrações médias de MP₁₀ foram encontradas nas amostras PRB - 2007 (55 µg m⁻³) e SPA - 2008 (64 µg m⁻³). A coleta PRB - 2007 ocorreu no mês de Agosto; época em que há na região a queima da cana-de-açúcar e não foram registradas ocorrências de chuva. Este fato pode explicar o aumento na concentração média de MP₁₀ para este sítio, quando comparado ao ano posterior (PRB - 2008, 47 µg m⁻³). Em SPA - 2008, a coleta também ocorreu no mês de Agosto, durante o inverno na cidade de São Paulo, época do ano caracterizada não só pelas baixas temperaturas, mas por períodos de grande estabilidade atmosférica, proporcionando condições desfavoráveis a dispersão de poluentes. Tais condições meteorológicas, associadas à emissão veicular, podem ter contribuído para que SPA - 2008 obtivesse maior concentração média de MP₁₀ do que SPA - 2007 (38 µg m⁻³). O sítio MAT - 2007 apresentou as menores concentrações médias de MP₁₀ (9 µg m⁻³).

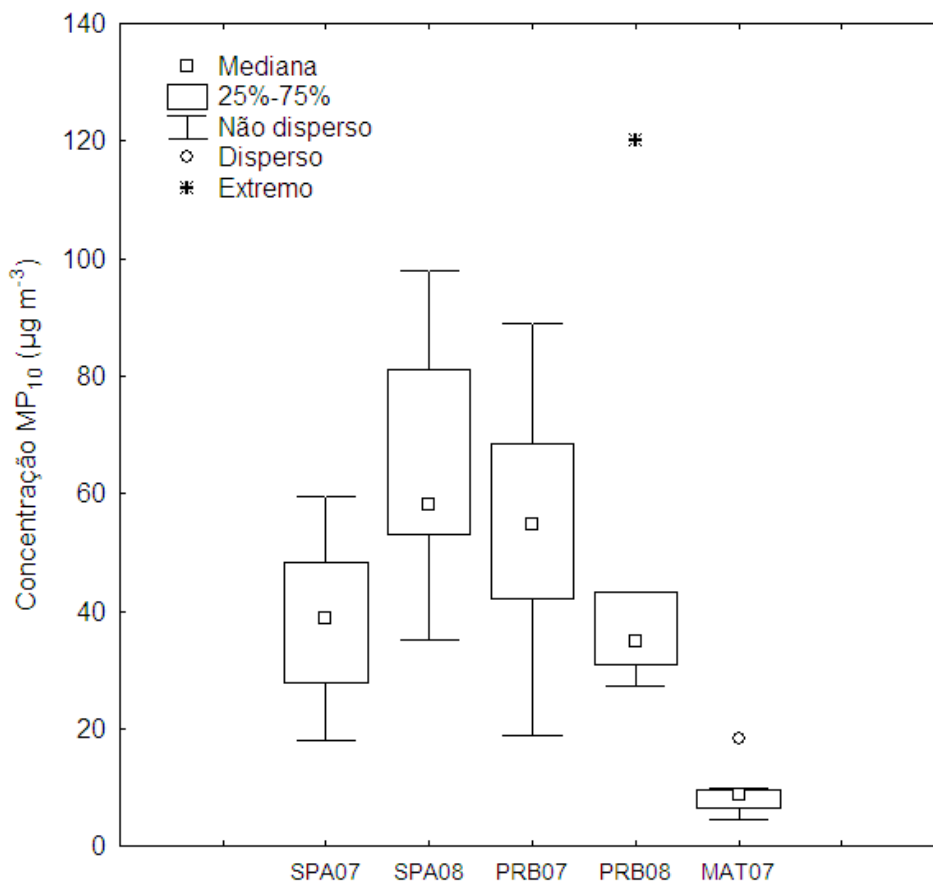


Gráfico 2. Distribuição da concentração de MP₁₀ nos sítios de amostragem.

A Tabela 7 mostra os limites diários de concentração de MP₁₀ regulamentados por diferentes órgãos internacionais.

Tabela 7. Limites diários de concentração de MP₁₀.

	UE	OMS	USEPA	CETESB
Concentração de MP ₁₀ (µg m ⁻³)	50	50	150	150

USEPA = Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos; UE = União Européia; OMS = Organização Mundial da Saúde e CETESB = Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

Estudos realizados nas últimas décadas demonstram que o material particulado em suspensão pode ser prejudicial à saúde, mesmo em níveis abaixo dos padrões de qualidade do ar fixados em vários países desenvolvidos e também no Brasil (RIBEIRO; ASSUNÇÃO, 2002). Amostras de SPA (20% em 2007 e 82% em 2008) e PRB (60% em 2007 e 14% em 2008) excederam os limites estabelecidos por órgãos internacionais (União Européia e Organização Mundial da Saúde), embora estejam dentro do limite da legislação brasileira CONAMA Nº 3 28/06/1990 ($MP_{10} = 150 \mu\text{g m}^{-3}$).

As queimadas ocorridas no estado de São Paulo influenciaram as concentrações de MP_{10} e isto será discutido a seguir para cada um dos sítios de coleta, embora já se saiba que as emissões atmosféricas produzidas por queimadas indiquem o material particulado como um dos mais impactantes, sobretudo o particulado inalável (MP_{10}). Sabe-se que quanto maior a proximidade da queimada, maior é o efeito nocivo à saúde humana, no entanto, a direção e a intensidade das massas de ar também exercem influência sobre a dispersão dos poluentes atmosféricos e sobre as áreas afetadas pela pluma oriunda do fogo (RIBEIRO; ASSUNÇÃO, 2002).

Comparações entre uma única dose de partículas de ar ambiente produzido pelo tráfego da cidade de São Paulo ou pela queima da cana-de-açúcar em Araraquara demonstraram a capacidade de induzir alterações significativas na mecânica respiratória e na histologia pulmonar em camundongos. As partículas provenientes da queima de biomassa foram tão tóxicas quanto às partículas produzidas pelo tráfego (MAZZOLI-ROCHA et al., 2008).

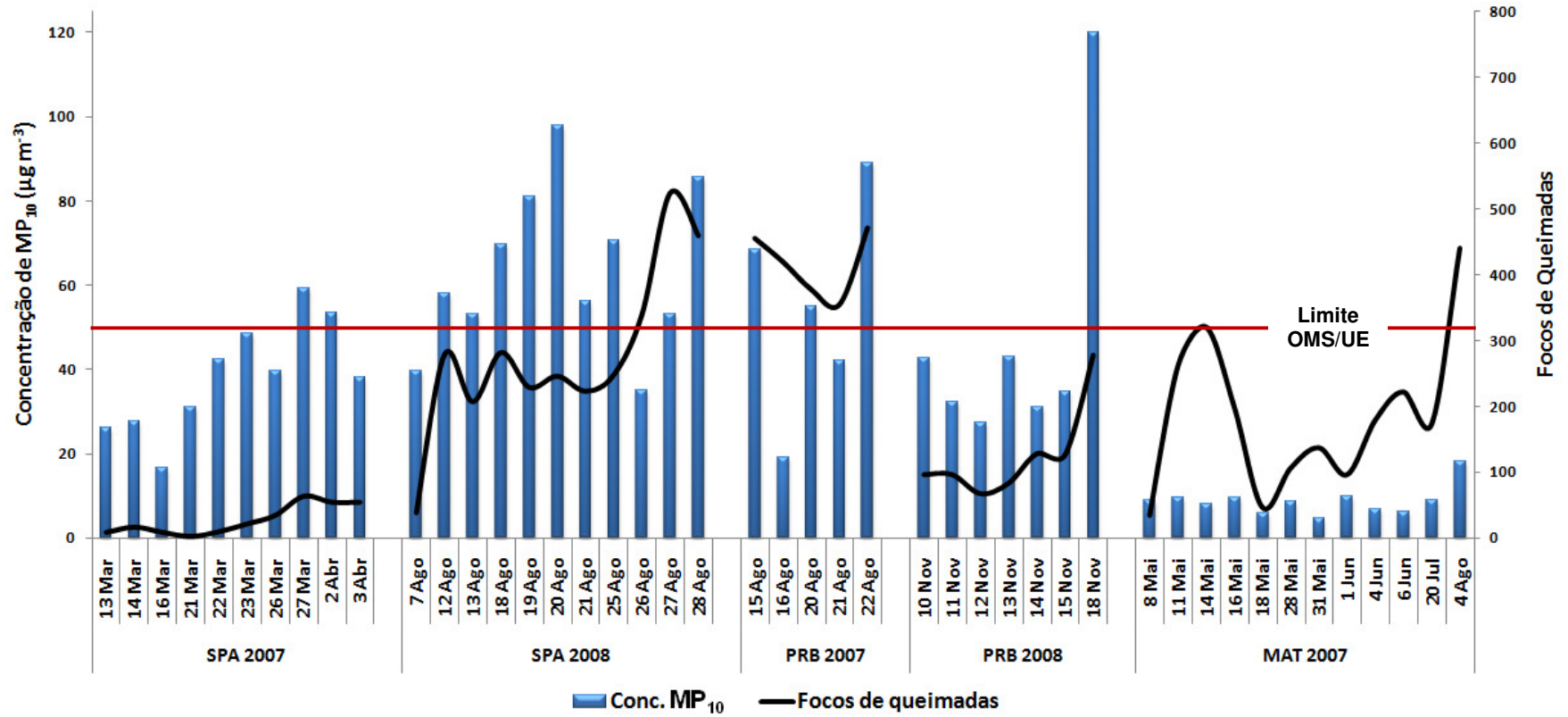


Gráfico 3. Concentração de MP₁₀, focos de queimadas e limite diário recomendado pela OMS e UE (50 µg m⁻³).

4.2.1 São Paulo - Cidade Universitária (SPA)

A localização do sítio de coleta SPA está sob a influência de emissões de veículos leves e pesados em um tráfego contínuo e intenso na Marginal Pinheiros.

As concentrações médias de MP_{10} encontradas foram $38 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação chuvosa (2007) e $64 \mu\text{g m}^{-3}$ na estação seca (2008). O Gráfico 3 mostra a concentração de MP_{10} e o número de focos de queimadas no estado de São Paulo, correspondendo aos meses de Março e Abril de 2007. A análise dos gráficos permite observar que na estação chuvosa, a variação da concentração de MP_{10} é acompanhada pela variação do número de focos de queimadas ($R^2 = 0,5$) no estado de São Paulo.

Não há o mesmo comportamento para a coleta realizada no mês de Agosto de 2008. Isto pode ser confirmado pela baixa correlação ($R^2 = 0,03$) entre a concentração de MP_{10} e o número de focos de queimadas no estado de São Paulo.

A Figura 14 mostra a trajetória de chegada de massa de ar e os focos de queimadas onde a concentração de MP_{10} ($98 \mu\text{g m}^{-3}$) atingiu o seu máximo em SPA – 2008 (20 de Agosto), indicando que o sítio possivelmente origina a maior parte das emissões de MP_{10} .

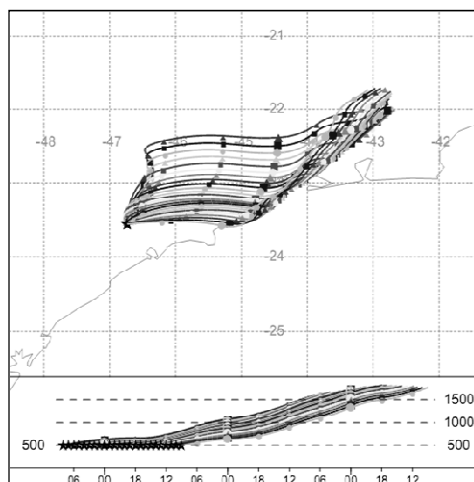


Figura 13. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 20 de Agosto de 2008 para o sítio SPA.

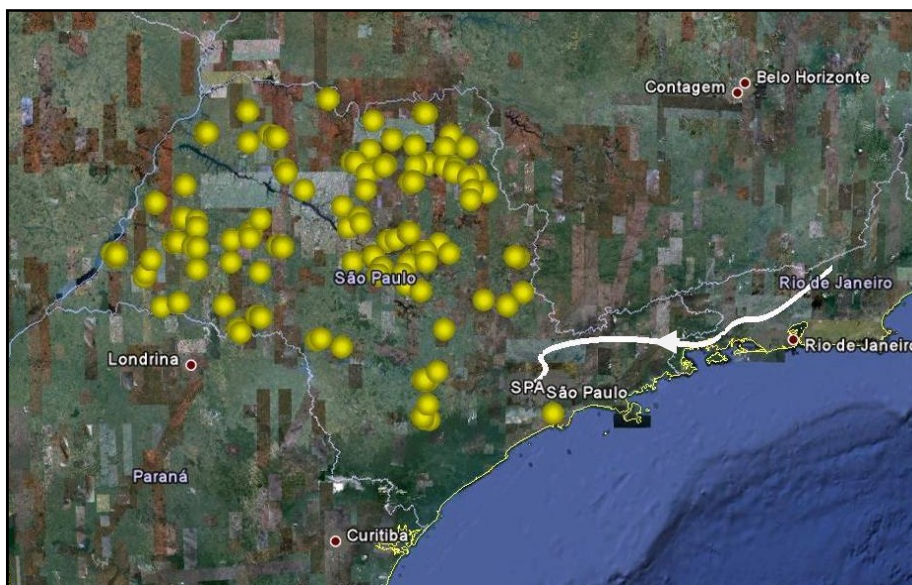


Figura 14. Trajetória resultante de chegada de massa de ar (linha branca) e focos de queimadas (círculos amarelos) no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 20 de Agosto de 2008 para o sítio SPA.

4.2.2 Piracicaba - ESALQ (PRB)

Esta área urbana é fortemente impactada por atividades agrícolas e a queima da cana-de-açúcar (cultivo predominante na região) ocorre no período de Maio a Novembro, modificando a composição química da atmosfera e prejudicando a saúde da população (ALLEN; CARDOSO; ROCHA, 2004).

Devido à localização da cidade de Piracicaba (inserida na região de plantio da cana-de-açúcar), o sítio PRB - 2007 apresentou altas concentrações de MP_{10} , em função do número elevado de focos de queimadas que ocorreram em Agosto de 2007 (período de queima da cana-de-açúcar), como mostra o Gráfico 3. Na época das queimadas, as concentrações de MP_{10} em PRB - 2007 ($55 \mu\text{g m}^{-3}$) apresentaram-se maiores do que aquelas encontradas em amostras de grandes centros urbanos, como por exemplo, em SPA - 2007 ($38 \mu\text{g m}^{-3}$). Apesar das queimadas influenciarem na concentração de MP_{10} , o sítio PRB – 2007 apresentou uma baixa correlação ($R^2 = 0,35$) entre a concentração de MP_{10} e o número de focos de queimadas no estado de São Paulo. De acordo com a Figura 16, há uma massa de ar com destino ao sítio PRB e sua trajetória não passa pela região nordeste do estado de São Paulo, amenizando o efeito das queimadas na concentração do MP_{10} na coleta do dia 16 de Agosto de 2010.

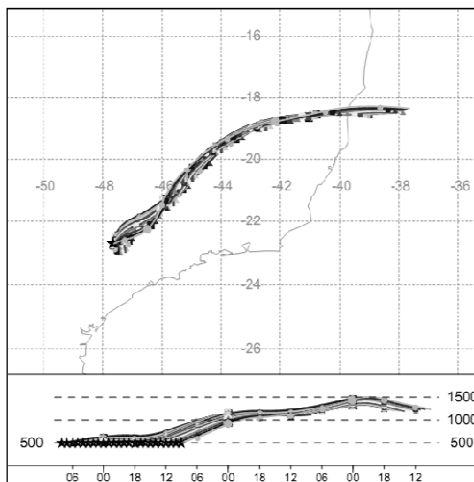


Figura 15. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 16 de Agosto de 2007 para o sítio PRB.

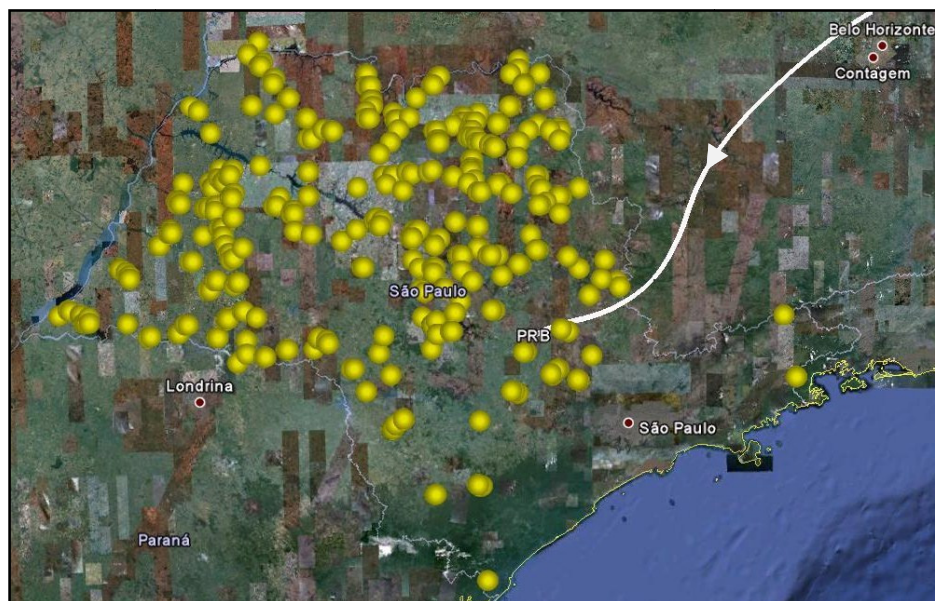


Figura 16. Trajetória resultante de chegada de massa de ar (linha branca) e focos de queimadas (círculos amarelos) no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 16 de Agosto de 2007 para o sítio PRB.

A segunda amostragem ocorreu no final da época de queima da cana-de-açúcar, em Novembro de 2008, e o Gráfico 3 mostra a concentração de MP_{10} e o número de focos de queimadas no estado de São Paulo. Nota-se uma relação direta entre as duas grandezas citadas anteriormente, e um período crítico (18 de Novembro de 2008), onde a concentração de MP_{10} atingiu $120 \mu\text{g m}^{-3}$ e 278 focos de queimadas detectados. Embora o sítio PRB – 2008 apresente uma concentração média de MP_{10} ($47,3 \mu\text{g m}^{-3}$) menor do que o período seco ($55 \mu\text{g m}^{-3}$), o valor obtido na coleta realizada em 18 de Novembro de 2008 ultrapassa em mais de duas vezes o limite estipulado pela OMS ($MP_{10} = 50 \mu\text{g m}^{-3}$). A correlação entre a concentração de MP_{10} e o número de focos de queimadas no estado de São Paulo ($R^2 = 0,9$) para o sítio PRB – 2008 foi superior a coleta anterior (PRB - 2007), evidenciando a influência das queimadas mesmo no período chuvoso.

A Figura 18 mostra a trajetória de chegada de massa de ar para a coleta realizada em 18 de Novembro de 2008. Embora a trajetória de massa de ar não passe pela região onde os focos de queimadas se concentraram (nordeste do estado de São Paulo), o próprio sítio PRB é influenciado por emissões locais, ocasionando um aumento na concentração de MP_{10} .

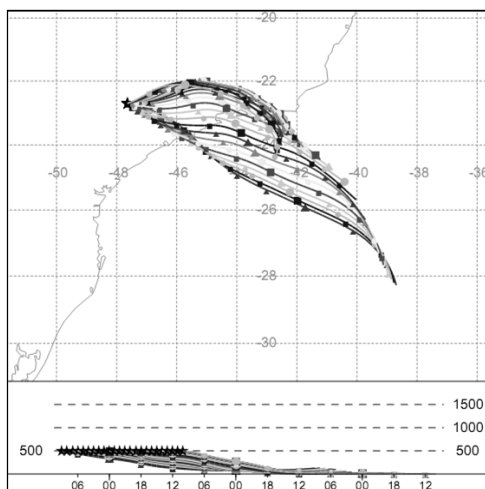


Figura 17. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 18 de Novembro de 2008 para o sítio PRB.

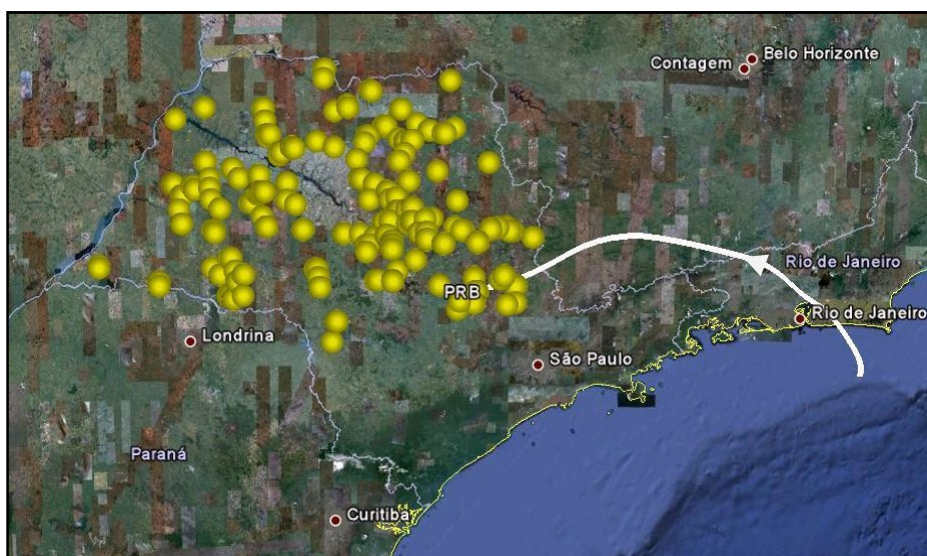


Figura 18. Trajetória resultante de chegada de massa de ar (linha branca) e focos de queimadas (círculos amarelos) no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 18 de Novembro de 2008 para o sítio PRB.

4.2.3 Mata Atlântica – Núcleo Florestal Santa Virginia (MAT)

O sítio MAT - 2007 possui a menor concentração média de MP_{10} ($9 \mu\text{g m}^{-3}$) entre os sítios estudados. Por se tratar de uma região com baixo impacto antrópico, os valores de concentração de MP_{10} encontrados são inferiores aos obtidos nas áreas urbanas estudadas. Através do Gráfico 3, nota-se que não há uma variação acentuada na concentração de MP_{10} ao longo do período de coleta, exceto para a coleta realizada no dia 4 de Agosto de 2007. No entanto pode-se observar um aumento do número de focos de queimadas no estado de São Paulo, acompanhado do aumento da concentração do MP_{10} na coleta realizada no dia 4 de Agosto de 2007, demonstrando uma relação entre os focos de queimadas e a concentração de MP_{10} neste período. A correlação obtida entre a concentração de MP_{10} e o número de focos de queimadas em MAT - 2007 foi $R^2 = 0,4$. Este valor está situado entre os valores obtidos nas coletas realizadas em SPA e PRB no período seco ($R^2 = 0,03$ para SPA - 2008 e $R^2 = 0,3$ para PRB - 2007) e no período chuvoso ($R^2 = 0,5$ para SPA - 2007 e $R^2 = 0,9$ para PRB - 2008).

Para tentar explicar o comportamento observado na coleta realizada no dia 4 de Agosto de 2007 utilizou-se o modelo de trajetória de chegada de massa de ar juntamente com os dados de focos de queimadas no estado de São Paulo. A concentração de MP_{10} ($18 \mu\text{g m}^{-3}$) e o número de focos de queimadas (441) neste período foram superiores ao valor médio obtido ao longo de toda coleta. A Figura 20 mostra a trajetória de chegada de massa de ar, revelando uma possível influência de

focos de queimadas provenientes do nordeste do estado de São Paulo (incluindo Piracicaba) e de emissões veiculares e industriais da cidade de São Paulo.

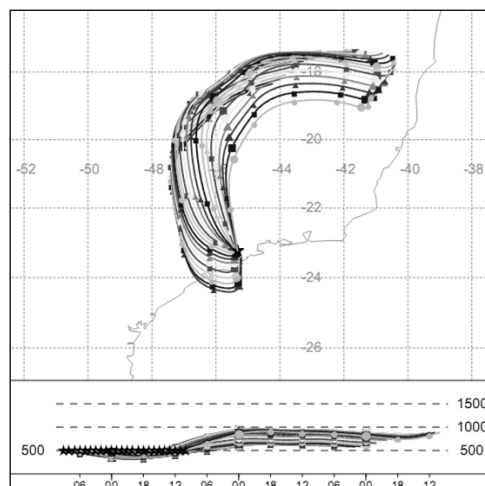


Figura 19. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 4 de Agosto de 2007 para o sítio MAT.

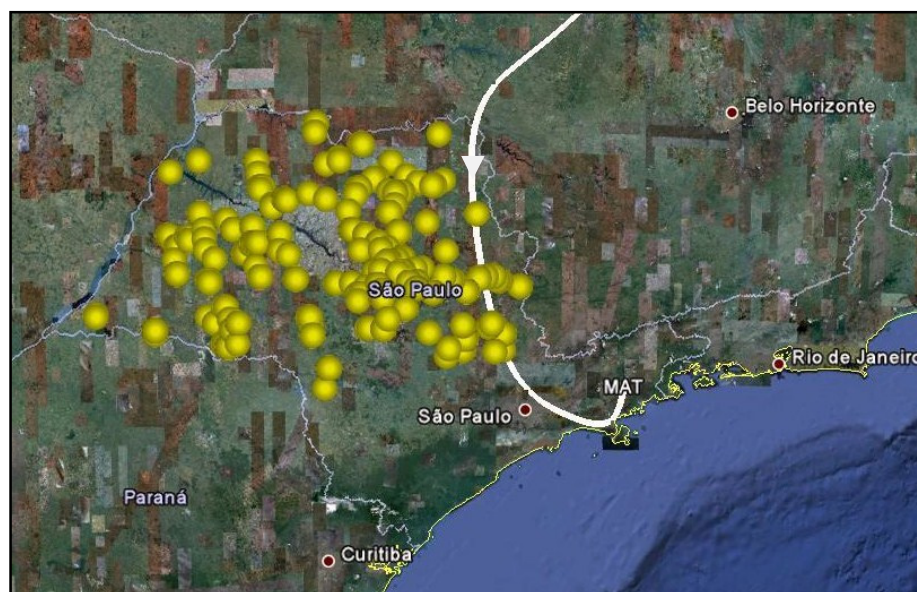


Figura 20. Trajetória resultante de chegada de massa de ar (linha branca) e focos de queimadas (círculos amarelos) no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 4 de Agosto de 2007 para o sítio MAT.

Em outro trabalho desenvolvido pelo grupo (GEQAt - USP), Zacarias et al. (2010) encontrou em todas as amostras de MAT - 2007 a presença de Levoglucosano (32 ng m⁻³, maior concentração na coleta realizada em 1 de Junho de 2007), um marcador específico da queima da cana-de-açúcar. A sua presença corrobora a influência do transporte de massa e das queimadas na concentração e composição química do MP₁₀ no sítio MAT - 2007.

4.3 Determinações de n-alcenos

A análise dos n-alcenos permitiu a identificação da série homóloga que se distribuiu entre o n-hexadecano (C₁₆H₃₄) e o n-pentatriacontano (C₃₅H₇₂); além do pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano). Ao contrário dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os alcenos de cadeia normal são emitidos para a atmosfera por fontes biogênicas e antrópicas e portanto, encontrados em todos os compartimentos ambientais.

As concentrações dos n-alcenos nos sítios de estudo estão na Tabela 8. O sítio MAT – 2007 apresentou a maior concentração total de n-alcenos (342,4 ng m⁻³), com uma contribuição predominante dos n-alcenos de origem biogênica. Outros sítios florestais previamente estudados por Simoneit, Cardoso e Robinson (1990) (Amazônia - Brasil; 300 – 810 ng m⁻³); Pio, Alves e Duarte (2001a) (Pertouli – Grécia; 349 – 3486 ng m⁻³); Pio, Alves e Duarte (2001b) (Giesta – Portugal; 456 ng m⁻³) e Vasconcellos (1996)

(Alta Floresta – MT; 6 – 190 ng m⁻³) também apresentam valores próximos aos obtidos em MAT – 2007.

Tabela 8. Concentração média, mínima, máxima e total de n-alcenos (ng m⁻³) nos sítios de estudo.

n - alcanos	SPA 2007 (chuvoso)	SPA 2008 (seco)	PRB 2007 (chuvoso)	PRB 2008 (seco)	MAT 2007 (seco)
C₁₆	0,5 (0,2 – 0,7)	0,5 (0,4 – 0,6)	2,3 (0,1 – 5,5)	1,8 (0,9 – 2,6)	2,5 (0,3 – 4,6)
C₁₇	0,4 (0,1 – 0,6)	1,1 (0,4 – 2,0)	0,6 (0,1 – 1,5)	1,0 (0,2 – 2,1)	1,0 (0,1 – 2,0)
Pristano	0,3 (0,1 – 0,5)	1,1 (0,4 – 2,1)	0,8 (0,3 – 1,6)	1,3 (0,2 – 2,5)	2,0 (0,5 – 3,5)
C₁₈	0,5 (0,1 – 0,8)	1,2 (0,6 – 2,0)	2,7 (0,5 – 10,5)	1,4 (0,3 – 3,2)	2,0 (0,2 – 3,6)
Fitano	0,4 (0,1 – 0,6)	0,9 (0,3 – 1,9)	0,9 (0,4 – 2,0)	0,9 (0,2 – 2,1)	1,4 (0,1 – 2,8)
C₁₉	0,6 (0,1 – 1,1)	1,2 (0,6 – 2,8)	1,4 (0,9 – 2,5)	1,0 (0,2 – 2,3)	1,1 (0,1 – 3,1)
C₂₀	0,8 (0,2 – 1,5)	1,2 (0,6 – 2,0)	4,1 (1,1 – 15,2)	0,6 (0,2 – 1,3)	2,2 (0,1 – 7,0)
C₂₁	0,8 (0,3 – 1,5)	1,4 (0,7 – 2,6)	1,8 (1,3 – 3,4)	0,5 (0,1 – 1,1)	1,3 (0,1 – 3,5)
C₂₂	1,0 (0,4 – 1,8)	2,2 (1,0 – 3,9)	2,7 (1,4 – 7,3)	0,7 (0,3 – 1,3)	1,4 (0,1 – 3,6)
C₂₃	1,1 (0,6 – 1,8)	3,2 (1,7 – 5,9)	2,3 (1,9 – 3,1)	1,3 (0,9 – 1,8)	2,2 (0,5 – 6,0)
C₂₄	1,9 (0,8 – 3,3)	4,5 (2,2 – 8,4)	3,1 (2,1 – 5,3)	1,9 (1,4 – 2,4)	12,9 (0,8 – 77,0)
C₂₅	2,7 (2,0 – 3,2)	5,5 (2,5 – 11,7)	3,6 (2,9 – 4,4)	2,5 (1,8 – 3,5)	18,9 (1,6 – 90,4)
C₂₆	3,0 (2,1 – 3,8)	3,7 (1,7 – 8,0)	3,4 (2,0 – 5,8)	1,8 (1,0 – 2,7)	26,3 (2,8 – 104,5)
C₂₇	3,6 (2,2 – 4,6)	5,8 (2,4 – 12,3)	5,8 (4,1 – 7,8)	2,9 (1,8 – 4,6)	34,4 (4,5 – 118,9)
C₂₈	3,6 (2,1 – 4,8)	5,9 (2,0 – 13,7)	3,8 (1,1 – 6,0)	1,8 (1,2 – 3,1)	37,5 (6,1 – 107,1)
C₂₉	3,3 (1,7 – 4,1)	6,6 (2,1 – 16,7)	7,1 (4,9 – 9,5)	3,5 (2,3 – 5,1)	38,1 (7,6 – 85,0)
C₃₀	2,9 (1,5 – 4,9)	5,5 (1,6 – 14,4)	3,0 (1,2 – 4,6)	1,0 (0,5 – 1,6)	34,2 (7,3 – 79,6)
C₃₁	3,5 (1,5 – 4,8)	5,5 (2,0 – 13,8)	7,0 (4,6 – 9,4)	3,3 (2,0 – 5,0)	30,8 (7,4 – 82,6)
C₃₂	2,4 (1,1 – 3,8)	4,2 (1,3 – 11,8)	3,4 (2,1 – 4,4)	1,5 (1,0 – 2,7)	25,9 (7,0 – 64,7)
C₃₃	2,4 (1,2 – 3,4)	4,2 (1,2 – 13,1)	5,5 (3,6 – 7,3)	2,7 (1,6 – 4,2)	24,5 (6,0 – 65,8)
C₃₄	2,0 (0,1 – 4,3)	1,9 (0,7 – 9,8)	1,9 (0,9 – 2,8)	1,8 (0,9 – 4,2)	16,0 (4,3 – 45,2)
C₃₅	1,3 (0,1 – 2,3)	2,1 (0,5 – 10,0)	1,9 (1,1 – 2,5)	2,2 (1,5 – 3,6)	25,8 (4,3 – 45,2)
Total	38,7	69,3	69,1	37,2	342,4

Os Gráficos 4 e 5 mostram respectivamente o perfil da concentração dos n-alcenos somente para os sítios PRB e SPA. Através dos gráficos é possível notar um aumento nas emissões de n-alcenos no mês de Agosto em ambos os sítios.

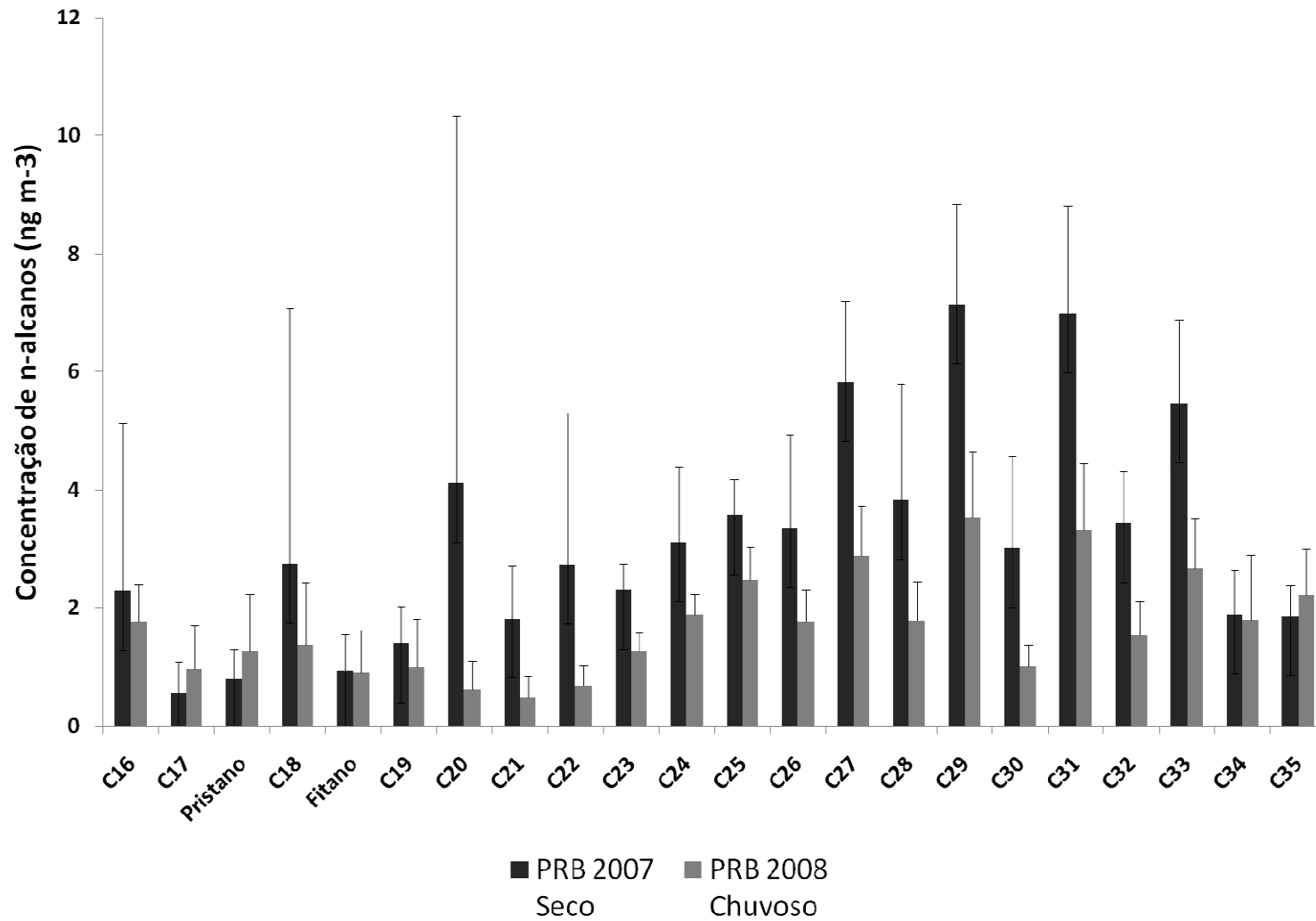


Gráfico 4. Concentração média de n-alcenos em PRB.

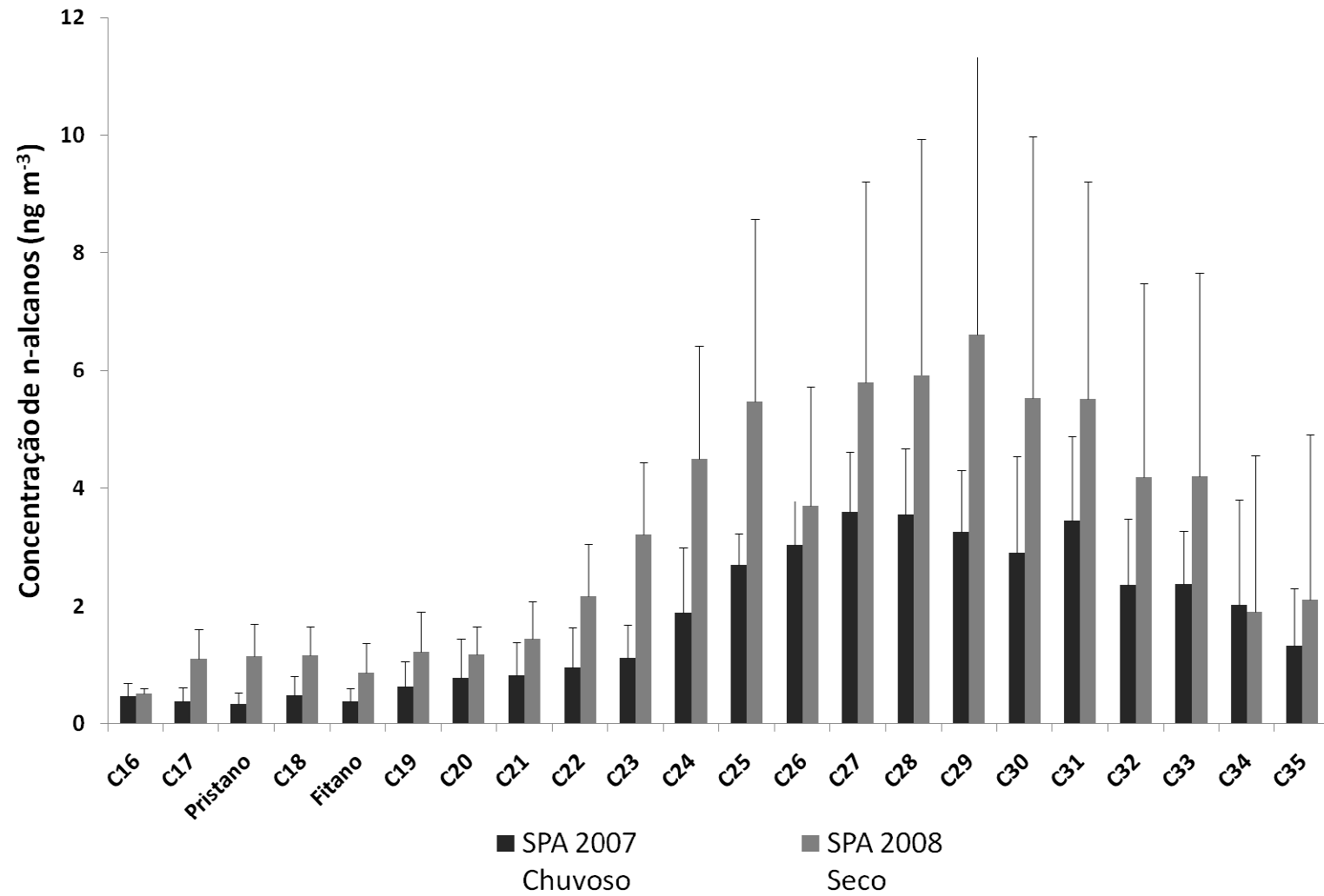


Gráfico 5. Concentração média de n-alcenos em SPA.

Segundo Simoneit (1989), o perfil dos n-alcenos em aerossóis emitidos por fontes naturais tem uma distribuição ímpar-par dos seus homólogos, com forte predominância do carbono ímpar, demonstrado pelo Índice Preferencial de Carbono (IPC). Os n-alcenos provenientes da queima de combustíveis fósseis não apresentam predominância ímpar-par nos seus homólogos. Dessa maneira, o perfil dos n-alcenos é investigado para determinar a sua origem. O IPC é um parâmetro diagnóstico que representa uma relação proporcional entre os compostos com número ímpar e par de carbonos. Ultimamente tem sido sugerido como uma ferramenta qualitativa para avaliar a influência dos fatores de emissões biogênicas e antrópicas. Para os n-alcenos, este parâmetro empírico de diagnóstico é calculado pela soma dos homólogos de número ímpar de carbonos, divididos pela soma de homólogos de número par de carbonos pertencentes a um mesmo intervalo. A equação 4 mostra como é calculado o IPC:

$$\text{IPC} = \frac{\sum_{k=8}^{17} C_{2k+1}}{\sum_{k=8}^{17} C_{2k}} \quad (4)$$

Um valor acima de 3 é indicativo de recente incorporação de componentes biológicos no material particulado. A introdução de contaminantes antrópicos reduz o IPC para valores próximos a um (ALVES, 2008).

O parâmetro C_{max} também é um indicador demonstrativo da origem das emissões que determinam a composição das partículas e é usado principalmente como um indicador das contribuições exercidas por plantas vasculares. A identificação de C_{max} fornece informações sobre a influência petrogênica ($C_{\text{max}} < 23$), mista ($23 < C_{\text{max}} < 26$) e biogênica ($27 \leq C_{\text{max}} \leq 31$) (BI et al., 2002). A Tabela 9 mostra os valores do IPC e C_{max} encontrados nos sítios de estudo.

Tabela 9. Valores do Índice Preferencial de Carbono - IPC.

Sítios	IPC Total	C_{max}
SPA 2007	1,1 ± 0,1	C ₂₇
SPA 2008	1,2 ± 0,1	C ₂₉
PRB 2007	1,4 ± 0,5	C ₂₉
PRB 2008	1,4 ± 0,2	C ₂₉
MAT 2007	1,4 ± 0,2	C ₂₉

Analisando os valores de C_{max} encontrados, pode-se afirmar que os sítios estudados apresentaram influência das emissões biogênicas no período de 2007: SPA (C_{max} = 27), PRB (C_{max} = 29) e MAT (C_{max} = 29). Em 2008, SPA (C_{max} = 29) e PRB (C_{max} = 29) apresentaram influência nas emissões biogênicas, sendo maior do que o ano anterior para o sítio SPA. Embora o local de coleta esteja localizado próximo a Marginal Pinheiros, via que apresenta um tráfego elevado de veículos, o sítio SPA está inserido dentro da Cidade Universitária, local de área verde que possivelmente influenciou nos resultados obtidos. Os resultados do cálculo do IPC demonstraram que os sítios PRB e MAT (IPC = 1,4) possuem maior influência biogênica do que SPA – 2007 e 2008 (IPC = 1,1 – 1,2), sugerindo uma maior contribuição antrópica em SPA.

Os n-alcanos derivados do petróleo possuem IPC ≈ 1, e portanto, é possível subtrair tal contribuição para a determinação da influência dos n-alcanos de origem biológica nos sítios estudados. A concentração dos n-alcanos de origem biológica (Wax Normal Alkane – WNA) é calculada pela subtração da média entre o n-alcano homólogo

anterior e o posterior, substituindo o valor obtido por zero quando for negativo (ALVES, 2008). A equação 5 mostra como é calculado o WNA e a equação 6 mostra o calculo da contribuição biogênica em porcentagem para cada n-alcano:

$$\text{WNA} = [\text{C}_n] - 0,5 \times [\text{C}_{n+1} + \text{C}_{n-1}] \quad (5)$$

$$\% \text{WNA} = [\text{WNA} / \text{NA}] \times 100 \quad (6)$$

De acordo com a Tabela 10, os sítios PRB – 2007 e 2008; e MAT - 2007 obtiveram maiores contribuições biogênicas do que SPA – 2007 e 2008. Embora o sítio MAT – 2007 não apresente atividade agrícola e ocorrência de queimadas nas proporções da cidade de Piracicaba, a porcentagem da contribuição biogênica é semelhante para os dois sítios quando o índice %WNA é utilizado. Gogou et al. (1996) encontrou na parte oriental do mediterrâneo valores de contribuição biogênica (%WNA) entre 29,9 – 50,3% para aerossóis de área rural; e 13,9 – 25,0% para área urbana. Wang et al. (2006) obteve em cinco sítios localizados na cidade de Nanjing – China; uma região tipicamente urbana; valores de %WNA entre 11,8 – 16,9%. Esses valores estão próximos aos obtidos nos sítios MAT (região florestal), SPA (região urbana) e PRB (região rural).

Tabela 10. Variação da contribuição biogênica dos n-alcenos (C₂₀ – C₃₄) e razão entre mistura não resolvida e n-alcenos.

Sítios	Contribuição biogênica (%WNA)	MCNR / NA
SPA 2007	0 – 31,2	9,0
SPA 2008	0 – 28,2	11,3

PRB 2007	0 – 60,9	2,4
PRB 2008	0 – 61,9	3,4
MAT 2007	1,1 – 50,1	0,5

WNA = wax normal alkanes; MCNR = mistura complexa não resolvida; NA = normal alkanes.

A presença de curvas acentuadas nos cromatogramas dos n-alcenos é um indicativo de influência da utilização de combustíveis fósseis. A mistura complexa não resolvida (MCNR) é constituída de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos. Hidrocarbonetos biogênicos derivados de plantas superiores não apresentam MCNR e a razão MCNR / NA, onde NA = Normal Alkanes, pode ser usada para avaliar o nível de contaminação por emissões de produtos do petróleo (OMAR et al., 2007). A Figura 21 mostra os cromatogramas obtidos por CG – FID e a MCNR para as amostras estudadas.

Normalmente, aerossóis urbanos possuem uma grande quantidade de componentes derivados do petróleo, enquanto que áreas rurais ou ambientes mistos (rural/urbano) apresentam contribuição de poluentes antrópicos variável. A emissão de fumaça proveniente da queima de coníferas apresenta uma razão MCNR / NA \approx 1, sugerindo que aerossóis de áreas rurais consistem principalmente de material orgânico recente produzindo razões MCNR / NA menores do que as emissões oriundas da queima de combustível fóssil (OROS; SIMONEIT, 2001a). Algumas razões (MCNR / NA) para fontes de combustíveis fósseis foram determinadas por Oros e Simoneit (2000), carvão linhito = 3,2 e carvão betuminoso = 3,3; e Rogge et al. (1993), exaustão de automóvel equipado com catalisador = 5,5 e exaustão de motor diesel de caminhão

pesado = 9,3. Desta maneira, a razão MCNR / NA das emissões de fumaça proveniente da queima de coníferas se mostra útil para distinguir entre a queima de biomassa e as emissões derivadas da queima de combustíveis fósseis. Um valor de MCNR / NA \gg 1 indica fortes contribuições de fontes de combustão de petróleo.

A Tabela 10 apresenta os valores da razão MCNR / NA obtidos nos sítios SPA, PRB e MAT. O sítio SPA – 2007 e 2008 se destacou dos demais sítios estudados por apresentar uma forte contribuição de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos. Em SPA – 2007, a razão média obtida foi MCNR / NA = 9 e em SPA – 2008, este valor foi mais alto; atingindo MCNR / NA = 11,3. Os valores encontrados no sítio SPA são mais altos do que os outros sítios estudados e PRB e MAT apresentaram razões com valores próximos a regiões florestais. Azevedo; Moreira e Siqueira (1999) encontraram valores entre 1,9 – 4,6 em amostras coletadas na cidade do Rio de Janeiro; baixos valores em áreas florestais (1,9 – 2,1) e valores mais altos em amostras coletadas no centro (4,4) e em um túnel da cidade (4,6). Todos os sítios apresentaram valores de MCNR / NA abaixo do valor encontrado por Didyk et al. (2000) em Santiago, Chile (57 – 80).

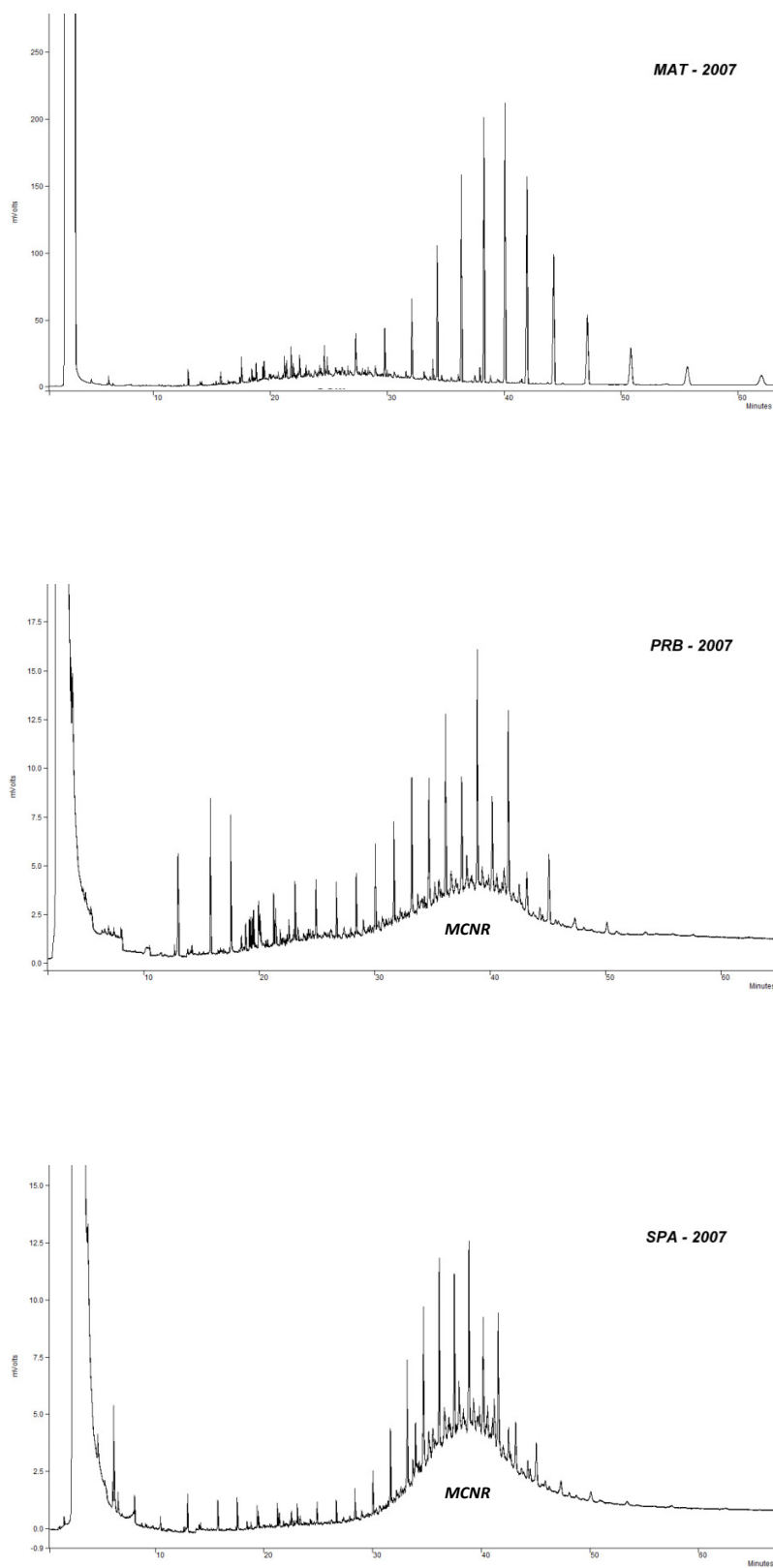


Figura 21. Cromatogramas por CG-DIC da fração de *n*-alcanos para os sítios SPA, PRB e MAT.

Os Gráficos 6 e 7 representam as contribuições biogênicas individuais para os sítios SPA – 2008 e PRB – 2008, respectivamente. O sítio SPA – 2008 apresentou a mais baixa influência biogênica (0 – 28,2%) e o Gráfico 6 ilustra a baixa contribuição dos n-alcenos ímpares.

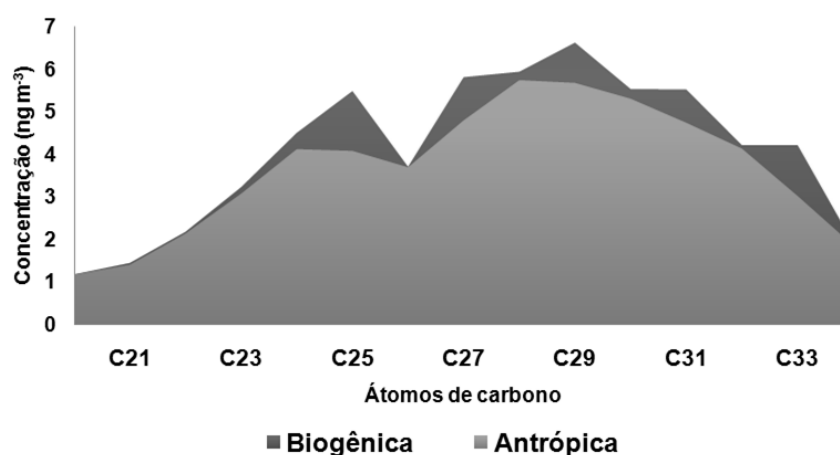


Gráfico 6. Contribuição antrópica e biogênica dos n-alcenos no sítio SPA - 2008.

No Gráfico 7 pode-se notar a contribuição biogênica bem definida para o sítio PRB – 2008 (0 – 61,9%), maior contribuição biogênica entre os sítios de estudo.

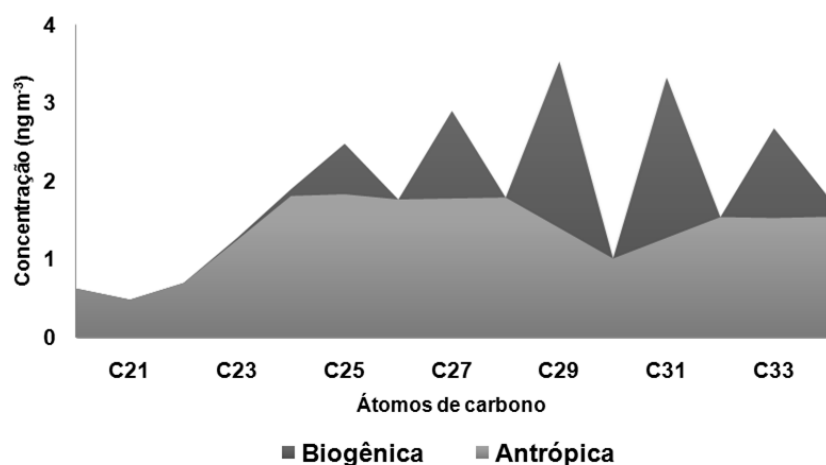


Gráfico 7. Contribuição antrópica e biogênica dos n-alcenos no sítio PRB - 2008.

Segundo Alves (2008), a maior parte dos hidrocarbonetos de origem biológica possui a razão pristano / fitano $\gg 1$. O pristano e o fitano são produtos da combustão de combustíveis fósseis, entretanto, o pristano é emitido predominantemente pela vegetação, assim como os n-alcenos ímpares. O Gráfico 8 mostra os resultados das razões pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) / fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano): baixos valores nos sítios SPA (2007 e 2008) e PRB (2007 e 2008) indicam a presença de contribuição antrópica na região. MAT – 2007 se diferenciou dos demais sítios por apresentar influência biogênica (pristano / fitano $\gg 1$).

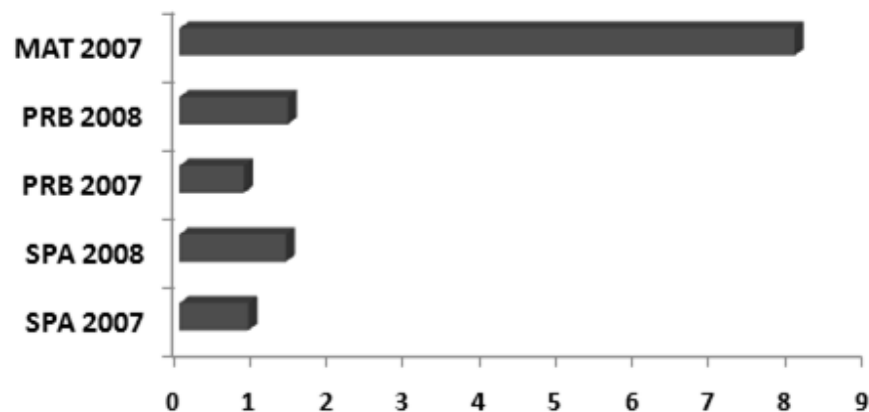


Gráfico 8. Razão pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano)/fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano).

4.4 Determinações de HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são produtos da combustão incompleta de matéria orgânica. Suas fontes incluem emissões antrópicas como, por exemplo, motores de veículos, processos industriais, aquecimento doméstico,

incineração de resíduos, fumaça de cigarro; e processos naturais como queimadas florestais e erupções vulcânicas (KESHTKAR; LOWELL, 2007). Seus efeitos à saúde são bastante conhecidos, principalmente por suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (VASCONCELLOS et al., 2003). Neste trabalho foram determinados os seguintes HPAs: Fenantreno (Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Fla), Pireno (Pir), Reteno (Ret), Benzo[a]antraceno (BaA), Criseno (Cri), Benzo[b]fluoranteno (BbF), Benzo[k]fluoranteno (BkF), Benzo[e]pireno (BeP), Benzo[a]pireno (BaP), Indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), Dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e Benzo[g,h,i]perileno (BPe).

O Gráfico 9 mostra o perfil das concentrações de HPAs nos sítios SPA, PRB e MAT. O sitio SPA - 2008 apresentou as maiores concentrações dos seguintes HPA: Fen, Ant, Fla, Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP e InP, Neste sítio, a coleta foi realizada em Agosto de 2008, período de concentração de poluentes devido a baixa dispersão, além da contribuição das emissões veiculares que fazem aumentar a concentração de HPAs na cidade de São Paulo.

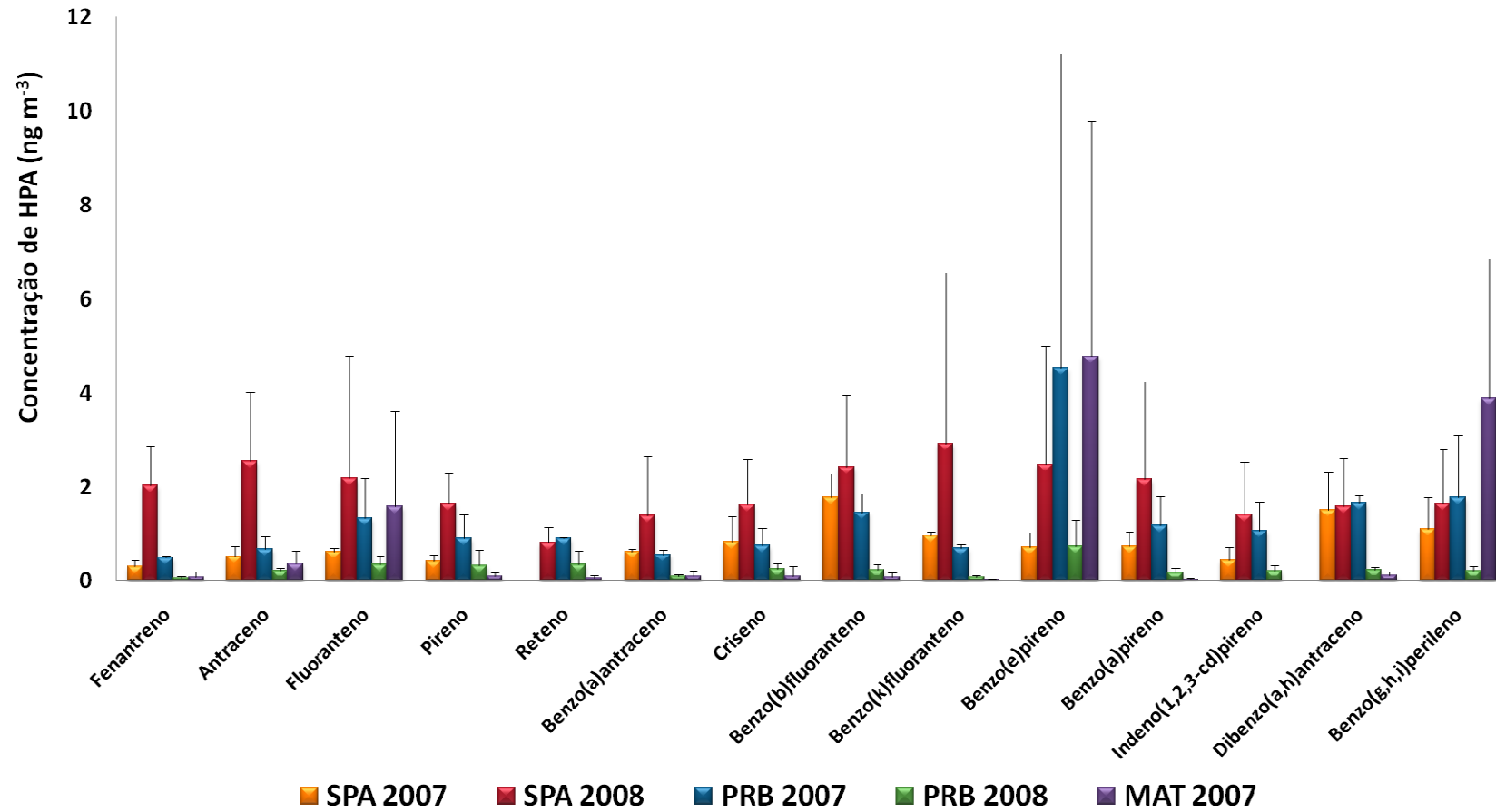


Gráfico 9. Concentração média individual de HPA nos sítios de estudo.

O Gráfico 10 mostra que as maiores concentrações totais de HPAs ocorreram no período seco (SPA - 2008 e PRB - 2007). Apesar de o sítio MAT ter baixa influência local de emissões veiculares, industriais e de queima de biomassa; a concentração de HPAs totais em MAT – 2007 (11,4 ng m⁻³) foi semelhante ao valor encontrado em SPA – 2007 (10,6 ng m⁻³).

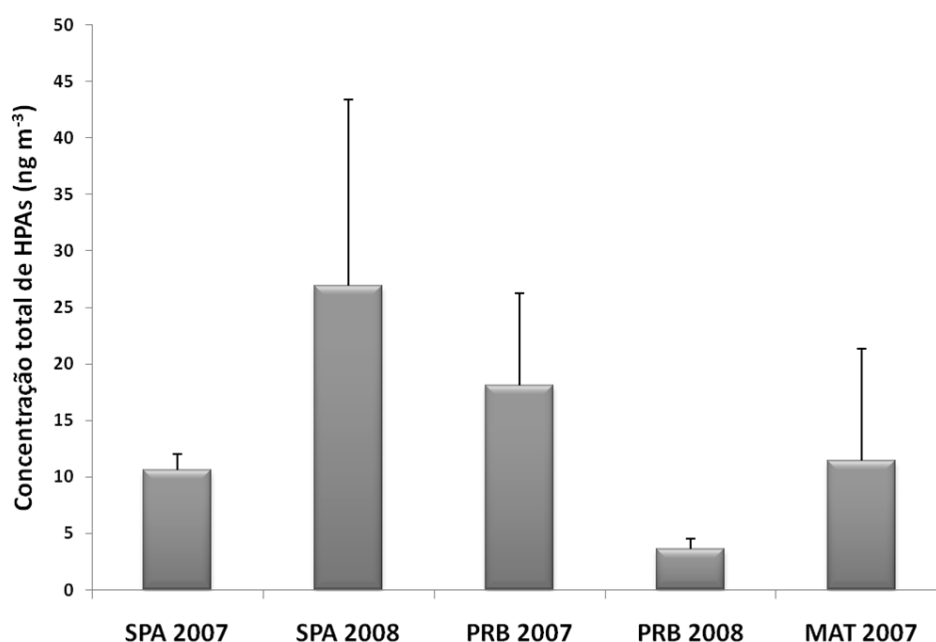


Gráfico 10. Concentração total de HPA nos sítios de estudo.

Uma relação importante é a razão benzo[e]pireno / benzo[a]pireno, onde o valor se aproxima da unidade para as partículas provenientes de emissões recentes de motores a gasolina, diesel e para queima de óleo. Esta razão relaciona-se preferencialmente com a distância entre a fonte de emissão e o sítio receptor devido a alta reatividade do benzo[a]pireno (VASCONCELLOS et al., 1998).

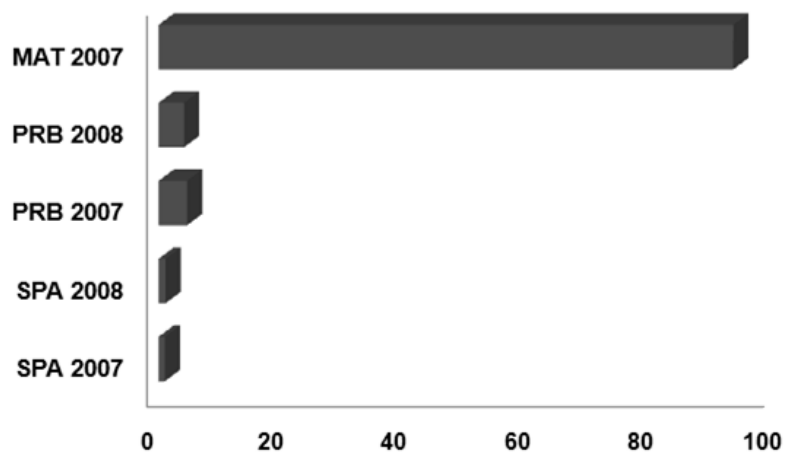


Gráfico 11. Razão Benzo[e]pireno/Benzo[a]pireno.

O Gráfico 11 mostra que os sítios SPA e PRB apresentam os menores valores da razão benzo[e]pireno / benzo[a]pireno; evidenciando a contribuição recente de partículas provenientes de emissões de motores a gasolina, diesel e para queima de óleo. No sítio MAT, a obtenção de um alto valor para a razão benzo[e]pireno / benzo[a]pireno indica a influência de fonte de emissão distante, corroborando o transporte de massa como um fator importante na avaliação das fontes de emissões. Para compreender e avaliar com maior precisão o comportamento do sítio MAT em relação ao transporte de massa, verificou-se a razão benzo[e]pireno / benzo[a]pireno para cada dia de coleta. O Gráfico 12 mostra os resultados para a coleta realizada em MAT - 2007.

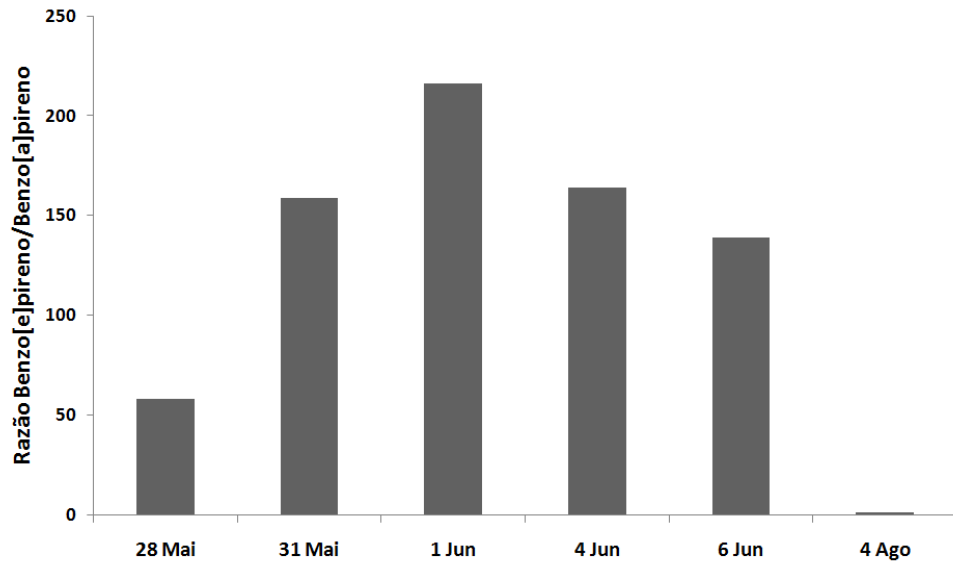


Gráfico 12. Razão Benzo[e]pireno / Benzo[a]pireno em MAT - 2007

De acordo com o Gráfico 12, no dia 1 de Junho ocorreu a maior influência do transporte de massa, segundo a razão benzo[e]pireno / benzo[a]pireno; atingindo o valor de 216,3. Ainda na coleta realizada no dia 1 de Junho e de acordo com o Gráfico 13, a concentração total de HPA também foi a maior entre todas as coletas realizadas.

O reteno (1-metil-7-isopropilfenantreno) é um produto de combustão incompleta de compostos com esqueleto abietano (ácido abiético), e pode ser usado como um marcador para emissões de queimadas, bem como um indicador de combustão residencial de madeira de coníferas (ALVES, 2008; GOGOU; BOULOUBASSI; STEPHANOU, 2000).

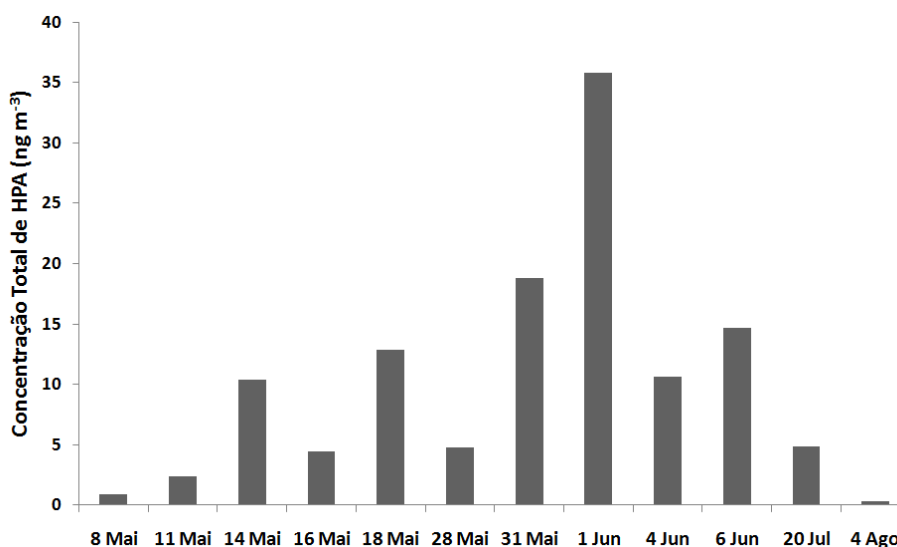


Gráfico 13. Concentração total de HPA (ng m⁻³) em MAT – 2007.

O Gráfico 14 mostra a concentração média de reteno obtida nos sítios estudados. As maiores concentrações foram registradas no período seco, tanto para o sítio SPA – 2008 (0,8 ng m⁻³) quanto para PRB – 2007 (0,9 ng m⁻³); sugerindo a influência da queima da cana-de-açúcar em PRB e o transporte de poluentes no inverno de SPA.

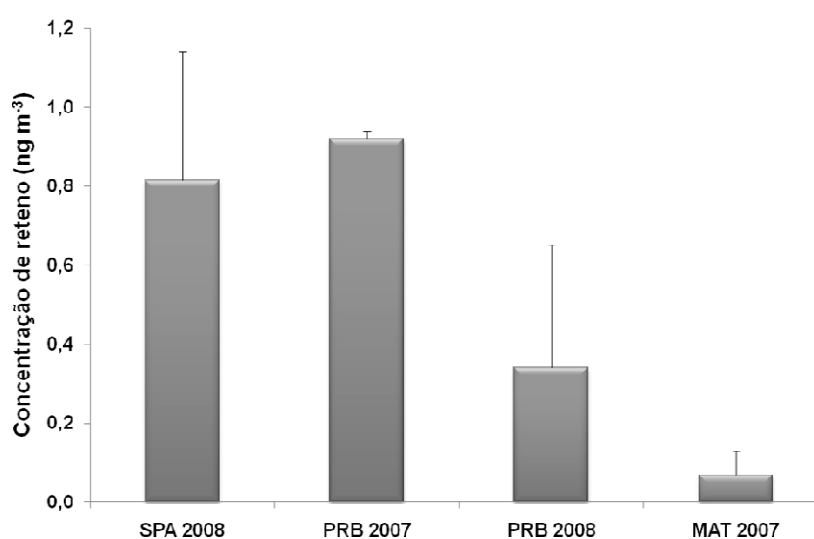


Gráfico 14. Concentração média de reteno nos sítios de estudo.

Apesar de ser baixa a concentração de reteno detectada no sítio MAT - 2007 ($0,07 \text{ ng m}^{-3}$) se comparada aos outros sítios estudados, tal informação se torna importante devido aos resultados obtidos anteriormente para a coleta realizada no dia 1 de Junho. Seguindo o mesmo procedimento realizado nas amostras de MAT – 2007 para as concentrações totais de HPAs e razão benzo[e]pireno / benzo[a]pireno, construiu-se o perfil da concentração de reteno nos dias de coleta, representado pelo Gráfico 15. Novamente, o dia 1 de Junho se destacou das demais coletas realizadas por obter a maior concentração de reteno ($0,2 \text{ ng m}^{-3}$), destacando a importância do transporte de compostos químicos através de massas de ar.

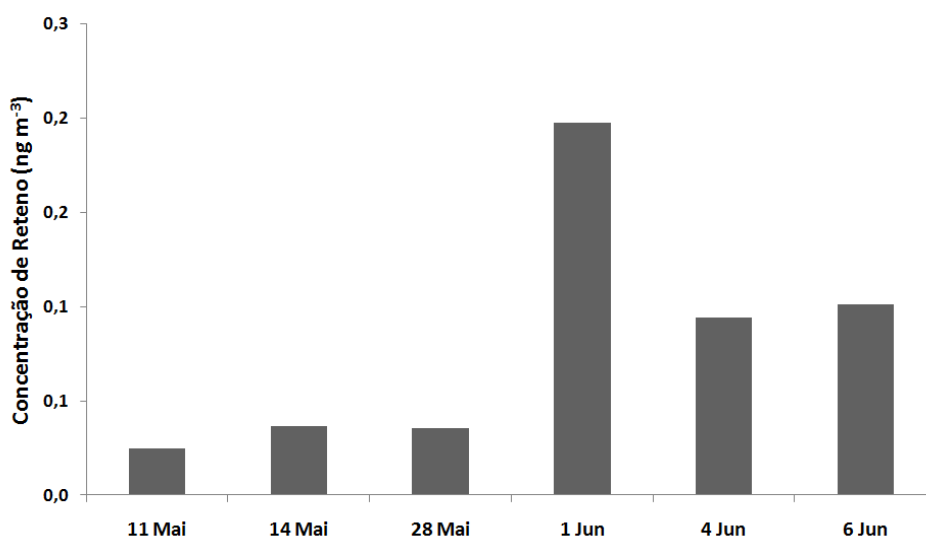


Gráfico 15. Concentração de reteno (ng m^{-3}) no sítio MAT – 2007.

Em cidades onde 50% ou mais das famílias utilizam a madeira como combustível para o aquecimento interno das casas, Ramdahl (1983) encontrou concentrações de reteno variando entre $6 - 8 \text{ ng m}^{-3}$. Azevedo, Santos e Neto (2002) analisaram amostras de Campos dos Goytacazes – Brasil e encontraram reteno na região central ($0,01 -$

0,08 ng m⁻³) e em área sem impacto antrópico, distante 28 km do centro da cidade (0,5 – 3,0 ng m⁻³). A queima da cana-de-açúcar não produz grandes quantidades de reteno, uma vez que é baixa a concentração de diterpenos (precursores) encontrados na planta. No entanto, a queima da cana-de-açúcar não é um processo bem controlado. Assim, outros tipos de vegetação (angiospermas e / ou gimnospermas) são invariavelmente queimadas durante este procedimento. Como muitas plantas no Brasil são ricas em compostos terpenóides, sua queima pode ser uma explicação para a determinação de reteno nas amostras de PRB (AZEVEDO; SANTOS; NETO, 2002).

Para poder interpretar de maneira qualitativa os dados obtidos (influência do transporte de massa de acordo com a razão BeP/BaP, concentração total de HPAs e concentração de reteno) para a coleta realizada em 1 de Junho de 2007 no sítio MAT, investigou-se as trajetórias de massa de ar. A Figura 22 mostra as trajetórias obtidas durante a coleta realizada no dia 1 de Junho de 2007 e a Figura 23 a trajetória resultante, juntamente com os focos de queimadas ocorridos no mesmo período.

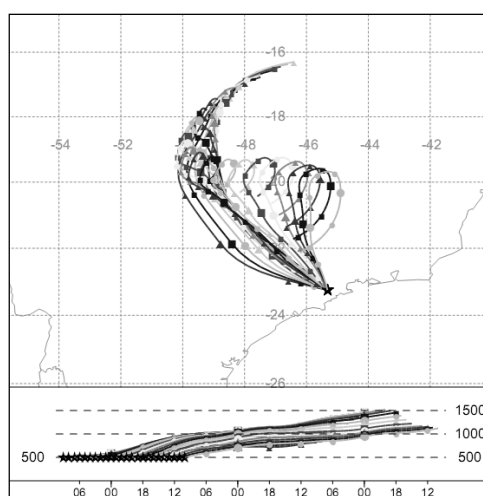


Figura 22. Trajetórias e altitudes de chegada de massa de ar referente à coleta realizada no dia 1 de Junho de 2007 para o sítio MAT.

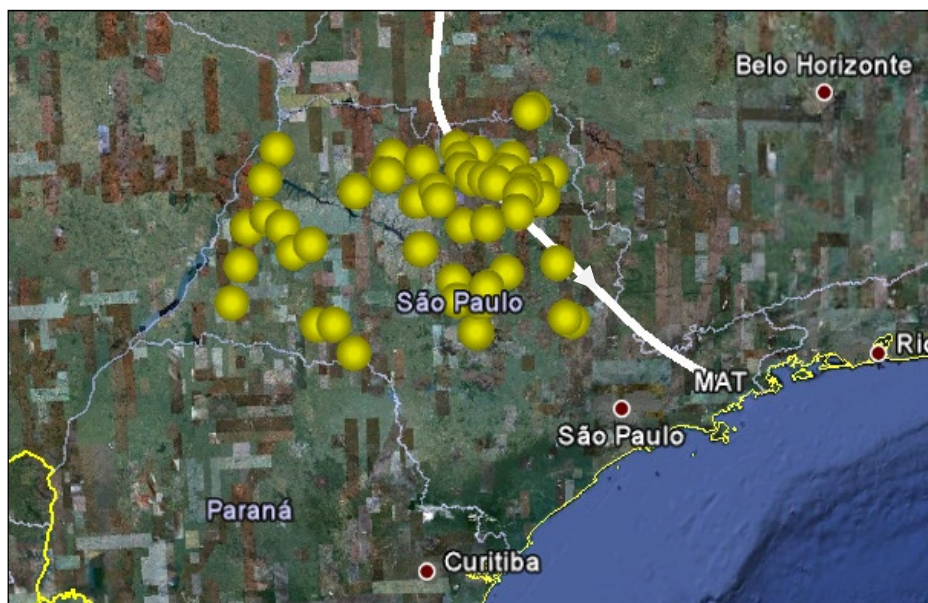


Figura 23. Trajetória resultante de chegada de massa de ar (linha branca) e focos de queimadas (círculos amarelos) no estado de São Paulo, referente à coleta realizada no dia 1 de Junho de 2007 para o sítio MAT.

Apesar de o número de focos de queimadas não ter atingido um valor elevado (96 focos) no período, a análise da trajetória de massa de ar e os dados obtidos sugerem que no dia 1 de Junho, a composição do MP_{10} no sítio MAT foi influenciada pelas emissões de queimadas ocorridas no norte – nordeste do estado de São Paulo.

A avaliação dos processos que afetam a composição dos hidrocarbonetos, como por exemplo, as emissões veiculares, queima da madeira, combustão do carvão, exaustão do diesel e etc. podem ser efetuadas através do cálculo das relações entre as concentrações de alguns HPAs (ALVES, 2008). A Tabela 11 mostra os resultados obtidos nos sítios de estudo, informações bibliográficas de distintas razões diagnósticas entre HPAs, valores típicos e sua interpretação.

Muitos estudos têm utilizado as razões diagnósticas das concentrações de HPAs como uma ferramenta para inferir possíveis fontes de material particulado atmosférico (BOUROTTE et al., 2005; DALLAROSA et al., 2005; DICKHUT et al., 2000; DING et al.,

2007; ESEN; TASDEMIR; VARDAR, 2008; FANG et al., 2006; GUO et al., 2003; KAVOURAS et al., 2001; NIELSEN, 1996; PARK; KIM; KANG, 2002; SIENRA; ROSAZZA; PRENDEZ, 2005; VASCONCELLOS et al., 2003; YASSAA et al., 2001).

Para validar a utilização de tais ferramentas, pressupõe-se a obtenção de dois requisitos principais. Primeiramente, assume-se que cada tipo de fonte suspeita está relacionada com proporções das espécies de HPAs em questão, e esta associação deve ser única. Em segundo lugar, admite-se que as proporções das espécies em questão são conservadas entre o período das suas emissões até o ponto onde são determinadas (GALARNEAU, 2008). Tais requisitos muitas vezes não são atingidos, havendo múltiplas fontes relacionadas a apenas uma faixa ou valor previamente estabelecido das espécies em questão; e alguns compostos não são estáveis, sendo consumidos rapidamente na atmosfera por reações fotoquímicas, como é o caso do Benzo[a]pireno. Embora haja tais problemas relacionados ao uso das razões diagnóstico, estas ainda são importantes fontes de informação sobre a origem e/ou característica do material particulado e devem ser utilizados de forma conjunta, diminuindo a probabilidade de atribuição de um falso diagnóstico.

Tabela 11. Valores das razões diagnóstico entre HPA obtidos na literatura e neste trabalho.

Sítios	Fla / Fla + Pir	InP / BPe + InP	BPe / BeP	BbF + BkF / BPe	BeP / BeP + BaP	BPe / BaP	BaA / BaA + Cri	BbF / BkF	BaA / Cri
SPA 2007	0,6	0,3	1,4	6,1	0,5	1,4	0,5	1,8	0,9
SPA 2008	0,5	0,4	0,9	3,2	0,5	1,0	0,4	1,1	0,8
PRB 2007	0,6	0,5	0,9	1,5	0,6	1,1	0,4	2,3	0,9
PRB 2008	0,6	0,5	0,4	1,3	0,6	1,3	0,3	2,7	0,5
MAT 2007	0,7	0,0	1,1	0,1	1,0	81,1	0,4	1,7	1,3
Literatura									
Exaustão diesel	0,6 – 0,7 ^m	0,4 – 0,7 ^b		1,6 ^c	0,7 ^b	1,2 – 2,2 ^b	0,5 ^l	> 0,5 ^k	0,2 – 0,4 ⁿ
Exaustão gasolina	0,4 ^b	0,2 ^e		0,3 ^c	0,6 – 0,8 ^b	2,5 – 3,3 ^b	0,4 ^{b,c,i}	1,1 – 1,5 ^l	0,3 – 1,2 ^b
Emissão industrial	0,2 – 0,3 ^d	0,4 – 0,6 ^d		7,1 – 11,2 ^d		0,02 – 0,06 ^d			
Emissão veicular		0,2 ^a	>> valores ^g						0,5 – 1,3 ⁿ
Emissão de carvão		0,6 ^a						3,5 – 3,9 ^l	
Queima da madeira		0,6 ^f		2,2 ^c	0,3 ^c		0,48 – 0,54 ⁱ	0,8 – 1,1 ^l	
Queima de óleo						< 0,5 ^h			

a) Grimmer et al. (1983); b) Rogge et al. (1993); c) Li e Kamens (1993); d) Yang et al. (1998); e) Khalili; Scheff e Holsen (1995); f) Gogou et al. (1996) e Sicre et al. (1987); g) Nielson et al. (1996); h) Simcik; Eisenreich e Liroy (1999); i) Stroher et al. (2007); j) Westerholm et al. (1991); k) Pandey; Patel e Lenicek (1999) e Park; Kim e Kang (2002); l) Dickhut et al. (2000); m) Sicre et al. (1987); n) Vasconcellos et al. (2003)

Com o objetivo de sintetizar as informações contidas na Tabela 11, optou-se por dispor tais informações em um gráfico de contribuição relativa das emissões para avaliar a magnitude das mesmas nos sítios e períodos estudados. Para cada sítio de estudo relacionado com uma fonte de emissão foi atribuído um valor, entre 0 e 1, que pode ser calculado através da razão entre o número de razões diagnósticas da fonte em questão que foram associadas ao sítio e o número total de razões diagnósticas utilizadas para caracterização da fonte.

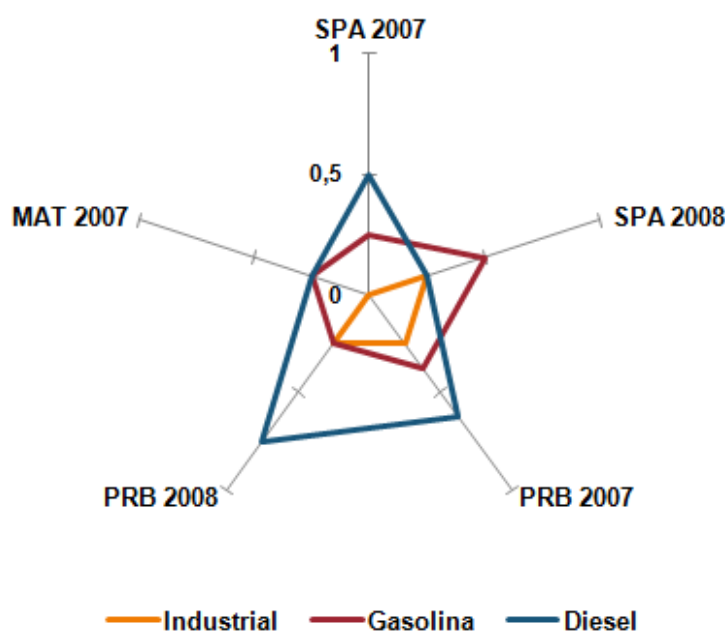


Gráfico 16. Contribuição relativa das fontes de emissões nos sítios estudados.

De acordo com o Gráfico 16 e a Tabela 11, a contribuição do diesel nas emissões de MP_{10} concentra-se nas amostras dos sítios PRB – 2007 e PRB – 2008. Proporcionalmente, a composição de veículos leves em Piracicaba é menor do que em

São Paulo, além do uso de maquinário pesado (normalmente movido a diesel) no cultivo da cana-de-açúcar; o que possivelmente pode explicar uma influência acentuada nas amostras de PRB – 2007 e 2008.

As emissões provenientes da exaustão da gasolina influenciaram predominantemente na composição do MP_{10} no sítio SPA – 2008. A cidade de São Paulo possui a maior frota veicular dos três sítios de estudo (5.461.915 veículos) e está localizada próximo a Marginal Pinheiros; local de intenso tráfego de veículos leves e pesados. Fato relevante para os resultados obtidos em SPA – 2008 é a época em que as coletas foram realizadas (Agosto de 2008), onde a ocorrência de inversões térmicas é elevada, ocasionando uma concentração dos poluentes na baixa troposfera.

As emissões provenientes de atividades industriais obtiveram baixa influência nos sítios PRB – 2007 e 2008; e em SPA – 2008 para os respectivos dias de amostragem. O sítio MAT – 2007 não obteve influência industrial, segundo as razões diagnósticas utilizadas neste estudo. Por se tratar de um local de baixo impacto antrópico, o resultado obtido é coerente com as características do sítio, embora sofra influência das emissões de fontes distantes.

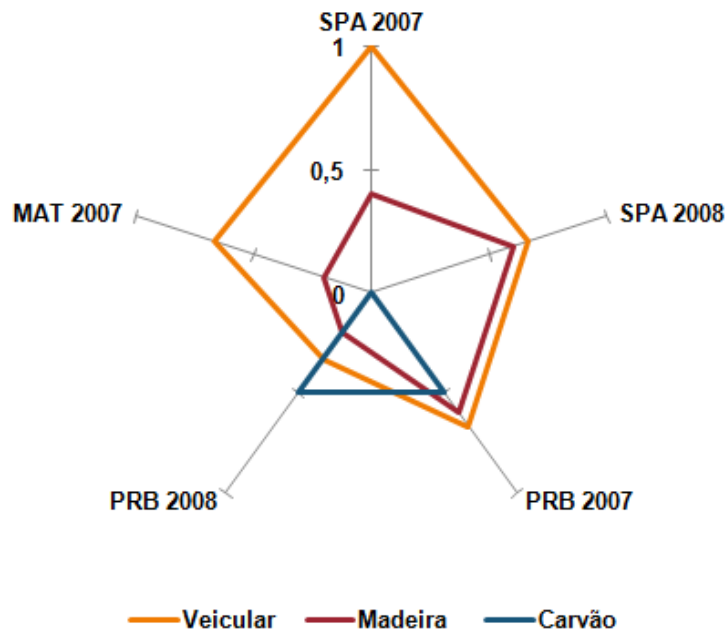


Gráfico 17. Contribuição relativa das fontes de emissões nos sítios estudados.

O sítio PRB – 2007 e 2008 (ver Gráfico 17 e Tabela 11) obteve influência das emissões da combustão do carvão enquanto que esta influência não ocorreu nos outros sítios.

As emissões provenientes da queima da madeira tiveram os sítios SPA – 2007 e 2008, e PRB – 2007 como os sítios mais afetados. Alguns fatores podem ter contribuído para o resultado obtido, como por exemplo: o transporte de massas de ar, a utilização de lenha em muitos estabelecimentos gastronômicos na cidade de São Paulo, ocorrência de queimadas principalmente no período seco e de colheita da cana-de-açúcar. Em relação à influência das emissões veiculares (veículos leves e pesados), todos os sítios apresentaram uma significativa contribuição. Os sítios SPA – 2007 e

2008; PRB – 2007 e MAT – 2007 se destacaram por apresentarem uma contribuição relativa próxima ou igual a 1 (SPA – 2007).

Segundo Wang et al. (2006), o BaP é considerado um composto altamente mutagênico e freqüentemente usado como um indicador geral para HPAs, sendo considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um indicador adequado para a avaliação do caráter carcinogênico. Entretanto, o BaP é facilmente degradado na presença de luz solar e oxidantes. Devido a degradação do BaP ocorrer facilmente sob tais condições, apenas a concentração do BaP não oferece uma boa indicação da periculosidade representada por todos os HPAs e o caráter carcinogênico pode ser subestimado em determinadas condições se somente este composto for considerado. Matsumoto et al. (1998) reportaram que em um estudo de longo período relacionando a concentração do BaP com a mutagenicidade bacteriana das partículas coletadas em Sapporo – Japão (entre 1974 e 1992); os níveis de concentração de BaP decaíram entre 75 – 80%, mas os níveis de mutagenicidade mantiveram-se relativamente os mesmos. Outro motivo que ocasiona a subestimação na toxicidade dos HPA quando se utiliza o BaP como um indicador representativo é devido a contribuição de outros HPAs de alta massa molecular (MM:302) e nitro-HPAs em relação a mutagenicidade e carcinogenicidade. Para uma melhor quantificação da carcinogenicidade do aerossol relacionada com a fração dos HPAs, utiliza-se o índice BaP equivalente (BaP-equivalent carcinogenic Power, BaPE) (YASSAA et al., 2001; MASTRAL et al.,2003) e seu cálculo é realizado através da equação 7:

$$\text{BaPE} = \text{BaA} \times 0,06 + \text{BF} \times 0,07 + \text{BaP} + \text{DBA} \times 0,6 + \text{InP} \times 0,08 \quad (7)$$

Onde BF inclui o Benzo[b]fluoranteno e Benzo[k]fluoranteno.

O índice BaPE tem como objetivo parametrizar o risco a saúde humana associado a exposição aos HPAs e é calculado pela soma das multiplicações das concentrações de cada composto pelo seu respectivo fator obtido através de estudos de potencial carcinogênico realizados pelo Comitê Toxicológico Nacional Italiano em 1991 (CECINATO et al. 1997; WANG et al., 2006).

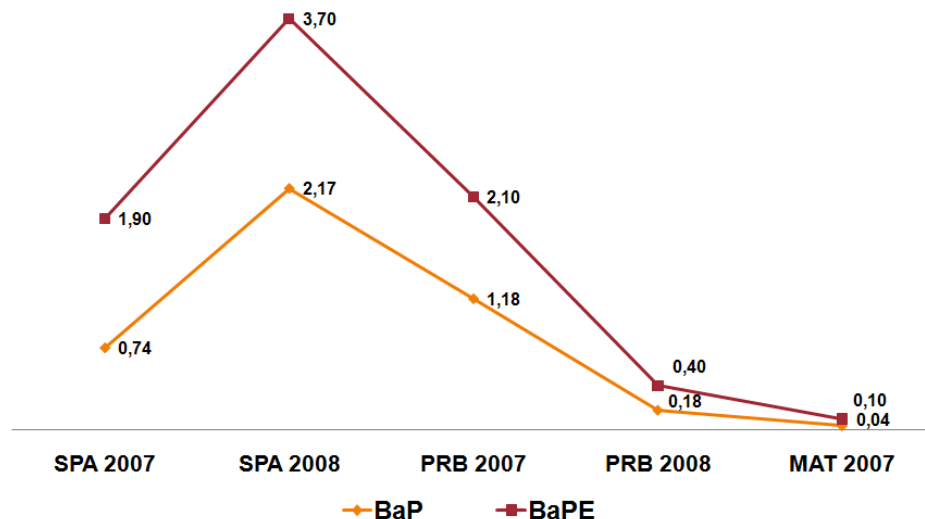


Gráfico 18. Potencial carcinogênico nos sítios de estudo utilizando o BaP e o BaPE como indicadores.

Neste estudo, BaP e BaPE mostraram um comportamento semelhante em relação as amostras estudadas (Gráfico 18), ocorrendo no período seco (SPA – 2008 e PRB – 2007) os valores mais altos de BaP e BaPE. Nos sítios em que o valor de BaPE encontra-se acima de 1, há um indicativo de risco de câncer (CECINATO et al., 1998; MARINO; CECINATO; SISKOS, 2000). O BaP, composto que possui propriedades

carcinogênicas, foi detectado em todas as amostras e SPA – 2008 ($2,2 \text{ ng m}^{-3}$) superou os níveis encontrados em Los Angeles ($0,3 \text{ ng m}^{-3}$ - FRASER et al., 1998) e Londres (2 ng m^{-3} - BAEK et al., 1992). De acordo com o Gráfico 18, os sítios SPA - 2007 e 2008; e PRB - 2007 apresentaram risco de câncer, segundo o índice BaPE. As amostras de SPA – 2007 e 2008 (1,9 e 3,7 respectivamente) e PRB – 2007 (2,1) apresentaram valores de BaPE acima de outros centros urbanos como por exemplo, Hong Kong (0,6 – ZHENG; FANG, 2000), Los Angeles (0,3 – FRASER et al., 1998) e Londres (1,8 – BAEK et al., 1992).

4.5 Determinação de n-alcaneis e n-alcانونas

A série homóloga dos aldeídos e cetonas de cadeia normal determinados neste estudo foram, respectivamente: do n-octanal ao n-tridecanal e da n-decanona a n-eicosanona. A Tabela 12 apresenta as concentrações médias e o total de n-alcaneis e n-alcانونas obtidas nos sítios SPA, PRB e MAT.

Em estudo anterior, a origem marinha (planctônicas e / ou bacteriana) tem sido proposta para n-alcaneis de cadeias carbônicas curtas, podendo também ter origem antrópica ou por processos de oxidação de alcanos (ALVES et al., 2007; ANDREOU; RAPSOMANIKIS, 2009; GOGOU et al., 1996; STEPHANOU; STRATIGAKIS, 1993). A Tabela 12 mostra que a concentração total de n-alcaneis é maior em SPA - 2008 e PRB - 2007 ($2,9$ e $2,4 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente).

Tabela 12. Concentração (ng m⁻³) de n-alcaneis e n-alcaneis-2-onas nos sítios de estudo.

n-alcaneis	2007			2008	
	PRB	SPA	MAT	PRB	SPA
octanal	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,35
nonanal	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,41 (0,34 – 0,45)
decanal	0,36	0,32 (0,29 – 0,35)	0,23	< l.d.	0,31 (0,28 – 0,34)
undecanal	0,53	0,35 (0,32 – 0,38)	< l.d.	< l.d.	0,45 (0,38 – 0,53)
dodecanal	0,54	0,36 (0,34 – 0,44)	< l.d.	< l.d.	0,50 (0,31 – 0,66)
tridecanal	0,40	0,31 (0,29 – 0,36)	0,17	< l.d.	0,40 (0,31 – 0,47)
tetradecanal	0,60 (0,42 – 0,78)	0,40 (0,34 – 0,54)	0,29 (0,15 – 0,38)	< l.d.	0,48 (0,44 – 0,53)
Total	2,43	1,75	0,69	n.c.	2,90
n-alcaneis-2-onas					
2-decanona	< l.d.	18,3 (7,87 – 28,7)	< l.d.	< l.d.	0,28
2-undecanona	< l.d.	0,28	< l.d.	1,58 (1,51 – 1,72)	< l.d.
2-dodecanona	< l.d.	0,26 (0,24 – 0,29)	< l.d.	< l.d.	0,50
2-tridecanona	< l.d.	0,24 (0,24 – 0,25)	< l.d.	1,69 (1,60 – 1,74)	0,29
2-tetradecanona	< l.d.	0,34	< l.d.	< l.d.	0,46
2-hexadecanona	9,45 (3,14 – 18,26)	2,95 (1,13 – 6,10)	2,52	8,91 (6,29 – 16,48)	13,01 (3,36 – 25,11)
2-heptadecanona	< l.d.	0,73 (0,58 – 1,02)	< l.d.	14,06 (8,24 – 21,54)	1,82 (0,40 – 3,41)
2-octadecanona	< l.d.	0,56 (0,32 – 0,77)	< l.d.	3,75 (3,48 – 4,03)	0,94 (0,72 – 1,37)
2-nonadecanona	< l.d.	1,28 (0,90 – 1,70)	< l.d.	2,92 (2,82 – 3,01)	2,35 (1,59 – 3,66)
2-eicosanona	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0,80
Total	9,45	24,90	2,52	32,91	21,45

* n.c. = não calculado; l.d. = Limite de detecção.

No mesmo período de amostragem, as concentrações de n-alcaneis também foram elevadas nos sítios SPA - 2008 e PRB - 2007. Estes dados sugerem que os n-alcaneis (precursores) podem ter contribuído para a formação de n-alcaneis por oxidação na atmosfera.

Tabela 13. Concentração (ng m⁻³) de n-alcaneis e n-alcantonas em outras regiões do mundo.

Área de amostragem	Partículas	Classe de Compostos Orgânicos		Referências
		n-alcaneis	n-alcantonas	
Área rural costeira do mediterrâneo oriental	MP ₁₀	0,9 – 16,9	0,4 – 2,5	Gogou; Apostolaki; Stephanou (1998)
Área costeira ocidental de North Island, Nova Zelândia	Impactador de cascata MP _{>0.5}	0,01 – 0,12		Sicre; Peltzer (2004)
Terceira Island, Atlântico Norte Oriental	MP _{2.5}	0,11 – 3,27	0,05 – 1,69	Alves et al. (2007)
Kuala Lumpur, Malásia	MP ₁₀	10 - 563	37 – 166	Abas et al. (2004)
Moitinhos, Costa Rural de Portugal	MP _{10-2.5}	3,1 – 8,0	0,2 – 0,6	Oliveira et al. (2007)
Lower Fraser Valley, Túnel	MP _{10-2.5}		1,8 – 12,6	Cheng et al.(2006)
Centro de Atenas, Grécia	MP _{10-2.5}		5,40 – 5,44 (12,88)	Andreou; Rapsomanikis (2009)
Neste estudo (SPA/PRB/MAT)	MP ₁₀	1,8 – 2,9 / 2,4 / 0,7	21,5 – 24,9 / 9,5 – 33,9 / 2,5	-

Em MAT, os valores de concentração total de n-alcaneis foram inferiores a outros sítios de estudo. O sítio MAT possui níveis elevados principalmente de n-alcenos biogênicos (cadeias longas, $> C_{20}$) e níveis semelhantes aos outros sítios de n-alcenos de origem antrópica (cadeias curtas, $< C_{20}$); sendo possível que os n-alcaneis determinados tenham origem marinha (devido à proximidade do sítio MAT ao oceano), não tendo como precursores os n-alcenos. As concentrações de n-alcaneis encontradas em MAT - 2007 são comparáveis a alguns resultados de regiões marinhas (ver Tabela 13), como por exemplo, na região costeira do mediterrâneo oriental.

As n-alcenonas com cadeia carbônica menor que C_{20} podem em parte ser derivadas da atividade antrópica ou de processos oxidativos atmosférica. N-alcenonas de cadeia longa são normalmente encontradas nas ceras de plantas (ALVES, 2008). A concentração de n-alcenonas em MAT - 2007 foi menor que a dos outros locais estudados e semelhante a outras regiões florestais e áreas rurais (ver Tabela 13). Os sítios SPA e PRB apresentaram valores de concentração de n-alcenonas superiores a MAT, demonstrando que as n-alcenonas provavelmente tiveram as emissões antrópicas como principal origem.

Em particular, a 2-hexadecanona obteve a maior concentração nos sítios SPA e PRB. A concentração máxima foi alcançada na coleta realizada em agosto. A distribuição das n-alcenonas em SPA mostrou-se diferente do sítio PRB. É evidente que a contribuição antrópica (principalmente a emissão veicular) do sítio SPA é maior do que PRB, como se pode notar no número de diferentes compostos encontrados em SPA, em ambos os período de amostragem.

Yassa et al. (2001) determinou n-alcenonas entre a n-tetradecanona e n-icosanona em um estudo realizado na cidade de Argel, capital e maior cidade da

Argélia; e no aterro de lixo localizado em Oued Smar. As maiores concentrações foram obtidas no aterro de lixo e a n-tetradecanona ($6,6 \text{ ng m}^{-3}$), n-hexadecanona (22 ng m^{-3}) e n-octadecanona ($9,0 \text{ ng m}^{-3}$) se destacaram por serem mais abundantes. Todos os sítios estudados apresentaram altas concentrações de n-hexadecanona (ver Tabela 12) com exceção do sítio PRB – 2008 que obteve alta concentração da n-octadecanona ($14,1 \text{ ng m}^{-3}$).

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo apresentam evidências de que as condições meteorológicas exercem influência na concentração do material particulado (MP₁₀) e na sua composição química. Períodos secos (coletas realizadas em Agosto) contribuíram para o aumento da concentração do MP₁₀ e as amostras de SPA (82% em 2008) e PRB (60% em 2007) excederam os limites estabelecidos por órgãos internacionais (UE e OMS), embora estejam dentro do limite da legislação brasileira CONAMA N^o 3 28/06/1990 (MP₁₀ = 150 µg m⁻³).

As queimadas oriundas principalmente do cultivo da cana-de-açúcar também exercem um papel importante (quantitativo e qualitativo) na composição do material particulado (MP₁₀). Comparativamente, amostras coletadas em época de queimadas obtiveram níveis maiores nas suas emissões, sendo influenciadas tanto por emissões locais quanto pelo transporte de massas de ar.

Segundo alguns índices, marcadores moleculares e razões diagnósticas utilizadas para avaliar as possíveis fontes de emissão de alguns compostos orgânicos, obtiveram-se as seguintes informações:

- Considerando a variação no período de realização da coleta, o sítio SPA (urbano) apresentou influência antrópica (MCNR/NA, %WNA, IPC e HPAs) embora também tenha apresentado uma contribuição biogênica (C_{max}) por localizar-se dentro da Cidade Universitária, local próximo a uma pequena área verde. Os resultados apresentaram influência de fontes de

emissões veiculares, atividades industriais, queima da madeira e presença de reteno (queima de biomassa).

- O sítio PRB esteve associado a índices encontrados em sítios urbanos e florestais. As emissões estiveram associadas a fatores antrópicos como, por exemplo: emissões veiculares (HPAs, diesel), atividade industrial, queima de biomassa (reteno) e principalmente a combustão de carvão (presente apenas nas amostras de PRB).
- O sítio MAT (florestal) apresentou uma contribuição predominantemente de origem biogênica (C_{max} , IPC, %WNA e MCNR/NA) aproximando-se aos índices de regiões florestais previamente estudadas. Apesar de ser um sítio com baixa influência antrópica, a concentração de HPA totais ($11,4 \text{ ng m}^{-3}$) foi semelhante ao valor encontrado no sítio SPA – 2007 ($10,6 \text{ ng m}^{-3}$). Em um estudo mais detalhado, especificamente para a amostra do dia 1 de Junho, pode-se constatar a influência do transporte de massa (razão BaP/BeP e trajetória de chegada de massa de ar), emissões veiculares (HPA) e das queimadas (presença de reteno e levoglucosano) ocorridas no norte – nordeste do estado de São Paulo.

As concentrações de n-alcanais encontradas em MAT são comparáveis a alguns resultados de regiões marinhas, sendo possível que os n-alcanais determinados tenham a mesma origem, devido à proximidade do sítio ao oceano.

A concentração de n-alcanonas em MAT foi menor do que em outros locais estudados e semelhante a outras regiões florestais e áreas rurais. Os sítios SPA e PRB apresentaram valores de concentração de n-alcanonas superiores a MAT, demonstrando que as n-alcanonas provavelmente tiveram as emissões antrópicas

como origem. Todos os sítios estudados apresentaram altas concentrações de n-hexadecanona, com exceção do sítio PRB – 2008 que obteve alta concentração da n-octadecanona.

As amostras SPA 2007, SPA 2008 e PRB 2007 apresentaram as maiores concentrações de Benzo[a]pireno e um indicativo de risco de câncer segundo o índice BaPE.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS, M. R. B., RAHMAN, N. A., OMAR, N. Y. M. J., MAAH, M. J., SAMAH, A. A., OROS, D. R., OTTO, A., SIMONEIT, B. R. T. Organic Composition of Aerosol Particulate Matter During a Haze Episode in Kuala Lumpur, Malaysia. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 4223-4241, 2004.

ABREU, A. B. G., MATTA, M. H. R., MONTAGNER, E. Desenvolvimento e Validação de Método de Análise de Glifosato em Grãos de Soja. **Química Nova**, v. 31, p. 5-9, 2008.

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., PIO, C., DUARTE, A. The Organic Composition of Air Particulate Matter from Rural and Urban Portuguese Areas. **Physics and Chemistry of the Earth B**, v. 24, p. 705-709, 1999.

ALVES, A. Atmospheric Aerosols: historical perspective, sources, chemical formation processes and organic composition. **Química Nova**, v. 28, p. 859-870, 2005.

ALVES, C., OLIVEIRA, T., PIO, C., SILVESTRE, A. J. D., FIALHO, P., BARATA, F., LEGRAND, M. Characterisation of carbonaceous aerosols from the Azorean island of Terceira. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 1359-1373, 2007.

ALVES, C. Characterization of Solvent Extractable Organic Constituents in Atmospheric Particulate Matter: an overview. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80 (1), p. 21-82, 2008.

AL-LIHAIBI, S. S. Aldehyde and Ketone Compounds from Marine Hydrocoral Identified by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Electronic Journal of Natural Substances**, v. 2, p. 1-4, 2007.

ANDRADE, J. B., ANDRADE, M. V. A. S., PINHEIRO, H. L. C., PEREIRA, P. A. P. Compostos Carbonílicos Atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25 (6B), p. 1117-1131, 2002.

ANDREAE, M. O., ROSENFELD, D., ARTAXO, P., COSTA, A. A., FRANCK, G. P., LONGO, K. M., SILVA-DIAS, M. A. F. Smoking Rain Clouds Over the Amazon. **Science**, v. 303, p. 1337-1341, 2004.

ANDREOU, G., RAPSOMANIKIS, S. Origins of n-alkanes, Carbonyl Compounds and Molecular Biomarkers in Atmospheric Fine and Coarse Particles of Athens, Greece. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 5750-5760, 2009.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/>>. Acesso em: 3 jul. 2010

AZEVEDO, D. A., MOREIRA, L. S., SIQUEIRA, D. S. Composition of Extractable Organic Matter in Aerosols from Urban Áreas of Rio de Janeiro City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 4987-5001, 1999.

AZEVEDO, D. A., SANTOS, C. Y. M., NETO, F. R. A. Identification and Seasonal Variation of Atmospheric Organic Pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2383-2395, 2002.

BAEK, S., GOLDSTONE, M., KIRK, P., LESTER, J., PERRY, R. Concentrations of Particulate and Gaseous Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in London Air Following Reduction in the Lead Content of Petrol in the United Kingdom. **Science of the Total Environment**, v. 111, p. 169-199, 1992.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**, Nova Iorque: W.H. Freeman e Company, 557 p., 1998.

BI, X., SHENG, G., PENG, P., ZHANG, Z., FU, J. Extractable Organic Matter in PM₁₀ from Liwan District of Guangzhou City, PR China. **The Science of the Total Environment**, v. 300, p. 213-228, 2002.

BI, X., SIMONEIT, B. R. T., SHENG, G., MA S., FU J. Composition and Major Sources of Organic Compounds in Urban Aerosols. **Atmospheric Research**, v. 88, p. 256-265, 2008.

BLANDO, J. D., TURPIM, B. J. Secondary Organic Aerosol Formation in Cloud and Fog Droplets: a literature evaluation of plausibility. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 1623-1632, 2000.

BOUROTTE, C., FORTI, M. C., TANIGUCHI, S., BICEGO, M. C., LOTUFO, P. A. 2005. A Wintertime Study of PAHS in Fine and Coarse Aerosols in São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3799-3811, 2005.

BROEKHUIZEN, K., KUMAR, P. P., ABBAT, J. P. D. Partially Soluble Organics as Cloud Condensation Nuclei: role of trace soluble and surface active species. **Geophysical Research Letters**, v. 31, p. L01107, 2004.

CARVALHO, L. R. F., VASCONCELLOS, P. C., MANTOVANI, W., POOL, C. S., PISANI, S. O. Measurements of Biogenic Hydrocarbons and Carbonyl Compounds Emitted by Trees from Temperate Warm Atlantic Rainforest, Brazil. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 7, p. 493-499, 2005.

CECINATO, A. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH), Benzo(a)Pyrene (Bapy) And Nitrated-PAH (N-PAH) ins Suspended Particulate Matter. **Annali di Chimica**, v. 87, p. 483-496, 1997.

CECINATO, A., CICCIOLO, P., BRANCALEONI, E., ZAGARI, M. PAH and n-PAH in the Urban Atmosphere of Rome and Milan. **Annali di Chimica**, v. 88, p. 369-380, 1998.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2008. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. 2009. São Paulo, Série Relatórios.

CHENG, Y., LI, S., LEITHEAD, A., BROOK, J. R. Spatial and Diurnal Distributions of n-alkanes and n-alkan-2-ones on PM_{2.5} aerosols in the Lower Fraser Valley, Canada. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 2706-2720, 2006.

CICCIOLO, P., CECINATO, A., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., ZACCHEI, P., MIGUEL, A.H., VASCONCELLOS, P.C. Formation and Transport of 2-Nitrofluoranthene and 2-Nitropyrene of Photochemical Origin in the Troposphere. **Journal of Geophysical Research**. V. 1001(D14), p. 19567-19584, 1996.

DALLAROSA, J. B., TEIXEIRA, E. C., PIERS, M., FACHEL, J. Study of the Profile of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particles (PM₁₀) Using Multivariate Methods. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6587-6596, 2005.

DICKHUT, R. M., CANUEL, E. A., GUSTAFSON, K. E., LIU, K., ARZAYUS, K. M., WALKER, S. E., EDGECOMBE, G., GAYLOR, M. O., MACDONALD, E. H. Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 4635-4640, 2000.

DIDYK, B. M., SIMONEIT, B. R. T., PEZOA, L. A., RIVEROS, M. L., FLORES, A. A. Urban Aerosol Particles of Santiago, Chile: Organic Content and Molecular Characterization. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 1167-1179, 2000.

DING, X., WANG, X. M., XIE, Z. Q., XIANG, C. H., MAI, B. X., SUN, L. G., ZHENG, M., SHENG, G. Y., FU, J. M., PÖSCHL, U. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Observed Over the North Pacific Ocean and the Arctic Area: Spatial Distribution and Source Identification. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 2061-2072, 2007.

ENERGÉTICA IND. E COM. LTDA. Manual de Operação – Amostrador de Grande Volume para Partículas de até 10 µm (MP₁₀). Rio de Janeiro, 2007.

ESEN, F., TASDEMIR, Y., VARDAR, N. Atmospheric Concentrations of Pahs, their Possible Sources and Gas-to-Particle Partitioning at a Residential Site of Bursa, Turkey. **Atmospheric Research**, v. 88, p. 243-255, 2008.

FANG, G. C., WU, Y. S., CHANG, C. N., HO, T. T. A Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Concentrations and Source Identifications by Methods of Diagnostic Ratio and Principal Component Analysis at Taichung Chemical Harbor Near Taiwan Strait. **Chemosphere**, v. 64, p. 1233-1242, 2006.

FINLAYSON-PITTS, B. J., PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: theory, experiments and applications**. San Diego: Academic Press, 355 p., 2000.

FRASER, M.P., CASS, G.R., SIMONEIT, B.R.T., RASMUSSEN, R.A. Air Quality Model Evaluation Data for Organics: 5. C₆-C₂₂ Nonpolar and Semipolar Aromatic Compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 1760-1770, 1998.

GALARNEAU, E. Source Specificity and Atmospheric Processing of Airborne Pahs: Implications for Source Apportionment. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 8139-8149, 2008.

GARREC, J. P. Cuticular Characteristics in the Detection of Plant Stress Due To Air Pollution – New Problems in the Use of These Cuticular Characteristics. In: PERCY, K. E., CAPE, J. N., JAGELS, R., SIMPSON, C. J. (Eds), Air Pollutants and the Leaf Cuticle, Germany: **Nato Asi Series**, v. G36, p. 113-122, 1994.

GOGOUE, A., STRATIGAKIS, N., KANAKIDOU, M., STEPHANOUE, E. Organic Aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. **Organic Geochemistry**, v. 25, p. 79-96, 1996.

GOGOUE, A., APOSTOLAKI, M., STEPHANOUE, E. Determination of Organic Molecular Markers in Marine Aerosols and Sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatography analysis. **Journal of Chromatography**, v. 799, p. 215-231, 1998.

GOGOUE, A., BOULOUBASSI, I., STEPHANOUE, E. G. Marine Organic Geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**, v. 68, p. 265-282, 2000.

GRIMMER, G., JACOB, J., NAUJACK, K. W., DETTBARN G. Determination of Polycyclic Aromatic Compounds Emitted From Brown-Coal-Fired Residential Stoves by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 892-900, 1983.

GUO, H., LEE, S. C., HO, K. F., WANG, X. M., ZOU, S. C. Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 5307-5317, 2003.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 01 dez. 2009.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/html/clima.php>>. Acesso em: 23 abr. 2010.

KAVOURAS, I. G., KOUTRAKIS, P., TSAPAKIS, M., LAGOUDAKI, E., STEPHANOU, E., VON BAER, D., OYOLA, P. Source Apportionment of Urban Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (Pahs) Using Multivariate Methods. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 2288-2294, 2001.

KESHTKAR, H., LOWELL, L. H. Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Particulate Emission Factors From Agricultural Burning. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 2729-2739, 2007.

KHALILI, N. R., SCHEFF, P. A., HOLSEN, T. M. PAH Source Fingerprints For Coke Ovens, Diesel and Gasoline Engines, Highway Tunnels and Wood Combustion Emissions. **Atmospheric Environment**, v. 29, p. 533-542, 1995.

LI, C. K., KAMENS, R. M. The Use of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Source Signatures in Receptor Modeling. **Atmospheric Environmental**, v. 27, p. 523-532, 1993.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. Monterrey, California: Brooks/Cole Publishing Company, 612 p., 1984.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. USA, CRC Press LLC, 7^a ed., 2000.

MARINO, F., CECINATO, A., SISKOS, P. A. Nitro-PAH in Ambient Particulate Matter in the Atmosphere of Athens. **Chemosphere**, v. 40, p. 533-537, 2000.

MASTRAL, A. M., LÓPEZ, J. M., CALLÉN, M. S., GARCÍA, T., MURILLO, R. Spatial and Temporal PAH Concentrations in Zaragoza, Spain. **Science Of The Total Environment**, v. 307, p. 111-124, 2003.

MATSUMOTO, Y., SAKAI, S., KATO, T., NAKAJIMA, T., SATOH, H. Long-Term Trends of Particulate Mutagenic Activity in the Atmosphere of Sapporo: 1. Determination of Mutagenic Activity by the Conventional Tester Strains Ta98 and Ta100 During an 18-Year Period. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 2665-2671, 1998.

MAZZOLI-ROCHA, F., MAGALHÃES, C. B., MALM, O., SALDIVA, P. H. N., ZIN, W. A., FAFFE, D. S. Comparative Respiratory of Particles Produced by Traffic and Sugar Cane Burning. **Environmental Research**, v. 108, p. 35-41, 2008.

MOZETO, A. A. A Química Atmosférica: a química sobre nossas cabeças. **Química Nova na Escola**, Cadernos Temáticos, Edição Especial, Mai 2001.

NIELSEN, T. Traffic Contribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Center of a Large City. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 3481- 3490, 1996.

NIELSON, T., JØRGENSEN, H. E., LARSEN, J. C. POULSEN, M. City Air Pollution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Mutagens: occurrence, sources and health effects. **Science of the Total Environment**, v. 189/190, p. 41-49, 1996.

OLIVEIRA, T., PIO, C., ALVES, C., SILVESTRE, A., EVTYUGINA, M., AFONSO, J., CASEIRO, A., LEGRAND, M. Air Quality and Organic Compounds in Aerosols from a Coastal Rural Area in the Western Iberian Peninsula Over a Year Long Period: Characterization, Loads and Seasonal Trends. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 3631-3643, 2007.

OMAR, N. Y. M. J., ABAS, M. R. B., RAHMAN, N. A., TAHIR, N. M., RUSHDI, A. I., SIMONEIT, B.R.T. Levels and Distributions of Organic Source Tracers in Air and Roadside Dust Particles of Kuala Lumpur, Malaysia. **Environmental Geology**, v. 52, p. 1485-1500, 2007.

OROS, D. R., SIMONEIT, B. R. T. Identification and Emission Rates of Molecular Tracers in Coal Smoke Particulate Matter. **Fuel**, v. 79, p. 515-536, 2000.

OROS, D. R., SIMONEIT, B. R. T. Identification and Emission Factors of Molecular Tracers in Organic Aerosols from Biomass Burning. Part 1. Temperate Climate Conifers. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 1513-1544, 2001a.

OROS, D. R., SIMONEIT, B. R. T. Identification and Emission Factors of Molecular Tracers in Organic Aerosols from Biomass Burning. Part 2. Deciduous Trees. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 1545-1565, 2001b.

PANDEY, P.K., PATEL, K.S., LENICEK, J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: need for assessment of health risks in India? Study of an Urban-Industrial Location in India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 59, p. 287-319, 1999.

PARK, S. S., KIM, Y. J., KANG, C. H. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2917-2924, 2002.

PIO, C., ALVES, C., DUARTE, A. Identification, Abundance and Origin of Atmospheric Particulate Matter in a Portuguese Rural Area. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 1365-1375, 2001a.

PIO, C., ALVES, C., DUARTE, A. Organic Composition of Aerosols in a Forested Area of Central Greece. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 389-401, 2001b.

RAMDAHL, T. Retene - A Molecular Marker of Wood Combustion in Ambient Air. **Nature**, v. 306, p. 580- 582, 1983.

RAVINDRA, K., SOKHI, R., GRIEKEN, R. V. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 2895-2921, 2008.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27 (5), p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, H., ASSUNÇÃO, J. V. Efeitos das Queimadas na Saúde Humana. **Estudos Avançados**, v. 16 (44), p. 125-148, 2002.

ROGGE, W. F., HILDEMANN, L. M., MAZUREK, M. A., CASS, G. R., SIMONEIT, B. R. T. Sources of Fine Organic Aerosol: 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks. **Environmental Science and Technology**, v. 27, p. 636-651, 1993.

SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2006.

SHIMMO, M., ANTTILA, P., HARTONEN, K., HYÖTYLÄINEN, T., PAATERO, J., KULMALA, M., RIEKKOLA, MARJA-LIISA. Identification of Organic Compounds in Atmospheric Aerosol Particles by On-Line Supercritical Fluid Extraction-Liquid Chromatography-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1022, p. 151-159, 2004.

SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A., APARICIO, X., GRIMALT, J., ALBAIGES, J. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Different Sized Aerosols Over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. **Atmospheric Environment**, v. 21, p. 2247-2259, 1987.

SICRE, M. A., PELTZER, E. T. Lipid Geochemistry of Remote Aerosols from the Southwestern Pacific Ocean Sector. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1615-1624, 2004.

SIENRA, M. R., ROSAZZA, N. G., PRENDEZ, M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Molecular Diagnostic Ratios in Urban Atmospheric Respirable Particulate Matter. **Atmospheric Research**, v. 75, p. 267-281, 2005.

SIMCIK, M. F., EISENREICH, S. J., LIOY, P. J. Source Apportionment and Source/Sink Relationships of Pahs In The Coastal Atmosphere of Chicago and Lake Michigan. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 5071-5079, 1999.

SIMONEIT, B. R. T. Organic Matter of the Troposphere - I. Characterization and Sources of Petroleum and Pyrogenic Residues in Aerosols Over de Western United States. **Atmospheric Environment**, v. 18, p. 51-67, 1984.

SIMONEIT, B. R. T. Organic Matter of the Troposphere V: application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 8, p. 251-275, 1989.

SIMONEIT, B. R. T., CARDOSO, J. N., ROBINSON, N.. An Assessment of the Origin And Composition of Higher Molecular Weight Organic Matter in Aerosols Over Amazonia. **Chemosphere**, v. 21, p. 1285-1301, 1990.

STEPHANOU, E. G., STRATIGAKIS, N. E. Determination of Anthropogenic and Biogenic Organic Compounds on Airborne Particles: Flash Chromatographic Fractionation and Capillary Gas Chromatographic Analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 644, p. 141-151, 1993.

STRÖHER, G. L., POPPI, N. R., RAPOSO, J. L. JR., DE SOUZA, J. B. G. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Gas Chromatography-Ion Trap Tandem Mass Spectrometry and Source Identifications by Methods of Diagnostic Ratio in the Ambient Air of Campo Grande, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 86, p. 112, 2007.

TAVARES JÚNIOR, M., PINTO, J. P., SOUZA, A. L., SCARMÍNIO, I. S., SOLCI, M. C. Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Diesel Engine in a Bus Station, Londrina, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5039-5044, 2004.

VALSARAJ, K. T., KOMMALAPATI, R. R. Atmospheric Aerosols: characterization, chemistry, modeling, and climate. ACS Symposium Series 1005. **American Chemical Society**, Washington, DC, 2009.

VASCONCELLOS, P. C. **Um Estudo Sobre a Caracterização de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus Derivados, e Hidrocarbonetos Alifáticos Saturados em Material Particulado Atmosférico Proveniente de Sítios Urbanos, Suburbanos e Florestais**. 1996. 103 f. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

VASCONCELLOS, P. C., ARTAXO, P. E., CICCIOLI, P., CECCINATO, A., BRANCALEONE, E., FRATTONI, M. Determinação dos Hidrocarbonetos Saturados e Policíclicos Aromáticos Presentes no Material Particulado da Atmosfera Amazônica. **Química Nova**, v. 21 (4), p. 385-393, 1998.

VASCONCELLOS, P. C., ZACARIAS, D., PIRES, M. A. F., POOL, C. S., CARVALHO, L. R. F. Measurements of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particles from the Metropolitan Area of São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3009-3018, 2003.

WANG, G., HUANG, L., ZHAO, X., NIU, H., DAI, Z. Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Atmospheric Aerosols in Five Locations of Nanjing Urban Area, China. **Atmospheric Research**, v. 81, p. 54-66, 2006.

WESTERHOLM, R. N., ALMEN, J., LI, H., RANNUG, J. U., EGEBACK, K. E., GRAGG, K. Chemical and Biological Characterization of Particulate-, Semivolatile-, and Gas-Phase-Associated Compounds in Diluted Heavy-Duty Diesel Exhausts: a comparison of three different semivolatile-phase samplers. **Environmental Science & Technology**, v. 25, p. 332, 1991.

WHO – World Health Organization. Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. Second Edition. Copenhagen, p. 92-96, 2000.

WHO – World Health Organization. Health Risks of Particulate Matter from Long-Range Transboundary Air Pollution. European Centre for Environment and Health, Copenhagen, 2006.

WILLIAMS, I. D., KENDALL, M., HAMILTON, R. S., WATT, J. Characterization of Selected Appreciated Organic Compounds Associated with Particulate in London. **Atmospheric Environment** v. 35, p. 2483-2495, 2001.

YAMADA, T. M. **Determinação de Fontes de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Alifáticos em Sedimentos de Ambientes Aquáticos**. 2006. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

YANG, H. H., LEE, W. J., CHEN, S. J., LAI, S. O. PAH Emission from Various Industrial Stacks. **Journal of Hazard Materials**, v. 60, p. 159-174, 1998.

YASSAA, N., MEKLATIC, B. Y., CECINATO, A., MARINO, F. Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Algiers City Area. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 1843-1851, 2001.

ZACARIAS, D., NASCIMENTO, K. H., SANTOS, F. C., ARAÚJO, M. P. M., VASCONCELLOS, P. C., SAARNIO, K., KIMMO, T., HILLAMO, R. Influência do Transporte de Massas no Material Particulado Atmosférico MP_{2,5} e MP₁₀, no Estado de São Paulo. In: **Encontro Nacional de Química Ambiental**, V, 2010, São Pedro.

ZHENG, M., FANG, M. Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Hong Kong. **Water, Air, And Soil Pollution**, v. 117, p. 175-189, 2000.