UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Determinação de Compostos Orgânicos no Aerossol Atmosférico em Sítios da América do Sul

Katia Halter Nascimento

Dissertação de Mestrado

Orientador: Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

São Paulo - SP

Data do Depósito do Trabalho na SPG: 04/02/2010

(Quatro de fevereiro de dois mil e dez)

Katia Halter Nascimento

Determinação de Compostos Orgânicos no Aerossol Atmosférico em Sítios da América do Sul

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

Orientador: Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

São Paulo – SP

2010

Katia Halter Nascimento

Determinação de Compostos Orgânicos no Aerossol Atmosférico em Sítios da América do Sul

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: _____

Dedico aos meus pais Sandra e Manoel

e ao meu namorado Caio

pelo apoio, incentivo e paciência sempre

Agradecimentos

À Deus por me dar a vida, a força, a paz e o amor em todas as horas, principalmente naquelas mais difíceis.

Aos meus pais pela dedicação, incentivo, amor e seus esforços para me proporcionar sempre o melhor.

À Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos pela orientação, amizade e a confiança em mim depositada durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge César Masini pela oportunidade da utilização do CG-DIC.

Ao Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade pelo apoio e a disponibilidade da utilização do CG/EM.

Ao meu namorado que sempre esteve ao meu lado, pela paciência e palavras de incentivo e apoio.

À Viviane, Lya e Graziella pela amizade sempre.

Aos amigos distantes da UFSCar por todos os maravilhosos momentos, que hoje superam a saudade.

Aos amigos do GEQAT, Davi, Fernando, Simone e Perpétua pela ajuda em todos os momentos.

Ao amigos do LQAAA, Sandro, Carlito, Zeca, Ausberta e Marilda.

Ao CNPq pela bolsa concedida e todo apoio financeiro.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos funcionários do IQ-USP.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Centenas de compostos orgânicos são emitidos para a atmosfera por uma variedade de fontes biogênicas e antrópicas. Essa mistura complexa causa preocupação devido ao impacto que esses compostos podem provocar na saúde e no ambiente. Apesar de constituírem 10-70% da massa do aerossol atmosférico, a caracterização dos compostos orgânicos particulados permanece ainda deficitária. A contribuição das principais fontes de emissão para a poluição a nível regional pode ser diagnosticada através da utilização de marcadores moleculares específicos. De acordo com esta necessidade, o objetivo do presente trabalho é a caracterização de compostos orgânicos do aerossol atmosférico coletado em sítios de cidades da América do Sul. As amostragens do material particulado (MP_{10}) foram realizadas em duas áreas em Bogotá na Colômbia, uma de influência industrial (BOI) e outra veicular (BOV) em 2007, e em áreas urbanas em São Paulo no Brasil em 2007 (SPA 07) e 2008 (SPA 08), e em Buenos Aires (BAI) na Argentina em 2008. Diferentes classes de compostos orgânicos foram determinadas: *n*-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) 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). A composição e concentração do aerossol atmosférico foram afetadas substancialmente pelo transporte de massas provenientes de regiões com queima de biomassa e pelas condições meteorológicas locais. Em SPA 08, BOI e BAI foram encontradas as maiores concentrações de MP_{10} onde as amostragens foram realizadas em época de seca, favorecendo a acumulação dos poluentes. A constituição orgânica do MP_{10} nos sítios estudados reflete a incorporação nas amostras de marcadores moleculares biogênicos como *n*-alcanos com número ímpar de carbonos. Dentre os traçadores antrópicos, foram identificadas a presença de pristano e fitano, a mistura complexa não-resolvida (MCNR) e HPA de queima de combustíveis fósseis. Em SPA 08 foi identificada a presença do reteno, um traçador da queima de biomassa. As maiores concentrações de *n*-alcanais e *n*-alcanonas foram observadas no sítio BOV. Os n-alcanais ($< C_{20}$) identificados nos sítios deste trabalho podem ser originados a partir da oxidação de alcanos e alcenos, e as *n*-alcanonas ($< C_{20}$) podem ter como origem atividades antrópicas, processos oxidativos na atmosfera ou atuação microbiana sobre outros compostos.

Palavras-chave: material particulado, marcadores moleculares, compostos orgânicos, HPA, emissões antrópicas, transporte de massas.

Abstract

Hundreds of organic compounds are emitted to the atmosphere by biogenic and anthropogenic sources. This complex mixture generates concern due to the impact of these compounds on health and environment. In spite of accounting for 10-70% of the atmospheric aerosol mass, particulate-phase organic compounds are not yet well characterized. The contribution of the major emission sources to regional particulate pollution can be diagnosed by using specific molecular markers. According to this necessity, the present work has as objective the characterization of organic compounds from atmospheric aerosol collected in sites of South American cities. The particulate matter (PM_{10}) sampling were accomplished in two areas in Bogota (Colombia), one with industrial (BOI) and other with vehicular (BOV) influence in 2007, and in urban areas in Sao Paulo (Brazil) in 2007 (SPA 07) and 2008 (SPA 08), and in Buenos Aires (BAI), Argentina, in 2008. Different organic classes were determined: *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatograph with flame ionization detection (GC-FID), *n*-alkanals and *n*-alkanones by gas chromatograph with mass spectrometer detection (CG/MS). The aerosol atmospheric composition and concentration were substantially affected by mass transport from biomass burning regions and by the local meteorological conditions. In SPA 08, BOI and BAI were found the highest PM_{10} concentrations where the samplings were accomplished in dry period, contributing for the pollutants accumulation. The PM_{10} organic composition at studied sites reflects the incorporation from biogenic molecular markers in the samples like *n*-alkanes with odd carbon number. Among the anthropogenic tracers, were identified the presence of pristane and phytane, the unresolved complex mixture (UCM) and PAH from fossil fuel combustion. In SPA 08 was observed the presence of retene, a biomass burning tracer. Higher concentration from *n*-alkanals and *n*-alkanones were observed at the BOV site. The *n*-alkanals ($< C_{20}$) identified at sites from this work may be originated from oxidation of alkanes and alkenes, and *n*-alkanones ($< C_{20}$) are derived from anthropogenic activity, atmospheric oxidative processes or microbial action over other compounds.

Keywords: particulate matter, molecular markers, organic compounds, PAH, antropic emissions, mass transport.

Lista de Abreviaturas e Siglas

Acnf	Acenafteno
Acnflt	Acenaftileno
Ant	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BAI	Buenos Aires
BaP	Benzo(a)pireno
BaPE	*Benzo(a)-equivalent carcinogenic power*
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BeP	Benzo(e)pireno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BOI	Bogotá com influência industrial
BOV	Bogotá com influência veicular
BPe	Benzo(ghi)perileno
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CDAS	*Climate Data Assimilation System*
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 de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
Cri	Criseno
DBA	Dibenzo(a,h)antraceno
EPA	*Environmental Protection Agency*
Fen	Fenantreno
Fla	Fluoranteno

Flu	Fluoreno
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HYSPLIT	*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*
InP	Indeno(1,2,3-cd)pireno
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPC	Índice Preferencial de Carbono
IPCC	*Intergovernmental Panel on Climate Change*
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida
MP	Material Particulado
Naf	Naftaleno
NIOSH	*National Institute for Occupational Safety and Health*
NOAA	*National Oceanic and Atmospheric Administration*
OMS	Organização Mundial de Saúde
PIB	Produto Interno Bruto
Pir	Pireno
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SAEMC	*South American Emissions, Megacities and Climate*
SIM	*Selected Ion Monitoring*
SPA	São Paulo
WNA	*Wax Normal Alkane*
ZCIT	Zona de Convergência Intertropical

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema da distribuição dos aerossóis de acordo com o tamanho e mecanismos de formação (adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts, 2000). 29

Figura 2. Mecanismo de formação de HPA por meio de pirólise.....36

Figura 3. Estrutura química dos HPA. 37

Figura 4. Esquema de fragmentação de aldeídos e cetonas. 40

Figura 5. Esquema da degradação térmica do ácido abiético ao reteno (Ramdhal, 1983). 42

Figura 6. Cidades da América do Sul onde foram realizadas as amostragens de MP_{10}. 50

Figura 7. Amostrador de grande volume. 52

Figura 8. Cabeça de separação. 52

Figura 9. Filtro de fibra de quartzo após a coleta do material particulado MP_{10}. 53

Figura 10. Esquema do procedimento analítico para determinação de compostos orgânicos no MP10. 56

Figura 11. Variáveis meteorológicas de São Paulo para os meses de março e abril de 2007. 64

Figura 12. Variáveis meteorológicas de São Paulo para o mês de agosto de 2008. 65

Figura 13. Variáveis meteorológicas de BOI para o mês de julho de 2007. 67

Figura 14. Variáveis meteorológicas de BOV para os meses de agosto e setembro de 2007. 68

Figura 15. Variáveis meteorológicas de Buenos Aires para os meses de agosto e setembro de 2008. 69

Figura 16. Gráfico Box Plot para as concentrações de MP_{10} nos sítios estudados...70

Figura 17. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 27/03/07. 72
Figura 18. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 27/03/07 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas. 72
Figura 19. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 20/08/08. 74
Figura 20. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 20/08/08 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas. 74
Figura 21. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Bogotá em 13/07/07. 76
Figura 22. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Bogotá em 13/07/07 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas. 77
Figura 23. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Bogotá em 24/08/07. 78
Figura 24. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Bogotá em 24/08/07 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas. 78
Figura 25. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Buenos Aires em 13/08/08. 80
Figura 26. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Buenos Aires em 13/08/08 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas. 80

Figura 27. Concentração de MP_{10} para cada amostra nos sítios estudados, com o limite recomendável pela OMS (50μg m^{-3}). 82
Figura 28. Cromatograma por CG-DIC para o branco do filtro de quartzo. 83
Figura 29. Cromatograma por CG-DIC para o branco na etapa de fracionamento. ..83
Figura 30. Cromatograma por CG/EM para o branco do injetor, coluna e detector da fração 3. 84
Figura 31. Cromatograma por CG-DIC para mistura padrão de *n*-alcanos. 85
Figura 32. Cromatograma por CG-DIC para mistura padrão de HPA. 85
Figura 33. Cromatograma por CG/EM para decanal e dodecanal. 86
Figura 34. Cromatograma por CG/EM para dodecanona, pentadecanona e octadecanona. 86
Figura 35. Curva analítica para C_{16}. 89
Figura 36. Curva analítica para criseno. 89
Figura 37. Curva analítica para 2-pentadecanona. 89
Figura 38. Cromatogramas por CG-DIC da fração de *n*-alcanos para os sítios estudados. 96
Figura 39. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em SPA 07. 100
Figura 40. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em SPA 08. 100
Figura 41. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em BOI. 101
Figura 42. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em BOV. 101
Figura 43. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em BAI. 102
Figura 44. Contribuição de HPA (%) carcinogênicos e derivados de combustão em cada sítio. 108
Figura 45. Distribuição dos HPA (%) de acordo com o número de anéis para cada sítio. 112

Figura 46. Concentração diária para o reteno (ng m^{-3}) em SPA 08. 115

Figura 47. Trajetórias de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 18/08/08. 116

Figura 48. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 18/08/08 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas. 117

Lista de Tabelas

Tabela 1. Padrões nacionais e internacionais de qualidade do ar. 24

Tabela 2. Estimativa global de emissão das principais classes de aerossol (Tg ano^{-1}). 26

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos HPA. 38

Tabela 4. Características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA (WHO 2000) 39

Tabela 5. Solventes utilizados no fracionamento das classes de compostos. 54

Tabela 6. Resultados analíticos das curvas de calibração para os padrões dos compostos orgânicos.....87

Tabela 7. Resultados para recuperação (%) e coeficiente de variação (%) de cada analito.....90

Tabela 8. Concentração média individual e total de *n*-alcanos (ng m^{-3}) para cada sítio.....92

Tabela 9. Parâmetros diagnósticos de *n*-alcanos para cada sítio. 98

Tabela 10. Médias das concentrações individuais e totais de HPA para cada sítio (ng m^{-3}). 103

Tabela 11. Razões diagnósticas entre HPA obtidas para este estudo e da literatura, atribuídas a fontes específicas. 114

Tabela 12. Concentração média individual e total de *n*-alcanais para cada sítio (ng m^{-3}). 117

Tabela 13. Concentração média individual e total de *n*-alcanonas para cada sítio (ng m^{-3}). 119

Sumário

1. Introdução 17

1.1 Atmosfera 18

1.2 Poluição Atmosférica 20

1.3 Aerossol Atmosférico 24

1.3.1 Classificação, fontes e remoção do aerossol atmosférico 24

1.3.2 Tamanho das partículas atmosféricas 27

1.3.3 Efeitos dos aerossóis atmosféricos no clima e na saúde 30

1.3.4 Composição química do aerossol atmosférico 32

1.4 Hidrocarbonetos Alifáticos 34

1.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos 34

1.6 Compostos Carbonílicos: alcanonas e alcanais 39

1.7 Marcadores Químicos Moleculares 40

1.8 Caracterização das áreas de estudo 43

1.8.1 São Paulo 44

1.8.2 Bogotá 45

1.8.3 Buenos Aires 45

1.9 Justificativa do projeto 46

2. Objetivos 48

2.1 Objetivo Geral 48

2.2 Objetivos Específicos 48

3. Parte Experimental 49

3.1 Materiais 49

3.2 Amostragem 49

3.2.1 Sítios de Amostragem 50

3.2.2 Coleta do Material Particulado 51

3.3 Extração e Fracionamento do Material Particulado Orgânico 53

3.4 Instrumentação Analítica e Condições Operacionais 54

3.5 Parâmetros de Validação do Método Analítico 56

3.5.1 Curvas Analíticas 57

3.5.2 Ensaios de recuperação 59

3.5.3 Análise dos Brancos 59

3.6 Dados Meteorológicos 60

3.7 Trajetórias de Massa de Ar 61

4. Resultados e Discussões 62

4.1 Condições Meterológicas 62

4.1.1 São Paulo 62

4.1.2 Bogotá 65

4.1.3 Buenos Aires 68

4.2 Material Particulado 69

4.3 Parâmetros de Validação 82

4.3.1 Análise dos brancos 82

4.3.2 Curvas Analíticas 84

4.3.3 Ensaios de recuperação 90

4.4 Hidrocarbonetos Alifáticos 91

4.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) 102

4.6 *n*-Alcanais e *n*-Alcanonas 117

5. Conclusão 121

6. Referências Bibliográficas 124

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade do ar nos grandes centros urbanos é consequência tanto de problemas climáticos quanto de saúde a níveis locais, regionais e globais, sendo resultado da complexa interação entre condições ambientais naturais (vegetação, solo, oceanos) e antrópicas (processos industriais, veículos automotores, queima de biomassa).

Na maioria dos países em desenvolvimento a rápida urbanização aliada ao crescimento industrial e tecnológico vem causando uma emissão excessiva de compostos, provocando sérios danos ambientais. O aumento do número de carros privados também é um problema emergente (Brasseur *et al.,* 1999; Fenger, 1999). As cidades apresentam os maiores níveis de emissão de poluentes, e como consequência, são os principais alvos do impacto causado pela poluição do ar.

Uma condição de poluição do ar pode ser definida como a situação onde substâncias provenientes de atividades antrópicas estão presentes em concentrações suficientemente acima do nível normal, causando uma significante deterioração na visibilidade e qualidade do ar, além dos efeitos à saúde humana, em animais, vegetais, ou materiais. Esta definição pode incluir qualquer substância, seja ela nociva ou benigna, na forma de gases, líquidos ou particulados; a implicação é a de que os efeitos causados são indesejáveis (Wallace e Hobbs, 2006; Seinfeld e Pandis, 2006).

Episódios severos de poluição do ar, associados à redução da visibilidade, ocorrem quando as taxas de emissão ou formação dos poluentes excedem em muito

as taxas em que estes são dispersos pelos ventos e transporte vertical ou removidos da atmosfera por reações químicas ou deposições (Wallace e Hobbs, 2006).

O material particulado na atmosfera é de extrema importância entre os contaminantes do ar, devido à sua complexidade em termos de composição química e propriedades físicas. A emissão deste tipo de poluente é danosa, em certas frações de tamanho, às vias respiratórias dos seres vivos e apresentam o agravante de servirem como veículo para entrada no organismo de outros poluentes adsorvidos pelo próprio aerossol na sua superfície (Querol *et al.*, 2004; Fang *et al.*, 2004; Carvalho-Oliveira *et al.*, 2005).

Assim, nos últimos anos, as pesquisas sobre aerossóis atmosféricos têm progredido de determinações de concentração de partículas totais na atmosfera à classificação do tamanho de partículas e determinação da composição química (Castanho e Artaxo, 2001; Miguel *et al.*, 2004; Viana *et al.*, 2008; Chan e Yao, 2008).

1.1 Atmosfera

A atmosfera é constituída de gases majoritários como o nitrogênio (N_2, 78%) e o oxigênio (O_2, 21%), e o 1% restante corresponde aos gases traços como o dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), hidrogênio (H_2), dióxido de nitrogênio (NO_2), óxido nitroso (N_2O), dióxido de enxofre (SO_2) e ozônio (O_3). O vapor d'água é um dos constituintes que mais possui quantidades variáveis na atmosfera. Nos trópicos pode representar mais do que 4% do volume da baixa atmosfera, enquanto que sobre os desertos e regiões polares pode representar apenas 1% (Seinfeld e Pandis, 2006).

Apesar da baixa concentração em que se encontram, os gases minoritários possuem importante participação nos processos atmosféricos. O CO_2, por exemplo, embora constitua cerca de 0,03% da atmosfera é essencial para a fotossíntese, além de participar do efeito estufa que propicia a estabilidade da temperatura média da superfície da Terra. O percentual deste composto, e outros como o CH_4 e N_2O, vem crescendo principalmente devido à ação antrópica como a queima de biomassa e combustíveis fósseis como o carvão, petróleo e gás natural, intensificando assim o seu papel no efeito estufa, o que vem causando em desequilíbrio no sistema (IPCC, 2007).

A atmosfera também mantém em suspensão partículas de aerossóis emitidas por fontes naturais e antrópicas. Uma vez na atmosfera, elas podem participar de vários processos, de acordo com as suas características físicas e morfológicas, como a formação de gotas de nuvens e nas interações com a radiação solar e terrestre (Seinfeld e Pandis, 2006). Os estudos acerca do papel dos aerossóis nos processos atmosféricos e climáticos foram intensificados desde que foram considerados uma das principais fontes de incertezas nos modelos relacionados com as mudanças climáticas (IPCC, 2007).

A troposfera, única camada que faz o contato direto com a superfície, é considerada a camada de maior interesse quanto ao estudo da poluição do ar. Entretanto, nas últimas décadas a estratosfera vem chamando a atenção devido à ação de emissões antrópicas provenientes da troposfera que causam alterações na camada de ozônio, responsável pela filtração da maior parte da radiação ultravioleta (Manahan, 2000; Rocha *et al.*, 2004).

1.2 Poluição Atmosférica

A poluição do ar e seu controle atualmente caracterizam-se como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável, pois esta forma de poluição afeta de diversas formas o ecossistema.

Os efeitos da poluição atmosférica se caracterizam tanto pela alteração de condições consideradas normais como pelo aumento de problemas pré-existentes. Esses efeitos podem ser tanto globais como podem ocorrer em níveis local e regional.

Os efeitos da poluição atmosférica em escala global são caracterizados pela alteração da acidez das águas da chuva (chuva ácida), pelo aumento da temperatura do planeta (efeito estufa) e pela modificação da intensidade da radiação solar, ou seja, aumento da radiação ultravioleta, causado pela depleção da camada de ozônio (Seinfeld e Pandis, 2006).

O nível de poluição atmosférica é determinado pela quantificação das substâncias poluentes presentes no ar. A variedade de substâncias que podem estar presentes na atmosfera é muito grande. Quanto à origem, os poluentes podem classificados em primários ou secundários. Os primários são aqueles poluentes emitidos diretamente pelas fontes na atmosfera, os secundários são os poluentes formados na atmosfera através de reações químicas entre poluentes primários e/ou constituintes naturais na atmosfera (CETESB, 2008).

As emissões de poluentes para a atmosfera podem ser produzidas por fontes fixas (ex., industriais) ou móveis (ex., veiculares), e podem ainda resultar de processos naturais ou antrópicos (Rocha *et al*., 2004).

São exemplos de fontes naturais, as emissões de gases provocadas por erupções vulcânicas, a decomposição de vegetais e animais, a ressuspensão de poeira do solo pelos ventos, os aerossóis marinhos, os incêndios naturais em florestas (Wallace e Hobbs, 2006).

Dentre as fontes antrópicas temos os diversos processos e operações industriais, a queima de combustível, queimadas na agricultura, incineração de lixo e emissão de produtos voláteis (Seinfeld e Pandis, 2006).

No entanto, a questão da qualidade do ar não deve estar somente relacionada à quantidade de poluentes lançados pelas fontes emissoras, mas também a forma como a atmosfera age no sentido de concentrá-los ou dispersá-los. A poluição atmosférica é influenciada fortemente pelas condições meteorológicas que determinam o aumento ou diminuição das concentrações de poluentes atmosféricos no ar. Os dois mais importantes aspectos da meteorologia que afetam as concentrações de poluentes no ar são a velocidade dos ventos e a estabilidade atmosférica (Seinfeld e Pandis, 2006). A circulação geral da atmosfera também interfere na dispersão, uma vez que as grandes massas de ar afetam a circulação local (Sanchez-Ccoyllo e Andrade, 2002).

É importante considerar também que a atmosfera associada com as características da superfície urbana, como topografia natural e edificada, diferentes usos do solo e pouca quantidade de áreas verdes, contribuem para o aumento da poluição do ar nos grandes centros urbanos (Fenger, 1999).

Nos primeiros 10 quilômetros da atmosfera, normalmente, o ar vai se resfriando à medida que se distancia da superfície. Assim o ar mais próximo à superfície, que é mais quente e, portanto mais leve, tende a ascender, favorecendo a dispersão dos poluentes emitidos pelas fontes (Manahan, 2000).

Quando se estabelece uma condição meteorológica onde a camada de ar quente se sobrepõe a camada de ar frio, ocorre o fenômeno de inversão térmica. A camada de ar quente impede o movimento ascendente de ar, uma vez que, o ar abaixo da mesma fica mais frio e desta maneira, mais pesado, fazendo com que os poluentes se mantenham próximos da superfície (Manahan, 2000).

A inversão térmica é um fenômeno meteorológico que ocorre durante todo o ano, sendo que, no inverno ocorre em baixas alturas, principalmente no período noturno. Em um ambiente com grande número de indústrias e de circulação de veículos, como o das grandes cidades, a inversão térmica pode levar a altas concentrações de poluentes, acarretando sérios danos à saúde da população.

A determinação sistemática da qualidade do ar deve limitar-se a um restrito número de poluentes, definidos em função da sua importância e dos recursos materiais e humanos disponíveis. De forma geral, o grupo de poluentes consagrados universalmente como indicadores mais abrangentes da qualidade do ar é composto pelos poluentes: monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), partículas inaláveis (MP_{10}), dióxido de nitrogênio (NO_2) e ozônio (O_3). A razão da escolha desses parâmetros como indicadores de qualidade do ar está ligada a sua maior frequência de ocorrência e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente (CETESB, 2008).

As diretrizes recomendadas pela Organização Mundial da Saúde (OMS) reconhecem que, ao formularem políticas de qualidade do ar, os governos devem considerar cuidadosamente suas circunstâncias locais antes de adotarem os valores propostos como padrões nacionais (CETESB, 2008).

No Brasil o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão federal que dispõe sobre as normas de monitoramento e controle da poluição do ar. A legislação federal que regulamenta os padrões de qualidade do ar encontra-se na Resolução nº 3 de 28/06/90.

De acordo com a resolução CONAMA nº 03/90, são considerados padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população (CETESB, 2008).

Na busca de avaliar os limites de concentração que assegurem a saúde e o bem estar das pessoas, foram fixados dois padrões de qualidade do ar: os padrões primários e os secundários.

Os padrões primários podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, os quais se ultrapassados poderão afetar a saúde da população, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. Os padrões secundários correspondem aos níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em metas de longo prazo (CETESB, 2008).

Os padrões de qualidade do ar adotados pela CONAMA nº 03/90, e órgãos internacionais como a OMS e a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) são apresentados na Tabela 1(CETESB, 2008; Seinfeld e Pandis, 2006).

Tabela 1. Padrões nacionais e internacionais de qualidade do ar.

Poluente	Tempo de Amostragem	CONAMA nº 03/90	OMS	USEPA
		Concentração ($\mu g\ m^{-3}$)		
CO	1 hora	40.000 (35ppm)	-	40.000 (35ppm)
	8 horas	10.000 (9 ppm)	10.000 (9ppm)	10.000 (9 ppm)
SO_2	24 horas	365	20	365
	MAA[1]	80	-	80
MP_{10}	24 horas	150	50	150
	MAA[1]	50	20	-
NO_2	1 hora	320	200	-
	MAA[1]	100	40	100
O_3	1 hora	160	-	235 (0,12 ppm)
	8 horas	-	100	157 (0,08 ppm)

1- Média aritmética anual.

1.3 Aerossol Atmosférico

O aerossol atmosférico (ou material particulado disperso no ar) é constituído por partículas sólidas e líquidas em suspensão na atmosfera, com tamanho da ordem de dezenas de nanômetros a centenas de micrômetros. A composição química e o tamanho das partículas dependem das fontes de emissão e de processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera (Seinfeld e Pandis, 2006).

1.3.1 Classificação, fontes e remoção do aerossol atmosférico

Baseado em sua origem e processos de formação, o aerossol atmosférico pode ser dividido em primário e secundário.

As partículas primárias são emitidas diretamente por múltiplas fontes naturais e antrópicas como: os processos de combustão; erupções vulcânicas; atividades industriais; ação do vento no solo, gerando poeira, e no mar, resultando no spray marinho; processos de origem biológica (pólen, fungos e bactérias) (Alves, 2005).

Uma parte importante dos aerossóis resulta de mecanismos de conversão gás-partícula, dando origem às partículas secundárias. Os aerossóis de sulfato são formados pela oxidação de gás sulfídrico (H_2S), emitido pelos processos biológicos, por vulcões ou pela transformação deste e de outros compostos sulforosos resultantes de atividades antrópicas, a dióxido de enxofre (SO_2) e posteriormente ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os aerossóis de nitrato derivam da oxidação e neutralização de compostos de óxidos de nitogênio (NO_x) e amônia (NH_3) naturalmente emitidos ou resultantes de atividades antrópicas. Os aerossóis orgânicos secundários são formados por processos de condensação de compostos voláteis emitidos pelas plantas, transportes e indústrias (Alves, 2005).

A Tabela 2 apresenta algumas estimativas anuais de emissões das principais classes de aerossol.

Tabela 2. Estimativa global de emissão das principais classes de aerossol (Tg ano^{-1}).

FONTES	MASSA ESTIMADA (Tg ano^{-1})*	REFERÊNCIA
NATURAL		
Primária		
Poeira Mineral		Zender *et al.* (2003)
0,1-1,0 μm	48	
1,0-2,5 μm	260	
2,5-5,0 μm	609	
5,0-10,0 μm	573	
0,1-10,0 μm	1490	
Spray marinho	10.100	Gong *et al.* (2002)
Poeira Vulcânica	30	Kiehl e Rodhe (1995)
Material Biológico	50	Kiehl e Rodhe (1995)
Secundária		
Sulfatos de dimetilsulfóxido (DMS)	12,4	Liao *et al.* (2003)
Sulfatos de SO_2 vulcânico	20	Kiehl e Rodhe (1995)
Aerossol orgânico de compostos orgânicos voláteis (COV) biogênicos	11,2	Chung e Seinfeld (2002)
ANTRÓPICA		
Primária		
Poeira Industrial	100	Kiehl e Rodhe (1995)
Carbono Elementar	12[a]	Liousse *et al.* (1996)
Aerossol Orgânico	81[a]	Liousse et al. (1996)
Secundária		
Sulfato de SO_2	48,6[b]	Liao et al. (2003)
Nitrato de NO_x	21,3[c]	Liao *et al.* (2004)

* 1,0 Tg ano^{-1} = 1,0 x 10^{12} g de aerossol emitido em um ano.
[a] Tg C
[b] Tg S
[c] Tg NO^-_3

As partículas são removidas da atmosfera por mecanismos como a deposição seca (ventos), a deposição úmida (precipitação) e através de reações químicas (Raes *et al.*, 2000).

Enquanto os gases traço possuem um tempo de residência de algumas horas a séculos, a permanência das partículas de aerossóis na troposfera pode variar de minutos a horas para partículas menores do que 0,001 μm e maiores do que 100 μm, e de uma semana para partículas entre 0,05 a 2,0 μm (Horvath, 2000). As partículas mais importantes são aquelas que têm um tempo de residência na atmosfera grande o bastante para interagir com a radiação, na formação de nuvens e com a saúde humana.

As partículas de aerossol geradas em uma região podem ainda, ser transportadas por centenas a milhares de quilômetros até outras regiões (Horvath, 2000). O transporte de aerossóis de queimadas das regiões Amazônica e central do Brasil até São Paulo tem sido apontado por alguns autores como Landulfo *et al.*, (2003) e Castanho (2005).

1.3.2 Tamanho das partículas atmosféricas

Dentre as várias propriedades das partículas que são importantes nos processos atmosféricos como a concentração em número e massa, composição química, propriedades aerodinâmicas e ópticas, o tamanho é a mais importante pelos efeitos causados na saúde, visibilidade e clima. As partículas que influenciam a química e a física da atmosfera são aquelas que se encontram entre o intervalo de tamanho de 0,002 μm a 10 μm (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

O tamanho das partículas é, em geral, expresso em relação ao seu tamanho aerodinâmico, definido como o diâmetro de uma esfera que possui densidade

unitária e com a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão (Seinfeld e Pandis, 2006).

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

Nucleação é o processo que ocorre quando as moléculas gasosas se agregam formando aglomerados. Se o raio deste aglomerado atingir o raio crítico, este aglomerado se torna estável, originando uma partícula. A coagulação ocorre quando suas partículas colidem, devido a movimentos relativos entre as duas, e se juntam formando partículas maiores, fazendo com que haja uma redução na concentração em número, porém uma conservação na concentração em massa das partículas da atmosfera (Ynoue, 2004).

As partículas pertencentes à moda dos núcleos de Aitken têm curto tempo de residência devido à sua alta reatividade química e física. Os componentes desta moda são incorporados em partículas da moda de acumulação, que corresponde a uma parte significante da massa do aerossol. Os processos de combustão são as principais fontes dos núcleos de Aitken. As partículas pertencentes à moda grossa

são produzidas por processos mecânicos, possuem baixas concentrações e tamanhos maiores. Em função dessas condições, estas partículas primárias normalmente não coagulam entre si. Devido ao seu tamanho, estas partículas grossas são rapidamente removidas pelo processo de precipitação (deposição úmida) (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000; Seinfeld e Pandis, 2006).

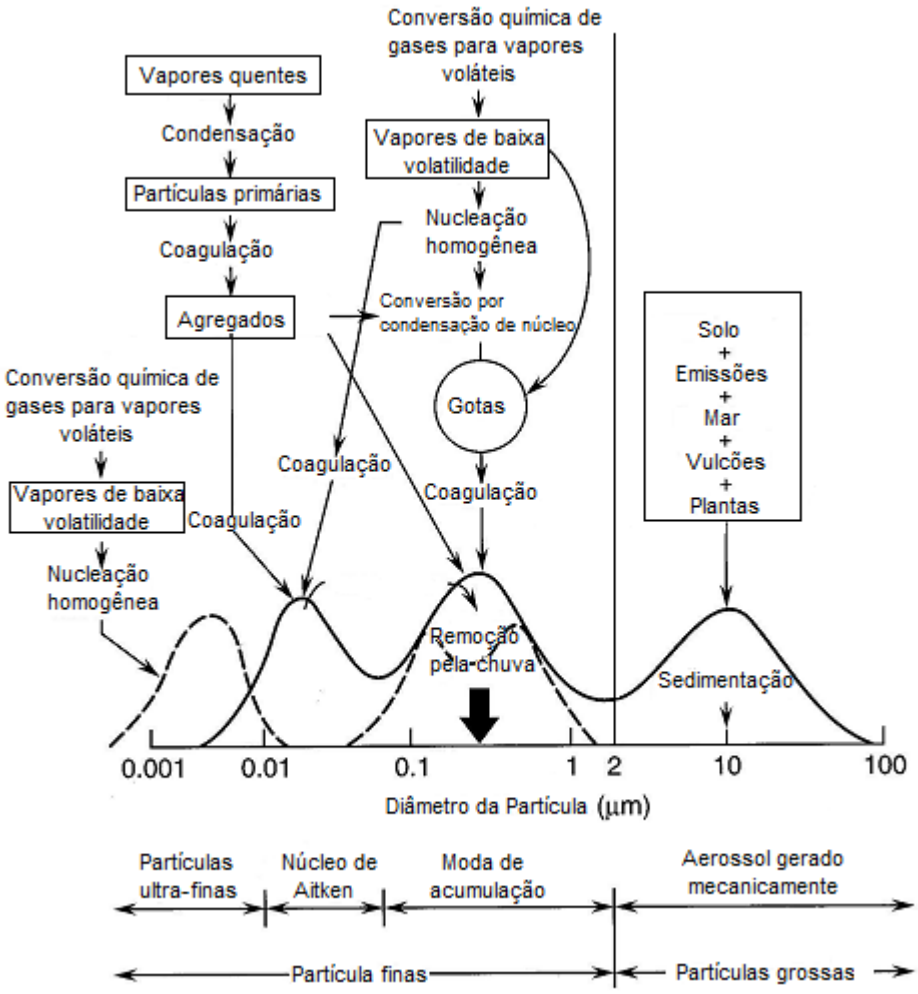


Figura 1. Esquema da distribuição dos aerossóis de acordo com o tamanho e mecanismos de formação (adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts, 2000, p. 355).

Conforme a CETESB (2008) o material particulado pode ser classificado como:

- Partículas Totais em Suspensão (PTS): Podem ser definidas como aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 100 μm.
- Partículas inaláveis grossas (MP_{10}): São aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 10 μm.
- Partículas inaláveis finas ($MP_{2,5}$): São aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 2,5 μm.
- Fumaça: Está associada ao material particulado suspenso na atmosfera proveniente dos processos de combustão.

1.3.3 Efeitos dos aerossóis atmosféricos no clima e na saúde

As partículas de aerossol interagem direta e indiretamente com a radiação solar. O efeito direto ocorre por sua capacidade em absorver e espalhar a radiação solar, enquanto que o efeito indireto é causado por atuarem como núcleos de condensação de nuvens. Embora o espalhamento e o efeito indireto auxiliem a resfriar a atmosfera e a superfície, agindo no sentido inverso do efeito estufa, a propriedade de absorção pode influenciar o clima de diferentes maneiras, podendo aquecer e tornar a atmosfera mais estável, por um lado, e inibir a formação de nuvens, por outro (Koren *et al.*, 2004).

Outro efeito climático encontrado, principalmente nos grandes centros urbanos, é a redução da visibilidade, devido à propriedade de espalhamento da luz

que algumas partículas possuem. Os principais aerossóis que contribuem para reduzir a visibilidade são os que envolvem compostos de sulfatos, nitratos, orgânicos, carbono elementar e poeira do solo. Partículas com diâmetros entre 0,1 e 1 μm são as que mais contribuem para redução da visibilidade (Miranda, 2001).

Os aerossóis podem também influenciar no crescimento de nuvens e na formação de chuva. Muitos são eficientes como núcleos de condensação de nuvens (NCN), mas também podem ser afetados pelas nuvens, ocorrendo condensação de vapor d'água em partículas, ou incorporação de partículas por gotas. Se houver precipitação, o aerossol é removido; se a água evapora, o aerossol é regenerado, entretanto seu tamanho e composição terão sido modificados. (Miranda, 2001). Cerca de 80% dos núcleos de condensação de nuvens gerados globalmente provêm de aerossóis marinhos, o que os torna muito importantes no balanço de radiação (Sanchez-Ccoyllo e Andrade, 2002).

Os aerossóis possuem ainda impactos significativos na saúde. Os efeitos adversos na população são mais pronunciados em crianças, idosos, e em pessoas que sofrem de doenças respiratórias e cardiovasculares (Saldiva *et al*., 1995).

O tamanho das partículas está diretamente associado ao seu potencial para causar problemas à saúde. As partículas menores que 10 μm têm um impacto maior porque elas podem ser inaladas e acumuladas no sistema respiratório (CETESB 2008).

As partículas inaláveis finas (< 2,5μm) podem atingir os alvéolos pulmonares, enquanto as grossas (< 10μm) ficam retidas na parte superior do sistema respiratório (nariz por exemplo) (Querol *et al*., 2004).

1.3.4 Composição química do aerossol atmosférico

O aerossol troposférico é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, e tem como seus principais constituintes: sulfato, amônia, nitrato, sódio, cloreto, metais traços, material carbonáceo e água (Seinfeld e Pandis, 2006).

O aerossol carbonáceo é hoje reconhecido como o componente mais abundante em massa do aerossol urbano. O carbono presente nos aerossóis representa uma mistura complexa de diversas classes de compostos, normalmente referida como carbono orgânico, e uma massa de átomos de carbono (fuligem e grafite), chamada de carbono elementar, emitido diretamente para a atmosfera, predominantemente por processos de combustão. O carbono elementar ainda é um forte absorvedor da radiação solar, o que contribui para o aquecimento da atmosfera (Alves, 2005).

O carbono orgânico particulado é emitido diretamente pelas fontes ou pode ser resultado de reações atmosféricas envolvendo gases orgânicos precursores (Seinfeld e Pandis, 2006).

Vários estudos sobre a composição do material particulado atmosférico revelaram que a fração significante da massa total pode ser atribuída a constituintes orgânicos. Apesar de sua abundância, o papel do aerossol orgânico como substrato para as reações químicas não é muito bem compreendido. Devido à grande variedade de grupos funcionais orgânicos na superfície da partícula, eles são possíveis reagentes de muitos processos químicos com moléculas gasosas na troposfera (Alves, 2008).

Perto de 3000 diferentes compostos de origem antrópica já foram identificados na atmosfera, sendo a maioria desses compostos orgânicos. As fontes de combustão, especialmente os veículos, emitem cerca de 500 compostos diferentes. Entretanto, apenas aproximadamente 200 destes poluentes têm seus impactos investigados, e as concentrações são determinadas para um número ainda menor de compostos (Fenger, 1999).

Apesar de constituírem 10-70% da massa do aerossol atmosférico, a caracterização dos compostos orgânicos particulados permanece ainda deficitária e vários aspectos relativos à formação e evolução do aerossol são ainda desconhecidos. A crescente preocupação com o impacto do aerossol no clima e os reconhecidos efeitos dos constituintes antrópicos na qualidade do ar e na saúde humana têm motivado a realização de numerosos estudos, principalmente sobre áreas urbanas, onde as emissões orgânicas são maiores. Estas investigações têm fornecido informações relevantes sobre o comportamento da matéria particulada na atmosfera e sobre o seu conteúdo carbonáceo (Bi *et al*., 2008; Turpin *et al*., 2000).

Estudos sobre os compostos orgânicos particulados mostram que em áreas rurais ou florestais a fração majoritária é constituída por espécies oxigenadas e derivados terpênicos característicos da vegetação (Spirig *et al.*, 2004; Graham *et al.*, 2002; Pio *et al.*, 2001; Nolte *et al.*, 2002; Oliveira *et al.*, 2007). Nas atmosferas urbanas predominam os compostos com origem petrogênica e pirogênica, destacando-se os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, constituintes cíclicos associados às emissões dos veículos motorizados, aldeídos, cetonas, ácidos *n*-alcanóicos e ácidos dicarboxílicos alifáticos (Braun *et al.*, 2004; Fine *et al.*, 2004; dos Santos *et al.*, 2004; Vasconcellos *et al*., 2003; Yassaa *et al*., 2001a).

1.4 Hidrocarbonetos Alifáticos

Os *n*-alcanos estão presentes em aerossóis independentemente se amostras de origem urbana, rural, continental ou marítima são consideradas (por exemplo, Alves *et al*., 2001; Gogou *et al*., 1998).

Os compostos são emitidos para atmosfera por fontes biogênicas e antrópicas, as quais podem ser diferenciadas pela distribuição dos homólogos. É uma classe apolar e estável quimicamente, sua distribuição, reatividade e volatilidade relativamente baixas fazem destes compostos importantes traçadores no monitoramento de transporte atmosférico e origem de partícula (Cheng *et al.*, 2006; Omar *et al.*, 2007).

Geralmente, a distribuição dos compostos homólogos dos *n*-alcanos no aerossol atmosférico se entende do C_{12} ao C_{40}. Os compostos com maiores massas moleculares e números de carbonos ímpares representam *n*-alcanos típicos de emissões biogênicas, mais especificamente de ceras de plantas. Por outro lado, emissões veiculares e outras fontes antrópicas não apresentam predominância entre os homólogos pares e ímpares (Alves 2008; Ladji *et al.*, 2009).

1.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos formados por carbono e hidrogênio com estrutura de dois ou mais anéis aromáticos condensados. São subprodutos da combustão incompleta ou pirólise de materiais

orgânicos (carvão, gás, óleo, combustíveis fósseis, madeira, lixo, produtos de tabaco) e estão presentes na atmosfera tanto na fase gasosa como na particulada (Ravindra *et al.*, 2008).

A contribuição de fontes biogênicas de HPA restringe-se à queima espontânea de florestas e emissões vulcânicas, as fontes antrópicas, como geradores de calor e energia, incineradores, produção de coque e carvão vegetal e motores veiculares, representam o principal processo de emissão (Lopes e de Andrade, 1996; Alves 2008).

Em alguns trabalhos, as razões entre as concentrações de alguns HPA são utilizadas para identificar as fontes de emissão do material particulado urbano (Pio *et al*., 2001; Vasconcellos *et al*., 2003; Ravindra *et al*., 2008).

O impacto das fontes de combustão pode ser avaliado através da análise de HPA considerados marcadores moleculares, que são compostos correlacionados diretamente ou indiretamente com suas fontes (Pio *et al*., 2001).

Os HPA podem ser formados durante a combustão incompleta por dois processos, a pirólise e a pirossíntese. Em altas temperaturas, compostos orgânicos são convertidos em moléculas pequenas não estáveis (pirólise). Estas e outros radicais se recombinam para produzir moléculas maiores e mais estáveis de HPA (pirossíntese). Uma vez formados os HPA podem sofrer reações pirossintéticas, originando estruturas mais complexas com anéis altamente condensados (Andrade, 2004), conforme mostrado na Figura 2.

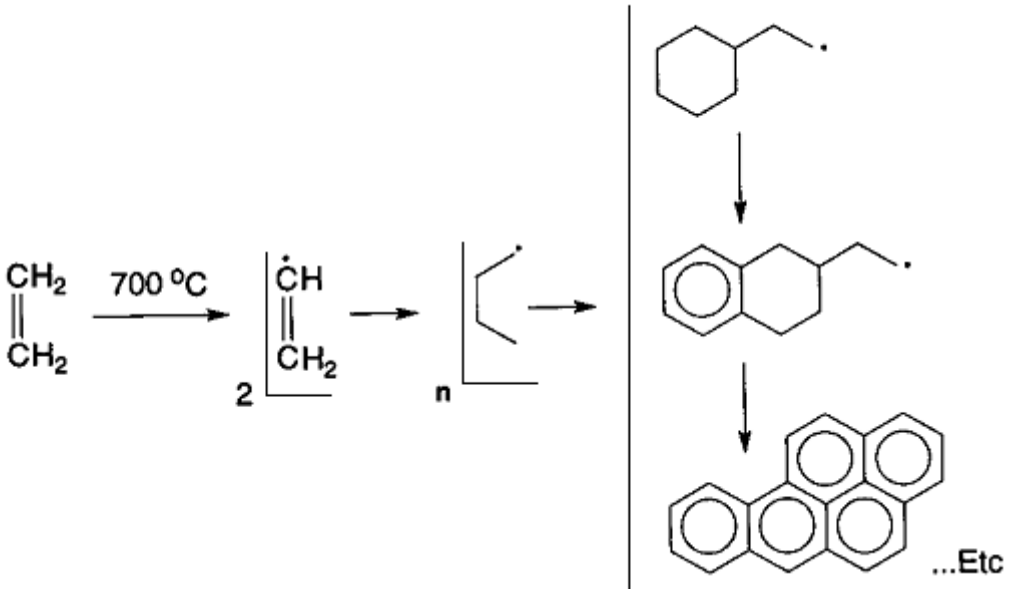


Figura 2. Mecanismo de formação de HPA por meio de pirólise (Lopes e Andrade, 1996).

A Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) lista 16 HPA considerados prioritários para o monitoramento ambiental (EPA, 1998). As respectivas estruturas químicas destes HPA, mais o Benzo(e)pireno citado pelo Instituto Nacional de Saúde Ocupacional e Segurança (NIOSH 1994), estão mostradas na Figura 3.

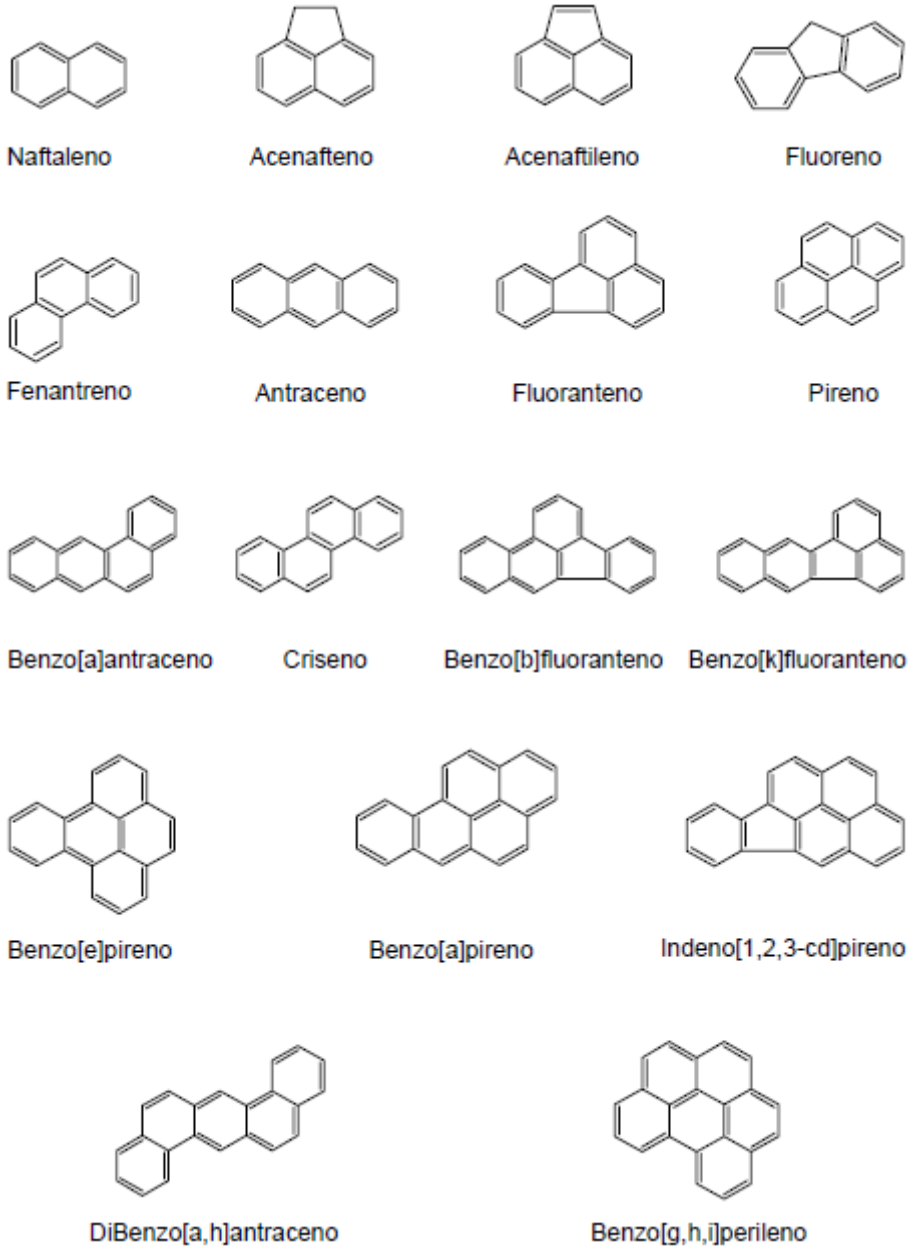


Figura 3. Estrutura química dos HPA.

Os HPA são solúveis em muitos solventes orgânicos, mas moderadamente solúveis em água, diminuindo a solubilidade com o aumento da massa molecular. Estes compostos podem ser encontrados na fase vapor e/ou partícula dependendo da pressão de vapor do HPA e da temperatura ambiente. A Tabela 3 apresenta as principais propriedades físico-químicas dos HPA (Alves, 2008).

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos HPA.

HPA	Fórmula Química	Peso Molecular (g mol^{-1})	Ponto de Fusão (ºC)	Ponto de Ebulição (ºC)	Pressão de Vapor (mmHg, 25ºC)	Solubilidade em Água (μg L^{-1}, 25ºC)
Naftaleno	$C_{10}H_8$	128	81	218	$7,8 \times 10^{-2}$	$3,17 \times 10^{4}$
Acenaftileno	$C_{12}H_8$	152	92	295	$6,7 \times 10^{-3}$	$3,93 \times 10^{3}$
Acenafteno	$C_{12}H_{10}$	154	95	279	$2,2 \times 10^{-3}$	$3,93 \times 10^{3}$
Fluoreno	$C_{13}H_{10}$	166	115	295	$6,0 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{3}$
Fenantreno	$C_{14}H_{10}$	178	100	340	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{3}$
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	178	216	342	$6,0 \times 10^{-6}$	73
Fluoranteno	$C_{16}H_{10}$	202	110	375	$9,2 \times 10^{-6}$	260
Pireno	$C_{16}H_{10}$	202	150	393	$4,5 \times 10^{-6}$	135
Benzo(a)antraceno	$C_{18}H_{12}$	228	159	400	$2,1 \times 10^{-7}$	14
Criseno	$C_{18}H_{12}$	228	256	448	$6,4 \times 10^{-9}$	2,0
Reteno	$C_{18}H_{18}$	234	99	390	-	< 1g L^{-1} (18ºC)
Benzo(b)fluoranteno	$C_{20}H_{12}$	252	168	481	$5,0 \times 10^{-7}$ (20ºC)	1,2
Benzo(k)fluoranteno	$C_{20}H_{12}$	252	217	480	$9,6 \times 10^{-11}$ (20ºC)	0,76
Benzo(e)pireno	$C_{20}H_{12}$	252	178	493	-	-
Benzo(a)pireno	$C_{20}H_{12}$	252	177	496	$5,6 \times 10^{-9}$ (20ºC)	3,8
Indeno(1,2,3-cd)pireno	$C_{22}H_{12}$	276	162	536	$9,7 \times 10^{-11}$ (20ºC)	62
Dibenzo(ah)antraceno	$C_{22}H_{14}$	278	262	524	$9,7 \times 10^{-11}$ (20ºC)	0,5 (27ºC)
Benzo(ghi)perileno	$C_{22}H_{12}$	276	273	545	$1,0 \times 10^{-10}$	0,26

As reações químicas e fotoquímicas são de grande importância, pois representam um modo de remoção dos HPA da atmosfera. Por outro lado, os produtos da reação podem ser mais perigosos à saúde humana do que os próprios HPA, como os nitro-HPA, por exemplo.

Os HPA representam a classe orgânica mais investigada, porque nesta estão presentes espécies com potencial carcinogênico e/ou mutagênico (WHO 2000; Li *et al.*, 2003; Alves, 2008). A Tabela 5 apresenta as características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA.

Tabela 4. 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

1.6 Compostos Carbonílicos: alcanonas e alcanais

As alcanonas e alcanais também pertencem a um grupo de compostos de interesse ambiental. A série homóloga pode variar do C_8 ao C_{38}. As alcanonas são tipicamente encontradas nas frações das ceras das plantas, e aquelas menores de

C_{20} podem em parte ser derivadas de atividades antrópicas ou de processos oxidativos atmosféricos (Seinfeld e Pandis 2006; Alves, 2008). A ausência de alcanais de massas maiores de C_{20} pode significar reações de oxidação produzindo ácidos alcanóicos. Os aldeídos podem ocorrer também nas ceras das plantas como resultado da reação do ozônio com hidrocarbonetos insaturados (Alves, 2008). A Figura 4 representa o esquema de fragmentação dos íons majoritários para aldeídos (m/z=44) e cetonas (m/z=58) alifáticos, através do rearranjo de McLafferty.

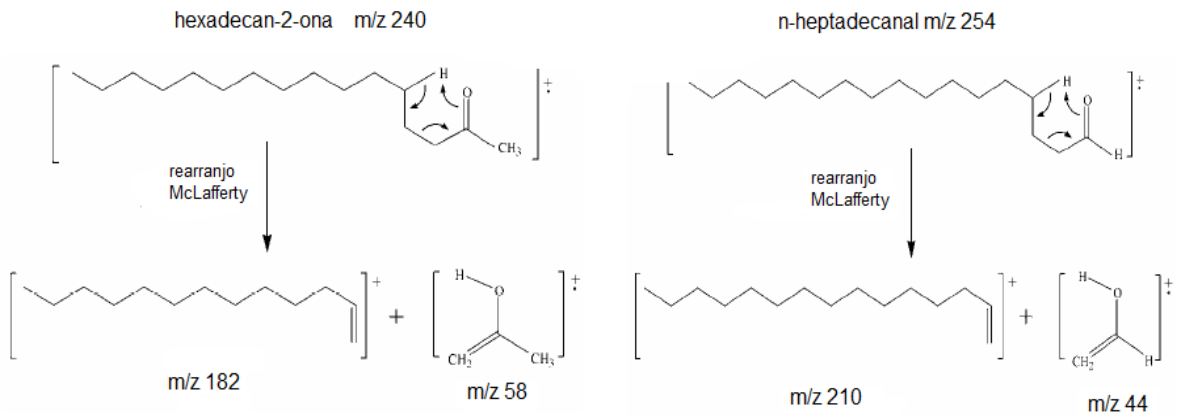


Figura 4. Esquema de fragmentação de aldeídos e cetonas.

1.7 Marcadores Químicos Moleculares

Apesar do 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 as várias fontes de emissão. Na tentativa de estabelecer conexões entre os constituintes orgânicos detectados e as fontes emissoras, diversos outros trabalhos de

investigação têm sido direcionados para a pesquisa de traçadores naturais e antrópicos que caracterizem a origem da fração orgânica da matéria particulada (Simoneit *et al.*, 1990; Schauer *et al.*, 1996; Gogou *et al.*, 1998; Fraser *et al.*, 2003; Oros e Simoneit, 2001b).

A avaliação da contribuição natural versus a antrópica no aerossol carbonáceo é frequentemente realizada pela busca de marcadores ou traçadores (Alves, 2008), que incluem compostos orgânicos caracterizados pela sua restrita ocorrência, fonte específica e estabilidade molecular. Os principais marcadores moleculares identificados nas amostras de aerossóis são provenientes de combustível fóssil, queima de biomassa e ressuspensão da poeira 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 e Simoneit, 2001a).

Diversos compostos foram identificados e quantificados nas amostras de aerossóis atmosféricos, incluindo componentes da fumaça de cigarro, marcadores da exaustão de veículos, traçadores no cozimento de carne, produtos da combustão de plásticos, emissões da queima de carvão, constituintes da queima de madeira e compostos de plantas superiores (Morrical e Zenobi, 2002; Rogge *et al.*, 1994; Azevedo *et al.,* 2002; Tang *et al.*, 2006; Nolte *et al.*, 1999; Simoneit *et al.*, 2005; Oros e Simoneit, 2000; Simoneit, 2002).

Traçadores biogênicos frequentemente encontrados nos aerossóis incluem os *n*-alcanos ímpares C_{27} a C_{33}, característicos das plantas vasculares (Alves, 2008). O

levoglucosano tem sido utilizado como traçador da celulose nas partículas resultantes da combustão de biomassa (Oros and Simoneit, 2001a).

Dentre os HPA, o reteno (1-metil-7-isopropilfenantreno) é formado a partir da degradação térmica do ácido abiético da resina presente na madeira de coníferas (Ramdhal, 1983; Rogge *et al.*, 1998). A Figura 5 representa o esquema da degradação térmica do ácido abiético ao reteno.

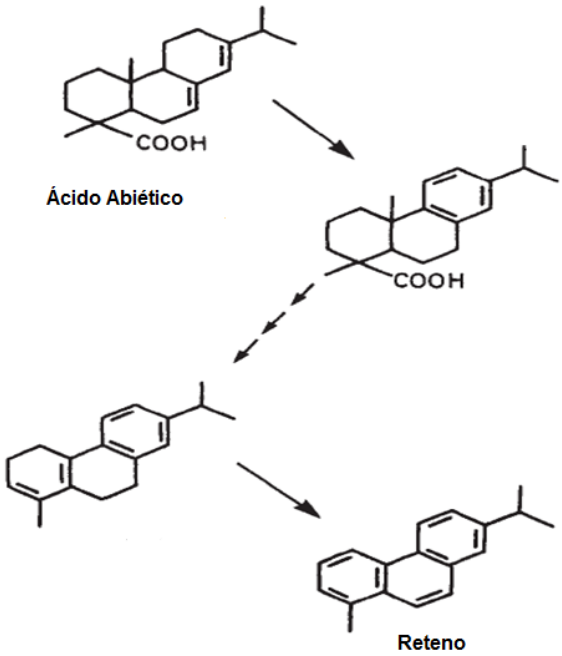


Figura 5. Esquema da degradação térmica do ácido abiético ao reteno (Ramdhal, 1983).

Este composto vem sendo considerado como um traçador da queima de biomassa quando encontrado em atmosferas urbanas (Didyk *et al*. 2000; Bi *et al*., 2002; Re-Poppi e Santiago-Silva, 2002; Amador-Munoz *et al.*, 2010).

Marcadores moleculares de petróleo são compostos específicos principalmente presentes nas frações de hidrocarbonetos. Estes tipos de traçadores

incluem a série dos hopanos, esteranos, os isoprenóides pristano e fitano, assim como a mistura cromatográfica não resolvida (Alves, 2008).

1.8 Caracterização das áreas de estudo

As amostras de São Paulo, Bogotá e Buenos Aires fazem parte do projeto denominado SAEMC (South American Emissions, Megacities and Climate), que constitui uma rede sul americana de instituições científicas com foco em mudanças na composição química da atmosfera regional e seus impactos no clima e qualidade do ar da América do Sul.

Especificamente, o projeto busca quantificar e estabelecer inventários de emissões de gases e aerossóis de origens antrópicas de grandes cidades e de queima de biomassa (para desmatamento e mudanças do uso da terra) na América do Sul. Com base nestes inventários, modelos atmosféricos regionais com química da atmosfera e aerossóis serão utilizados para estudos de poluição do ar e de mudanças climáticas induzidas pelas emissões.

Dificuldades foram encontradas para o envio de amostras de países sul-americanos. Muitas agências ambientais fazem apenas medidas gravimétricas do material particulado, não havendo incentivos para a análise de sua composição química.

1.8.1 São Paulo

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está localizada a 23ºS e 46ºW, na porção sudeste do Brasil. Possui 39 municípios e uma população superior a 19 milhões de habitantes (IBGE, 2009). Está localizada a uma altitude média de 720 metros, em uma área de aproximadamente 8.000 km² (1.700 km² de área urbanizada). A região urbanizada é cercada ao norte pela serra da Cantareira com altitudes que atingem até 1.200 metros, ao sul pela serra do Mar com altitudes que, em geral, ultrapassam os 800 metros, a leste a serra de Paranapiacaba, além de outras a oeste que dificultam a dispersão dos poluentes. É por isso que a qualidade do ar piora com relação aos parâmetros monóxido de carbono, material particulado e dióxido de enxofre, durante os meses de inverno, quando as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão dos poluentes. Já o ozônio apresenta maiores concentrações na primavera e verão, por ser um poluente secundário que depende da intensidade de luz solar para ser formado (CETESB 2008).

A RMSP é a mais desenvolvida do país e da América Latina, com um produto interno bruto (PIB) que representa 18% do PIB nacional e 57% do PIB do estado (IBGE, 2005). A região sofre todo tipo de problemas ambientais, dentre os quais está a deterioração da qualidade do ar, devida às emissões atmosféricas de indústrias de alto potencial poluidor e por uma frota de aproximadamente 9,2 milhões de veículos (DETRAN, 2009). As indústrias se distribuem pelo município de São Paulo e por municípios vizinhos.

O Brasil é o único país no mundo que conta com uma frota veicular que utiliza etanol em larga escala como combustível. Na frota atual da RMSP, os veículos movidos a etanol hidratado representam 10,6% e os movidos à gasolina (mistura 22% de etanol e 78% de gasolina), representam 56,9%. Deve-se também destacar que a frota da RMSP é bastante antiga, sendo que 54,9% desta é anterior a 1998, apresentando-se defasada tecnologicamente e, dessa forma, emite de 50 a 100 vezes mais poluentes do que os veículos mais recentes. (CETESB, 2008).

1.8.2 Bogotá

Bogotá localiza-se a 4ºN e 74ºW na porção oriental da cordilheira do Andes. É a capital da Colômbia e maior cidade do país com cerca de 9,5 milhões de habitantes na área metropolitana, sendo responsável por 40% de toda a atividade industrial do país. Possui cerca de um milhão de veículos circulantes diariamente pela cidade (6% movidos a diesel e 94% movidos à gasolina), a frota de veículos privada é bastante antiga e não atende às exigências ambientais atuais. (DANE, 2006; Zarate *et al.*, 2007).

1.8.3 Buenos Aires

Buenos Aires está localizada a 34ºS e 58ºW na região oeste do território argentino às margens do Rio La Plata. É a capital da Argentina e sua área metropolitana (4.082 km^2) é a segunda maior da América do Sul, depois de São Paulo, com 14 milhões de habitantes. A região mais industrializada do país

encontra-se na região metropolitana de Buenos Aires. O setor de maior importância na economia é o de serviços, que representa 74% do PIB nacional. Na cidade circulam 1,5 milhões de veículos por dia, e os combustíveis mais utilizados são o diesel, a gasolina e o gás natural (Indec, 2005; Gassmann e Mazzeo, 2000).

1.9 Justificativa do projeto

No Brasil diversos trabalhos em regiões de floresta têm sido realizados no sentido de caracterização de componentes dos aerossóis (Artaxo *et al.*, 2000; Maenhaut *et al.*, 2002) e de compostos orgânicos (Krauss *et al.*, 2005). Existem ainda trabalhos sobre determinação de HPA e nitro-HPA encontrados em material particulado da atmosfera amazônica em época de queimadas e também em áreas com intensas contribuições de emissões antrópicas (Ciccioli *et al*., 1996; Vasconcellos *et al*., 1998; Dallarosa *et al*., 2005; Allen *et al*., 2008; da Rocha *et al*., 2009; Marques *et al*., 2009).

A cidade de São Paulo, maior aglomeração urbana do Brasil e de toda a América do Sul, enfrenta vários problemas graves com a poluição atmosférica. Alguns estudos anteriores determinaram os alcanos, HPA e nitro-HPA (De Martinis *et al*., 2002; Vasconcellos *et al*., 2003; Bourotte *et al*., 2005; de Souza, 2006), carbonilas (Montero *et al.*, 2001) e metais traços e íons solúveis em água (Vasconcellos *et al.*, 2007). Estes dados mostraram a necessidade de uma investigação mais detalhada e ampla (maior número de compostos) para se obter as assinaturas das diferentes fontes de emissão de aerossóis, conhecer melhor a sua

composição orgânica e compreender mais detalhadamente a química desses compostos na atmosfera.

Na Argentina há estudos sobre a poluição atmosférica local (Gassmann e Mazzeo, 2000); a resposta dos liquens frente à poluição (Carreras *et al.*, 2005; Gonzalez *et al.*, 2003); o material particulado fino e grosso em Buenos Aires (Bogo *et al*., 2003); compostos inorgânicos em aerossóis e em fase gasosa (Bilos *et al.*, 2001; Venegas e Mazzeo, 2006); material particulado e gases em Córdoba (Olcese e Toselli, 2002).

Na Colômbia, resultados de modelo para estudar a formação de aerossol secundário em Bogotá foram publicados (Junier *et al.*, 2005) e um estudo do inventário de emissões na cidade foi realizado por Zárate *et al*. (2007).

Desta maneira, o estudo da composição da atmosfera de cidades sul-americanas se faz necessário, pois dados da composição e concentração dos compostos orgânicos em aerossóis de cidades como Bogotá e Buenos Aires são escassos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Determinação de compostos orgânicos do aerossol atmosférico coletado em diferentes cidades da América do Sul.

2.2 Objetivos Específicos

2.1 Determinação de *n*-alcanos, HPA, *n*-alcanonas e *n*-alcanais encontrados no material particulado de cidades da América do Sul.

2.2 Propor as principais fontes de emissões destes poluentes atmosféricos através da identificação de marcadores moleculares.

2.3 Relacionar as concentrações dos poluentes com a situação meteorológica das cidades com a obtenção de trajetórias de massas de ar.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Para a coleta do material particulado foram utilizados filtros de fibra de quartzo Millipore (25 x 20 cm), na etapa de extração foram empregados cartuchos de celulose Soksfit (33 x 80 mm) e no procedimento de fracionamento foi utilizada sílica gel da Merck (0,040–0,063 mm). Os solventes diclorometano, *n*-hexano e tolueno foram grau cromatográfico (Mallinckrodt).

Para os *n*-alcanos foram utilizados padrão de C_{16} (Sigma-Aldrich) e uma mistura contendo os homólogos pares do C_{20} ao C_{40} (Fluka). Para os HPA foi utilizada a mistura de padrões (Supelco) contendo: Naftaleno, Acenaftaleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(ghi)perileno, e os padrões Benzo(e)pireno e Reteno (Sigma-Aldrich). Para os compostos carbonílicos foram utilizados como padrões o 2-dodecanona, 2-pentadecanona e 2-octadecanona (Fluka), decanal e dodecanal (Sigma-Aldrich).

3.2 Amostragem

3.2.1 Sítios de Amostragem

Neste trabalho as amostragens de MP_{10} foram realizadas em sítios localizados em três cidades da América do Sul representadas na Figura 6.

Figura 6. Cidades da América do Sul onde foram realizadas as amostragens de MP_{10}.

- São Paulo (SPA 07 e SPA 08)

No Campus da Cidade Universitária na região oeste da cidade, as coletas das amostras foram realizadas entre março e abril de 2007 (n=10), e em agosto de 2008 (n=11). Apesar de ser uma área arborizada, esta região também está sujeita a forte

influência de um tráfico intenso de veículos leves e pesados devido à proximidade (~ 2 km) com a Marginal Pinheiros.

- Bogotá (BOI e BOV)

As amostras foram coletadas em um sítio localizado na região industrial de maior importância de Bogotá no centro da cidade (BOI) durante o mês de julho de 2007 (n=10), e em um sítio de influência veicular (BOV) na região nordeste da cidade entre agosto e setembro de 2007 (n=10).

- Buenos Aires (BAI)

A coleta das amostras foi realizada entre agosto e setembro de 2008 (n=14) em uma região influenciada principalmente pelo intenso tráfego de veículos, a 10 metros de distância de umas das rodovias mais importantes da cidade. Este sítio também conta com uma importante atividade industrial em seus arredores.

3.2.2 Coleta do Material Particulado

O material particulado inalável (MP_{10}) foi coletado através do amostrador de grande volume *(Hi-vol-Energética,* Figura 7*)*. A cabeça de separação, ou entrada, (Figura 8) possui um conjunto de boqueira que aceleram o ar para dentro de uma câmara de impactação, onde as partículas maiores que 10 µm ficam retidas em uma placa untada com graxa de silicone. Esta placa impede que as partículas maiores de 10 µm com o impacto se dividam em partículas menores e sejam amostradas. A fração de ar com partículas menores que 10 µm (MP_{10}) é direcionada para fora da

câmara e dirigida para um filtro de coleta, onde ficam retidas estas partículas. Visto que a velocidade do ar é crítica para a manutenção do ponto de corte de 10 µm, é importante manter a vazão de 1,13 m^3 min^{-1}, em condições reais de temperatura e pressão. O tempo de amostragem foi de 24 horas.

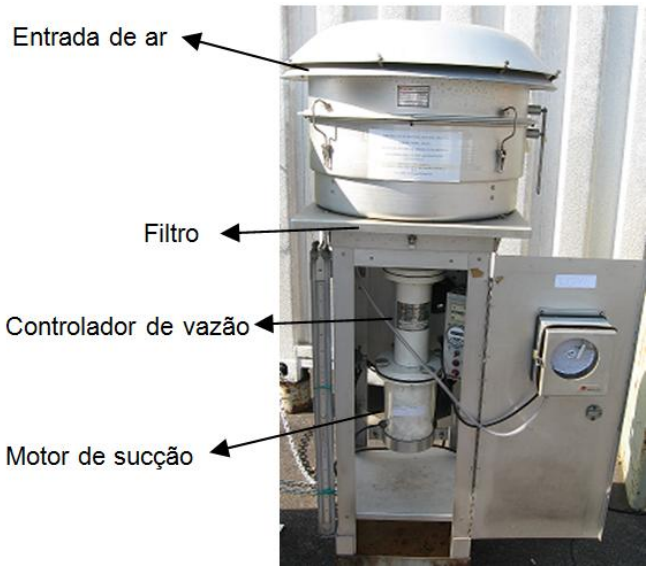


Figura 7. Amostrador de grande volume. **Figura 8. Cabeça de separação.**

Os filtros foram previamente aquecidos em uma mufla a 800ºC por 8 horas para remover impurezas orgânicas (Vasconcellos *et al.*, 2003) e pesados em uma balança analítica. Após a amostragem (Figura 9), os filtros foram envoltos em papel alumínio, pesados e armazenados sob-refrigeração evitando perdas ou outras reações que possam ocorrer, até extração da matéria orgânica. A concentração do material particulado MP_{10} foi obtida através da determinação da massa de material coletado e do volume de ar amostrado.

Figura 9. Filtro de fibra de quartzo após a coleta do material particulado MP_{10}.

3.3 Extração e Fracionamento do Material Particulado Orgânico

Os filtros de fibra de quartzo foram colocados em cartuchos de celulose e o material orgânico particulado foi extraído em um aparato de Soxhlet por 24 horas, com um volume de 250 mL de diclorometano como solvente para a extração líquida (Ciccioli *et al.*, 1996). Após a extração, o solvente foi concentrado em rotavapor a 40ºC e o extrato evaporado sob fluxo constante de N_2 à temperatura ambiente.

Para a separação dos compostos em diversas classes, os extratos das amostras foram fracionados em colunas de vidro (30 x 0,7 cm) contendo 2,5 g de sílica gel (Gogou *et al.*, 1998). Os eluentes utilizados e as várias classes de compostos orgânicos separados estão na Tabela 5.

Após o fracionamento, cada fração foi evaporada em rotavapor utilizando bomba de vácuo, seguida de sua secagem sob fluxo constante de N_2 à temperatura ambiente.

Tabela 5. Solventes utilizados no fracionamento das classes de compostos.

Fração	Eluentes	Volumes (mL)	Classes de compostos orgânicos
1	*n*-hexano	15	Hidrocarbonetos alifáticos
2	*n*-hexano + tolueno	9,6 + 5,4	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)
3	*n*-hexano + diclorometano	7,5 + 7,5	Aldeídos e Cetonas

3.4 Instrumentação Analítica e Condições Operacionais

As frações correspondentes aos Hidrocarbonetos alifáticos e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) foram analisadas em um Cromatógrafo a Gás, Varian modelo 3800, com Detector de Ionização de Chama (DIC). 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 na coluna 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 detector e injetor foram, respectivamente, 290ºC e 250ºC. O programa de temperatura do forno foi: 40ºC (1 min.); 40 – 150ºC (10ºC min^{-1}); 150 – 290ºC (5ºC min^{-1}); 290ºC (30 min.), totalizando o tempo de corrida por análise em 70 minutos.

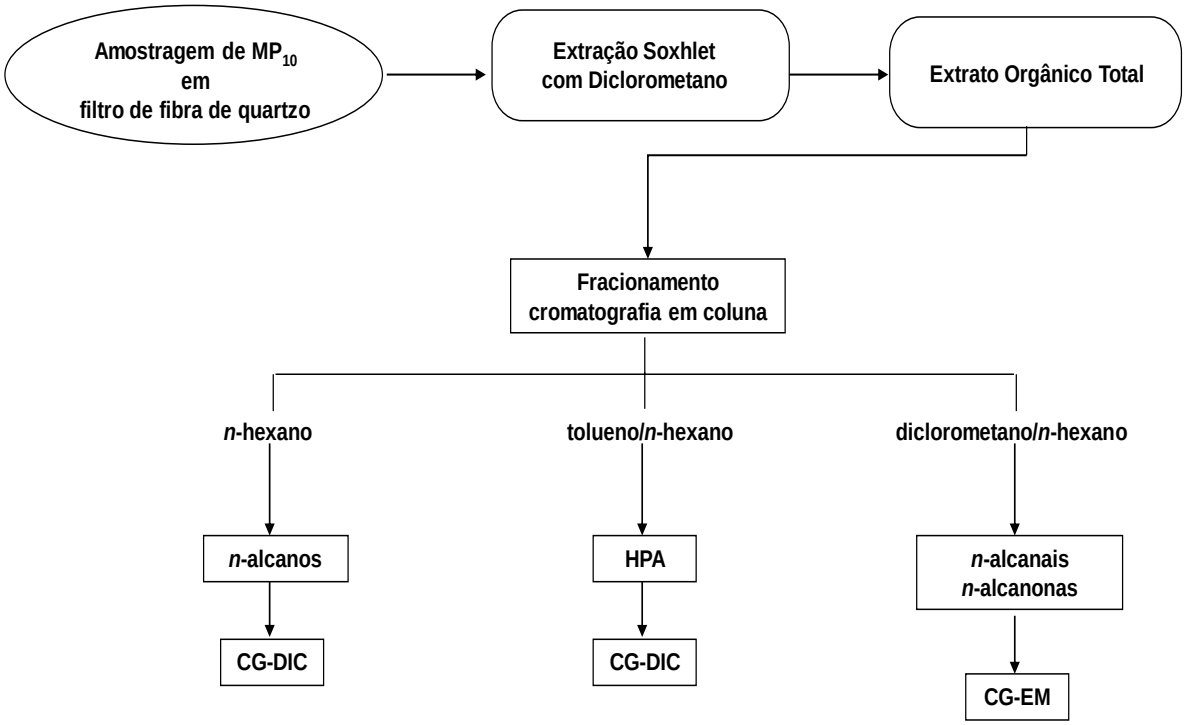
A fração dos compostos carbonílicos foi analisada em um Cromatógrafo a Gás, Varian CP 3800, acoplado a um Espectrômetro de Massas (modelo 320 MS). A aquisição e o tratamento dos dados foram realizados através do Software MS Workstation 6.9. Utilizando uma coluna capilar VF-5MS (30 m x 0,25 mm d.i.; 0,25

µm espessura de filme, Factor Four Capillary Column) e como gás de arraste Hélio ultra puro em um fluxo constante na coluna de 1 ml min^{-1}. Todas as injeções foram no modo *splitless* e o volume injetado foi igual a 1 µL. O espectrômetro de massas com fonte de ionização por impacto de elétrons (70 eV) e analisador de massas quadrupolo, foi operado nos modos *scan* para identificação e *SIM (Selected Ion Monitoring)* para quantificação dos compostos. Os parâmetros utilizados nos espectrômetro de massas foram:

- Temperatura da interface: 250 ºC
- Temperatura da fonte de íons: 200 ºC
- No modo scan: gama de massas de 30 a 350 *m/z*
- No modo *SIM* foram monitorados para quantificação dos aldeídos os íons 29 e 44 (m/z) e para as cetonas os íons 43 e 58 (m/z).

A programação de temperatura foi: 60ºC (1min); 60-150ºC (10ºC/min); 150-200ºC (5ºC/min), totalizando o tempo de corrida por análise em 20 minutos.

Na Figura 10 encontra-se o resumo do método analítico aplicado para a determinação de compostos orgânicos no aerossol atmosférico nos sítios deste estudo.



Gogou et al., 1998

Figura 10. Esquema do procedimento analítico para determinação de compostos orgânicos no MP_{10}.

3.5 Parâmetros de Validação do Método Analítico

Na maioria dos casos a validação é realizada quando se desenvolve adaptações em metodologias já validadas, e novas técnicas ou diferentes equipamentos são incluídos no procedimento.

A seguir são apresentados os parâmetros de desempenho analítico examinados para o procedimento realizado para a determinação de algumas classes de compostos orgânicos no MP_{10} dos sítios estudados.

3.5.1 Curvas Analíticas

Através da utilização de padrões de referência e seus respectivos tempos de retenção foi possível a identificação dos compostos nas amostras. A quantificação foi realizada pelo método de calibração com padrão externo, onde a partir de uma solução estoque da mistura dos padrões de referência foram preparadas soluções com concentrações diferentes da mistura padrão para o estudo da linearidade. A resposta do detector foi linear nos seguintes níveis de concentrações, com as análises realizadas em triplicata, para os padrão de referência utilizados:

- *n*-alcanos: 0,25; 0,5; 1,5; 3,0; 4,5; 7,0 e 10,0 ng μL^{-1}.

- HPA: 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 9,0 ng μL^{-1}.

- *n*-alcanais e *n*-alcanonas: 0,25; 0,5; 1,5; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 e 15,0 ng μL^{-1}.

O limite de detecção (LD) da análise cromatográfica representa a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método, mas não necessariamente quantificada. O método baseado nos parâmetros da curva analítica é estatisticamente mais confiável por levar em consideração o intervalo de confiança da regressão. Desta maneira, o LD é definido como a concentração mínima de uma

substância que pode ser medida com 99% ou 95% de confiança (Thompson *et al.*, 1999). O cálculo foi realizado através da equação (1):

$$LD = 3{,}3\frac{s}{S} \quad \textbf{(1)}$$

onde s é o desvio padrão da resposta e S é a inclinação ou o coeficiente angular da curva analítica.

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito que pode ser quantificada pelo método com confiabilidade estatística (Thompson *et al.*, 1999). O LQ também foi calculado considerando os parâmetros da curva analítica, através da equação (2):

$$LQ = 10\frac{s}{S} \quad \textbf{(2)}$$

onde s é o desvio padrão da resposta e S é a inclinação ou o coeficiente angular da curva analítica.

3.5.2 Ensaios de recuperação

A exatidão de todo o procedimento (extração, fracionamento e análise cromatográfica) foi investigada através da recuperação, definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada (Thompson *et al.*, 1999).

Neste estudo, concentrações dos padrões de referência foram adicionadas ao filtro de quartzo submetido apenas ao procedimento inicial de limpeza. Em seguida, foram realizadas as etapas de extração, fracionamento e análise por CG-DIC ou CG/EM, dependendo da fração a ser examinada, e por fim a determinação da concentração do analito adicionado.

3.5.3 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: filtros de quartzo, fracionamento da coluna, e instrumentação (injetor, coluna e detector) durante toda a parte experimental, sendo que nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção do analito de interesse.

3.6 Dados Meteorológicos

- São Paulo

Os dados meteorológicos foram adquiridos da Estação Climatológica do Instituto de Astronomia e Geofísica (IAG/USP) localizada na região sudeste da cidade. As variáveis meteorológicas utilizadas foram temperatura do ar, umidade relativa, precipitação, velocidade e direção predominante diária do vento.

- Bogotá

Os dados meteorológicos foram coletados através de uma estação portátil, operada nos próprios sítios onde foram realizadas as amostragens. As variáveis meteorológicas adquiridas foram temperatura, precipitação, velocidade e direção predominante diária do vento.

- Buenos Aires

Os dados meteorológicos foram adquiridos através do Serviço Meteorológico Nacional (SMA). As variáveis meteorológicas utilizadas foram temperatura, umidade relativa e velocidade diária do vento.

3.7 Trajetórias de Massa de Ar

Os cálculos das trajetórias de massas de ar foram realizados através do 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), disponível em http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php. O modelo HYSPLIT consiste em um sistema completo para o cálculo de trajetórias de parcelas de ar simples até dispersões complexas e simulação de deposições.

Para todas as trajetórias de chegada calculadas, foi considerado como ponto de partida o dia e horário da retirada dos filtros. O tempo de análise foi de quatro dias (96 horas), e a altura inicial acima da superfície de 500 metros em São Paulo e Bogotá, e 300 metros em Buenos Aires, conforme a altura média da camada limite atmosférica para o período da manhã (Sanchez-Ccoyllo e Andrade, 2002; Murcia, 2002; Ulke e Mazzeo, 1998). O modelo de dados meteorológicos utilizado foi o reanálises, que utiliza uma série histórica de dados a partir de 1948 para produzir análises do estado atual da atmosfera ("*CDAS, Climate Data Assimilation System*"), é um sistema global atualizado uma vez ao ano no final de cada ano.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Condições Meterológicas

4.1.1 São Paulo

O clima de São Paulo é considerado tropical úmido de altitude, e em termos de precipitação 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. A precipitação média anual é em torno de 1.200 mm. No verão, as temperaturas médias mensais chegam a 23°C (dezembro a janeiro), enquanto no inverno as médias mensais ficam em torno de 16°C (junho a agosto).

Por sua localização, a cidade sofre influências tanto da circulação terra-mar quanto do aquecimento continental. A circulação local é determinada por ventos de sudeste e nordeste, principalmente associados à brisa do Oceano Atlântico. No inverno por um lado, a circulação de ventos de sudeste é intensificada pelas frequentes chegadas de massas polares associadas com sistemas frontais que trazem instabilidade atmosférica, chuvas e baixas temperaturas, com condições favoráveis à dispersão dos poluentes. Por outro lado, ocorre a ação do sistema de alta pressão que atua no Oceano Atlântico, o que favorece a ocorrência de dias sem nuvens com grande amplitude térmica e baixa umidade relativa, além de noites com intensas inversões térmicas (com altitudes abaixo de 200m), o que define um quadro meteorológico desfavorável à dispersão dos poluentes. Antes da chegada dos

sistemas frontais, o vento sopra de nordeste trazendo ar seco e quente das áreas continentais, o que caracteriza o transporte de massas de ar provenientes desta região (Freitas, 2003; Vasconcellos *et al.*, 2003; Sanchez-Ccoyllo e Andrade, 2002; CETESB, 2008).

Como o experimento foi realizado entre os meses de março e abril de 2007 e em agosto de 2008, é apresentada a seguir uma breve discussão das condições meteorológicas na região para estes dois períodos.

Na Figura 11 o gráfico mostra a variação diária dos parâmetros meteorológicos para os meses de março e abril de 2007.

Nestes meses durante o período de amostragem a precipitação total foi 174,7 mm com uma frequência de onze dias de chuvas, atingindo seu maior nível diário em 14 de março em 56,4 mm. A ocorrência de precipitação pluviométrica, além de ser um indicador de que a atmosfera está instável, ou seja, com movimentos de ar que favorecem a dispersão de poluentes, promove a remoção dos mesmos, pois uma parcela significativa desses poluentes é incorporada à água da chuva. Além disso, o solo úmido evita que haja ressuspensão das partículas para a atmosfera (CETESB, 2008).

A velocidade média do vento foi 1,5 m s^{-1}, a velocidade máxima foi atingida no dia 19 de março de 2,6 m s^{-1} e a mínina no dia 28 de 0,8 m s^{-1}. Estudos mostram que a alta porcentagem de calmaria (velocidade do vento inferior a 0,5 m s^{-1}) favorece o aumento da concentração de poluentes na superfície (CETESB, 2008). Durante o período de amostragem foram observados três dias com predominância de ventos de nordeste, e cinco dias de ventos de sudeste.

A umidade relativa média foi 78,8%, próxima à média anual para a cidade de São Paulo de 78% segundo o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). A umidade relativa do ar é um parâmetro meteorológico que caracteriza o tipo de massa de ar que está atuando sobre a região (CETESB, 2008).

A temperatura média foi 22,6 ºC, acima da média anual de 19,3 ºC (INMET).

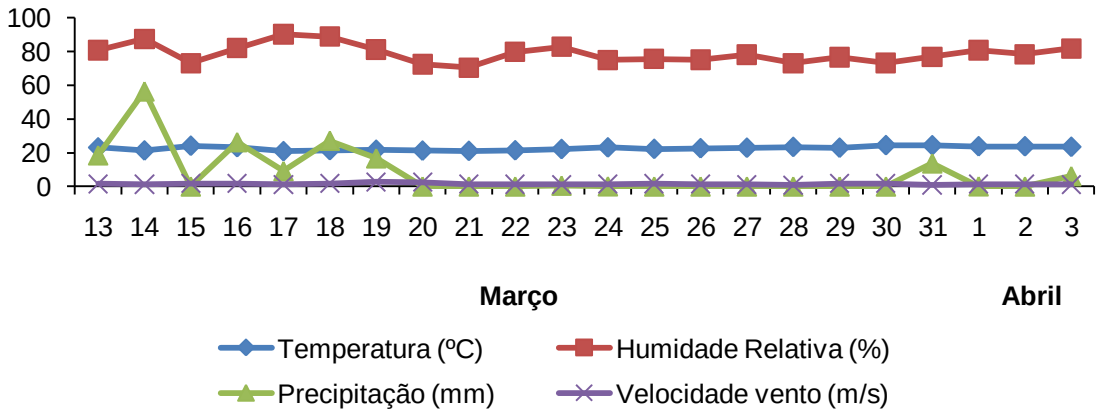


Figura 11. Variáveis meteorológicas de São Paulo para os meses de março e abril de 2007.

Na Figura 12 o gráfico mostra a variação diária dos parâmetros meteorológicos para o mês de agosto de 2008.

No mês de agosto em 2008 durante o período de amostragem a precipitação total foi 52,8 mm com uma frequência de sete dias de chuvas, atingindo seu maior nível diário no dia 7 em 20,8 mm.

A velocidade média do vento foi 1,6 m s^{-1}, a velocidade máxima foi atingida no dia 11 de 2,4 m s^{-1} e a mínina no dia 20 de 0,9 m s^{-1}. Foram observados dois dias com predominância de ventos de nordeste, e três dias de ventos de sudeste.

A umidade relativa média foi 52,8%, abaixo da média anual para a cidade de São Paulo (78%, INMET), A ocorrência de baixa umidade relativa pode agravar

doenças e quadros clínicos, além de causar desconforto à população (CETESB, 2008).

A temperatura média de 18 ºC esteve abaixo da média anual (19,3 ºC, INMET).

Durante este período ocorreram sequências de dias com umidade baixa, que coincidiram com a sequência de vários dias com ausência de precipitação e alta porcentagem de calmaria. Considerando a análise dos aspectos meteorológicos, o inverno de 2008 na região metropolitana de São Paulo esteve entre os mais desfavoráveis dos últimos dez anos (CETESB, 2008).

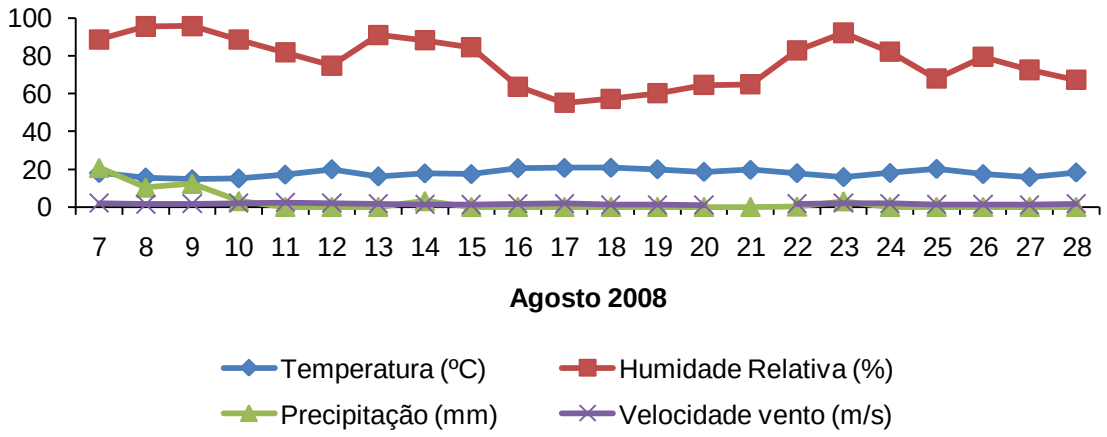


Figura 12. Variáveis meteorológicas de São Paulo para o mês de agosto de 2008.

4.1.2 Bogotá

Como a Colômbia situa-se na região equatorial, sofre influência da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e, portanto dos ventos de sudeste do Hemisfério Sul e ventos de nordeste do Hemisfério Norte que circulam em direção à ZCIT

(Zarate, 2007). A ZCIT é um dos mais importantes sistemas meteorológicos atuando nos trópicos, ela é parte integrante da circulação geral da atmosfera.

O clima de Bogotá é caracterizado por duas estações secas e duas estações úmidas ao longo do ano, onde as estações chuvosas (de abril a maio e de setembro a novembro) correspondem à passagem da ZCIT. A precipitação média anual é de 1.000 mm. A cidade está localizada em um planalto elevado na região oriental da cordilheira dos Andes, a 2.600 m acima do mar. A temperatura média diária é de 14 ºC (entre 4 a 25 ºC) e a umidade relativa média é 80% (Pabón *et. al*., 2001; DAMA, 2006).

Devido à ZCIT, o balanço global dos ventos provenientes de nordeste, influencia o padrão de vento sobre a região. Agosto e setembro são meses onde tipicamente ventos fortes são observados. A principal direção do vento é de leste a oeste pela manhã e de sul a norte durante a tarde. A média anual é de 1 m s^{-1} (DAMA, 2006; Zarate, 2007).

Em 2007, durante o mês de julho a campanha de amostragem foi realizada no sítio de influência industrial (BOI), enquanto nos meses de agosto e setembro a campanha ocorreu no sítio de influência veicular (BOV).

Na Figura 13 o gráfico mostra a variação diária dos parâmetros meteorológicos para o mês de julho 2007.

Durante os dias de amostragens no mês de julho a precipitação total foi 20 mm, com uma frequência de 3 dias de chuvas, atingindo seu maior nível no dia 22 com 19 mm. A velocidade média do vento foi 1,1 m s^{-1}, e o fluxo foi de noroeste a norte sendo que à tarde foram registradas maiores intensidades dos ventos com relação à manhã. A temperatura média foi 15 ºC, neste período o fenômeno de

inversão térmica foi observado entre as 19 e 8 horas do dia seguinte, segundo o relatório de monitoramento da Secretaria Distrital de Ambiente (SDA, 2007).

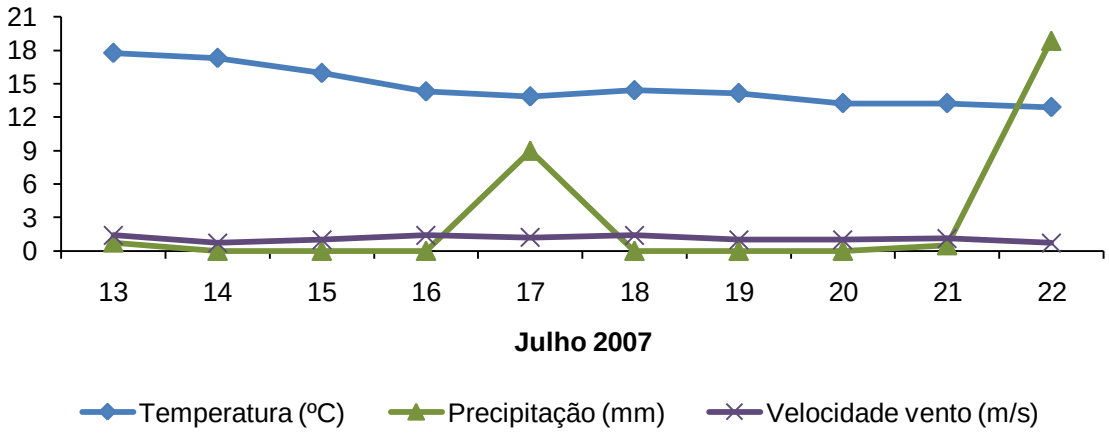


Figura 13. Variáveis meteorológicas de BOI para o mês de julho de 2007.

Na Figura 14 o gráfico mostra a variação diária dos parâmetros meteorológicos para os meses de agosto e setembro de 2007.

Durante os dias de amostragens entre os meses de agosto e setembro a precipitação total foi 17 mm, com uma frequência de 6 dias de chuvas, atingindo seu maior nível no dia 26 de agosto com 6 mm. A velocidade média do vento foi 1,1 m s^{-1}, e o fluxo foi de sudeste a noroeste sendo que novamente à tarde foram registradas maiores intensidades dos ventos com relação à manhã. A temperatura média foi 14 ºC, e como no mês de julho o fenômeno de inversão térmica também foi observado entre as 19 e 8 horas do dia seguinte para os meses de agosto e setembro (SDA, 2007).

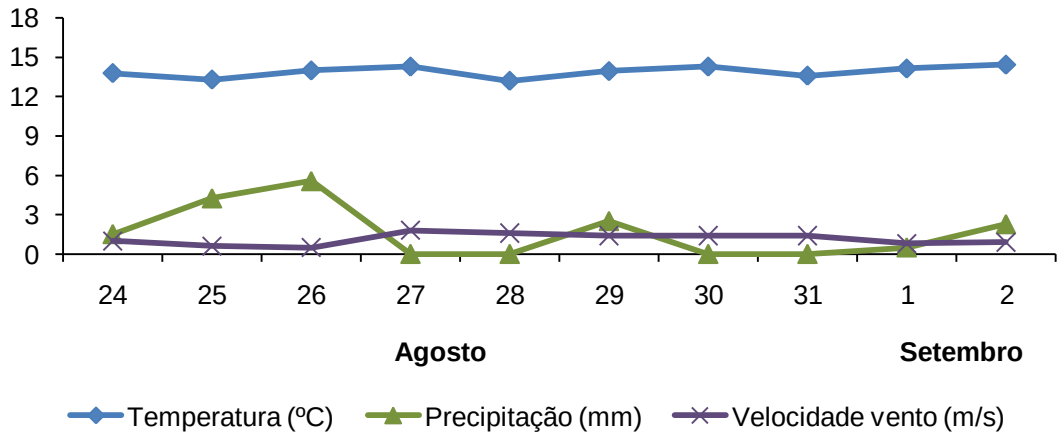


Figura 14. Variáveis meteorológicas de BOV para os meses de agosto e setembro de 2007.

4.1.3 Buenos Aires

Buenos Aires apresenta características geográficas e topográficas diferentes das cidades latino-americanas consideradas como modelos para o estudo urbano da poluição do ar, como Santiago do Chile, Cidade do México, São Paulo e Bogotá. Em contraste com estas cidades, que são cercadas por serras ou altas montanhas, Buenos Aires localiza-se em uma vasta área plana, próximo ao Rio La Plata (de aproximadamente 50 km de largura), e à região no nível do mar, conhecida como Pampa (Bogo *et al.*, 2003) .

Possui uma temperatura média anual de 19°C, com máxima de 30°C em janeiro e mínima de 10°C em julho. As chuvas são mais abundantes no verão que no inverno, alcançando os 1089 mm anuais. A cidade possui condições favoráveis paras as dispersões dos poluentes devido a topografia plana e a velocidade elevada dos ventos, com circulação constante de sudeste (frio e úmido causando chuvas),

leste (úmido, que provoca as chuvas de primavera), norte (continental, quente e seco) e sudoeste (seco) (IAA, 2008).

Na Figura 15 o gráfico mostra a variação diária dos parâmetros meteorológicos para os dias de amostragem nos meses de agosto e setembro de 2008.

Durante a campanha de amostragem em Buenos Aires, a temperatura média foi de 13 ºC e a umidade relativa média foi de 75%. A velocidade média do vento foi 3,7 m s^{-1}, a velocidade máxima foi alcançada no dia 5 de setembro de 12,7 m s^{-1} e a mínina no dia 17 de agosto de 1,4 m s^{-1}.

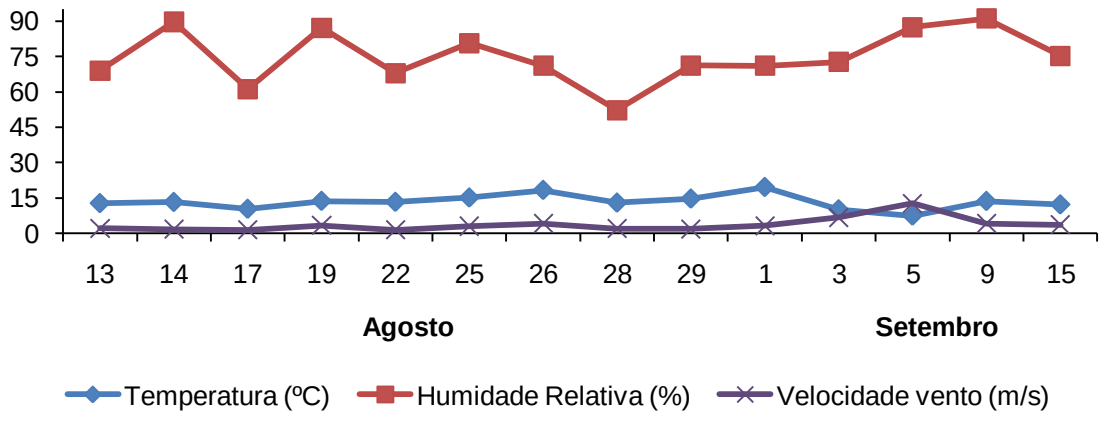


Figura 15. Variáveis meteorológicas de Buenos Aires para os meses de agosto e setembro de 2008.

4.2 Material Particulado

Na Figura 16 está o gráfico *Box Plot* para as concentrações de MP_{10} nos sítios estudados. É um gráfico no formato de caixa, cujos limites são o 1º quartil e o 3º quartil, que representam 25% e 75% dos dados organizados em ordem crescente

respectivamente. Esta caixa é dividida por uma linha, a mediana, que significa 50% dos dados. Existem também dois eixos ligados à caixa estendendo-se aos extremos, isto é ao menor e ao maior valor dos dados. A análise do Box Plot fornece informações relacionadas à dispersão de dados.

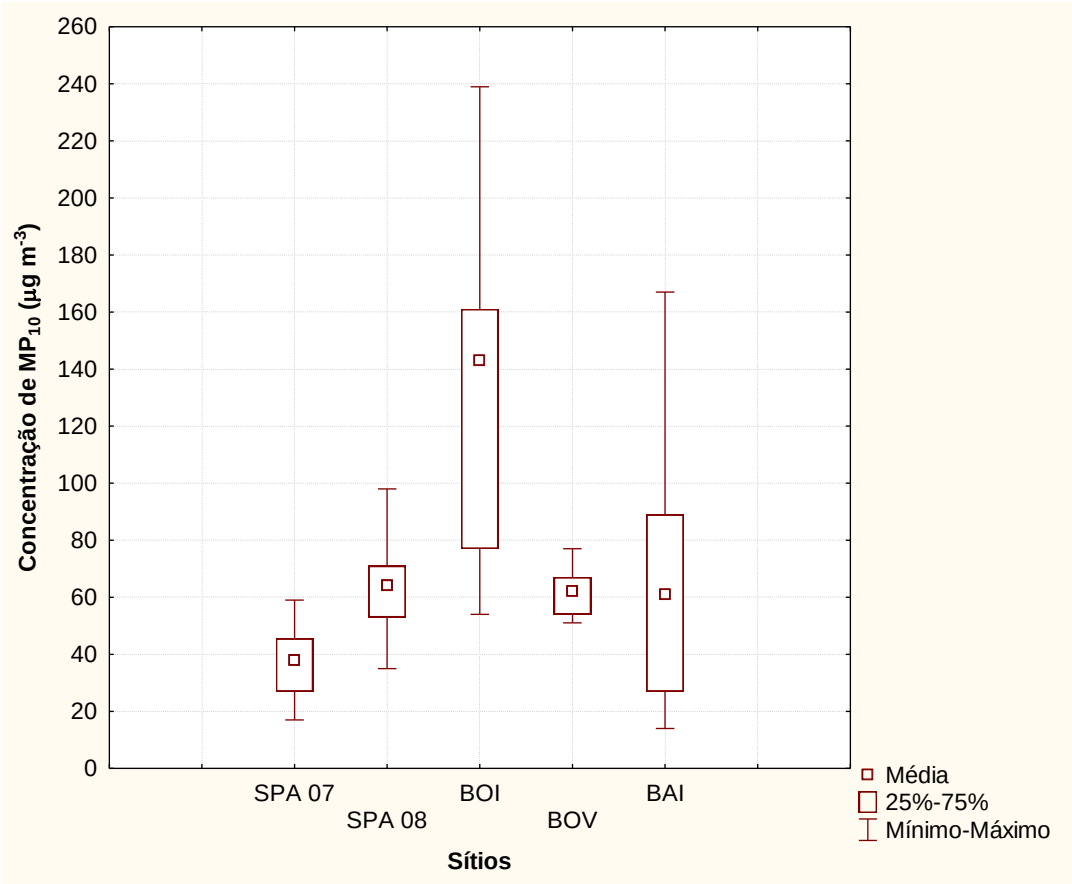


Figura 16. Gráfico Box Plot para as concentrações de MP_{10} nos sítios estudados.

A concentração média de MP_{10} em São Paulo na campanha realizada entre março e abril de 2007 foi 38 µg m^{-3}, um valor comparável em relação às concentrações médias mensais (2003-2007) obtidas neste mesmo período pela CETESB de 37 µg m^{-3} (CETESB, 2007), porém menor com relação às concentrações encontradas durante o inverno, devido à maior ocorrência de

precipitação neste período que ocasiona a deposição dos poluentes (Figura 11). De Souza (2006) no verão de 2002 e de 2004 em São Paulo, obteve as menores concentrações de MP_{10} (34 µg m^{-3}) dentre todas as estações no estudo de sazonalidade.

Conforme pode ser observado na Figura 16, 75% das concentrações de MP_{10} ocorreram abaixo de 45 µg m^{-3}.

O dia 27 de março apresentou a maior concentração de MP_{10} com 59 µg m^{-3}, na Figura 17 está a trajetória de chegada de massas de ar para este dia, e na Figura 18 a mesma trajetória está representada no programa Google Earth com os focos de queimadas identificados por diferentes satélites, obtidos através do site do INPE (http://sigma.cptec.inpe.br/queimadas/). A penetração da massa de ar ocorre Espírito Santo a cerca de 900 m acima da superfície, permanecendo todo o tempo no continente, com um percurso de mais de 3 dias pelo estado de Minas Gerais até atingir o ponto de amostragem. É possível observar que durante o seu percurso de 4 dias a massa de ar não passou em nenhum dos focos de queimadas identificados pelos satélites.

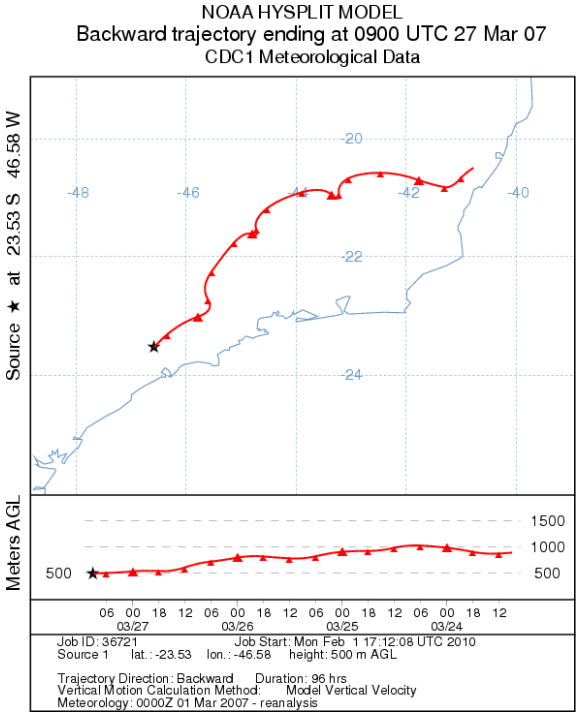


Figura 17. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 27/03/07.

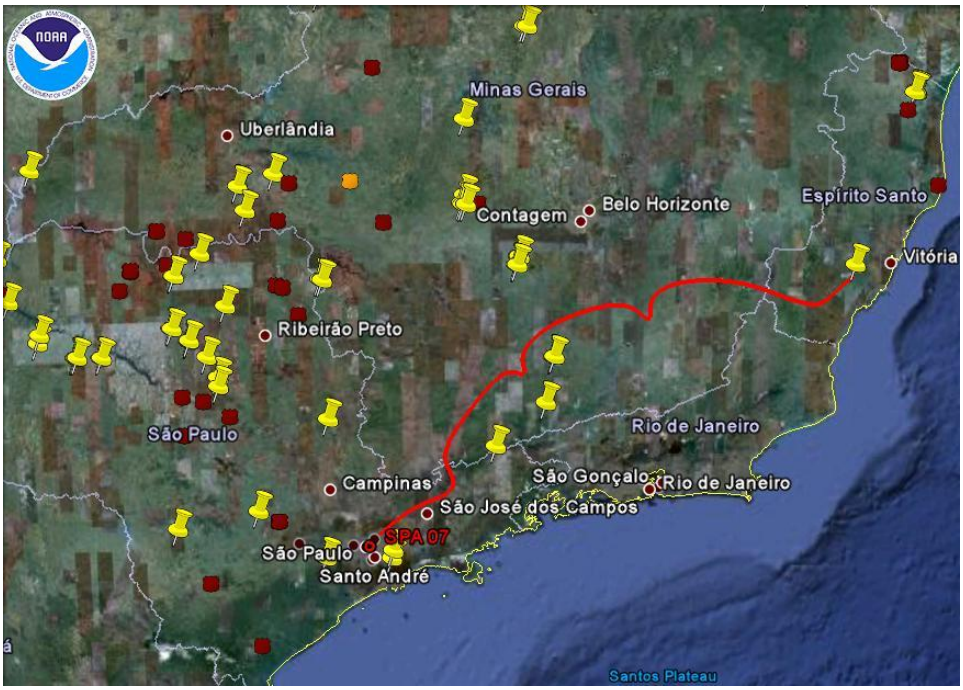


Figura 18. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 27/03/07 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas.

Na amostragem em agosto de 2008 a concentração média de MP_{10} em São Paulo foi de 64 µg m^{-3}, valor acima da concentração média mensal (2003-2008) para este mesmo mês de 54 µg m^{-3} obtida pela CETESB (CETESB, 2008). Pela Figura 16 observa-se que 75% das concentrações de MP_{10} apresentaram um valor menor que 71 µg m^{-3}.

No dia 20 foi atingida a maior concentração de MP_{10} com 98 µg m^{-3}. Nas Figura 19 e Figura 20 está a trajetória de chegada de massas de ar para este dia, apresentando 1dia de percurso no mar, entrando no continente pelo Espírito Santo a 2.000 m acima da superfície, passando pelo sul do Rio de Janeiro até atingir o ponto de amostragem vindo de leste. Pela Figura 20 é possível observar um foco de queimada próximo ao local de amostragem, sendo que os focos nos estados de São Paulo e Minas Gerais para esta data são significativamente superiores comparados aos observados na amostragem realizada em 27/03/07 (Figura 18).

As coletas para o sítio SPA 08 foram realizadas em estação de seca, favorecendo acumulação de poluentes atmosféricos (ocorrência de inversões térmicas, temperaturas baixas, menor frequência de precipitação), e durante a temporada de queima de cana de açúcar (maio a outubro). A poluição relacionada com a queima da biomassa é frequentemente transportada para São Paulo e possui uma significante influência na qualidade do ar local (Vasconcellos *et al*. 2007; Sanchez-Ccoyllo *et al.*, 2006).

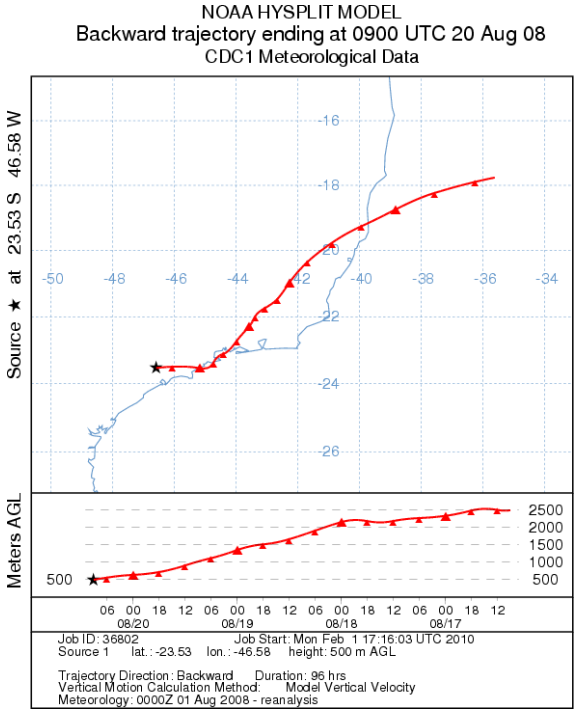


Figura 19. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 20/08/08.

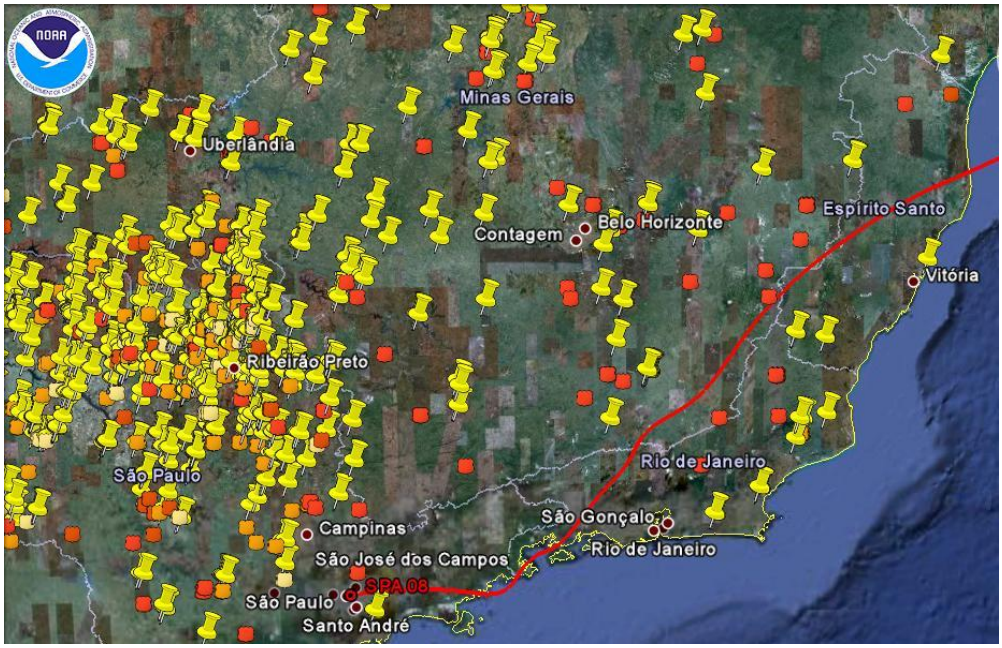


Figura 20. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 20/08/08 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas.

Segundo os padrões nacionais de qualidade do ar determinados na Resolução CONAMA Nº 03/90 a concentração máxima tolerável de MP_{10} é de 150 $\mu g\ m^{-3}$ para um tempo de amostragem de 24 horas, sendo que este valor não deve ser excedido mais que uma vez ao ano. Caso esta concentração seja ultrapassada, poderá causar danos à saúde da população. Para todas as amostras no sítio de SPA nos anos de 2007 e 2008 não ocorreram ultrapassagens desse valor.

Em estudos realizados nos Estados Unidos, China e Santiago, foi observado que mesmo com concentrações abaixo do padrão de qualidade do ar, o efeito da poluição na saúde humana é mostrado estatisticamente a partir da verificação de correlação entre a variação de concentrações de poluentes e admissão em prontos socorros, e aumento de mortalidade (Murray 1998). Estudos realizados na Faculdade de Medicina da USP mostraram que as mortes por doenças respiratórias em crianças menores de 5 anos em prontos socorros de São Paulo representaram 36% do total durante a época de amostragem onde a concentração de MP_{10} atingiu o valor médio de 82,38 $\mu g\ m^{-3}$. Verifica-se ainda um aumento de 13% na mortalidade de idosos com concentrações de MP_{10} da ordem de 100 $\mu g\ m^{-3}$ (Saldiva *et al.*, 1994; Saldiva *et al.*, 1995).

Durante a amostragem no sítio de influência industrial em Bogotá (BOI) no mês de julho em 2007, a concentração média de MP_{10} foi de 143 $\mu g\ m^{-3}$. A Figura 16 mostra que 75% das concentrações de MP_{10} apresentaram um valor abaixo de 161 $\mu g\ m^{-3}$.

No dia 13 foi atingida a maior concentração de MP_{10} com 239 $\mu g\ m^{-3}$. Nas Figura 21 e Figura 22 está a trajetória de chegada de massas de ar para este dia,

proveniente da região sul da Colômbia. A massa de ar não passou por nenhum foco de queimada durante toda a sua trajetória (Figura 22).

No dia 18 houve um incêndio florestal em uma rodovia próxima ao sítio de amostragem e a concentração de MP_{10} foi 211 µg m^{-3}.

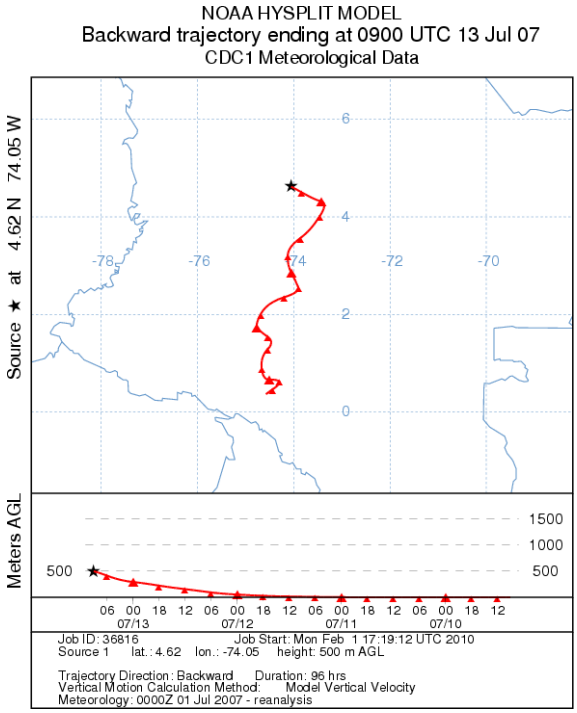


Figura 21. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Bogotá em 13/07/07.

Figura 22. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Bogotá em 13/07/07 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas.

No sítio de influência veicular em Bogotá (BOV), a concentração média de MP_{10} foi de 62 µg m^{-3}, entre os meses de agosto e setembro de 2007, e 75% das concentrações de MP_{10} apresentaram um valor menor que 67 µg m^{-3} (Figura 16).

No dia 24 de agosto foi atingida a maior concentração de MP_{10} com 77 µg m^{-3}, as Figura 23 e Figura 24 apresentam a trajetória de chegada de massas de ar para este dia. A massa de ar teve origem na região sudoeste do país, passando por regiões com focos de queimadas antes de atingir o ponto de amostragem.

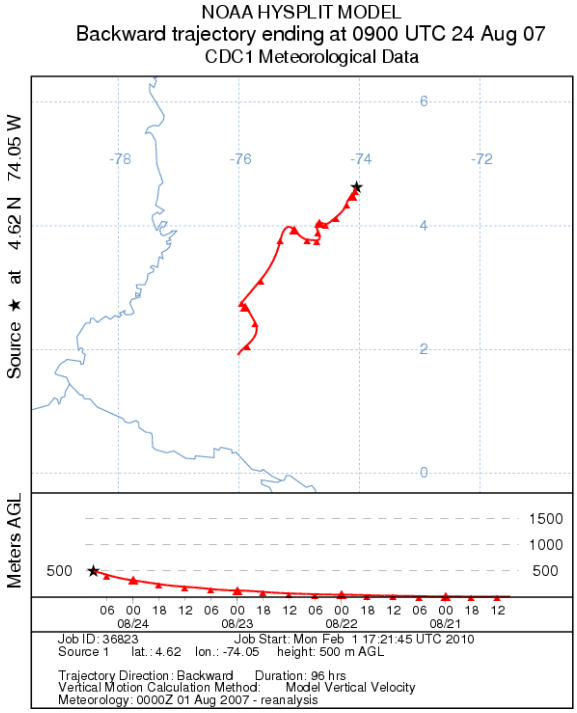


Figura 23. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Bogotá em 24/08/07.

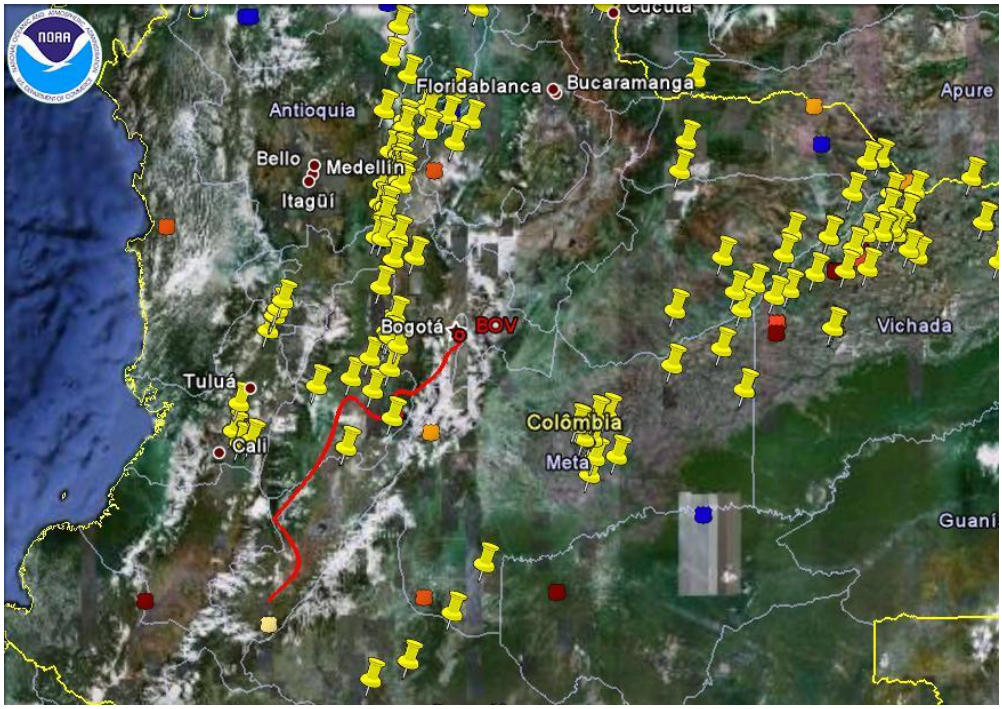


Figura 24. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Bogotá em 24/08/07 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas.

Segundo a Secretaria de Meio Ambiente (SDA) em seus relatórios mensais das estações de monitoramento em Bogotá, as concentrações de MP_{10} atingem um nível máximo de concentração entre as 7 e 10 horas da manhã, período onde o tráfego de veículos é mais intenso e a velocidade do vento é menor.

Em Bogotá a concentração máxima de MP_{10} permitida é de 150 µg m^{-3} para um tempo de amostragem de 24 horas (SDA, 2007), este valor foi ultrapassado em cinco amostras no sítio de BOI, onde em três destas a concentração de MP_{10} esteve acima de 200 µg m^{-3}. Já para o sítio de BOV em nenhuma amostra este valor foi ultrapassado. O padrão de qualidade do ar para MP_{10}, O_3 e NO_2 na cidade é frequentemente excedido (Zárate *et al*., 2007).

Em Buenos Aires a concentração média de MP_{10} foi de 61 µg m^{-3} durante a campanha realizada entre agosto e setembro de 2008, onde 75% das concentrações de MP_{10} apresentaram um valor menor que 89 µg m^{-3} (Figura 16).

No dia 13 de agosto ocorreu a maior concentração de MP_{10} com 167 µg m^{-3}, nas Figura 25 e Figura 26 está a trajetória de chegada de massas de ar para este dia, apresentando 2 dias de percurso no mar e entrando no continente pelo Chile a 1.500 m acima da superfície. A massa de ar passou por vários focos de queimadas durante a sua trajetória antes de atingir o sítio de amostragem.

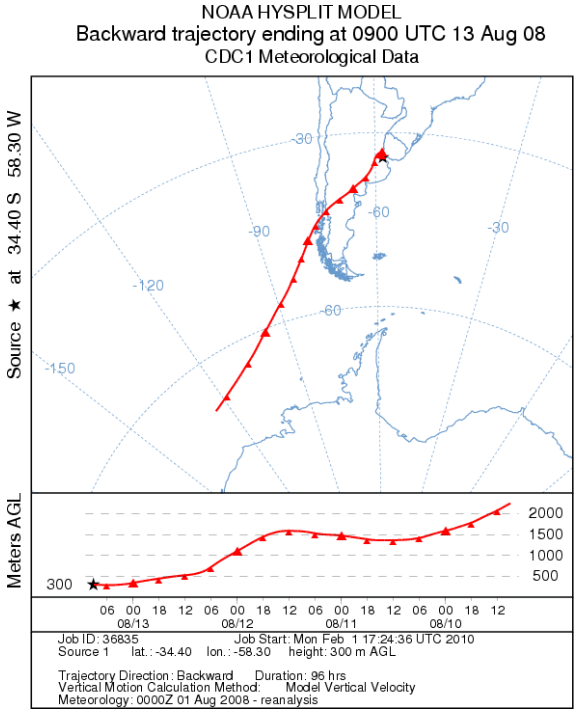


Figura 25. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Buenos Aires em 13/08/08.

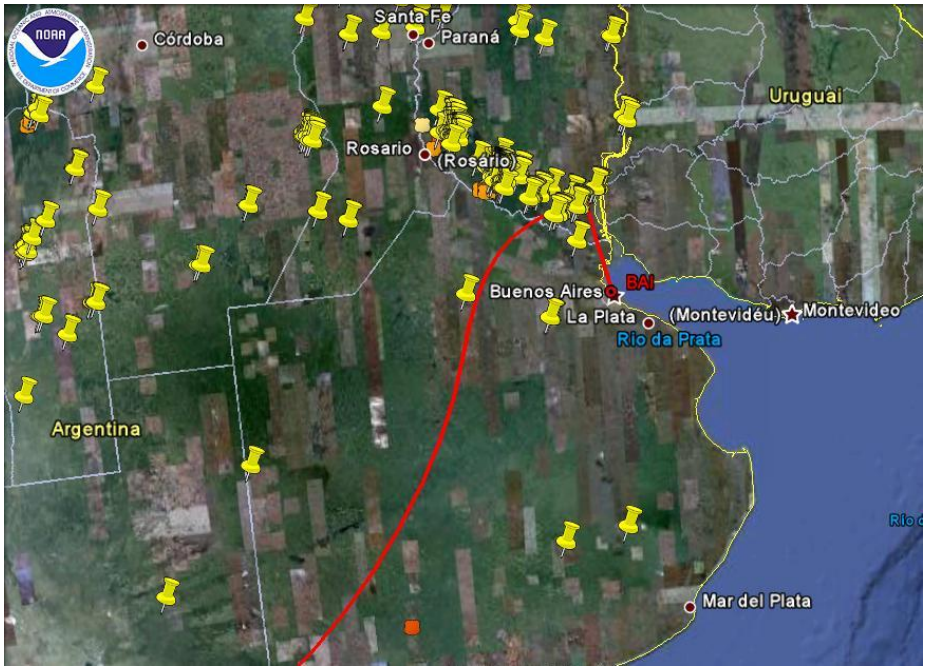


Figura 26. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de Buenos Aires em 13/08/08 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas.

Bogo *et al.*, (2003) obtiveram uma concentração menor para o inverno entre 1998 e 1999 de 44 µg m^{-3}, contudo no verão este valor foi de 52 µg m^{-3}. É interessante notar que concentração de MP_{10} diminui do verão para o outono-inverno, enquanto o comportamento oposto é observado em São Paulo. Isto ocorre devido provavelmente às diferenças nas características topográficas e meteorológicas entre as cidades, já que São Paulo é cercada por serras e a cidade fica em um vale, e Buenos Aires localiza-se em vasta área plana. Como consequência, Buenos Aires é mais arejada que São Paulo, sendo muito raro presenciar dois dias consecutivos de calmaria (sem vento) em Buenos Aires, mesmo durante o inverno (Bogo *et al.*, 1999).

No geral, a atmosfera de Buenos Aires é renovada diariamente, os níveis de CO e NOx são baixos à noite durante o ano todo, e a velocidade média do vento aumenta significativamente no verão. Desta maneira, as altas concentrações de MP_{10} encontradas no verão em relação ao inverno estão de acordo com a abundância de material em ressuspensão no verão em Buenos Aires, devido ao efeito do vento. (Bogo *et al*., 2003).

Segundo a Lei Nacional 20.284 da Argentina, a concentração máxima de MP_{10} para amostragem de 24 horas é de 150 µg m^{-3}, em duas amostras este valor foi ultrapassado (167 e 160 µg m^{-3}).

Para a Organização Mundial de Saúde o nível máximo recomendado da concentração de MP_{10} para um tempo de amostragem de 24 horas é de 50 µg m^{-3}, nos sítios de SPA 07, SPA 08, BOI, BOV e BAI a percentagem de amostras que ultrapassaram este limite recomendado foi de 20%, 80%, 90%, 30% e 43%, respectivamente (Figura 27).

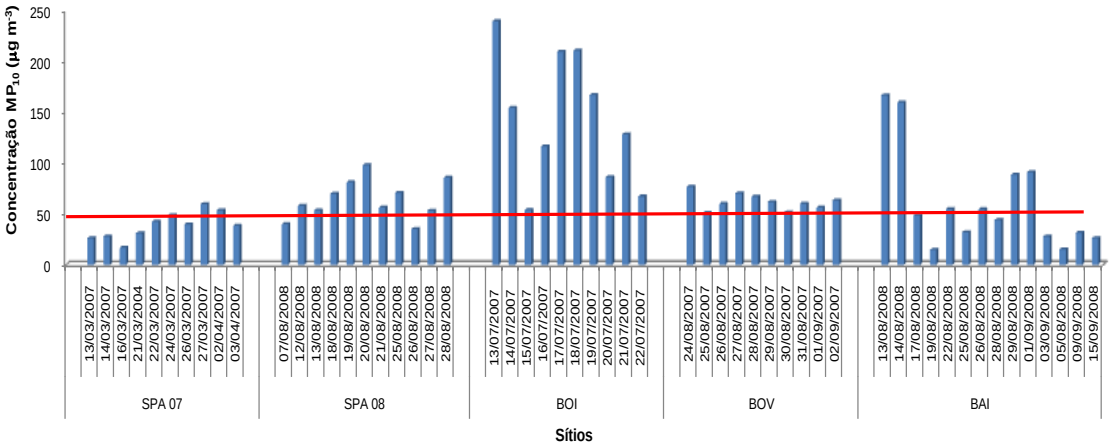


Figura 27. Concentração de MP_{10} para cada amostra nos sítios estudados, com o limite recomendável pela OMS (50µg m^{-3}).

4.3 Parâmetros de Validação

4.3.1 Análise dos brancos

A presença de possíveis interferentes nos filtros de quartzo, na etapa de fracionamento e na instrumentação (injetor, coluna e detector) foi avaliada e está representada através dos cromatogramas nas Figura 28, Figura 29 e Figura 30, respectivamente.

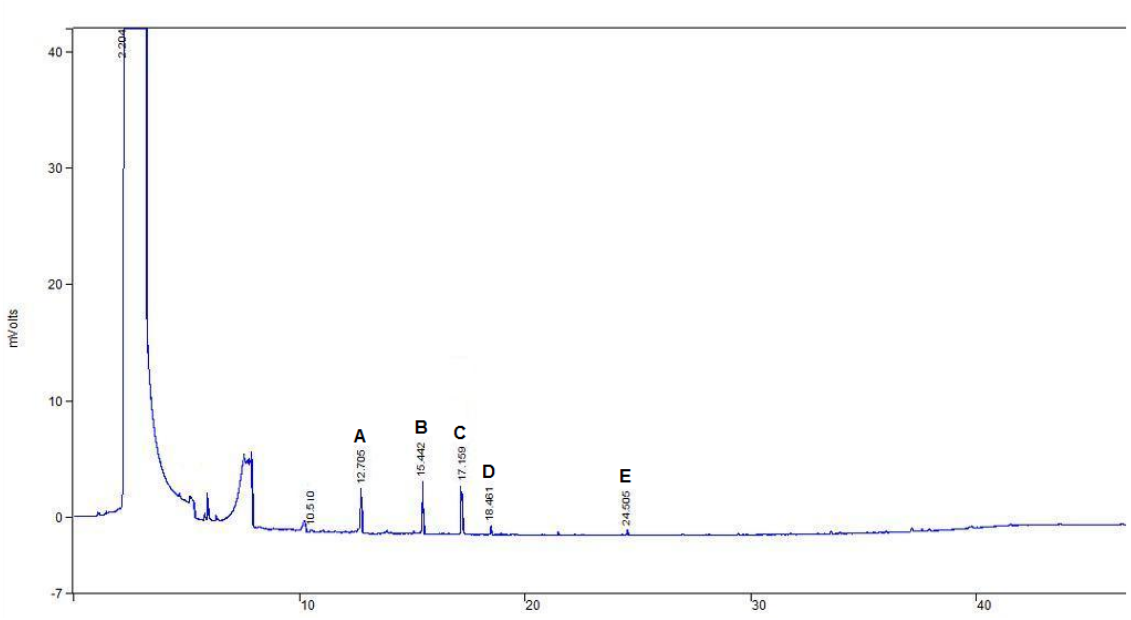


Figura 28. Cromatograma por CG-DIC para o branco do filtro de quartzo.

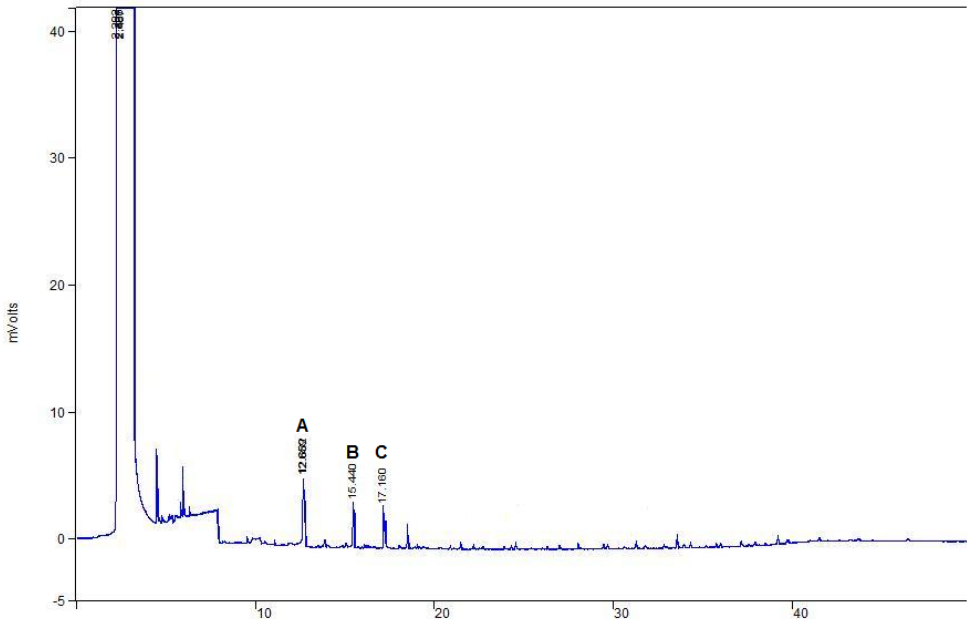


Figura 29. Cromatograma por CG-DIC para o branco na etapa de fracionamento.

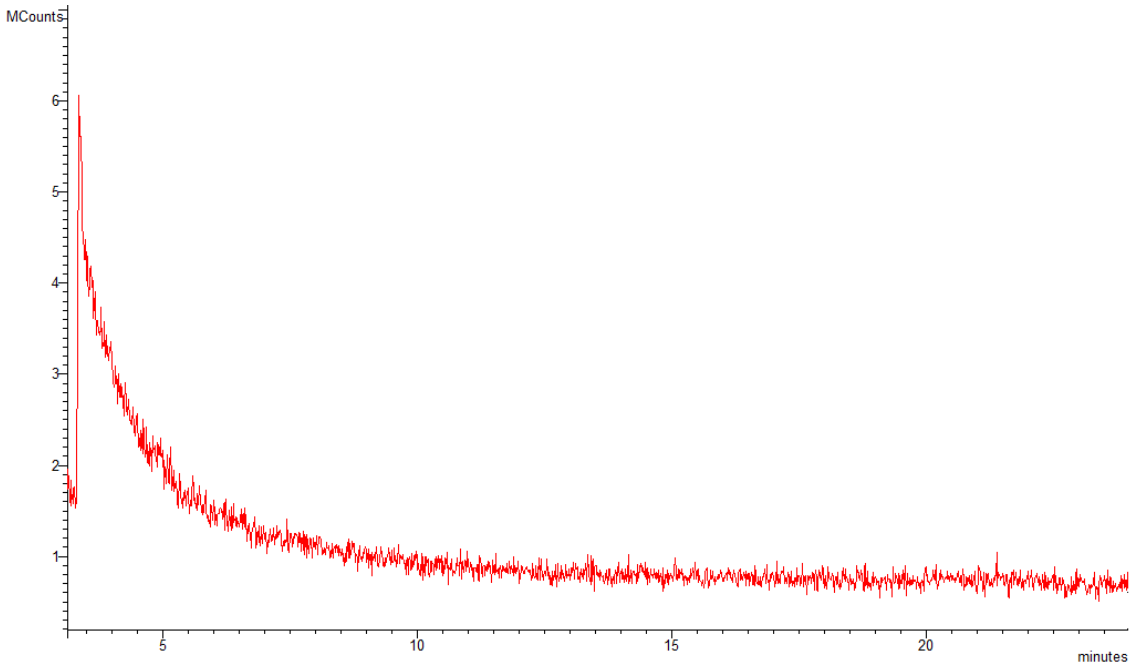


Figura 30. Cromatograma por CG/EM para o branco do injetor, coluna e detector da fração 3.

No branco do filtro de quartzo (Figura 28) e da etapa de fracionamento por CG-DIC (Figura 29) é indicada a presença de alguns picos. Os picos A, B e C estão situados fora da região analítica de determinação de *n*-alcanos e HPA. Enquanto os picos D e E estão dentro desta região, mas possuem tempo de retenção diferente dos analitos estudados. Desta maneira, na análise quantitativa por CG-DIC os interferentes D e E não afetam a determinação analítica de *n*-alcanos e HPA.

No caso do branco para o CG-EM não foi observada a presença de picos interferentes para os *n*-alcanais e *n*-alcanonas.

4.3.2 Curvas Analíticas

Nas Figura 31, Figura 32, Figura 33 e Figura 34 estão os cromatogramas dos padrões utilizados de *n*-alcanos, HPA, *n*-alcanais e *n*-alcanonas, respectivamente.

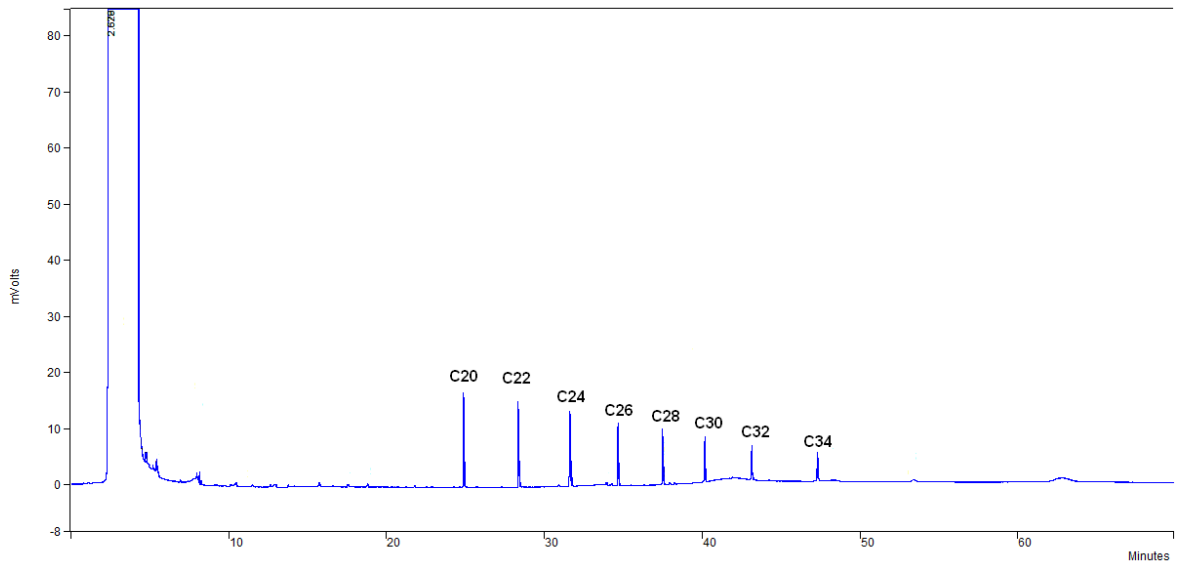


Figura 31. Cromatograma por CG-DIC para mistura padrão de *n*-alcanos.

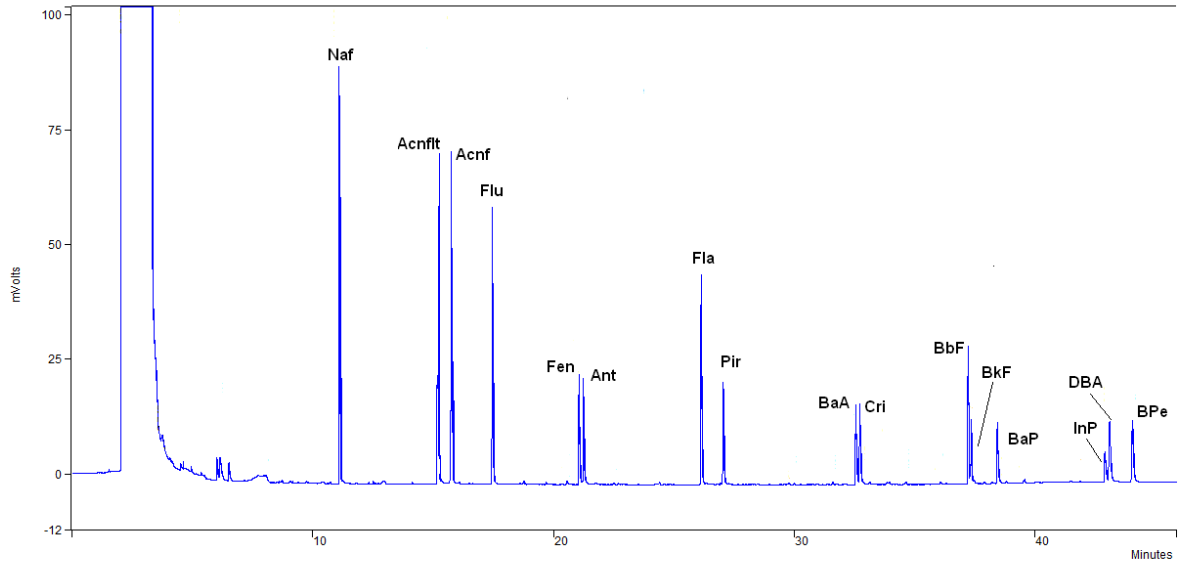


Figura 32. Cromatograma por CG-DIC para mistura padrão de HPA.

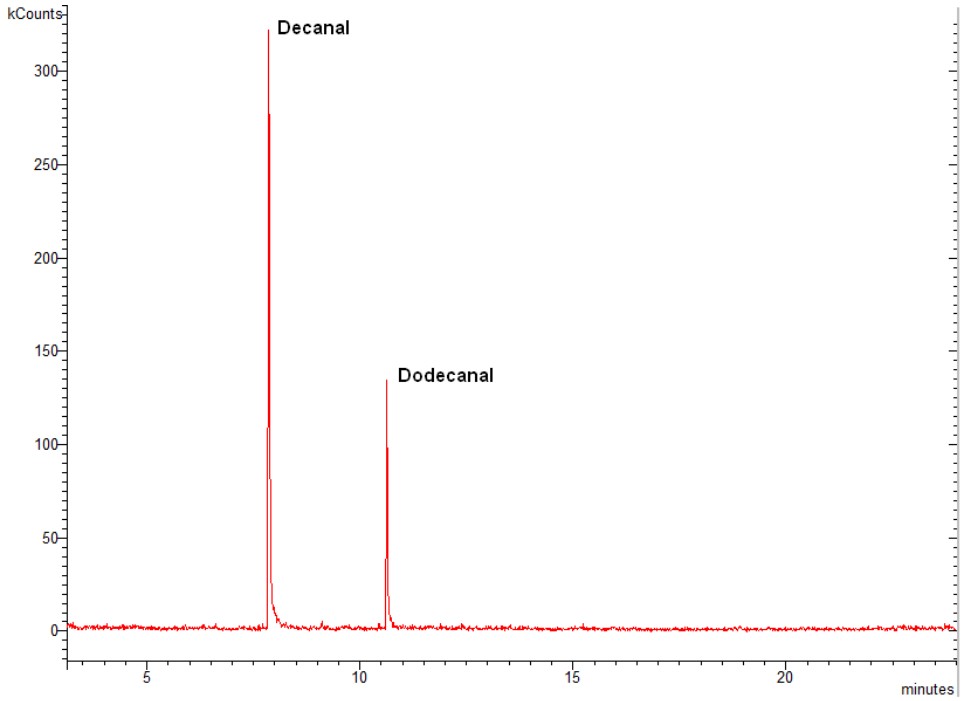


Figura 33. Cromatograma por CG/EM para decanal e dodecanal.

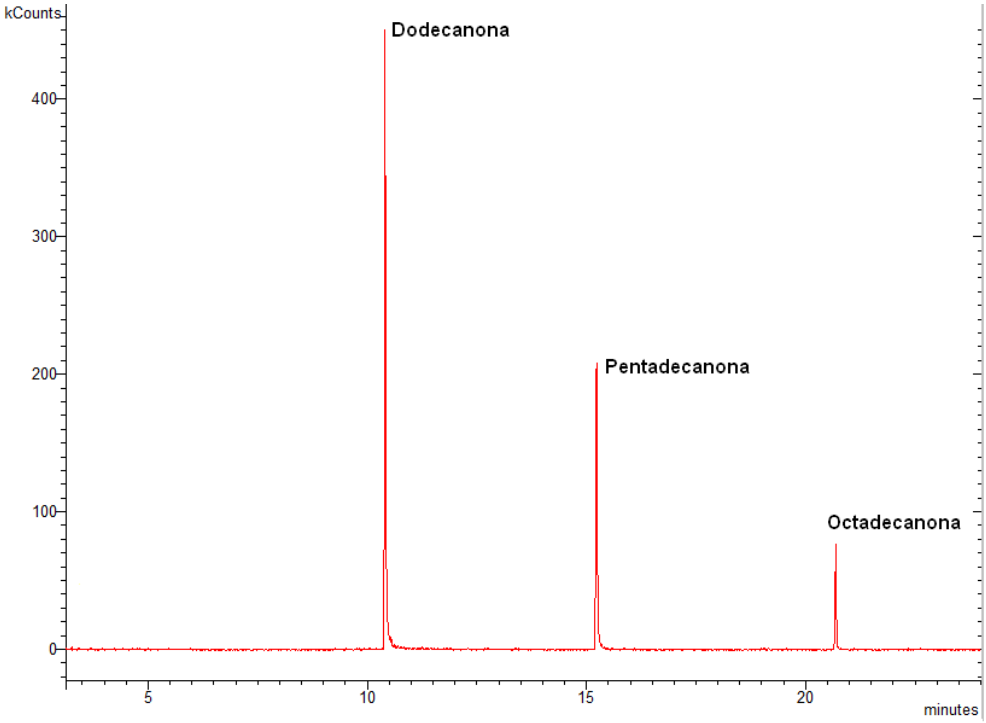


Figura 34. Cromatograma por CG/EM para dodecanona, pentadecanona e octadecanona.

Na Tabela 6 estão listados os parâmetros obtidos pela curva analítica feita a partir da análise por CG-DIC para *n*-alcanos e HPA e por CG/EM para *n*-alcanais e *n*-alcanonas. Neste trabalho foi aplicada a regressão linear para a obtenção das curvas analíticas dos analitos.

Os limites de detecção (LD) variaram para *n*-alcanos entre 0,07 e 0,25 ng μL^{-1}, para os HPA entre 0,24 e 0,75 ng μL^{-1} e para os compostos carbonílicos entre 0,03 e 0,07 ng μL^{-1}.

Os limites de quantificação (LQ) variaram para *n*-alcanos entre 0,23 e 0,84 ng μL^{-1}, para os HPA entre 0,81 e 1,50 ng μL^{-1} e para os compostos carbonílicos entre 0,10 e 0,22 ng μL^{-1}.

Tabela 6. Resultados analíticos das curvas de calibração para os padrões dos compostos orgânicos.

Analito	R^2	LD (ng μL^{-1})	LQ (ng μL^{-1})
Hexadecano	0,9980	0,09	0,28
Eicosano	0,9978	0,12	0,41
Docosano	0,9967	0,13	0,45
Hexacosano	0,9968	0,13	0,45
Octacosano	0,9983	0,07	0,23
Triacontano	0,9921	0,08	0,27
Dotriacontano	0,9923	0,23	0,76
Tetratriacontano	0,9912	0,25	0,84
Fenantreno	0,9944	0,36	1,20
Antraceno	0,9946	0,36	1,20
Fluoranteno	0,9952	0,53	1,26
Pireno	0,9935	0,30	1,01

Benzo(a)antraceno	0,9918	0,43	1,45
Criseno	0,9983	0,24	1,04
Benzo(b)fluoranteno	0,9917	0,61	1,35
Benzo(k)fluoranteno	0,9966	0,24	0,81
Benzo(e)pireno	0,9911	0,40	1,34
Benzo(a)pireno	0,9911	0,40	1,34
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,9905	0,42	1,40
Dibenzo(a,h)antraceno	0,9922	0,75	1,50
Benzo(g,h,i)perileno	0,9925	0,58	1,33
Reteno	0,9970	0,32	1,06
2-dodecanona	0,9972	0,03	0,11
2-pentadecanona	0,9996	0,03	0,10
2-octadecanona	0,9958	0,03	0,10
decanal	0,9964	0,07	0,22
dodecanal	0,9943	0,06	0,21

Nas Figura 35, Figura 36 e Figura 37 estão representadas as curvas analíticas para o hexadecano (C_{16}), criseno e 2-pentadecanona, respectivamente.

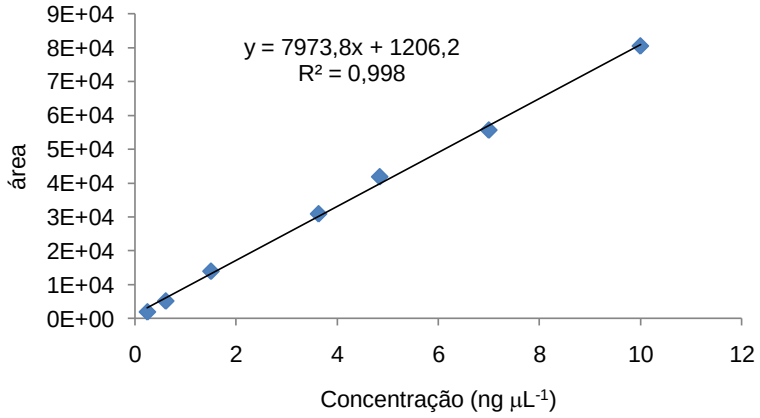


Figura 35. Curva analítica para C_{16}.

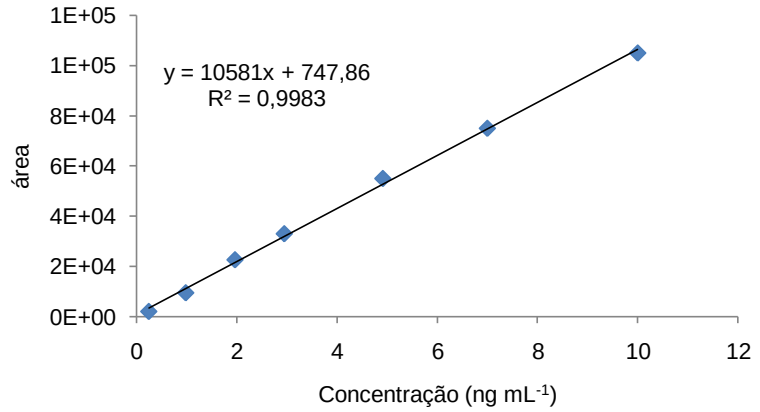


Figura 36. Curva analítica para criseno.

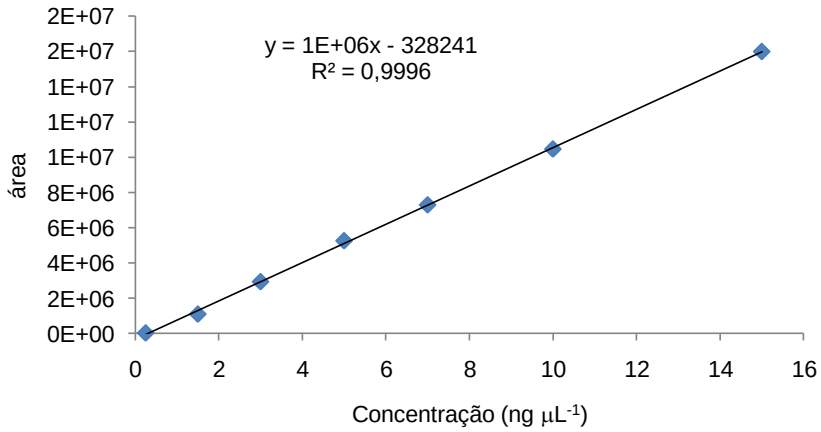


Figura 37. Curva analítica para 2-pentadecanona.

4.3.3 Ensaios de recuperação

A exatidão do método foi avaliada através do estudo de recuperação (Tabela 7). A faixa de recuperação para os *n*-alcanos foi de 71% a 95%, para os HPA foi de 81% a 100% e para os compostos carbonílicos foi de 69% a 98%. A recuperação para os compostos com maior volatilidade foi menor com relação aos de menor volatilidade, provavelmente devido às perdas durante as etapas de remoção dos solventes.

Os HPA de baixo peso molecular (Naftaleno, Acenaftaleno, Acenafteno e Fluoreno) não foram determinados devido à baixa recuperação (≤ 50%) destes analitos. HPA com 2 a 3 anéis, que possuem pressão de vapor relativamente baixa, também são encontrados na fase gasosa em temperatura ambiente na atmosfera, desta maneira, sua retenção no filtro não é completa (Alves, 2008).

Tabela 7. Resultados para recuperação (%) e coeficiente de variação (%) de cada analito.

Analito	Recuperação (%)	Coeficiente de Variação (%)
Hexadecano	71	7
Eicosano	95	9
Octacosano	86	12
Triacontano	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

4.4 Hidrocarbonetos Alifáticos

A série dos *n*-alcanos distribui-se entre os homólogos hexadecano ($C_{16}H_{34}$) e o pentatriacontano ($C_{35}H_{72}$). Nessa fração, também foram identificados dois compostos ramificados considerados traçadores da queima de derivados de petróleo: o pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e o fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano). O conjunto de *n*-alcanos de C_{16} a C_{20} com a presença desses dois compostos indica a entrada na atmosfera de resíduo proveniente de combustível fóssil, nesta faixa aproximadamente é onde está caracterizada a destilação de diesel (BinAbas e Simoneit, 1996; Azevedo *et al.*, 2002; Kalaitzoglou *et*

al., 2004; Bi *et al.*, 2003). Na Tabela 8 estão representadas as médias das concentrações individuais e totais de *n*-alcanos para cada sítio.

As maiores concentrações de pristano e fitano foram encontradas em BOV e BAI. Apesar de ambos serem marcadores moleculares de origem petrogênica, o pristano também pode ser biossintetizado. Desta maneira, A relação pristano/fitano é um índice da presença ou não de hidrocarbonetos de petróleo no ambiente. Valores muito maiores que 1 indicam presença de compostos de origem biogênica enquanto valores próximos 1 indicam provável contaminação petrogênica (Alves, 2008). Os valores desta relação em SPA 07 (1,0), SPA 08 (1,3), BOI (1,6), BOV (1,3) e BAI (1,3) indicam uma assinatura de hidrocarbonetos derivados do uso petroquímico.

Tabela 8. Concentração média individual e total de *n*-alcanos (ng m^{-3}) para cada sítio.

n-Alcano	SPA 07	SPA 08	BOI	BOV	BAI
C_{16}	0,5 ± 0,3	0,5 ± 0,1	1,7 ± 0,5	1,3 ± 0,6	3,1 ± 1,1
C_{17}	0,3 ± 0,2	1,1 ± 0,5	1,6 ± 0,3	2,7 ± 1,2	5,2 ± 1,7
Pristano	0,4 ± 0,2	1,1 ± 0,6	2,1 ± 1,6	3,8 ± 1,4	5,2 ± 1,8
C_{18}	0,5 ± 0,3	1,1 ± 0,5	1,9 ± 0,4	4,5 ± 1,8	6,3 ± 2,2
Fitano	0,4 ± 0,2	0,9 ± 0,5	1,3 ± 0,3	3,0 ± 1,4	4,0 ± 1,4
C_{19}	0,6 ± 0,4	1,2 ± 0,7	1,7 ± 0,6	3,3 ± 1,6	6,5 ± 2,7
C_{20}	0,8 ± 0,7	1,2 ± 0,5	1,9 ± 0,4	3,5 ± 1,5	6,3 ± 2,6
C_{21}	0,8 ± 0,6	1,4 ± 0,6	2,0 ± 0,6	4,4 ± 1,8	7,2 ± 3,0
C_{22}	1,0 ± 0,7	2,2 ± 0,9	3,2 ± 1,2	6,1 ± 2,6	10,0 ± 4,4
C_{23}	1,1 ± 0,6	3,2 ± 1,2	8,3 ± 3,8	7,9 ± 3,1	11,8 ± 5,9
C_{24}	1,9 ± 1,1	4,5 ± 1,9	14,9 ± 5,7	7,4 ± 2,2	11,9 ± 5,5
C_{25}	2,7 ± 0,5	5,5 ± 3,1	17,3 ± 6,5	7,7 ± 1,9	16,8 ± 4,8
C_{26}	3,0 ± 0,7	3,7 ± 2,0	16,8 ± 6,5	7,7 ± 3,2	19,4 ± 5,9
C_{27}	3,6 ± 1,0	5,8 ± 3,4	17,6 ± 6,9	7,8 ± 2,4	22,3 ± 5,8
C_{28}	3,5 ± 1,1	5,9 ± 4,0	14,6 ± 4,9	7,8 ± 3,6	19,0 ± 5,2
C_{29}	3,3 ± 1,0	6,6 ± 4,7	15,1 ± 6,1	8,0 ± 2,3	22,8 ± 6,5
C_{30}	2,9 ± 1,6	5,5 ± 4,4	12,0 ± 4,5	7,8 ± 3,6	16,6 ± 5,0
C_{31}	3,5 ± 1,4	5,5 ± 3,7	10,8 ± 4,1	6,6 ± 3,1	12,6 ± 3,4
C_{32}	2,4 ± 1,1	4,2 ± 3,3	7,8 ± 2,7	5,5 ± 2,0	9,2 ± 3,1
C_{33}	2,4 ± 0,9	4,2 ± 3,4	6,1 ± 2,5	5,0 ± 1,9	5,9 ± 2,7
C_{34}	2,0 ± 1,8	1,9 ± 2,7	5,4 ± 2,1	4,0 ± 1,5	4,6 ± 3,1
C_{35}	1,3 ± 0,9	2,1 ± 0,8	5,7 ± 2,2	2,9 ± 1,4	2,9 ± 1,5

TOTAL	**38,9 ± 9,0**	**69,3 ± 40,7**	**169,8 ± 54,1**	**118, 7 ± 30,1**	**229,6 ± 47,4**

A concentração total de *n*-alcanos na estação chuvosa em SPA 07 de 39 ng m^{-3} foi maior em relação às concentrações encontradas para o verão de 2002 e 2004, 11 ng m^{-3} e 12 ng m^{-3}, respectivamente. E comparável com a concentração para o período do outono de 2002 e 2003, 35 ng m^{-3} e 34 ng m^{-3}, respectivamente (De Souza, 2006). Durante a estação de seca em SPA 08 a concentração total de *n*-alcanos foi de 69 ng m^{-3}. No inverno de 2003 De Souza (2006) obteve uma concentração de 20 ng m^{-3}.

Azevedo *et al.* (1999) em setembro de 1997 em um estudo realizado em diversas regiões da cidade do Rio de Janeiro, obtiveram uma concentração de 237,1 ng m^{-3} para *n*-alcanos na região central da cidade com intenso fluxo de veículos.

No sítio BOI a concentração total de *n*-alcanos foi de 170 ng m^{-3}, e a encontrada em BOV de 119 ng m^{-3}.

Em BAI a concentração total de *n*-alcanos foi de 230 ng m^{-3}, Kavouras *et al.* (1999) encontraram concentrações ainda maiores em Santiago do Chile na faixa de 452 ng m^{-3} a 1439 ng m^{-3} entre junho e agosto de 1997.

Cincinelli *et al.* (2007) encontraram valores para a concentração de *n*-alcanos na faixa de 48,9 a 276 ng m^{-3} em uma região industrial em Prato na Itália de março a novembro de 2002.

Omar *et al.* (2007) em uma região urbana de Kuala Lumpur na Malásia obtiveram uma concentração para *n*-alcanos de 102,87 ng m^{-3} entre novembro de 1998 e janeiro de 1999.

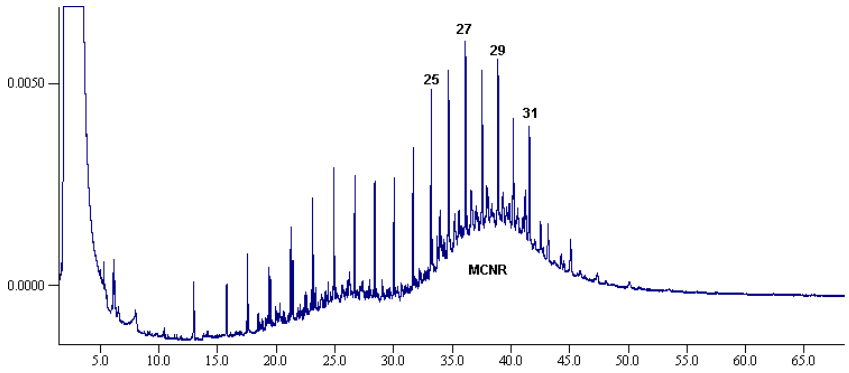
Wang *et al*, (2006) realizaram um estudo em uma típica megacidade da China (Nanjing) entre 2001 e 2002, e obtiveram uma concentração para *n*-alcanos de 260 ng m^{-3}.

Alves *et al.* (2006) em uma região urbana/industrial da Alemanha (Melpitz) entre abril e maio de 2001 encontraram valores para a concentração de *n*-alcanos na faixa de 16 a 262 ng m^{-3}.

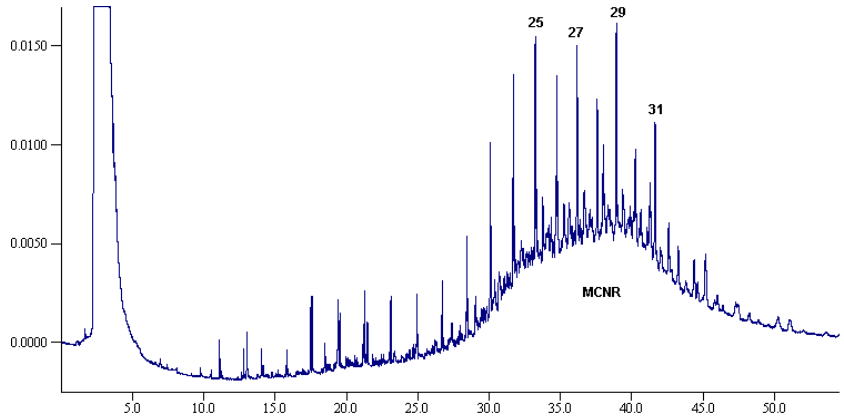
Kotianova *et al.* (2008) durante um estudo em diferentes regiões urbanas e impactadas pelo tráfego intenso de veículos da cidade de Viena na Áustria durante o ano de 2004 encontraram valores para a concentração de *n*-alcanos na faixa de 6,88 a 127 ng m^{-3}.

Na Figura 38 estão os cromatogramas de *n*-alcanos para todos os sítios. Os números indicados correspondem aos números de átomos de carbono para os *n*-alcanos homólogos. Os *n*-alcanos apresentam perfis de distribuição peculiares. Aqueles que são derivados de fontes biológicas (ceras de plantas terrestres) mostram uma distribuição ímpar-par com forte predominância dos homólogos ímpares (Abas e Simoneit 1997; Omar *et al.*, 2007), como pode ser observado através dos cromatogramas nos sítios SPA 07 e 08, BOI, BOV, e BAI. Em contraste, as fontes antrópicas, como as veiculares não apresentam predominância dos homólogos pares ou ímpares (Ladji *et al.*, 2009).

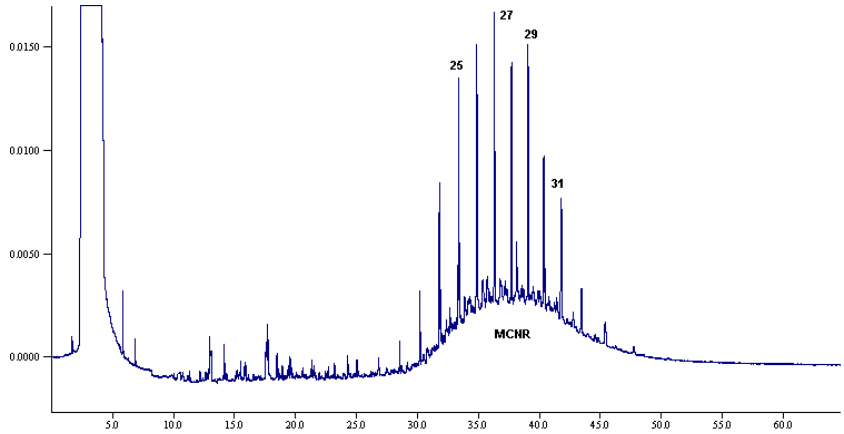
SPA 07



SPA 08



BOI



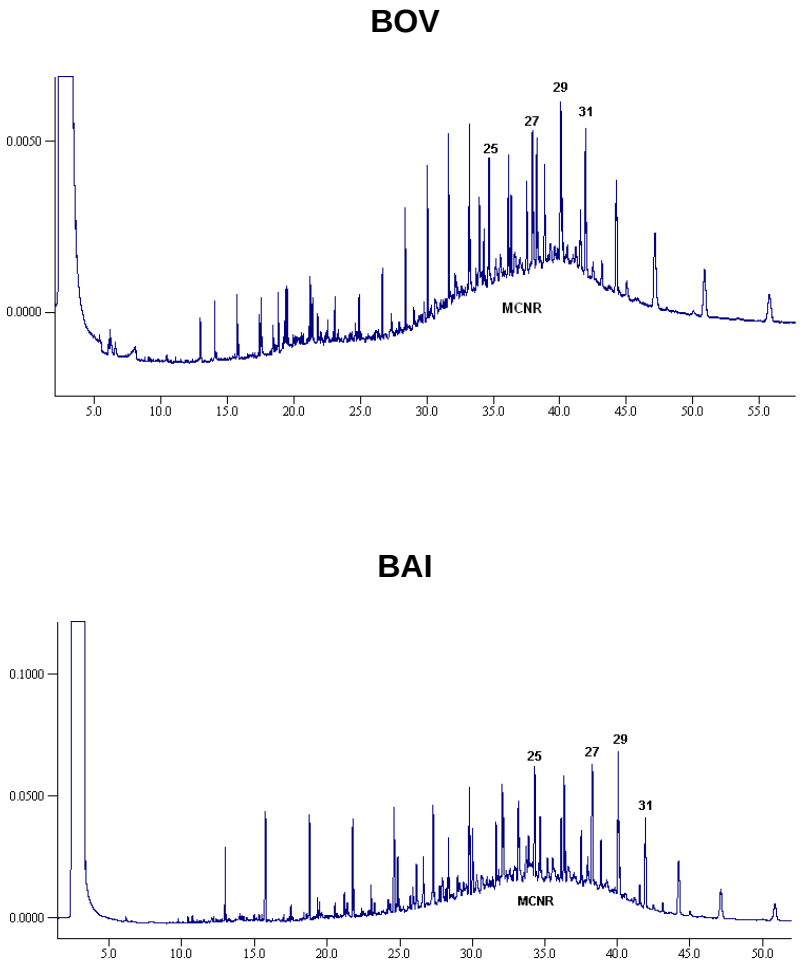


Figura 38. Cromatogramas por CG-DIC da fração de *n*-alcanos para os sítios estudados.

A identificação e quantificação cromatográfica de compostos homólogos, associadas à aplicação de parâmetros diagnósticos, proporcionam dados que podem ser utilizados na caracterização das fontes de emissão destes compostos.

Nos cromatogramas da Figura 38 é identificada a presença de uma mistura complexa não resolvida (MCNR) de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos (naftênicos) derivados principalmente da utilização de combustível fóssil (Omar *et al.*, 2007) em todos os sítios.

No caso do sítio SPA 07, as amostras mostram um padrão bimodal para a MCNR. A primeira e menor rampa pode indicar a contribuição de uma fonte típica de biodegradação de microorganismos. A segunda e maior rampa no sítio SPA 07 e a principal nos demais sítios, está correlacionada com emissões veiculares (Simoneit *et al.*, 1991).

Um parâmetro útil para avaliar a magnitude da contribuição da queima de petróleo no aerossol é a razão entre as áreas dos compostos não resolvidos pelos *n*-alcanos resolvidos (MCNR/NA) (Bi *et al.*, 2002; Tang *et al*., 2006).

Os valores para a razão MCNR/NA em todos os sítios (Tabela 9) são similares para os encontrados em áreas urbanas (0,9-25) (Oros e Simoneit, 2001a; Azevedo *et al*., 2002) e para emissões veiculares (acima de 4,0) (Kavouras *et al.*, 2001).

Em SPA 07 e SPA 08, os valores da razão MCNR/NA (9,0 e 11,3, respectivamente) foram superiores aos encontrados em áreas da cidade do Rio de Janeiro, como florestal (1,9); túnel (4,6) e centro da cidade (4,4) (Azevedo et al., 1999).

Os valores da razão MCNR/NA nos sítios de BOI (6,7), BOV (4,6) e BAI (8,2) são comparáveis aos encontrados para Santiago do Chile na faixa de 0,2 a 9,93 (Kavouras *et al*., 1999).

Rogge *et al.* (1993) encontraram valores da razão MCNR/NA para motores de automóveis equipados com catalisador (5,5) e motores de caminhões movidos a diesel (9,3).

Aerossóis urbanos costumam conter em sua composição os maiores componentes de compostos derivados de petróleo, enquanto os aerossóis rurais e

mistos (rural/urbano) apresentam contribuições variáveis de poluentes antrópicos. A razão MCNR/NA é especialmente útil para a determinação da contribuição do material orgânico derivado de fontes de emissão rural *versus* urbana (Oros e Simoneit 2001b).

Tabela 9. Parâmetros diagnósticos de *n*-alcanos para cada sítio.

Sítio	MCNR/NA	IPC total [(a)]	C_{max} [(b)]	WNA total (ng m^{-3})
SPA 07	9,0	1,1	C_{27}	2,6
SPA 08	11,3	1,2	C_{29}	5,9
BOI	6,7	1,0	C_{27}	8,1
BOV	4,6	1,0	C_{29}	4,2
BAI	8,2	1,1	C_{29}	16,3

a) $IPC_T = \Sigma (C_{17} - C_{35}) / \Sigma (C_{16} - C_{34})$ (Omar *et al.*, 2007).
b) C_{max}: número de carbonos do composto com máxima concentração (Alves 2008).

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) é um parâmetro diagnóstico que representa uma relação de proporcionalidade entre os compostos com número par de carbonos e os compostos com número ímpar de carbonos. Um valor superior a 3 é indicativo da recente incorporação de constituintes biológicos na matéria particulada. A introdução de contaminantes antrópicos reduz o IPC para valores próximos de 1 (Gogou *et al.*, 1998; Omar *et al.*, 2007; Ladji *et al.*, 2009).

Nos sítios estudados os valores de IPC (Tabela 9) encontraram-se próximos a 1, o que significa a importância da emissão de resíduos de petróleo derivados das emissões veiculares e a menor contribuição de *n*-alcanos emitidos diretamente por fontes biogênicas.

O C máximo (C_{max}) representa o número de carbonos do composto de maior concentração na série homóloga, e fornece uma importante indicação da

contribuição antrópica e biogênica. Pela determinação do C_{max} é possível reconhecer na série dos *n*-alcanos as assinaturas biogênicas (C_{max} maior ou igual a C_{27}), petrogênicas (C_{max} menor de C_{23}) e mistas ($C_{23}>C_{max}<C_{26}$) (Azevedo *et al*. 1999; Alves, 2008).

O C_{max} em SPA 07, SPA 08, BOI, BOV e BAI (Tabela 9) refletem a contribuição de plantas urbanas próximas à área de amostragem. (Omar *et al.*, 2007) verificaram que nos trópicos as ceras das plantas são constituídas de componentes com maiores pesos moleculares, e que são preferencialmente biossintetizados devido às altas temperaturas.

A contribuição relativa das emissões biogênicas foi avaliada através do índice WNA *(Wax Normal Alkane*), que foi estimado para os compostos individuais, de acordo com a equação 3, onde cada valor negativo foi substituído por zero (Ladji *et al.*, 2009). Os valores para WNA total em cada sítio estão na Tabela 9.

$$WNA\ (C_n) = C_n - 0{,}5 \times (C_{n+1} + C_{n-1}) \quad \textbf{(3)}$$

Diagramas de distribuição de fontes foram traçados incluindo os valores de WNA de cada homólogo, e que correspondem à contribuição biogênica. O restante da concentração (ng m^{-3}) de cada *n*-alcano, corresponde à contribuição antrópica.

Em SPA 07 as fontes antrópicas foram responsáveis por 92% das emissões de *n*-alcanos, o C_{31} foi o principal *n*-alcano associado às fontes biogênicas, que contribuíram com 8% da concentração total (Figura 39).

Em SPA 08 o C_{27} foi o principal *n*-alcano associado às fontes biogênicas, que tiveram participação em 10% nas emissões de *n*-alcanos, já as fontes antrópicas correspondem a 90% da origem destes compostos (Figura 40).

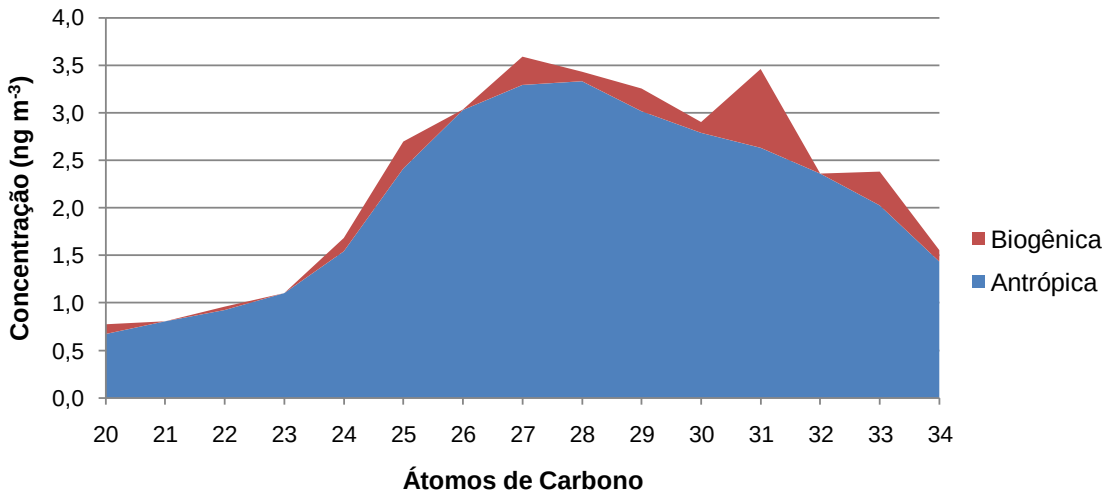


Figura 39. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em SPA 07.

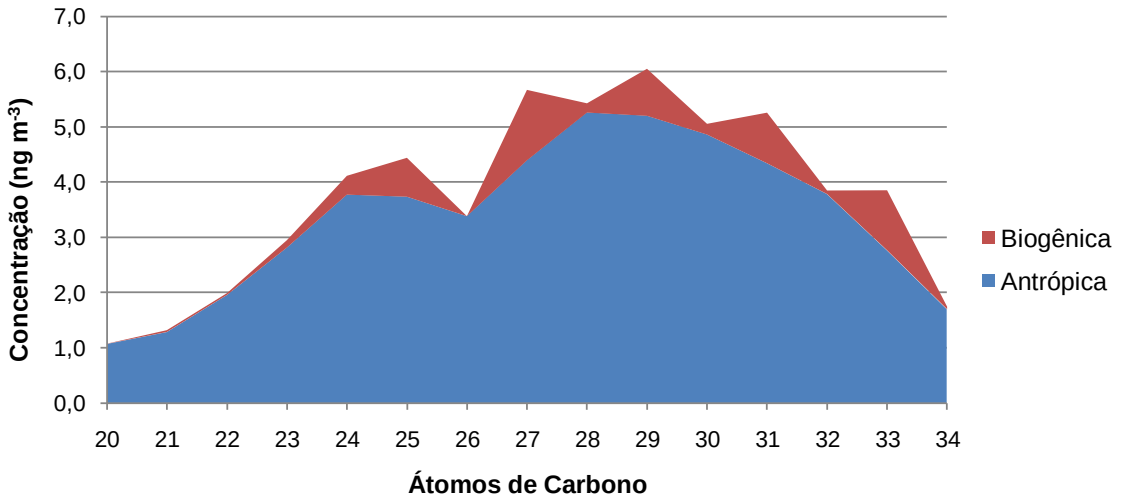


Figura 40. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em SPA 08.

Nos sítios BOI (Figura 41) e BOV (Figura 42), 6% das emissões de *n*-alcanos foram provenientes de ceras das plantas, onde o C_{25}, C_{27} e C_{29} foram os *n*-alcanos

com as maiores participações. As emissões antrópicas contribuíram com 94% do da concentração total.

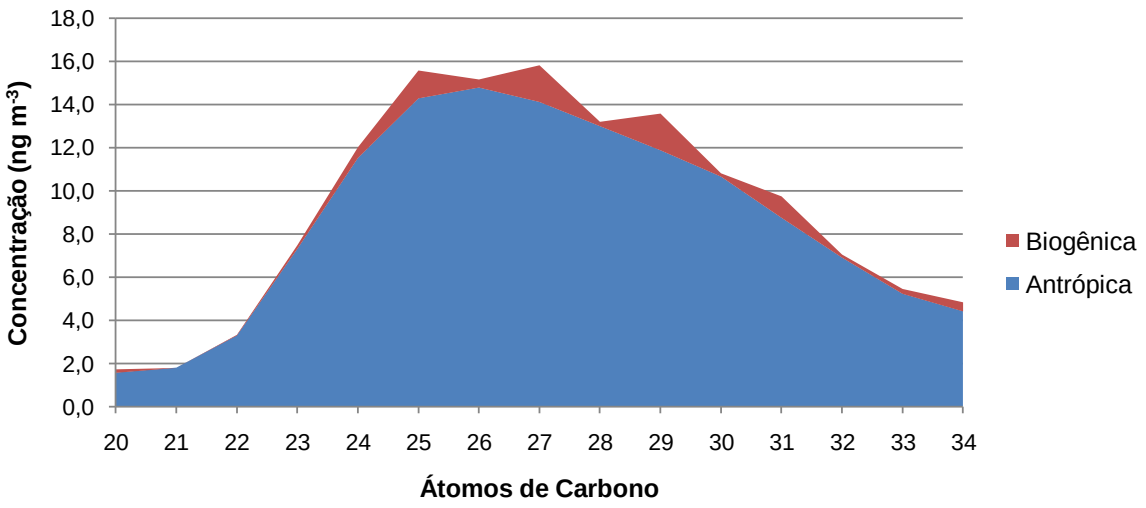


Figura 41. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em BOI.

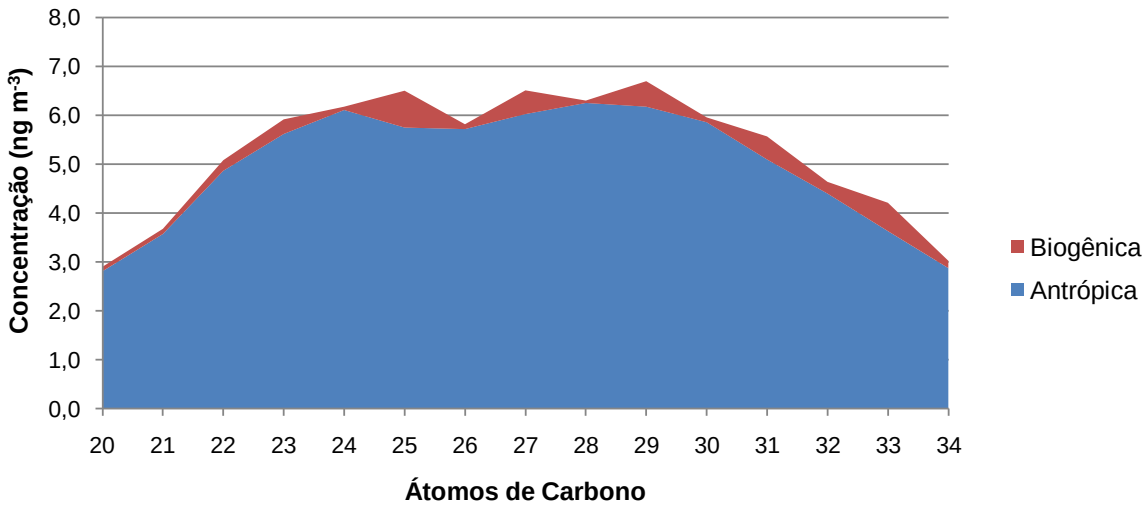


Figura 42. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em BOV.

No sítio BAI a contribuição das fontes biogênicas foi de 8% nas emissões de *n*-alcanos, onde C_{27} e C_{29} foram os *n*-alcanos com as maiores contribuições,

enquanto as fontes antrópicas foram responsáveis por 92% da concentração total (Figura 43).

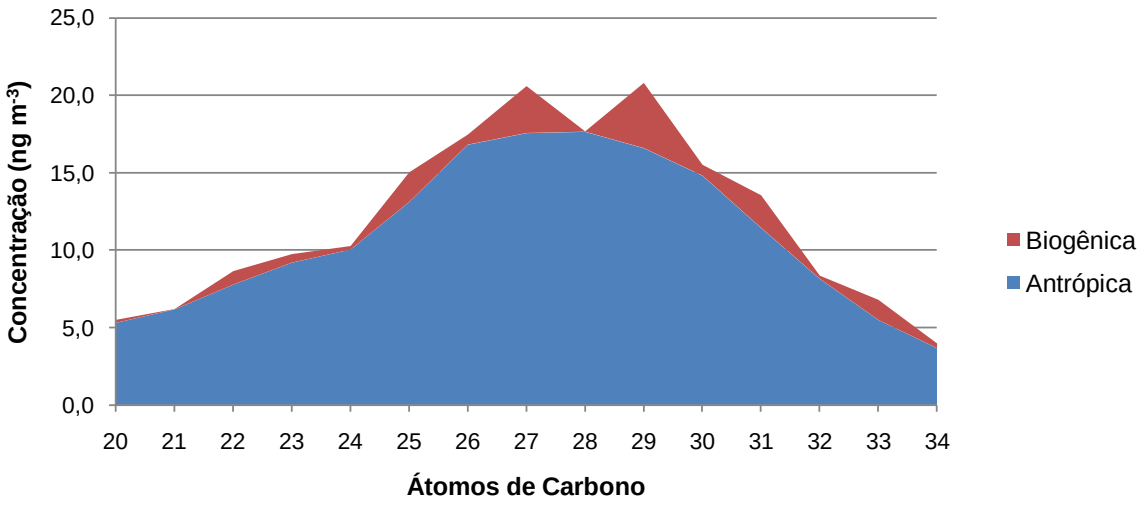


Figura 43. Diagrama de distribuição de fontes para n-alcanos em BAI.

4.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Neste estudo foram analisados 14 HPA, dentre os quais 12 estão entre os 16 HPA incluídos na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), mais o Benzo(e)pireno, citado pelo Instituto Nacional de Saúde Ocupacional e Segurança (NIOSH) (EPA, 1998; NIOSH 1994).

Os HPA analisados de acordo com sua ordem de eluição foram: 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(ghi)perileno (BPe).

A Tabela 10 apresenta as concentrações médias para cada composto e o total de HPA encontrado nos sítios estudados.

Tabela 10. Médias das concentrações individuais e totais de HPA para cada sítio (ng m^{-3}).

HPA	SPA 07	SPA 08	BOI	BOV	BAI
Fenantreno	0,3 ± 0,1	2,1 ± 0,8	2,7 ± 0,4	1,8 ± 0,6	1,0 ± 0,6
Antraceno	0,5 ± 0,2	2,6 ± 1,5	2,8 ± 1,0	2,7 ± 0,5	1,2 ± 0,6
Fluoranteno	0,6 ± 0,1	2,2 ± 0,6	3,0 ± 1,1	1,9 ± 0,6	1,2 ± 0,3
Pireno	0,4 ± 0,2	1,7 ± 0,7	2,7 ± 1,5	1,7 ± 0,2	0,8 ± 0,3
Benzo(a)antraceno	0,6 ± 0,1	1,4 ± 0,3	2,1 ± 0,9	1,9 ± 0,4	0,9 ± 0,2
Criseno	0,8 ± 0,5	1,6 ± 0,9	3,1 ± 0,5	1,8 ±0,4	0,9 ± 0,3
Benzo(b)fluoranteno	1,8 ±0,5	2,4 ± 1,5	4,9 ± 0,4	2,6 ± 1,1	1,6 ± 0,6
Benzo(k)fluoranteno	1,0 ± 0,1	2,9 ± 0,6	4,7 ± 0,9	2,4 ± 0,9	1,5 ± 0,4
Benzo(e)pireno	0,7 ± 0,3	2,5 ± 0,5	2,8 ± 1,0	3,5 ± 1,1	1,1 ± 0,3
Benzo(a)pireno	0,7 ± 0,3	2,2 ± 0,8	3,4 ± 1,0	2,7 ± 0,8	1,0 ± 0,1
Indeno(1,2,3-cd)antraceno	0,4 ± 0,3	1,4 ± 0,4	2,5 ± 0,7	2,2 ±0,6	1,2 ±0,3
Dibenzo(a,h)antraceno	1,5 ± 0,8	1,6 ± 1,0	4,0 ± 0,9	4,7 ± 1,0	2,1 ± 0,1
Benzo(g,h,i)perileno	1,1 ± 0,6	1,6 ± 0,1	5,3 ± 2,2	4,3 ± 2,1	1,5 ± 0,5
Reteno0	-	0,8 ± 0,3	-	-	-
TOTAL	**10,4 ± 1,3**	**27,0 ± 9,4**	**44,0 ± 16,6**	**34,2 ± 10,0**	**16,0 ± 2,0**

A concentração total de HPA no sítio SPA 07 foi 10,4 ng m^{-3}, enquanto em SPA 08 foi 27 ng m^{-3}. Bourotte *et al.* (2005) durante o inverno de 2002 obtiveram uma concentração de 13,3 ng m^{-3} para HPA no mesmo sítio deste estudo. No complexo industrial com intenso tráfego de veículos pesados em Cubatão, a 70 km

de São Paulo, Allen *et al.* (2008) obtiveram uma concentração de 16,7 (4,8 – 28,4) ng m^{-3} para HPA durante novembro de 2004.

A menor concentração total de HPA para SPA 07 pode estar relacionada com a precipitação (174,7 mm) e temperatura média (22,6 ºC) durante a campanha de amostragem, superiores à de SPA 08 (52,8 mm e 18 ºC), favorecendo a deposição e volatilização, além da fotoxidação dos HPA devido à radiação solar e a presença de oxidantes como ozônio (O_3), radical hidroxila e óxidos de nitrogênio. Segundo o relatório da CETESB para ano de 2007, o mês de março (época de amostragem neste estudo para SPA 07) juntamente com outubro e dezembro foram os meses onde ocorreram as maiores ultrapassagens do padrão de qualidade do ar para o O_3 (1 hora – 160 μg m^{-3}) em São Paulo. A estação IPEN-USP foi a que apresentou mais dias de ultrapassagens durante o ano: 47 do padrão, sendo que 19 excederam o nível de atenção (200 μg m^{-3}).

Em 2008, houve menor ocorrência de eventos de altas concentrações do O_3 na região que nos anos anteriores, devido à maior frequência de precipitação no período de maior ocorrência deste poluente (setembro a março). Desta maneira, houve um número maior de horas de nebulosidade, principalmente à tarde e, consequentemente, redução da radiação solar incidente, que é um dos mais importantes parâmetros na formação de O_3 (CETESB, 2008).

No sítio BOI a concentração total de HPA foi 44 ng m^{-3} e no sítio BOV 34,2 ng m^{-3}. Estas concentrações relativamente altas nestes dois sítios em Bogotá são favorecidas pelas baixas temperaturas (14 - 15ºC) e velocidades dos ventos (1,1 m s^{-1}), além da ocorrência de inversões térmicas durante a campanha de amostragem, que como comentado anteriormente dificultam a dispersão dos poluentes.

A concentração total de HPA no sítio BAI foi 16 ng m^{-3}, dentre os sítios estudados, é o que possui melhores condições favoráveis para a dispersão dos poluentes. A velocidade média do vento durante a campanha de amostragem foi 3,7 m s^{-1}, superior às velocidades médias nos demais sítios deste estudo (1,1 a 1,5 m s^{-1}).

Marques *et al.* (2009) em uma região suburbana no Rio de Janeiro impactada por emissões industriais e veiculares obtiveram uma concentração para HPA de 8,99 ng m^{-3} durante os anos de 2006 e 2007.

Em Salvador, da Rocha *et al.* (2009) obtiveram uma concentração para HPA de 7,74 ng m^{-3} e 12,23 ng m^{-3}, no Porto de Aratu (outubro a novembro de 2004) e em uma estação de ônibus (julho de 2005), respectivamente.

Dallarosa *et al.* (2005) em um estudo realizado na cidade de Porto Alegre entre os anos de 2001 e 2002 encontraram valores para concentração de HPA de 5,22 ng m^{-3} em um sítio próximo à duas rodovias federais e 11,24 ng m^{-3} em outro localizado na área urbana da cidade.

Hong *et al.* (2007) em uma região industrial na cidade de Xiamen na China obtiveram uma concentração para HPA de15,4 ng m^{-3} durante o inverno de 2004 e 2005.

Em Santiago do Chile, Kavouras *et al*. (1999) entre julho e agosto de 1997 encontraram valores para concentração de HPA na faixa entre 0,68 e 11,14 ng m^{-3}.

Ladji *et al.* (2009) em um sítio urbano em Alger na Argélia durante o inverno entre 2005 e 2006 obtiveram uma concentração para HPA de 29,3 ng m^{-3}.

Em um sítio urbano na Philadelphia nos EUA, Li *et al.* (2006) obtiveram uma concentração para HPA de 2,9 ng m^{-3} durante o ano de 2000.

Yang *et al.* (2006) em Taiwan durante a queima de palha de arroz no verão e outono de 2004 obtiveram uma concentração para HPA de 33 ng m^{-3}.

BbF, BkF, DBA e BPe foram os compostos mais abundantes em SPA 07, BOI, BOV e BAI. Em SPA 08, Ant, Fla, BbF, BkF, BeP e BaP foram os compostos majoritários.

InP, BbF e BPe foram observados como os compostos mais abundantes em São Paulo (De Martinis *et al.*, 2002; Vasconcellos *et al*., 2003; Bourotte *et al*., 2005) e outras cidades brasileiras como Cubatão (Allen *et al*., 2009), Rio de Janeiro (Azevedo *et al*., 1999) e Porto Alegre (Dallarosa *et al*., 2005).

Magalhães *et al*. (2007) observaram em um estudo realizado durante a temporada de queima de cana de açúcar em duas cidades no interior do estado de São Paulo a abundância de BaA, BeP, InP e BPe. Em uma região da Floresta Amazônica impactada pela queima de biomassa, foram identificados como os HPA majoritários: B(bjk)F, BeP, InP e BPe (Vasconcellos *et al.*, 1998).

É importante enfatizar que o combustível utilizado no Brasil possui uma composição diferente com relação à de outros países, com uma porcentagem significante da frota de veículos movida a etanol ou com a mistura de gasolina e 22% de etanol. Desta maneira, existe a possibilidade de um padrão diferente para a distribuição de HPA no material particulado.

Segundo Marr *et al.* (1999) veículos leves movidos a gasolina são responsáveis pela emissão de HPA com alto peso molecular. Outro estudo indica que amostras de material particulado coletado em túneis foram enriquecidas em BPe e coroneno, compostos característicos da emissão de motores veiculares movidos a gasolina (Miguel *et al.*, 1998). Kulkarni e Venkataraman, (2000) identificaram Fla, Pir, BbF e

BkF para veículos pesados movidos a diesel , e Khalili *et al*. (1995) verificaram que Ant, Fen, Fla e Pir são traçadores para a queima de madeira e Ant, Fen, Fla, Pir, BaA e Cri para a queima de carvão.

Okona-Mensah *et al.* (2005) apontam o DBA com um potencial carcinogênico dez vezes maior que o BaP, este composto está associado a fontes estacionárias, o que sugere a influência de emissão industrial nestes sítios (Fang *et al.*, 2004).

Um critério utilizado para caracterizar a fração de HPA do material particulado estudado é agrupar os compostos que possuem propriedades carcinogênicas e aqueles que são derivados de combustão.

Segundo a Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC), os HPA carcinogênicos (BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e InP) possuem alto peso molecular e estão especialmente associados com as partículas atmosféricas (IARC, 2006).

Os HPA derivados de combustão vêm sendo classificados por alguns autores (Rogge *et al*., 1993; Kavouras *et al*., 1999; Mandalakis *et al.*, 2002; Bi *et al*., 2002; Manoli *et al.*, 2004; Bourotte *et al*., 2005; Sienra *et al.*, 2005; Wang *et al*., 2006), e incluem Fla, Pir, Cri, BbF, BkF, BaA, BeP, BaP, InP e BPe.

Na Figura 44 está o gráfico que mostra a contribuição (%) de cada uma destas classes de HPA, carcinogênicos e derivados de combustão, para cada sítio.

As espécies carcinogênicas juntas contribuíram com 57%, 46%, 49%, 48% e 51% do total de HPA determinado em SPA 07, SPA 08, BOI, BOV e BAI, respectivamente. Estes valores são menores que os encontrados em São Paulo (69%, Bourotte *et al*., 2005) e sítios de Salvador (67%-70%), exceto pelo sítio localizado em uma estação de ônibus (40%) (Rocha *et al*., 2009). Na região industrial de Cubatão as espécies carcinogênicas representaram 59% (Allen *et al*.,

2008). Hong *et al*. 2007 em uma área urbana na China determinaram uma contribuição maior destas espécies durante o outono (31,1%) do que no inverno (15%).

A contribuição dos compostos provenientes de combustão com relação ao total de HPA foi de 78% em SPA 07 e BOI, 76% em SPA 08 e 73% em BOV e BAI. Em Santiago do Chile foi obtido um valor comparável ao deste estudo de 78% (Kavouras *et al*., 1999). Bourotte *et al*. (2005) encontraram uma contribuição maior em São Paulo tanto para partículas grossas (91%) quanto para as finas (94%).

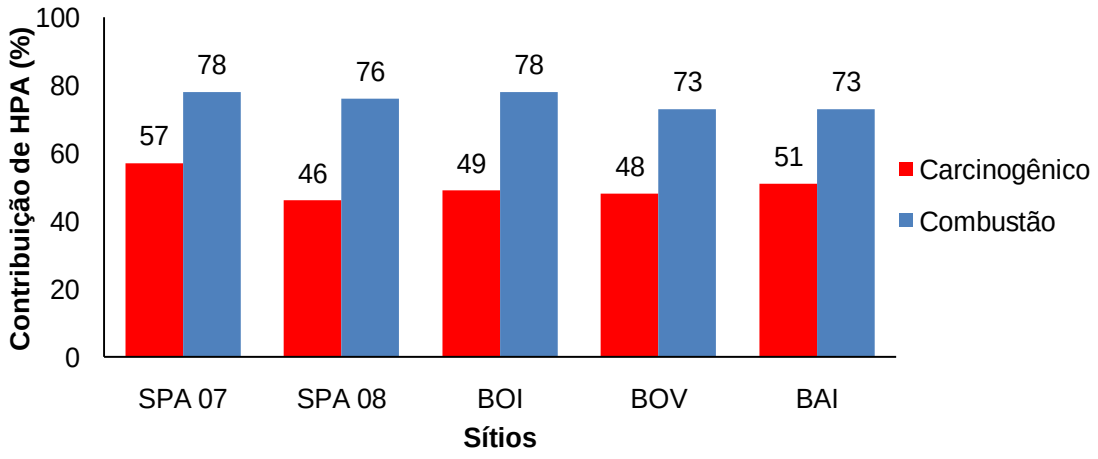


Figura 44. Contribuição de HPA (%) carcinogênicos e derivados de combustão em cada sítio.

BaP é o HPA mais estudado, sendo amplamente utilizado como um indicador da qualidade do ar, devido à sua reconhecida atividade carcinogênica e o único classificado no grupo 1, ou seja, comprovadamente carcinogênico para humanos (WHO 2000; IARC 2006).

As maiores concentrações deste composto foram observadas em BOI (3,44 ng m^{-3}), BOV (2,68 ng m^{-3}) e SPA 08 (2,17 ng m^{-3}). Em BAI e SPA 07 as concentrações foram 1,04 e 0,74 ng m^{-3}, respectivamente.

As concentrações de BaP obtidas nos sítios deste estudo foram maiores que em Los Angeles, Estados Unidos (0,29 ng m^{-3}) (Fraser *et al.*, 1998), Sevilla, Espanha (0,56 ng m^{-3}) (Gutierrez-Daban *et al.*, 2005), Londres, Inglaterra (0,27 ng m^{-3}) (Kendall *et al.*, 2001), Munique, Alemanha (0,66 ng m^{-3}) (Schnelle-Kreis *et al.*, 2001), Hong Kong, China (0,15 ng m^{-3}) e Melbourne, Austrália (0,17 ng m^{-3}) (Panther *et al.*, 1999).

Apesar de ser o HPA com maior poder carcinogênico, o BaP é facilmente degradado na presença de luz solar e oxidantes. Deste modo, a concentração apenas de BaP não fornece uma adequada indicação do risco causado por todos os HPA, e o caráter carcinogênico destes compostos pode ser subestimado em determinadas condições se apenas o BaP for considerado como o representativo da carcinogenicidade. Para uma melhor quantificação da carcinogenicidade do aerossol relacionada com a fração dos HPA, vem sendo utilizado o *BaP-equivalent carcinogenic power* (BaPE) (Mastral *et al.*, 2003; Wang *et al*., 2006).

O BaPE é um índice que parametriza o risco à saúde humana relacionado com a exposição à HPA, é calculado através da soma das multiplicações das concentrações de cada composto pelo seu respectivo fator carcinogênico obtido por estudos realizados em laboratório (equação 4) (Cecinato, 1997; Bi *et al*., 2002; Ladji *et al.*, 2009):

$$BaPE = BaA \times 0{,}06 + B(b+k)F \times 0{,}07 + BaP + DBA \times 0{,}6 + InP \times 0{,}08 \quad \textbf{(4)}$$

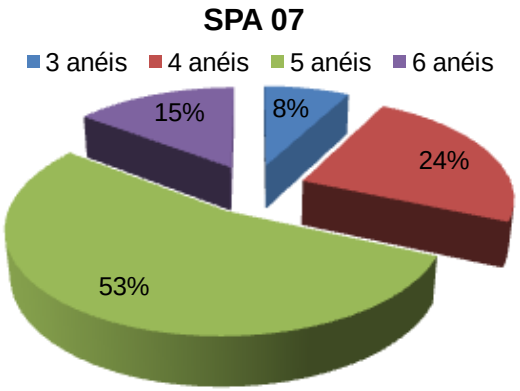
Os valores de BaPE em SPA 07 (0,8-2,4) e BAI (2,5-3,0) foram menores que em SPA 08 (1,1-12,2), BOI (4,6-8,9) e BOV (3,9-9,2). Em todos os sítios os valores médios de BaPE estiveram acima de 1,0, o que representa um significante risco de câncer (Cecinato *et al.*, 1998; Marino *et al.*, 2000). Na atmosfera urbana de Guangzhou, China foram encontrados valores maiores para BaPE (0.95- 21.69) (Bi *et al*., 2002).

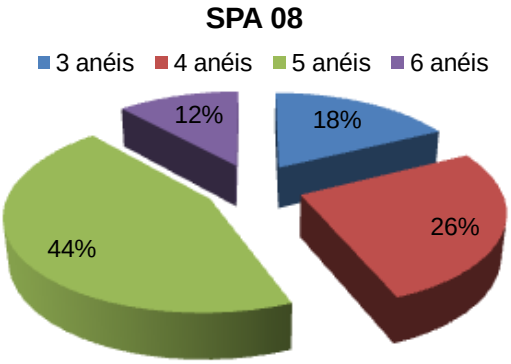
A classificação dos HPA também pode ser realizada baseada no número de anéis, que foi utilizada para a construção de uma distribuição padrão dos HPA em cada sítio (Figura 45).

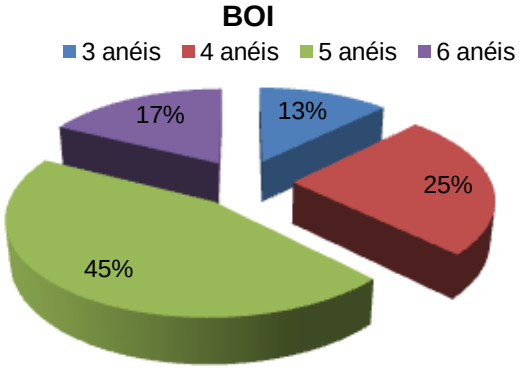
Em todos os sítios é possível observar a predominância dos compostos que possuem 5 anéis, sendo que em SPA 07 esta classe representa mais da metade (53%) do total de HPA. A segunda maior classe representativa dos HPA nos sítios estudados constituem os compostos com 4 anéis. Bourotte *et al*., 2005 observaram em São Paulo uma maior contribuição de compostos com 6 anéis (49%).

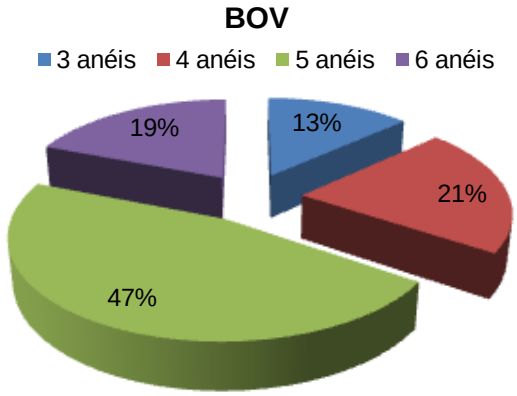
Khalili *et al.* (1995) determinaram a composição química das principais fontes de HPA atmosférico em Chicago de 1990 a 1992, e encontraram que os HPA com 2 ou 3 anéis foram responsáveis por 92%, 65%, 99% e 80% do total da concentração dos 20 HPA analisados em amostras de túneis de rodovias, motores a diesel, forno de cozinha e combustão de madeira, respectivamente.

Marr *et al*. (1999) e Rogge *et al*. (1993) observaram que os HPA com 3 anéis foram os compostos dominantes na exaustão de veículos pesados enquanto os HPA com 4 e 5 anéis foram em sua maioria emitidos por veículos leves.


SPA 07
3 anéis
4 anéis
5 anéis
6 anéis
8%
24%
53%
15%


SPA 08
3 anéis
4 anéis
5 anéis
6 anéis
18%
26%
44%
12%


BOI
3 anéis
4 anéis
5 anéis
6 anéis
13%
25%
45%
17%



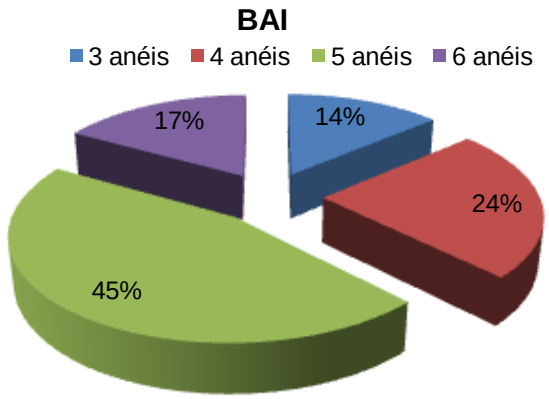


Figura 45. Distribuição dos HPA (%) de acordo com o número de anéis para cada sítio.

As concentrações de específicos HPA vêm sendo utilizadas para a identificação das fontes de emissões através do cálculo de razões diagnósticas. Muitos estudos desenvolveram e utilizam um determinado valor ou uma faixa de valores das razões entre alguns HPA para atribuição dessas fontes de combustão (Grimmer *et al.*, 1983; Rogge *et al.*, 1993; Khalili *et al.*, 1995; Kavouras *et al.*, 2001;

Yassaa *et al.*, 2001a; Vasconcellos *et al.*, 2003; Ravindra *et al.*, 2006; Galarneau, 2008; Alves, 2008).

Na Tabela 11 são apresentadas as razões diagnósticas de HPA encontradas para todos os sítios e as respectivas atribuições das fontes obtidas da literatura.

A relação BeP/(BeP+BaP) é afetada pela intensa reatividade na atmosfera já que BaP é facilmente decomposto por oxidantes e pela radiação solar. A emissão recente destes compostos possui uma concentração de BeP e BaP similares (Grimmer *et al.*, 1983), deste modo esta relação pode ser referente ao índice do tempo das partículas na atmosfera. Em SPA 07, esta relação (0,50) indica que ocorreram emissões com concentrações equivalentes destes HPA, em BOI o valor obtido (0,45) sugere uma fonte local de emissão de BaP. Para os sítios de SPA 08 (0,53), BOV (0,56) e BAI (0,52), a relação representa uma degradação de BaP. Segundo estudos realizados por (Yang *et al.*, 1998), o BeP é um dos indicadores de fontes estacionárias (emissões industriais).

Os valores das razões InP/(InP+BPe), BaA/Cri, BPe/BaP estão próximos dos reportados na literatura para emissões veiculares, industriais, exaustão de diesel e gasolina nos sítios.

A combustão de madeira está representada nos sítios SPA 08, BOI, BOV e BAI pelas razões BaA/(BaA+Cri) e BbF/BkF. HPA emitidos pela queima de madeira em São Paulo também foram observados em estudo anterior (Vasconcellos *et al.*, 2003), e podem estar relacionados com o transporte de massas de ar de áreas rurais, eventualmente das regiões de queima de biomassa.

Tabela 11. Razões diagnósticas entre HPA obtidas para este estudo e da literatura, atribuídas a fontes específicas.

Sítios	BeP/(BeP+BaP)	InP/(InP+BPe)	BaA/Cri	BaA/(BaA+Cri)	BbF/BkF	BPe/BaP
SPA 07	0,50	0,28	0,77	0,43	1,84	1,51
SPA 08	0,53	0,46	0,85	0,46	0,83	0,75
BOI	0,45	0,32	0,67	0,40	1,05	1,52
BOV	0,56	0,33	1,06	0,51	1,05	1,62
BAI	0,52	0,43	0,98	0,49	1,09	1,47
Literatura						
Veicular			0,54 – 1,3 [e]	0,38 – 0,60 [g]		
Exaustão gasolina	0,6 – 0,8 [a]	0,21 – 0,22 [c]	0,28 – 1,20 [a]	0,37 [a,g]	1,1 – 1,5 [i]	2,5 – 3,3 [a]
Exaustão diesel	0,70 [a]	0,35 – 0,70 [a]	0,17 – 0,36 [f]	0,45 [a, b g]		1,2 – 2,2 [a]
Industrial		0,30 – 0,57 [d]				0,02 – 0,06 [d]
Combustão madeira	0,34 [g]			0,48-0,54 [a, g, h]	0,8 – 1,1[i]	
Emissão recente	0,50 [b]					

[a] Rogge et al. (1993).
[b] Grimmer et al. (1983).
[c] Khalili et al. (1995).
[d] Yang et al. (1998).
[e] Vasconcellos et al. (2003).
[f] Simcik *et al.* (1999).
[g] Li e Kamens, (1993).
[h] Stroher *et al.* (2007).
[i] Dickhut *et al.* (2000).

Em todas as amostras do sítio SPA 08 foi identificado o reteno (1-metil-7-isopropilfenantreno) formado a partir da degradação térmica do ácido abiético presente em resinas na madeira de coníferas (Ramdahl, 1983; Simoneit *et al.*, 1993; Bi *et al*., 2003). A concentração média de reteno obtida em SPA 08 foi de 0,82 ng m^{-3}. Na região da floresta Amazônica Vasconcellos *et al*. 1998 encontraram uma concentração de 0,018 ng m^{-3} . Na área urbana de Santiago, Chile (Didyk *et al.*, 2000) obtiveram uma maior concentração (7 ng m^{-3}), atribuída à utilização doméstica e industrial da combustão de madeira, além de queimadas em regiões florestais próximas ao sítio de amostragem. (Bari *et al.*, 2009) em uma área residencial com florestas ao seu redor na Alemanha encontraram concentrações na faixa de 0,02 a 3,4 ng m^{-3}. Em estudos realizados nos Estado Unidos com o material particulado fino ($MP_{2,5}$), foram obtidas concentrações na faixa de 0,114 a 3,24 ng m^{-3} no Colorado (Brinkman *et al.*, 2009), e 0,16 a 11,06 ng m^{-3} em Denver (Dutton *et al.*, 2009). A Figura 46 representa a concentração diária de reteno encontrada em SPA 2008.

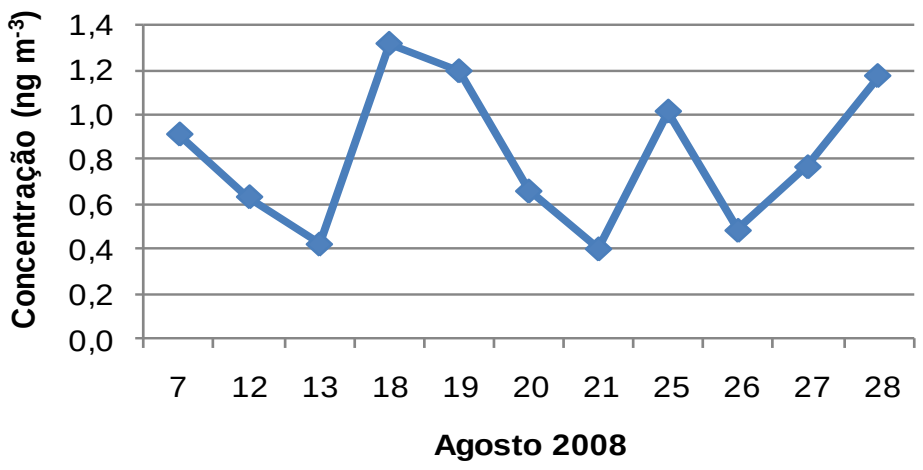


Figura 46. Concentração diária para o reteno (ng m^{-3}) em SPA 08.

Considerando o dia com a maior concentração para o reteno (18/08/08- 1,31 ng m^{-3}), foi realizada a análise da trajetória de massas de ar (Figura 47 e Figura 48). Apresentando cerca de 1 dia de percurso no mar, entrando no continente pelo Espírito Santo a 2.000 m acima da superfície, passando por diversos focos de queimadas em Minas Gerais e no interior de São Paulo até atingir o ponto de amostragem.

Desta maneira, é possível perceber que as prováveis origens do reteno para esta data são regiões de queima de biomassa, principalmente do interior do estado de São Paulo e Minas Gerais.

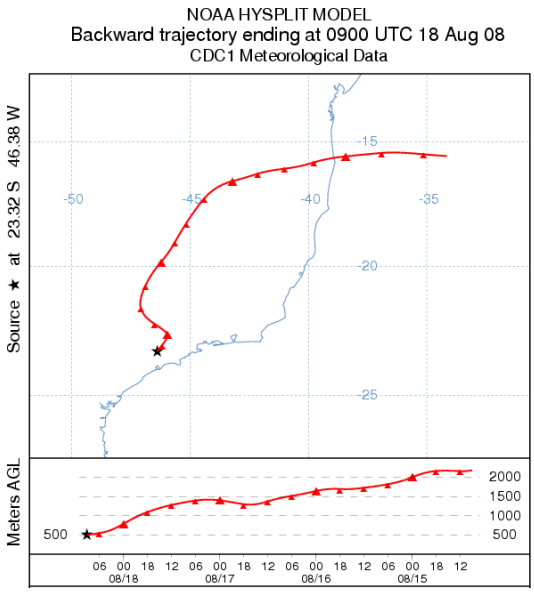


Figura 47. Trajetórias de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 18/08/08.

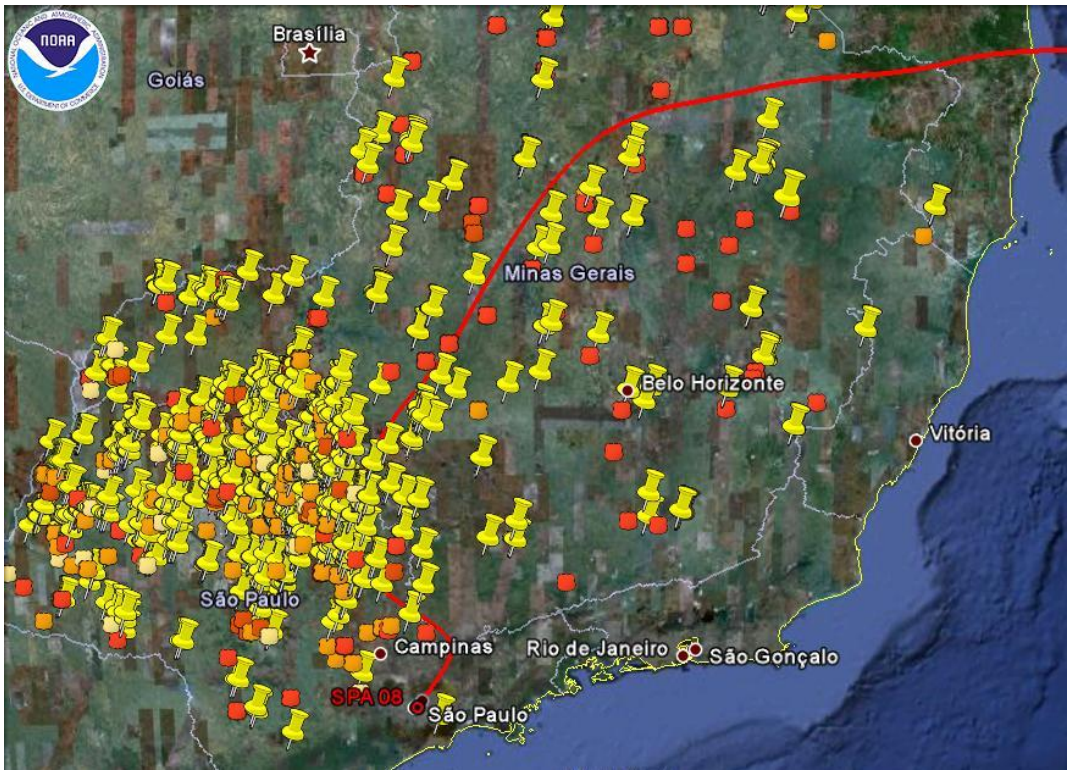


Figura 48. Trajetória de chegada de massas de ar chegando na cidade de São Paulo em 18/08/08 através do Google Earth, com a representação dos focos de queimadas.

4.6 *n*-Alcanais e *n*-Alcanonas

A série dos *n*-alcanais distribui-se entre os homólogos octanal ($C_8H_{16}O$) e o tetradecanal ($C_{14}H_{28}O$). A Tabela 12 mostra a média da concentração individual e total de *n*-alcanais para cada sítio.

Tabela 12. Concentração média individual e total de *n*-alcanais para cada sítio (ng m^{-3}).

n-alcanal	SPA 07	SPA 08	BOI	BOV	BAI
Octanal	n.d.	0,35 ± 0,01	n.d.	n.d.	n.d.
Nonanal	n.d.	0,40 ± 0,05	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,6	0,9 ± 0,1
Decanal	0,34 ±0,04	0,31 ± 0,03	2,36 ± 0,01	2,5 ± 1,0	2,7 ± 0,5

Undecanal	0,35 ±0,04	0,45 ± 0,05	0,9 ± 0,1	1,9 ±0,2	1,5 ± 0,3
Dodecanal	0,36 ±0,1	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	2,8 ± 1,0	3,8 ± 0,4
Tridecanal	0,31 ± 0,03	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,5	6,5 ± 3,0	1,9 ± 0,3
Tetradecanal	0,4 ± 0,1	0,48 ± 0,03	17,3 ± 1,6	10,5 ± 4,8	8,4 ± 2,0
TOTAL	**1,8 ± 0,6**	**2,9 ± 0,8**	**23,7 ± 3,3**	**25,9 ± 7,2**	**19,2 ± 1,1**

n.d. = não determinado.

Nos sítios BOI, BOV e BAI o aldeído encontrado em maior concentração foi o tetradecanal. Os *n*-alcanais menores que C_{20} resultam, provavelmente, da oxidação de alcanos e alcenos (Gogou *et al.*, 1998; Rogge *et al.*, 1998), o que poderia explicar as maiores concentrações totais destes compostos nos sítios BOI, BOV e BAI, onde também foram obtidas as maiores concentrações de *n*-alcanos com relação aos sítios SPA 07 e SPA 08.

O decanal, por exemplo, é um produto da ozonólise do esqualeno, um triterpeno das plantas, diretamente emitido pela vegetação; formado a partir da degradação de alcenos na atmosfera (Alves, 1999). As concentrações de decanal obtidas nos sítios deste estudo encontram-se próximas das encontradas em sítios rural em Portugal (1,24 ng m^{-3}, Alves *et al.* 2001) e florestal na Alemanha (0 – 0,17 ng m^{-3}, Plewka *et al.* 2003).

Em alguns casos, a possível ausência de *n*-alcanais de alta massa ($>C_{20}$) pode refletir a sua reatividade à oxidação resultando em ácidos *n*-alcanóicos (Alves, 2008).

A distribuição obtida para as 2-cetonas encontra-se compreendida entre a 2-decanona ($C_{10}H_{20}O$) e a 2-eicosanona ($C_{20}H_{40}O$). A Tabela 13 mostra a média da concentração individual e total de *n*-alcanonas para cada sítio.

Tabela 13. Concentração média individual e total de *n*-alcanonas para cada sítio (ng m^{-3}).

n-alcanona	SPA 07	SPA 08	BOI	BOV	BAI
2-decanona	18,3 ± 14,7	0,28 ± 0,01	2,2 ± 0,1	3,1 ± 1,6	3,1 ± 1,0
2-undecanona	0,28 ± 0,01	n.d.	0,46 ± 0,03	3,2 ± 1,7	3,9 ± 1,1
2-dodecanona	0,26 ± 0,03	0,50 ± 0,03	1,1 ± 0,7	2,6 ± 0,7	2,6 ± 0,7
2-tridecanona	0,24 ± 0,01	0,29 ± 0,01	1,4 ± 0,6	4,5 ± 1,6	5,9 ± 2,8
2-tetradecanona	0,34 ± 0,01	0,46 ± 0,05	2,2 ± 0,3	12,1 ± 4,8	19,2 ± 5,6
2-pentadecanona	2,2 ± 0,7	5,7 ± 1,8	3,2 ± 1,1	17,1 ± 4,5	15,9 ± 5,9
2-hexadecanona	2,9 ± 1,7	13,0 ± 6,2	41,1 ± 7,6	33,1 ± 7,1	16,1 ± 3,7
2-heptadecanona	0,7 ± 0,2	1,8 ± 0,8	1,07 ± 0,04	27,4 ± 5,6	28,2 ± 4,0
2-octadecanona	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,3	1,1 ± 0,1	46,2 ± 8,3	12,3 ± 2,5
2-nonadecanona	1,3 ±0,4	2,4 ± 0,7	3,5 ± 0,4	40,1 ± 7,6	25,4 ± 3,2
2-eicosanona	n.d.	0,80 ± 0,02	n.d.	18,0 ± 3,2	14,6 ± 6,2
TOTAL	**27,1 ± 3,7**	**26,1 ± 7,6**	**57,3 ± 6,2**	**207,4 ± 10,3**	**147,2 ± 22,8**

n.d. = não determinado.

Os homólogos com menos de 20 carbonos resultam de atividades antrópicas, de processos oxidativos na atmosfera ou da atuação microbiana sobre outros compostos (Simoneit *et al.*, 1988; Seinfield e Pandis 2006).

O sítio BOV foi o que apresentou a maior concentração total de *n*-alcanonas (207,4 ng m^{-3}), onde o 2-octadecanona foi o composto com maior participação (46,2 ng m^{-3}).

Em SPA 07 o composto majoritário foi o 2-decanona (18,3 ng m^{-3}), enquanto em SPA 08 e BOI o composto com maior concentração foi o 2-hexadecanona (13,0 e 41,1 ng m^{-3}, respectivamente). Este composto também foi o predominante em um

estudo realizado na Argélia, em um centro urbano (2,41 ng m^{-3}) e no aterro de lixo (22,0 ng m^{-3}) (Yassaa *et al.*, 2001a).

Em BAI o 2-heptadecanona (28,2 ng m^{-3}) e o 2-nonadecanona (25,4 ng m^{-3}) foram os compostos majoritários. Em um estudo realizado em uma planta de uma fábrica de gordura na Argélia, as concentrações dos homólogos ímpares foram predominantes sobre os homólogos pares. A maior concentração obtida foi do composto 2-heptadecanona entre 18 e 21 ng m^{-3}. As duas principais fontes atribuídas para a emissão de *n*-alcanonas foram: a combustão incompleta de material orgânico e a oxidação microbiana local de *n*-alcanos (Yassaa *et al.*, 2001b).

5. CONCLUSÃO

A composição e concentração do aerossol atmosférico foram afetadas substancialmente pelo transporte de massas de ar provenientes de regiões com queima de biomassa e pelas condições meteorológicas locais.

As condições meteorológicas nas estações de seca, como ocorrência de inversões térmicas, temperaturas baixas e menor frequência de precipitação, favoreceram o acúmulo de poluentes atmosféricos, resultando em concentrações maiores do MP_{10} nos sítios SPA 08, BOI e BAI com relação às estações úmidas para os sítios SPA 07 e BOV.

Segundo os padrões nacionais de qualidade do ar determinados no Brasil (CONAMA Nº 03/90), na Colômbia (SDA) e na Argentina (Lei Nacional 20.284) a concentração máxima diária permitida de MP_{10} é de 150 $\mu g\ m^{-3}$. Para todas as amostras no sítio de SPA nos anos de 2007 e 2008 não ocorreram ultrapassagens. Em Bogotá este valor foi ultrapassado em cinco amostras no sítio de BOI, onde em três destas a concentração de MP_{10} esteve acima de 200 $\mu g\ m^{-3}$. Já para o sítio de BOV em nenhuma amostra este valor foi ultrapassado. No sítio BAI ocorreram ultrapassagens deste valor em duas amostras.

As concentrações médias para o MP_{10} nos sítios de SPA 08, BOI e BAI ultrapassaram o valor máximo permitido pela OMS de 50 $\mu g\ m^{-3}$ para 24 horas de amostragem.

Na fração de *n*-alcanos, a presença de uma MCNR e os valores de IPC obtidos para todos os sítios, reflete a incorporação de contaminantes associados às

atividades antrópicas. Também foram identificados dois compostos ramificados considerados traçadores de queima de derivados de petróleo: o pristano e o fitano.

Através do C_{max} obtido para SPA 07 e 08, BOI, BOV e BAI é possível notar uma assinatura biogênica de resíduos cerosos produzidos por plantas.

A presença de marcadores moleculares biogênicos confirma a importante contribuição de produtos sintetizados ou derivados das plantas urbanas de elevado porte em todos os sítios.

Por meio de diagramas de distribuição construídos foi possível observar que as fontes antrópicas são responsáveis por cerca de 90% das emissões de *n*-alcanos nos sítios estudados.

BbF, BkF, DBA e BPe foram os HPA mais abundantes em SPA 07, BOI, BOV e BAI. Em SPA 08, Ant, Fla, BbF, BkF, BeP e BaP foram os compostos majoritários. Segundo estudos realizados, os HPA com alto peso molecular estão associados às emissões de veículos leves movidos à gasolina.

Os HPA carcinogênicos contribuíram com 57%, 46%, 49%, 48% e 51% do total de HPA determinado em SPA 07, SPA 08, BOI, BOV e BAI, respectivamente. A contribuição dos compostos provenientes de combustão com relação ao total de HPA foi de 78% em SPA 07 e BOI, 76% em SPA 08 e 73% em BOV e BAI.

Os valores médios de BaPE, índice que parametriza o risco à saúde humana relacionado com a exposição à HPA, estiveram acima de 1,0 em todos os sítios, o que representa um significante risco de câncer.

Através das razões diagnósticas entre alguns HPA, conclui-se que as principais fontes de emissões de HPA em todos os sítios são provenientes da queima de combustíveis fósseis, atividades industriais e da queima de madeira.

Reteno, HPA proveniente da queima de coníferas, foi identificado nas amostras de SPA 08 e através da análise das trajetórias de massas de ar para o dia com as maior concentração deste composto, observa-se que sua possível origem é a região de queima de biomassa no interior do estado de São Paulo.

Os *n*-alcanais (< C_{20}) identificados nos sítios deste trabalho podem ser originados a partir da oxidação de alcanos e alcenos. As *n*-alcanonas (< C_{20}) podem ter como origem atividades antrópicas, processos oxidativos na atmosfera ou atuação microbiana sobre outros compostos. As maiores concentrações destes compostos foram observadas em no sítio BOV.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS, M. R. B., SIMONEIT, B. R. T. (1997). Gas chromatographic and gas chromatographic-mass spectrometric characterization of biogenic and petrogenic organic matter in the atmosphere. *Malaysian Journal of Analytical Science* **3**, 9–23.

ALLEN, A. G., DA ROCHA, G. O., CARDOSO, A. A., PATERLINI, W. C., MACHADO, C. M. D., DE ANDRADE, J. B. (2008). Atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons from road transport in southeast Brazil. *Transportation Research Part D* **13**, 483-490.

ALVES C., PIO C.A., DUARTE A., SILVA A., SANTOS C. (1999) Composição orgânica de partículas atmosféricas colhidas na Giesta. *Actas da 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente. 20-22/10/1999, Lisboa, Portugal.*

ALVES, C., PIO, C., DUARTE, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment* **35**, 5485-5496.

ALVES, A. (2005). Atmospheric aerosols: Historical perspective, sources, chemical formation processes and organic composition. *Quimica Nova* **28**, 859-870.

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

ALVES, C. (2008). Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Anais Da Academia Brasileira De Ciencias* **80**, 21-82.

AMADOR-MUNOZ, O., VILLALOBOS-PIETRINI, R., AGAPITO-NADALES, M. C., MUNIVE-COLIN, Z., HERNANDEZ-MENA, L., SANCHEZ-SANDOVAL, M., GOMEZ-ARROYO, S., BRAVO-CABRERA, J. L., GUZMAN-RINCON, J. (2010). Solvent extracted organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons distributed in size-segregated airborne particles in a zone of Mexico City: Seasonal behavior and human exposure. *Atmospheric Environment* **44**, 122-130.

ANDRADE, S. J. Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de PHAs em material particulado atmosférico. 2004 Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista- Unesp, Araraquara, 2004.

ARTAXO, P., DE CAMPOS, R. C., FERNANDES, E. T., MARTINS, J. V., XIAO, Z. F., LINDQVIST, O., FERNANDEZ-JIMENEZ, M. T., MAENHAUT, W. (2000). Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmospheric Environment* **34**, 4085-4096.

AZEVEDO, D. A., MOREIRA, L. S., DE SIQUEIRA, D. S. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment* **33**, 4987-5001.

AZEVEDO, D. D., DOS SANTOS, C. Y. M., NETO, F. R. D. (2002). Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. *Atmospheric Environment* **36**, 2383-2395.

BARI, M. A., BAUMBACH, G., KUCH, B., SCHEFFKNECHT, G. (2009). Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas. *Atmospheric Environment* **43**, 4722-4732.

BI, X., SHENG, G., P., P., ZHANG, Z., FU, J. (2002). Extractable organic matter in PM10 from LiWan district of Guangzhou City, PR China. *Science Total Environmental 213-228* **30**, 213-228.

BI, X. H., SHENG, G. Y., PENG, P., CHEN, Y. J., ZHANG, Z. Q., FU, J. M. (2003). Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment* **37**, 289-298.

BI, X. H., SIMONEIT, B. R. T., SHENG, G. Y., MA, S. X., FU, J. M. (2008). Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. *Atmospheric Research* **88**, 256-265.

BILOS, C., COLOMBO, J. C., SKORUPKA, C. N., PRESA, M. J. R. (2001). Sources, distributions and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution* **111**, 149-158.

BINABAS, M. R., SIMONEIT, B. R. T. (1996). Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: Initial study. *Atmospheric Environment* **30**, 2779-2793.

BOGO, H., NEGRI, R. M., ROMAN, E. S. (1999). Continuous measurement of gaseous pollutants in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment* **33**, 2587-2598.

BOGO, H., OTERO, M., CASTRO, P., OZAFRAN, M. J., KREINER, A., CALVO, E. J., NEGRI, R. M. (2003). Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment* **37**, 1135-1147.

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 Sao Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment* **39**, 3799-3811.

BRASSEUR, G. P., ORLANDO, J. J., TYNDALL, G. S. Atmospheric chemistry and global change. New York, USA: Oxford University Press. 1999

BRAUN, A., SHAH, N., HUGGINS, F. E., HUFFMAN, G. P., WIRICK, S., JACOBSEN, C., KELLY, K., SAROFIM, A. F. (2004). A study of diesel PM with X-ray microspectroscopy. *Fuel* **83**, 997-1000.

BRINKMAN, G. L., MILFORD, J. B., SCHAUER, J. J., SHAFER, M. M., HANNIGAN, M. P. (2009). Source identification of personal exposure to fine particulate matter using organic tracers. *Atmospheric Environment* **43**, 1972-1981.

CARRERAS, H. A., WANNAZ, E. D., PEREZ, C. A., PIGNATA, M. L. (2005). The role of urbana ir pollutants on the performance of heavy metal accumulation in *Usnea amblyoclada*. *Environmental Research* **97**, 50-57.

CARVALHO-OLIVEIRA, R., POZO, R. M. K., LOBO, D. J. A., LICHTENFELS, A. J. F. C., MARTINS-JUNIOR, H. A., BUSTILHO, J. O. W. V., SALKI, M., SATO, I. M., SALDIVA, P. H. N. (2005). Diesel emissions significantly influence composition and mutagenicity of ambient particles: a case study in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Research* **98**, 1-7.

CASTANHO, A. D. A., ARTAXO, P. (2001). Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment* **35**, 4889-4902.

CASTANHO, A. D. A. Propriedades ópticas das partículas de aerossol e uma nova metodologia para obtenção de profundidade óptica via satélite sobre São Paulo. 2005 Doutorado- Instituto de Física, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, 2005.

CECINATO, A. (1997). Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), benz(a)pyrene (BaPY) and nitrated-PAH (N-PAH) in suspended particulate matter - (Proposal for revision of the Italian Reference Method). *Annali Di Chimica* **87**, 483-496.

CECINATO, A., CICCIOLI, P., BRANCALEONI, E., ZAGARI, M. (1998). PAH and N-PAH in the urban atmosphere of Rome and Milan. *Annali Di Chimica* **88**, 369-380.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2007. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2007. São Paulo, Brasil Série Relatórios.

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

CHAN, C. K., YAO, X. (2008). Air pollution in mega cities in China. *Atmospheric Environment* **42**, 1-42.

CHENG, Y., LI, S. M., LEITHEAD, A., BROOK, J. R. (2006). Spatial and diurnal distributions of n-alkanes and n-alkan-2-ones onPM(2.5) aerosols in the Lower Fraser Valley, Canada. *Atmospheric Environment* **40**, 2706-2720.

CHUNG, S. H., SEINFELD, J. H. (2002). Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysics Ressearch* **107**, 4407.

CICCIOLI, P., CECINATO, A., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., ZACCHEI, P., MIGUEL, A. H., VASCONCELLOS, P. D. (1996). Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **101**, 19567-19581.

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

DA ROCHA, G. O., LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. P., VASCONCELLOS, P. C., OLIVEIRA, F. S., CARVALHO, L. S., CONCEIÇÃO, L. S., DE ANDRADE, J. B. (2009). Quantification and Source Identification of Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes at Three Sites in Salvador Basin, Brazil, Impacted by Mobile and Stationary Sources. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **20**, 680-692.

DALLAROSA, J. B., MONEGO, J. G., TEIXEIRA, E. C., STEFENS, J. L., WIEGAND, F. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment* **39**, 1609-1625.

DAMA- Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente, 2006. *Informe anual de calidad del aire de Bogotá año 2005*. Disponível em http://201.245.192.252/php/2006pm10.php. Acesso em 5 nov. 2009.

DANE- Departamento Administrativo Nacional de Estadística, 2006. *Censo General 2005.* Disponível em http://www.dane.gov.co/. Acesso em 30 out. 2009.

DE MARTINIS, B. S., OKAMOTO, R. A., KADO, N. Y., GUNDEL, L. A., CARVALHO, L. R. F. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* **36**, 307-314.

DE SOUZA, D. Z. A variação sazonal na concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e material particulado MP_{10} na atmosfera de São Paulo. 2006 Mestrado- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2006.

DETRAN- Departamento Estadual de Trânsito de São Paulo, 2009. *Frota Veicular*. Disponível em http://www.detran.sp.gov.br/. Acesso em 20 out. 2009.

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. (2000). Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environmental Science & Technology* **34**, 4635-4640.

DIDYK, B. M., SIMONEIT, B. R. T., PEZOA, L. A., RIVEROS, M. L., FLORES, A. A. (2000). Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmospheric Environment* **34**, 1167-1179.

DOS SANTOS, C. Y. M., AZEVEDO, D. D., NETO, F. R. D. (2004). Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station. *Atmospheric Environment* **38**, 1247-1257.

DUTTON, S. J., WILLIAMS, D. E., GARCIA, J. K., VEDAL, S., HANNIGAN, M. P. (2009). PM2.5 characterization for time series studies: Organic molecular marker speciation methods and observations from daily measurements in Denver. *Atmospheric Environment* **43**, 2018-2030.

EPA- Environmental Protection Agency. Carcinogen assesment group evaluation and estimation of potential carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbon. Cincinnati, 1998.

FANG, G. C., WU, Y. S., CHEN, M. H., HO, T. T., HUANG, S. H., RAU, J. Y. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. *Atmospheric Environment* **38**, 3385-3391.

FENGER, J. (1999). Urban air quality. *Atmospheric Environment* **33**, 4877-4900.

FINE, P. M., CHAKRABARTI, B., KRUDYSZ, M., SCHAUER, J. J., SIOUTAS, C. (2004). Diurnal variations of individual organic compound constituents of ultrafine and accumulation mode particulate matter in the Los Angeles basin. *Environmental Science & Technology* **38**, 1296-1304.

FINLAYSON-PITTS, B. J., PITTS, J. N. (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications. San Diego:Academic Press, p. 355.

FRASER, M. P., CASS, G. R., SIMONEIT, B. R. T. (1998). Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel. *Environmental Science & Technology* **32**, 2051-2060.

FRASER, M. P., CASS, G. R., SIMONEIT, B. R. T. (2003). Air quality model evaluation data for organics. 6. C-3-C-24 organic acids. *Environmental Science & Technology* **37**, 446-453.

FREITAS, E. D. *Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes.* 2003 Doutorado- Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2003.

GALARNEAU, E. (2008). Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment* **42**, 8139-8149.

GASSMANN, M. I., MAZZEO, N. A. (2000). Air Pollution Potential: Regional Study in Argentina. *Environmental Management* **25**, 375-382.

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

GONG, S. L., BARRIE, L. A., LAZARE, M. (2002). Canadian Aerosol Module (CAM): A sizesegregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models 2. Global sea-salt aerosol and its budgets. *Journal of Geophysics Ressearch* **107**, 4779.

GONZALEZ, C. M., PIGNATA, M. L., ORELLANA, L. (2003). Applications of redundancy analysis of chemical response patterns to air pollution in lichen. *The Science of Total Environment* **312**, 245-253.

GRAHAM, B., MAYOL-BRACERO, O. L., GUYON, P., ROBERTS, G. C., DECESARI, S., FACCHINI, M. C., ARTAXO, P., MAENHAUT, W., KOLL, P., ANDREAE, M. O. (2002). Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia - 1. Characterization by NMR and GC-MS. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **107**, -.

GRIMMER, G., JACOB, J., NAUJACK, K. W. (1983). Profile of the Polycyclic Aromatic-Compounds from Crude Oils .3. Inventory by Gcgc Ms - Pah in Environmental Materials. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* **314**, 29-36.

GUTIERREZ-DABAN, A., FERNANDEZ-ESPINOSA, A. J., TERNERO-RODRIGUEZ, M., FERNANDEZ-ALVAREZ, F. (2005). Particle-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **381**, 721-736.

HONG, H., YIN, H., WANG, X., YE, C. (2007). Seasonal variation of PM_{10}-bound PAHs in the atmosphere of Xiamen, China. *Atmospheric Research* **85**, 429-441.

HORVATH, H. (2000). Aerosols - an introduction. *Journal of Environmental Radioactivity* **51**, 5-25.

IAA- Informe anual ambiental 2008, Ciudad de Buenos Aires - Ministerio de Ambiente Y Espacio Público, 2008. Disponível em http://www.buenosaires.gov.ar/areas/med_ambiente/ .Acesso em 8 nov. 2009.

IARC- International Agency for Research on Cancer- Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans. Complete List of Agents evaluated end their classification. 2006. Disponível em: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php. Acesso 20 dez. 2009.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2005. Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Contas Nacionais. PIB 2003-2005. Disponível em http://www.ibge.gov.br. Acesso em 20 out. 2009.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2009. *Estimativas populacionais 2009*. Disponível em http://www.ibge.gov.br. Acesso em 20 out. 2009.

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em http://www.inmet.gov.br. Acesso em 15 nov. 2009.

Indec- Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2005. *Censo Nacional de Población y Viviendas 2001*. Disponível em http://www.indec.gov.ar/. Acesso em 30 out. 2009.

IPCC 2007- Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007. The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the International Panel of Climate Change. Edited by Houghton, J. T. et al. Cambridge University Press, New York; 2007.

JUNIER, M., KIRCHNER, F., CLAPPIER, A., BERGH, H. (2005). The chemical mechanism generation programme CHEMATA. Part 2: comparison of four chemical mechanisms for mesoscale calculation of atmospheric pollution. *Atmospheric Chemistry and Physics* **39**, 1161-1171.

KALAITZOGLOU, M., TERZI, E., SAMARA, C. (2004). Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece. *Atmospheric Environment* **38**, 2545-2560.

KAVOURAS, I. G., LAWRENCE, J., KOUTRAKIS, P., STEPHANOU, E. G., OYOLA, P. (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic

hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment* **33**, 4977-4986.

KAVOURAS, I. G., KOUTRAKIS, P., TSAPAKIS, M., LAGOUDAKI, E., STEPHANOU, E. G., VON BAER, D., OYOLA, P. (2001). Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science & Technology* **35**, 2288-2294.

KENDALL, M., HAMILTON, R. S., WATT, J., WILLIAMS, I. D. (2001). Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London. *Atmospheric Environment* **35**, 2483-2495.

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

KIEHL, J. T., RODHE, H. Modeling geographical and seasonal forcing due to aerosols, in *Aerosol Forcing of Climate,* R. J. Charlson and J. Heintzenberg, eds., Wiley, New York, pp. 281-296, 1995.

KOREN, I., KAUFMAN, Y. J., REMER, L. A., MARTINS, J. V. (2004). Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation. *Science* **303**, 1342-1345.

KOTIANOVA, P., PUXBAUM, H., BAUER, H., CASEIRO, A., MARR, I. L., CIK, G. (2008). Temporal patterns of n-alkanes at traffic exposed and suburban sites in Vienna. *Atmospheric Environment* **42**, 2993-3005.

KRAUSS, M., WILCKE, W., MARTIUS, C., BANDEIRA, A. G., GARCIA, M. V. B., AMELUNG, W. (2005). Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution* **135**, 143-154.

KULKARNI, P., VENKATARAMAN, C. (2000). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment* **34**, 2785-2790.

LADJI, R., YASSAA, N., BALDUCCI, C., CECINATO, A., MEKLATI, B. Y. (2009). Annual variation of particulate organic compounds in PM10 in the urban atmosphere of Algiers. *Atmospheric Research* **92**, 258-269.

LANDULFO, E., PAPAYANNIS, A., ARTAXO, P., CASTANHO, A. D. A., DE FREITAS, A. Z., SOUZA, R. F., VIEIRA, N. D., JORGE, M. P. M. P., SANCHEZ-CCOYLLO, O. R., MOREIRA, D. S. (2003). Synergetic measurements of aerosols over Sao Paulo, Brazil using LIDAR, sunphotometer and satellite data during the dry season. *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**, 1523-1539.

LI, C. K., KAMENS, R. M. (1993). The Use of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons as Source Signatures in Receptor Modeling. *Atmospheric Environment Part a-General Topics* **27**, 523-532.

LI, C. T., LIN, Y. C., LEE, W. J., TSAI, P. J. (2003). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and their carcinogenic potencies from cooking sources to the urban atmosphere. *Environmental Health Perspectives* **111**, 483-487.

LI, M., MCDOW, S. R., TOLLERUD, D. J., MAZUREK, M. A. (2006). Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA. *Atmospheric Environment* **40**, 2260-2273.

LIAO, H., ADAMS, P. J., CHUNG, S. H., SEINFELD, J. H., MICKLEY, L. J., JACOB, D. J. (2003). Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **108**, -.

LIAO, H., SEINFELD, J. H., ADAMS, P. J., MICKLEY, L. J. (2004). Global radiative forcing of coupled tropospheric ozone and aerosols in a unified general circulation model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **109**, -.

LIOUSSE, C., PENNER, J. E., CHUANG, C., WALTON, J. J., EDDLEMAN, H., CACHIER, H. (1996). A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **101**, 19411-19432.

LOPES, W. A., DE ANDRADE, J. B. (1996). Sources, formation, reactivity and quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in atmosphere. *Quimica Nova* **19**, 497-516.

MAENHAUT, W., FERNANDEZ-JIMENEZ, M. T., RAJTA, I., ARTAXO, P. (2002). Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **189**, 243-248.

MAGALHÃES, D., BRUNS, R., VASCONCELLOS, P.C. (2007). Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: Uma abordagem estatística. *Química Nova* **30**, 577-581.

MANAHAN, S. E. Fundamentals of environmental chemistry. Boca Raton: CRC Press LLC. 2000

MANDALAKIS, M., TSAPAKIS, M., TSOGA, A., STEPHANOU, E. G. (2002). Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment* **36**, 4023-4035.

MANOLI, E., KOURAS, A., SAMARA, C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* **56**, 867-878.

MARINO, F., CECINATO, A., SISKOS, P. A. (2000). Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere* **40**, 533-537.

MARQUES, L. F. C. S., ARBILLA, G., QUITERIO, S. L., MACHADO, M. C. S. (2009). Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Region of Rio de Janeiro, Brazil, with Industrial and Traffic Emissions. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **20**, 518-529.

MARR, L. C., KIRCHSTETTER, T. W., HARLEY, R. A., MIGUEL, A. H., HERING, S. V., HAMMOND, S. K. (1999). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental Science & Technology* **33**, 3091-3099.

MASTRAL, A. M., CALLEN, M. S., LOPEZ, J. M., MURILLO, R., GARCIA, T., NAVARRO, M. V. (2003). Critical review on atmospheric PAR Assessment of reported data in the Mediterranean basin. *Fuel Processing Technology* **80**, 183-193.

MIGUEL, A. H., KIRCHSTETTER, T. W., HARLEY, R. A., HERING, S. V. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science & Technology* **32**, 450-455.

MIGUEL, A. H., EIGUREN-FERNANDEZ, A., JAQUES, P. A., FROINES, J. R., GRANT, B. L., MAYO, P. R., SIOUTAS, C. (2004). Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. *Atmospheric Environment* **38**, 3241-3251.

MIRANDA, R. M. Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. 2001 Doutorado- Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, 2001.

MONTERO, L., VASCONCELLOS, P. C., SOUZA, S. R., PIRES, M. A. F., SANCHEZ-CCOYLLO, O. R., ANDRADE, M. F., CARVALHO, L. R. F. (2001). Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in Sao Paulo city, Brazil. *Environmental Science & Technology* **35**, 3071-3081.

MORRICAL, B. D., ZENOBI, R. (2002). Determination of aromatic tracer compounds for environmental tobacco smoke aerosol by two step laser mass spectrometry. *Atmospheric Environment* **36**, 801-811.

MURCIA, J. F. R. Simulación de la contaminación atmosférica generada por fuentes móviles en Bogotá. 2002 Mestrado- Faculdad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia- Bogotá, 2002.

MURRAY, F. (1998). Impactos en la salud. IN: Contaminación atmosférica regional em los paises em desarrollo. SET – Stockholm Environment Institute.

NIOSH- National Institute for Occupational Safety and Health. Manual of analytical methods: Polynuclear aromatic hydrocarbon by GC, method 5515, 4 ed., 1994.

NOLTE, C. G., SCHAUER, J. J., CASS, G. R., SIMONEIT, B. R. T. (1999). Highly polar organic compounds present in meat smoke. *Environmental Science & Technology* **33**, 3313-3316.

NOLTE, C. G., SCHAUER, J. J., CASS, G. R., SIMONEIT, B. R. T. (2002). Trimethylsilyl derivatives of organic compounds in source samples and in atmospheric fine particulate matter. *Environmental Science & Technology* **36**, 4273-4281.

OKONA-MENSAH, K. B., BATTERSHILL, J., BOOBIS, A., FIELDER, R. (2005). An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. *Food and Chemical Toxicology* **43**, 1103-1116.

OLCESE, L. E., TOSELLI, B. M. (2002). Some aspects of air pollution in Córdoba, Argentina. *Atmospheric Environment* **36**, 299-306.

OLIVEIRA, T., PIO, C., ALVES, C., SILVESTRE, A., EVTYUGINA, M., AFONSO, J., CASEIRO, A., LEGRAND, M. (2007). Air quality and organic compounds in aerosols from a coastal rural area in the Western Iberian Peninsula over a year long period: Characterisation, loads and seasonal trends. *Atmospheric Environment* **41**, 3631-3643.

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

OROS, D. R., SIMONEIT, B. R. T. (2000). Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* **79**, 515-536.

OROS, D. R., SIMONEIT, B. R. T. (2001a). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* **16**, 1513-1544.

OROS, D. R., SIMONEIT, B. R. T. (2001b). Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry* **16**, 1545-1565.

PABÓN, J., ZEA, J., LEO, G., HURTADO, G., GONZÁLEZ, O., MONTEALEGRE, J. (2001). El medio ambiente en Colombia. Capítulo III: La atmósfera, el tiempo y el clima. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM. Bogotá, Colômbia. Disponível em http://www.ideam.gov.co/publica/index4.htm. Acesso em 5 nov. 2009.

PANTHER, B. C., HOOPER, M. A., TAPPER, N. J. (1999). A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment* **33**, 4087-4099.

PIO, C., ALVES, C., DUARTE, A. (2001). Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment* **35**, 389-401.

PLEWKA, A., HOFMANN, D., MULLER, K., HERRMANN, H. (2003). Determination of biogenic organic compounds in airborne particles by solvent extraction, derivatisation and mass spectrometric detection. *Chromatographia* **57**, S253-S259.

QUEROL, X., ALASTUEY, A., VIANA, M. M., RODRIGUEZ, S., ARTINANO, B., SALVADOR, P., DO SANTOS, S. G., PATIER, R. F., RUIZ, C. R., DE LA ROSA, J., DE LA CAMPA, A. S., MENENDEZ, M., GIL, J. I. (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain. *Journal of Aerosol Science* **35**, 1151-1172.

RAES, F., VAN DINGENEN, R., VIGNATI, E., WILSON, J., PUTAUD, J. P., SEINFELD, J. H., ADAMS, P. (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* **34**, 4215-4240.

RAMDAHL, T. (1983). Retene - a Molecular Marker of Wood Combustion in Ambient Air. *Nature* **306**, 580-583.

RAVINDRA, K., BENCS, L., WAUTERS, E., DE HOOG, J., DEUTSCH, F., ROEKENS, E., BLEUX, N., BERGHMANS, P., VAN GRIEKEN, R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* **40**, 771-785.

RAVINDRA, K., SOKHI, R., VAN GRIEKEN, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* **42**, 2895-2921.

RE-POPPI, N., SANTIAGO-SILVA, M. R. (2002). Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and methoxylated phenols in wood smoke emitted during production of charcoal. *Chromatographia* **55**, 475-481.

ROCHA, J. C., ROSA, A. H., CARDOSO, A. A. Introdução à Química Ambiental. Porto Alegre: Editora Bookman. 2004

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

ROGGE, W. F., HILDEMANN, L. M., MAZUREK, M. A., CASS, G. R. (1994). Sources of Fine Organic Aerosol .6. Cigarette-Smoke in the Urban Atmosphere. *Environmental Science & Technology* **28**, 1375-1388.

ROGGE, W. F., HILDEMANN, L. M., MAZUREK, M. A., CASS, G. R., SIMONEIT, B. R. T. (1998). Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science & Technology* **32**, 13-22.

SALDIVA, P. H. N., LICHTENFELS, A. J. F. C., PAIVA, P. S. O., BARONE, I. A., MARTINS, M. A., MASSAD, E., PEREIRA, J. C. R., XAVIER, V. P., SINGER, J. M., BOHM, G. M. (1994). Association between Air-Pollution and Mortality Due to Respiratory-Diseases in Children in Sao-Paulo, Brazil - a Preliminary-Report. *Environmental Research* **65**, 218-225.

SALDIVA, P. H. N., POPE, C. A., SCHWARTZ, J., DOCKERY, D. W., LICHTENFELS, A. J., SALGE, J. M., BARONE, I., BOHM, G. M. (1995). Air-Pollution and Mortality in Elderly People - a Time-Series Study in Sao-Paulo, Brazil. *Archives of Environmental Health* **50**, 159-163.

SANCHEZ-CCOYLLO, O. R., ANDRADE, M. D. (2002). The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Pollution* **116**, 257-263.

SANCHEZ-CCOYLLO, O. R., SILVA DIAS, P. L., ANDRADE, M. D., FREITAS, S. R. (2006). Determination of O-3-, CO- and PM10-transport in the metropolitan area of Sao Paulo, Brazil through synoptic-scale analysis of back trajectories. *Meteorology and Atmospheric Physics* **92**, 83-93.

SCHAUER, J. J., ROGGE, W. F., HILDEMANN, L. M., MAZUREK, M. A., CASS, G. R. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment* **30**, 3837-3855.

SCHNELLE-KREIS, J., GEBEFUGI, I., WELZL, G., JAENSCH, T., KETTRUP, A. (2001). Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment* **35**, S71-S81.

SDA- Secretaría Distrital de Ambiente, 2007. *Informe Mensual de Calidad Del Aire de Bogotá- Julho, Agosto e Setembro de 2007*. Disponível em http://www.secretariadeambiente.gov.co/sda/. Acesso em 5 nov. 2009.

SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to climate change. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2006

SIENRA, M. D., ROSAZZA, N. G., PRENDEZ, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research* **75**, 267-281.

SIMCIK, M. F., EISENREICH, S. J., LIOY, P. J. (1999). Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* **33**, 5071-5079.

SIMONEIT, B. R. T., COX, R. E., STANDLEY, L. J. (1988). Organic-Matter of the Troposphere .4. Lipids in Harmattan Aerosols of Nigeria. *Atmospheric Environment* **22**, 983-1004.

SIMONEIT, B. R. T., CARDOSO, J. N., ROBINSON, N. (1990). An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. *Chemosphere* **1285-1301**.

SIMONEIT, B. R. T., SHENG, G., CHEN, X., FU, J., ZHANG, J., XU, Y. (1991). Molecular marker study os extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment* **25A**, 2111-2129.

SIMONEIT, B. R. T., ROGGE, W. F., MAZUREK, M. A., STANDLEY, L. J., HILDEMANN, L. M., CASS, G. R. (1993). Lignin Pyrolysis Products, Lignans, and Resin Acids as Specific Tracers of Plant Classes in Emissions from Biomass Combustion. *Environmental Science & Technology* **27**, 2533-2541.

SIMONEIT, B. R. T. (2002). Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* **17**, 129-162.

SIMONEIT, B. R. T., MEDEIROS, P. M., DIDYK, B. M. (2005). Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere. *Environmental Science & Technology* **39**, 6961-6970.

SMA- Servicio Meteorológico Nacional, Argentina. Disponível em http://www.smn.gov.ar/. Acesso em 8 nov. 2009.

SPIRIG, C., GUENTHER, A., GREENBERG, J. P., CALANCA, P., TARVAINEN, V. (2004). Tethered balloon measurements of biogenic volatile organic compounds at a Boreal forest site. *Atmospheric Chemistry and Physics* **4**, 215-229.

STROHER, G. L., POPPI, N. R., RAPOSO, J. L., DE SOUZA, J. B. G. (2007). 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* **86**, 112-118.

TANG, X. L., BI, X. H., SHENG, G. Y., TAN, J. H., FU, J. M. (2006). Seasonal variation of the particle size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban aerosol of Guangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment* **117**, 193-213.

THOMPSON, M., ELLISON, S. L. R., FAJGELJ, A., WILLETTS, P., WOOD, R. (1999). Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement (technical report). *Pure and Applied Chemistry* **71**, 337-348.

TURPIN, B. J., SAXENA, P., ANDREWS, E. (2000). Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects. *Atmospheric Environment* **34**, 2983-3013.

ULKE, A. G., MAZZEO, N. A. (1998). Climatological aspects of the daytime mixing height in Buenos Aires city, Argentina. *Atmospheric Environment* **32**, 1615-1622.

VASCONCELLOS, P. D., ARTAXO, P. E., CICCIOLI, P., CECINATO, A., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M. (1998). Chemical composition of aerosol collected in the Amazon Forest. *Quimica Nova* **21**, 385-393.

VASCONCELLOS, P. C., ZACARIAS, D., PIRES, M. A. F., POOL, C. S., CARVALHO, L. R. F. (2003). Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment* **37**, 3009-3018.

VASCONCELLOS, P. C., BALASUBRAMANIAN, R., BRUNS, R. E., SANCHEZ-CCOYLLO, O., ANDRADE, M. F., FLUES, M. (2007). Water-soluble ions and trace metals in airborne particles over urban areas of the state of sauo paulo, Brazil: Influences of local sources and long range transport. *Water Air and Soil Pollution* **186**, 63-73.

VENEGAS, L. E., MAZZEO, N. A. (2006). Modelling of urban background pollution in Buenos Aires City (Argentina). *Environmental Modelling & Software* **21**, 577-586.

VIANA, M., LOPEZ, J. M., QUEROL, X., ALASTUEY, A., GARCIA-GACIO, D., BLANCO-HERAS, G., LOPEZ-MAHIA, P., PINEIRO-IGLESIAS, M., SANZ, M., SANZ, F., CHI, X., MAENHAUT, W. (2008). Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain. *Atmospheric Environment* **42**, 1941-1957.

WALLACE, J. M., HOBBS, P. V. Atmospheric science: as introductory survey: Academic Press, Elsevier Inc. 2006 (International Geophysics Series)

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

WHO- World Health Organization, 2000. Air quality guidelines for Europe, WHO Regional Publications, European Series, No. 91. Second Edition. WHO, Copenhagen, 92-96.

YANG, H. H., LEE, W. J., CHEN, S. J., LAI, S. O. (1998). PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials* **60**, 159-174.

YANG, H. H., TSAI, C. H., CHAO, M. R., SU, Y. L., CHIEN, S. M. (2006). Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. *Atmospheric Environment* **40**, 1266-1274.

YASSAA, N., MEKLATI, B. Y., CECINATO, A., MARINO, F. (2001a). Organic aerosols in urban and waste landfill of Algiers metropolitan area: Occurrence and sources. *Environmental Science & Technology* **35**, 306-311.

YASSAA, N., MEKLATI, B. Y., CECINATO, A. (2001b). Chemical characteristics of organic aerosols in Algiers city area: influence of a fat manufacture plant. *Atmospheric Environment* **35**, 6003-6013.

YNOUE, R. Y. Modelagem numérica da formação, crescimento, e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. 2004 Doutorado- Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2004.

ZARATE, E. Understanding the origins and fate of air pollution in Bogotá, Colombia. 2007 Doutorado- Faculté de L'Environnemet Naturel, Architectural et Construit, École Polytechinique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 2007.

ZARATE, E., BELALCAZAR, L. C., CLAPPIER, A., MANZI, V., VAN DEN BERGH, H. (2007). Air quality modelling over Bogota, Colombia: Combined techniques to estimate and evaluate emission inventories. *Atmospheric Environment* **41**, 6302-6318.

ZENDER, C. S., BIAN, H. S., NEWMAN, D. (2003). Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **108**, 4416-4425.

DADOS PESSOAIS

KATIA HALTER NASCIMENTO
Local e data de nascimento:
São Paulo, 21 de abril de 1983.

EDUCAÇÃO
Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2007.
Graduação em Química

OCUPAÇÃO
Bolsista de Mestrado, CNPQ, outubro 2007- setembro 2009.

PUBLICAÇÕES
1. Vasconcellos, P. C.; de Souza, D. Z.; Bustillos, O. V.; Lee, H.; dos Santos, F. C.; Nascimento, K. H.; de Araújo, M. P. B; "Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban and forest areas in São Paulo, Brazil" , manuscrito em preparação.

2. Vasconcellos, P. C.; de Souza, D. Z.; Nascimento, K. H.; de Araújo, M. P. B.; Behrentz, E.; Sanchez-Ccoyllo, O.; Smichowski, P.; Composition of the particulate matter in three South American urban areas, manuscrito em preparação.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSO

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza- CE, 2009; Compostos orgânicos como marcadores de poluição, identificados no material particulado coletado em sítios da América Latina.

2º Congreso Colombiano y Conferencia Internacional de Calidad Del Aire y Salud Pública, Cartagena, Colombia, 2009; Determinación de metales, metaloides, iones, compuestos orgánicos y negro de carbón en material particulado colectado en tres ciudades de América Latina.

European Aerosol Conference, Karlsruhe, Germany, 2009; Selected organic and inorganic compounds in atmospheric samples over five South American sites.

15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, Salvador- BA, 2009; Composição orgânica do aerossol atmosférico das cidades da América do Sul.

5º Encontro Nacional de Química Ambiental, São Pedro-SP, 2010; resumo submetido, Influência do transporte de massas no aerossol atmosférico $MP_{2,5}$ e MP_{10}, no Estado de São Paulo.