INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**LEVOGLUCOSANO E ÍONS SOLÚVEIS EM ÁGUA NO MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO MP₁₀ e MP_{2,5}. CARACTERIZAÇÃO DE SÍTIOS
SUL-AMERICANOS**

DAVI ZACARIAS DE SOUZA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientadora:

Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

**São Paulo
2011**

*A Ti Ó Deus rendo Graça, Louvor
e Adoração por tudo que tens feito a mim.
Tu És a minha Fortaleza,
Casa Fortíssima, Rocha Inabalável.
A quem temerei?
Só Tu És o Dono da minha vida!!!*

*Éramos dois, fomos três, agora somos quatro.
Aqueles que são a razão do meu viver —
minha amiga, companheira e
paciente esposa, Cleuza;
meus adoráveis filhos,
Caio e Giovanna.
Obrigado pelo carinho e afeto que
sempre encontrei em vossos braços.*

AGRADECIMENTOS

À minha eterna mamãe, que por mais difícil fora o caminho nunca nos abandonou, mas nos ensinou com carinho, amor, respeito e responsabilidade.

Aos meus irmãos, que estão sempre ao meu lado.

Aos meus tios, que foram um pai para mim e contribuíram para que eu me tornasse o homem que sou. Obrigado a todos vocês! Um beijo no coração.

À Profa. Dra. Pérola C. Vasconcellos, por acreditar em mim uma vez mais e abrir sua amizade, apoio e orientação durante o todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Jose Oscar W. V. Bustillos, pelo apoio e constantes sugestões durante o desenvolvimento de métodos e análises no CGEM.

À Dra. Elaine A. J. Martins pela atenção e gentileza de permitir o uso dos equipamentos no laboratório do CQMA.

Aos amigos do GEQAt, que passaram e aos que permanecem, sobretudo àqueles que estiveram mais próximo, pelo convívio, harmonia e amizade em todos os momentos – Fernando, Perpétua e Simone.

Aos amigos do LEMA, em especial ao amigo Marcelo.

Aos amigos do IPEN, ao estimado amigo Elias, aquele abraço!

Ao pessoal do IAGUSP, que sempre de bom grado nos atendeu quando precisamos realizar as coletas do material de estudo.

Ao pessoal da secretaria de pós-graduação do IPEN, pelo apoio e auxílio.

Ao CNPQ pelo incentivo e concessão da bolsa durante o período deste estudo.

A todos que direta ou indiretamente nos ajudaram e apoiaram a subir um degrau a mais nesta grande e (in)cansável jornada chamada VIDA.

“Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia.”
JOHANN JOACHIM BECHER, *Phisica Subterranea*, 1667
(extraído de O sonho de Mendeleiev)

**LEVOGLUCOSANO E ÍONS SOLÚVEIS EM ÁGUA NO MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO MP₁₀ e MP_{2,5}. CARACTERIZAÇÃO DE SÍTIOS
SUL-AMERICANOS**

Davi Zacarias de Souza

RESUMO

A composição química do material particulado fino (MP_{2,5}) e MP₁₀ foi determinado em três sítios representativos do estado de São Paulo: Cidade Universitária (SPA), Piracicaba (PRB) e São Luis do Paraitinga (MAT); e em duas outras cidades sul-americanas, Bogotá (BOG) e Buenos Aires (BAI). As coletas ocorreram nos anos de 2007, 2008 e 2009. Para caracterizar os sítios foram determinados íons inorgânicos, orgânicos e levoglucosano no MP coletado em filtros de fibra de quartzo. O material carbonáceo, sulfato, nitrato e amônio foram as espécies determinadas mais abundantes na massa do MP_{2,5} e MP₁₀, sobretudo nas amostras dos sítios do estado de São Paulo. A contribuição destes componentes está associada à formação secundária das partículas atmosféricas nos centros urbanos. Entretanto, o cátion predominante das amostras nos sítios BOG e BAI foi o cálcio. Esta espécie no MP atmosférico, juntamente com o Mg²⁺, são atribuídos à ressuspensão de solo. Por meio dos estudos das trajetórias de massas de ar foi observada a influência de outras fontes sobre o material particulado local. A entrada de partículas provenientes de queima de madeira e biomassa em regiões urbanas foi associada à presença do levoglucosano, correlacionado com K⁺ e outros marcadores ambientais. O uso de ferramentas estatísticas, como as razões diagnósticas, as matrizes de correlações e análise de componente principal (ACP), contribuíram para a caracterização dos sítios estudados, distinguindo estatisticamente as emissões veiculares, das atividades agrícolas, industriais e queima da biomassa, entre outras.

**LEVOGLUCOSAN AND WATER-SOLUBLE IONS IN ATMOSPHERIC
PARTICULATE MATTER PM₁₀ e PM_{2.5}. CHARACTERIZATION OF SOUTH
AMERICAN SITES**

Davi Zacarias de Souza

ABSTRACT

The chemical composition of fine particulate matter (PM_{2.5}) and PM₁₀ was determined in three sites representative of the São Paulo State: University City (SPA), Piracicaba (PRB) and São Luis of the Paraitinga (MAT); and in two other South American cities, Bogotá (BOG) and Buenos Aires (BAI). The samples were collected in 2007, 2008 and 2009. In order to characterize the chemical composition of PM collected on quartz fiber filters, water-soluble ions and levoglucosan were determined. Carbonaceous material, sulfate, nitrate and ammonium were the most abundant species in the PM_{2.5} and PM₁₀ samples, especially those from the São Paulo sites. The contribution of these components is associated with secondary formation of atmospheric particles in urban centers. However, calcium was the predominant cation of samples from BOG and BAI sites. PM atmospheric presence of Ca²⁺ and Mg²⁺ is attributed to soil dust. Through the studies air mass trajectories was observed the influence of other sources on the local particulate matter. The input of particles from burning wood and biomass in urban areas was associated with the presence of levoglucosan with K⁺ and other environmental tracers. The use of statistical tools such as diagnostic reasons, correlation matrices and principal component analysis (PCA), contributed to the characterization of sites studied. Therefore it was possible to distinguish statistically vehicle, agricultural activities, industrial and biomass burning emissions, among others.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Química atmosférica	19
3.2 Propriedades gerais dos aerossóis atmosféricos	20
3.2.1 Fontes, distribuições e composição química dos aerossóis	20
3.2.2 Material particulado	23
3.2.3 Transporte atmosférico	25
3.3 Efeito dos aerossóis sobre o clima	26
3.4 Marcadores ambientais	27
3.5 Técnicas analíticas	31
3.5.1 Cromatografia iônica	31
3.5.2 Cromatografia a gás	33
4 EXPERIMENTAL	36
4.1 Amostragem	36
4.2 Sítios de amostragens	37
4.2.1 Sítios do estado de São Paulo, Brasil	37
4.2.2 Sítios de outras capitais Sul-americanas	43
4.3 Metodologia analítica	46
4.3.1 Íons solúveis	46
4.3.2 Levoglucosano	51
4.3.3 Material particulado MP _{2,5}	55
4.3.4 Material particulado MP ₁₀	57

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1 Condições meteorológicas durante as campanhas	62
5.2 Níveis de material particulado	63
5.2.1 Concentração de $MP_{2,5}$	64
5.2.2 Concentração de MP_{10}	65
5.2.3 Trajetória e transporte de massas de ar atmosférico	68
5.3 Otimização do método analítico - Levoglucosano no MP_{10}	72
5.4 Especificação química do material particulado	73
5.4.1 A composição química da fração fina – $MP_{2,5}$	73
5.4.2 A composição química da fração grossa – $MP_{2,5-10}$	85
5.4.3 A composição química do MP_{10}	92
5.5 Tratamentos estatísticos	102
5.5.1 Correlações e razões diagnósticas	102
5.5.2 Quimiometria	110
6 CONCLUSÕES	113
APÊNDICES	115
APÊNDICE A – Resultados dos coeficientes das matrizes de correlações entre as espécies solúveis em água e levoglucosano determinados no material particulado fino ($MP_{2,5}$)	115
APÊNDICE B – Resultados dos coeficientes das matrizes de correlações entre as espécies solúveis em água e levoglucosano determinados no material particulado grosso ($MP_{2,5-10}$)	119
APÊNDICE C – Resultados dos coeficientes das matrizes de correlações entre as espécies solúveis em água e levoglucosano determinados no material particulado MP_{10}	122
APÊNDICE D – Gráficos das projeções das amostras e das variáveis por meio da análise de componentes principais	131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 – Agentes de sililação comercializados e suas respectivas estruturas químicas.....	34
TABELA 2 – Dados das coletas realizadas durante as campanhas dos três sítios do Estado de São Paulo (SPA, MAT e PRB)	40
TABELA 3 – Dados das coletas realizadas durante as campanhas dos sítios de Bogotá e Buenos Aires	44
TABELA 4. Coef. linear e angular da curva analítica, erro padrão, R^2 , limite de detecção (LD) e quantificação (LQ)	49
TABELA 5 – Média (%), desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DP%) dos ensaios analíticos de recuperação dos íons estudados	51
TABELA 6 – O coeficiente de correlação (R^2) e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do levoglucosano	54
TABELA 7 – Média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (% DPR) dos ensaios analíticos de recuperação do levoglucosano	54
TABELA 8 – Valores de Referência da Qualidade do ar.....	63
TABELA 9 – Resultado da média das concentrações de $MP_{2,5}$ e MP_{10} medidas em vários sítios de amostragens ao redor do mundo e neste estudo	68
TABELA 10 – Comparação entre os tempos de derivatização.....	74
TABELA 11 – Resultado da concentração média (faixa, $ng\ m^{-3}$) dos compostos investigados no $MP_{2,5}$ nos sítios investigados por este estudo	78
TABELA 12 – Expressões dedutivas para a composição padrão da água do mar	82
TABELA 13 – Resultado da concentração média (faixa, $ng\ m^{-3}$) de levoglucosano determinado em algumas regiões e frações do material particulado (MP)	83
TABELA 14 – Resultado da concentração média (faixa, $ng\ m^{-3}$) dos compostos encontrados na fração $MP_{2,5-10}$ dos sítios BOGV, PRB08 e SPA08	86
TABELA 15 – Resultado da concentração média (faixa, $ng\ m^{-3}$) dos compostos encontrados no MP_{10} , neste trabalho.	94
TABELA 16 – Resultado do cálculo das razões diagnósticas entre diferentes compostos orgânicos e inorgânicos determinados no $MP_{2,5}$ e MP_{10}	104

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 – Ciclo atmosférico de aerossóis	21
FIGURA 2 – Rep. esq. do mecanismo de formação do aerossol	22
FIGURA 3 – Esquema de formação de material particulado orgânico	25
FIGURA 4 – Estruturas dos compostos provenientes da combustão da celulose: levoglucosano e seus estereoisômeros	30
FIGURA 5 – Representação da distinção entre os métodos de cromatografia	31
FIGURA 6. Mecanismo esquemático da formação da resina empregada na produção das colunas iônicas	32
FIGURA 7 – Derivatização do levoglucosano	35
FIGURA 8 – Amostradores do material particulado	36
FIGURA 9 – Aparência dos FFQ antes e após 24h de coleta do material particulado (a) MP _{2,5} e (b) MP ₁₀	37
FIGURA 10 – Mapa representativo das cidades sul-americanas onde ocorreram as campanhas de amostragens deste estudo	38
FIGURA 11 – Cromatograma padrão de ânions inorgânicos e de ácidos orgânicos obtidos no CI utilizando a coluna <i>MetroSep A sup 5</i>	47
FIGURA 12 – Cromatograma padrão de ácidos orgânicos obtidos no CI utilizando a coluna <i>MetroSep Organic Acid</i>	48
FIGURA 13 – Cromatograma padrão de cátions obtidos no CI utilizando a coluna <i>MetroSep C2/150</i>	48
FIGURA 14 - Curva analítica obtida utilizando o programa Excel para o padrão de levoglucosano	52
FIGURA 15 – Cromatograma e fragmentograma (<i>m/z</i> = 204 e 217) típicos do padrão de levoglucosano.	52
FIGURA 16 – Mecanismo de fragmentação dos íons característicos do levoglucosano gerados na espectrometria de massas	53
FIGURA 17 – a) corte do filtro de fibra de quartzo; b) extração do MP sob agitação; c) alíquota do extrato para injeção no cromatógrafo de íons.....	55

FIGURA 18 – Cromatógrafo de íons Dionex ICS-3000 System e Dionex MSQ™, utilizado para análise simultânea de ânions e cátions, e dos monossacarídeos anidridos	56
FIGURA 19 – Cromatogramas típicos dos padrões de levoglucosano, manosano e galactosano e a curva analítica do padrão levoglucosano.....	56
FIGURA 20 – a) TOA, Sunset Laboratory Inc; b) introdução do filtro de fibra de quartzo no forno do TOA	57
FIGURA 21 – Mesa agitadora empregada na extração das amostras dos filtros de fibra de quartzo, frascos de armazenamento e membrana Millex.....	58
FIGURA 22 – a) Cromatógrafo de íons modular da Metrohm; b) colunas analíticas.....	59
FIGURA 23 – Fluxograma de determinação da composição química no material particulado (MP) coletado sobre filtros de fibra de quartzo (FFQ).....	59
FIGURA 24 – a) Rotaevaporador; b) extrato antes e após filtração em membrana Millex PTFE.....	60
FIGURA 25 – Cromatógrafo a gás da Shimadzu modelo GC-17A, acoplado GCMS-QP5000.....	61
FIGURA 26 – Resultado das medidas da concentração de MP _{2,5} coletados nas campanhas realizadas em SPA, PRB e BOG entre 2007 e 2009.....	64
FIGURA 27 – Resultado das medidas da concentração de MP ₁₀ coletados nas campanhas realizadas em SPA, PRB, MAT, BOG e BAI entre 2007 e 2008.....	66
FIGURA 28 – Trajetória de chegada de massa de ar e focos de queimadas no estado de São Paulo, referentes à coleta realizada nos dias 04 – 08 de Agosto de 2007, no sítio MAT	70
FIGURA 29 – Monitoramento do número de focos de queimadas e a concentração de MP _{2,5} durante a campanha de 2009 em São Paulo, SPA09.....	70
FIGURA 30 – Trajetória de chegada de massa de ar e focos de queimadas no estado de São Paulo, no sítio SPA	71
FIGURA 31 – O rendimento da derivatização de levoglucosano com e sem o uso de piridina como catalisador.....	73
FIGURA 32 – A eficiência da reação de siliilação em diferentes temperaturas	73
FIGURA 33 – Resultado da contribuição relativa dos compostos contidos no MP _{2,5} estudados nos sítios de SPA e PRB, nas campanhas de 2008 e 2009	74

FIGURA 34 – A média da concentração em massa dos componentes químicos e material não identificado no $PM_{2,5}$ nas campanhas realizadas em Piracicaba e São Paulo (2008, 2009).....	77
FIGURA 35 - Contribuição relativa das espécies iônicas solúveis em água determinados na fração grossa do material particulado ($MP_{2,5-10}$), em Bogotá (BOGV), Piracicaba (PRB08) e São Paulo (SPA08).....	88
FIGURA 36 – Resultado das medidas da concentração média em massa das espécies majoritárias determinadas no MP_{10} das amostras coletadas durante as campanhas realizadas nas cidades de São Paulo (SPA), Piracicaba (PRB), São Luis do Paraitinga (MAT), Bogotá (BOG) e Buenos Aires (BAI).....	92
FIGURA 37 – Resultado da variação da concentração de sulfato e o monitoramento das variáveis meteorológicas durante as campanhas em São Paulo 2007 e Buenos Aires 2008 - média da temperatura (T °C), umidade relativa do ar (UR %); precipitação (mm).....	93
FIGURA 38 – Resultado da variação da concentração de SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ e o monitoramento das variáveis meteorológicas	97
FIGURA 39 – Resultado da variação das concentrações de MP_{10} , levoglucosano (Lev) e íons solúveis em água (I.S.: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Cl^-) determinados nas campanhas de 2007 (inverno) e 2008 (primavera) em Piracicaba.....	99
FIGURA 40 – Resultado da razão da massa de $MP_{2,5}/MP_{10}$ e algumas espécies químicas determinadas nos sítios BOGV, SPA08 e PRB08	103
FIGURA 41 – Resultado das razões diagnósticas (médias e máximas) entre formiato e acetato determinados no $MP_{2,5}$ e MP_{10} , nos sítios deste estudo.....	105
FIGURA 42 – Resultados das razões entre carbono orgânico e elementar (CO/CE) na fração fina e a concentração em massa de $MP_{2,5}$ nas campanhas de 2008 e 2009 nas cidades de São Paulo (SPA) e Piracicaba (PRB).....	109

LISTA DE ABREVIATURAS

ACP	Análise de Componentes Principais
BAI	Sítio de amostragem de Buenos Aires
BOG	Sítio de amostragem de Bogotá
BSTFA	N,O-bis(trimetilsililtrifluoroacetamida)
CE	Carbono elementar
CEPAGRI	Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CG	Cromatografia a gás
CG/EM	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
CO	Carbono orgânico
COV	Compostos orgânicos voláteis
CQMA-IPEN	Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN
DAMA	Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente (Bogotá)
DCM	Diclorometano
DIC	Detector por ionização de chama
EM	Espectrometria de massas
ESI-MS	Espectrômetro de massas quadrupolo com ionização <i>electrospray</i>
IAG-USP	Instituto de Astronomia e Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ILA	Instituto de Meteorologia da Finlândia
INDEC	Instituto Nacional de Estadística y Censos - Argentina
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MAT	Sítio de amostragem em São Luis do Paraitinga
MP	Material particulado
MPO	Material particulado orgânico
NO _x	Óxidos de nitrogênio
OMS	Organização Mundial de Saúde
PRB	Sítio de amostragem de Piracicaba
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SPA	Cidade Universitária-USP/SP
TMCS	Trimetilclorosilano
TMS	Trimetilsilil
TOA	Transmissão termo-óptica
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
USP	Universidade de São Paulo

1 INTRODUÇÃO

A qualidade do ar nas cidades de países em desenvolvimento tem se deteriorado gradualmente em virtude da rápida urbanização, industrialização, crescimento populacional, aumento da frota veicular e o crescente uso de energia (Mage et al., 1996; Karar e Gupta, 2007).

O aerossol atmosférico de diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm (MP_{10}) e especialmente aquele menor que 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$) estão associados a problemas de saúde pública e qualidade do ar (Ostro e Rothschild, 1989; Dockery et al., 1992; Braun-Fahrlander et al., 1997; Maté et al., 2010).

As partículas de aerossóis influenciam em muitos processos atmosféricos como, a formação de nuvens, visibilidade, radiação solar, acidificação de nuvens e chuva (Seinfeld, 2004; Pöschl, 2005).

As modernas técnicas analíticas revelaram que a atmosfera contém uma quantidade apreciável de espécies traços, presença na qual são atribuídos a uma complexa ordem de processos geológicos, biológicos, químicos e em muitos casos antrópicos. Desta forma, no final do século XIX e início do século XX, o foco das pesquisas mudou da identificação dos maiores constituintes da atmosfera para as espécies traços (Seinfeld, 2004).

Muitos estudos têm identificado centenas de compostos orgânicos e inorgânicos emitidos para a atmosfera por uma variedade de fontes biogênicas e antrópicas (Tsai et al., 2004; Wang et al., 2006; Vasconcellos et al., 2007). Diversos desses compostos são reativos e exercem um papel importante na química da troposfera, afetando a qualidade do ar, o balanço regional e global de oxidantes em regiões urbanizadas (Nolte et al., 1997).

As reações atmosféricas incluem processos naturais, como a geração e depleção de ozônio na estratosfera, e antrópicos onde um poluente específico gerado por atividade humana interage com outros componentes atmosféricos. Algumas destas reações ocorrem em escala global, enquanto outras com espécies traços em locais pontuais (VanLoon e Duffy, 2005).

A queima de biomassa nos trópicos emite para a atmosfera uma variedade de compostos que podem ser prejudiciais à saúde das pessoas devido ao potencial carcinogênico e mutagênico (Umbuzeiro et al., 2008). Além disso, a queima de biomassa tem se identificado como a maior contribuidora da poluição do ar, e em especial representa uma significativa fonte de partículas finas (Fine et al., 2004; Sandradewi et al., 2008).

As aglomerações urbanas são as maiores fontes regional e global de poluição atmosférica. Consequentemente, o conhecimento das fontes, concentrações e métodos de medidas dos poluentes atmosféricos é muito importante para o monitoramento e avaliação de riscos em termos dos efeitos na saúde humana e meio ambiente (Fraser et al., 2003; Buszewski et al., 2007; Martins et al., 2009).

A característica da maior parte dos grandes centros urbanos está associada à sua área industrial, por possuir um número de fontes em condições topográficas e meteorológicas bastante desfavoráveis à dispersão dos poluentes emitidos. Soma-se a isto, a grande emissão de gases traços e partículas de aerossóis veiculares, poeiras e aerossol secundário, efeitos que afetam de diversas formas a saúde humana, os ecossistemas e os materiais (Sánchez-Ccoyllo e Andrade, 2002; Lin et al., 2003).

A atmosfera das cidades sul-americanas é influenciada por uma variedade de fontes de emissões. Estas cidades são diferentes geográfica e topologicamente. Algumas destas cidades como São Paulo (Brasil) e Bogotá (Colômbia) são influenciadas por emissões locais (Vasconcellos et al., 2007; Zárate et al., 2007). Por outro lado, em Buenos Aires (Argentina), a atmosfera difere por não haver acumulação de gases poluentes, graças relativamente à alta velocidade de vento em comparação às outras cidades. Além disto, encontra-se em uma área de vasta planície, com o Rio La Plata e uma região plana ao nível do mar, o Pampa (Bogo et al., 2003).

O transporte de massas de aerossol atmosférico, provenientes de outras regiões, contribui ainda mais para agravar os problemas relacionados à poluição atmosférica (Vasconcellos et al., 2007; Niemi et al., 2009).

Especialmente durante o período da queima de cana de açúcar (maio a outubro), como ocorre em algumas regiões vizinhas à cidade de São Paulo (Piracicaba, Araraquara) que levam ao aumento da concentração de material particulado (Da Rocha et al., 2003 e 2005; Allen et al., 2004; Vasconcellos et al., 2007).

A determinação de compostos atmosféricos no material particulado, usados como traçadores em várias amostras ambientais, tem sido o objetivo de intensa pesquisa (Alves et al., 2005; Bi et al., 2008; Vasconcellos et al., 2010). Em razão disto, se faz necessário o melhor entendimento do ciclo biogeoquímico da matéria orgânica na atmosfera e nos seus diversos compartimentos (Seinfeld 2004).

Para auxiliar na determinação das fontes de emissões dos compostos presentes na atmosfera, usam-se ferramentas estatísticas, como razões diagnósticas e a matriz de correlação. A análise de componente principal (ACP), uma técnica multivariada, também é frequentemente usada como ferramenta exploratória para identificar as maiores fontes de emissões de poluentes do ar (Karar e Gupta, 2007; Vallius et al., 2008).

Os compostos polares, além dos compostos orgânicos solúveis em água e levoglucosano, determinados concomitantemente no material particulado fino e grosso, nessas cidades sul-americanas ainda não foram estudados. Embora diversas técnicas tenham sido aplicadas para a determinação de levoglucosano no aerossol atmosférico, as informações são limitadas e não tão claras (Simpson et al., 2004; Hsu et al., 2007; Fabbri et al., 2008).

No presente estudo foi determinada a composição química do material particulado ($MP_{2,5}$ e MP_{10}) para caracterizar a atmosfera de cinco sítios distintos: Cidade Universitária de São Paulo (SPA), Piracicaba (PRB), São Luiz do Paraitinga (MAT), Bogotá (BOG, na Colômbia) e Buenos Aires (BAI, na Argentina), durante os anos de 2007 a 2009.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um trabalho em que se possa identificar a composição química, a abundância e as principais fontes de emissões de material particulado atmosférico em áreas urbanas, florestais e de queima de cana-de-açúcar por meio de marcadores orgânicos e inorgânicos emitidos por fontes biogênicas e antrópicas, em sítios sul-americanos.

2.2 Objetivos específicos

Pretende-se coletar amostras do material particulado $MP_{2,5}$ e MP_{10} , em sítios com características atmosféricas distintas nas cidades sul-americanas.

Quantificar os níveis de contribuições de levoglucosano, dos íons solúveis em água, orgânicos e inorgânicos nas amostras do material particulado atmosférico coletado nos sítios propostos.

Investigar as possíveis assinaturas moleculares destes compostos, avaliando se os padrões são únicos.

Relacionar estas espécies determinadas no material particulado com as variáveis meteorológicas e com o transporte de massas de ar.

Realizar um estudo estatístico de forma a corroborar a caracterização dos sítios estudados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Química atmosférica

As constantes alterações que ocorrem no meio ambiente induzidas por atividades humanas tanto locais como globais, são medidas por meio da química da atmosfera (Brasseur et al., 1999).

A Terra é um sistema dinâmico, em constante evolução, onde a vida interage como um todo com o ambiente. Assim, o estudo em química atmosférica tem como objetivo a compreensão dos fatores que controlam as concentrações das espécies químicas na atmosfera (Jacob, 1999).

Os componentes majoritários da atmosfera são os gases N_2 (78%) e O_2 (21%), seguidos por Ar, CO_2 e vapor de água. Os outros gases presentes em baixas concentrações são denominados gases traços. A razão de mistura entre os gases majoritários permanece relativamente constante. Por outro lado, a composição de algumas espécies traços não é constante na atmosfera próxima à superfície da Terra. Isto é devido às varias fontes e processos de remoção em diferentes locais (VanLoon e Duffy, 2005).

A parte da atmosfera próxima à superfície da terra, na qual a humanidade vive e muitas atividades biológicas ocorrem, é chamada de troposfera. Nesta região ocorre intensa mistura convectiva, contendo aproximadamente 85% da massa total da atmosfera (VanLoon e Duffy, 2005).

O equilíbrio entre os processos físico, químico e biológico da Terra tem sofrido perturbação desde a revolução industrial e agrícola. Isto pode ser notado pelo crescente uso de combustíveis fósseis, como também pelo intenso uso de fertilizantes na agricultura (Brasseur et al., 1999). E a quantidade de carbono emitida para a atmosfera proveniente da queima de biomassa é similar àquelas derivadas de combustíveis fósseis (Keene et al., 2006).

3.2 Propriedades gerais dos aerossóis atmosféricos

Além dos gases, a atmosfera contém partículas sólidas ou líquidas suspensas no meio gasoso, as quais representam o aerossol atmosférico (Pöschl, 2005). As partículas de aerossóis atmosféricos estão compreendidas entre 0,01 e 10 μm de diâmetro (Jacob 1999).

Os aerossóis atmosféricos são originados especialmente da condensação de gases provenientes da ação de vento sobre a superfície da Terra. A designação aerossol inclui poeiras, nevoeiros, “spray”, cinzas e fumos (Jacob, 1999; Alves, 2005).

3.2.1 Fontes, distribuições e composição química dos aerossóis

Os aerossóis, por sua vez, na atmosfera possuem uma variedade de efeitos sobre o meio ambiente, dependentes de suas respectivas fontes de origem e subsequente deposição (Graham et al., 2003). Na FIG.1 é mostrado um diagrama das varias interações e transformações físicas e químicas pelas quais as partículas do ar são submetidas.

As partículas emitidas diretamente para a atmosfera por fontes antrópica (queima de combustíveis fósseis e de biomassa) e natural (sal marinho, vulcões, vegetação) são definidas como aerossol primário. O aerossol secundário é constituído de partículas formadas na atmosfera por processo físico ou químico, como a conversão de gás-partícula, além da foto-oxidação de compostos orgânicos voláteis (Seinfeld, 2004; Gelencsér et al., 2007). Estas partículas de aerossóis formadas podem ser transportadas a outras regiões ou carregadas para a alta atmosfera, atuando como núcleos de condensação para a formação das nuvens (Brasseur et al., 1999; Seinfeld e Pandis, 2000).

O tempo que as partículas de aerossóis permanecem na atmosfera é chamado de tempo de residência e é dependente dos aspectos físico, químico e dinâmico da atmosfera, como das propriedades das partículas. Os processos de remoção destas partículas atmosféricas ocorrem por: deposição seca, mediante a transferência direta das espécies (gases ou particulados) para a superfície terrestre; ou deposição úmida, processo no qual as espécies são removidas na forma aquosa por meio de chuva ou neve (Seinfeld e Pandis, 2000).

FIGURA 1 – Ciclo atmosférico de aerossóis (*Adaptado de Pöschl, 2005*)

Para uma caracterização mais completa do aerossol atmosférico, requer-se além das informações sobre a distribuição do tamanho de partículas também sua composição.

O parâmetro mais importante se diz respeito ao tamanho destas partículas (Bizjak et al., 1999; Fu e Watanabe, 2004). Em razão de as partículas suspensas na atmosfera serem de distintas origens e composições, elas podem ser agrupadas dentro de uma determinada faixa de tamanho ou modo: nucleação ou Aitken, para diâmetros $<0,1\mu\text{m}$; acumulação, diâmetros entre $0,1$ e $2,0\mu\text{m}$; grosso, diâmetro $> 2,0\mu\text{m}$ (Harrison, 1996; Brasseur et al., 1999).

A composição química do aerossol atmosférico é, portanto, resultado da interação entre os processos de formação e suas dinâmicas, apresentando uma distribuição temporal e espacial (Miranda e Andrade, 2005; Ginoux et al., 2010; Ziemba et al., 2010).

A contribuição relativa de fontes primárias e secundárias para a composição do aerossol atmosférico depende da natureza e intensidade das emissões, além das condições meteorológicas e químicas na atmosfera (Seinfeld e Pankow, 2003).

As fontes antrópicas em regiões urbanas e industriais contribuem consideravelmente com uma variedade de compostos químicos que agravam mais os problemas de poluição do ar (Bizjak et al., 1999; Kuokka et al., 2007).

Comumente, a fração dos aerossóis orgânicos é altamente complexa uma vez que é constituída por uma multiplicidade de compostos, dos quais há uma variedade de fontes. Estas incluem as emissões primárias, especialmente a partir de fontes de combustão e biogênica, e secundárias de aerossóis orgânicos (SOA) resultantes da reação primária de compostos orgânicos voláteis na atmosfera (Fisseha et al., 2004). O carbono pode ser encontrado no aerossol atmosférico na forma de carbono orgânico (CO) e elementar (CE) ou negro (CN) e como compostos inorgânicos (CI). Na **FIG 2** é representado, esquematicamente, o mecanismo de formação dos aerossóis, propondo-se a contribuição primária e secundária.

O aerossol de origem antrópica tem como componentes provenientes de combustíveis fósseis a fuligem, metais traços, material orgânico oxidado. Outras espécies orgânicas semi-voláteis, de origem antrópica ou natural, também são encontradas, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Brasseur et al., 1999). As partículas finas secundárias na natureza, são formadas na atmosfera mediante reações químicas de gases, como o dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, amônia, ozônio (O_3) e compostos orgânicos (Ullah et al., 2006).

FIGURA 2 – Representação esquemática do mecanismo de formação do aerossol. (Extraído Alves, 2005)

Há também contribuição de sal marinho, além de espécies iônicas, como sulfato, nitrato e amônio, tendo como precursores os gases SO_2 , NO_x e NH_3 , respectivamente, como pode ser observado na **FIG 2**.

Os aerossóis antrópicos são formados predominantemente pela combustão e conversão gás-partícula, resultando em partículas médias de tamanho na faixa submicrométrica do modo acumulação. Por outro lado, as fontes predominantes de partículas naturais são sal marinho e poeiras minerais, com uma grande contribuição nas faixas de tamanho supermicrométrica do modo grosso (Stier et al., 2007).

O ácido sulfúrico é produzido na atmosfera pela oxidação de SO_2 emitido pela queima de combustíveis fósseis, vulcões e outras fontes. A composição destas partículas de sulfato pode ser modificada pela condensação de outros gases com baixa pressão de vapor, como NH_3 , HNO_3 e compostos orgânicos (Jacob, 1999).

Enquanto, o tamanho das partículas controla intensamente a dinâmica da quantidade de aerossóis, as medidas da sua composição são necessárias para a compreensão do transporte dos constituintes químicos e os efeitos sobre a saúde humana e meio ambiente (Fu e Watanabe, 2004).

3.2.2 Material particulado

O índice do material particulado MP_{10} , indica a concentração total de partículas inaláveis com diâmetros aerodinâmicos menores que $10\text{ }\mu\text{m}$ (particulado grosso), estas ficam retidas no trato respiratório superior (Chaloulakou et al., 2003; CETESB).

O índice $\text{MP}_{2,5}$ inclui as partículas finas menores que $2,5\text{ }\mu\text{m}$, são chamadas de respiráveis, possuem um grande potencial para atingir os pulmões e lá ficarem retidas, o que pode provocar danos à saúde (Fang et al., 1999; Gonçalves et al., 2005).

Os compostos químicos típicos encontrados, em diversas regiões, na fase particulada são: sulfato, nitrato, amônio, carbono elementar, material orgânico, metais traços (Pb, Fe, Al, Si, Ni dentre outros), minerais, e constituintes do sal marinho (Puxbaum et al., 2004; Viana et al., 2007; Maenhaut et al., 2008; Mkoma et al., 2009).

Os metais traços na fração fina podem catalisar diferentes reações dentro do pulmão, dentre elas, favorecerem a formação de oxidantes, o que pode causar danos aos tecidos. Os processos industriais, como o refino de metais e queima de combustíveis fósseis, levam ao aumento de elementos traços na atmosfera. Os metais pesados são móveis e algumas vezes bioacumulam na fauna e flora, levando impactos à saúde pública, solo, florestas e aquático (Fang et al., 1999; Englert 2004).

Os ácidos carboxílicos, também contribuem para a caracterização química da atmosfera, visto que em determinados locais são considerados como classe dominante de compostos orgânicos no material particulado (Souza et al., 1999; Wang et al., 2007).

Embora os estudos sobre a caracterização da atmosfera e composição química do material particulado ocorra em vários locais ao redor do mundo, a proporção das emissões primárias de espécies orgânicas perante os compostos secundários ainda precisa ser melhor entendida (Saarikoski et al., 2007; Maenhaut et al., 2008; Rastogi e Sarin, 2009).

O material particulado orgânico emitido diretamente para a atmosfera, como produto da queima de combustíveis fósseis ou da biomassa, é considerado primário (Simoneit, 2002).

O mecanismo de formação do material particulado orgânico, como a nucleação de novas partículas estão representados na **FIG 3**. O material particulado orgânico origina-se quando compostos orgânicos voláteis (COV), de origem antrópica e natural, são oxidados na atmosfera para formarem produtos com baixa volatilidade (semi-voláteis), como moléculas orgânicas polares, e distribuem-se entre fase gasosa e particulada (Seinfeld e Pankow, 2003).

A partição dessas partículas é determinada mediante a dissolução de uma mistura condensada de compostos orgânicos, material particulado carbonáceo, água e eletrólitos dissolvidos. Os compostos formados podem condensar sobre estas partículas já existentes ou por nucleação formarem novas partículas. O equilíbrio das fases de partição depende da temperatura, em virtude da variação da pressão de vapor dos compostos condensados, e da umidade relativa que determinam a quantidade de água na fase particulada (Seinfeld e Pankow, 2003).

FIGURA 3 – Esquema de formação de material particulado orgânico (*Adaptado Seinfeld e Pankow, 2003*).

3.2.3 Transporte atmosférico

A distribuição dos constituintes atmosféricos, local e global, determina as propriedades (físicas, químicas) e a dinâmica da atmosfera, como a taxa de resfriamento e aquecimento e as constantes das reações químicas (Brasseur et al., 1999).

As regiões remotas da atmosfera podem sofrer alteração no balanço químico por meio das atividades humanas como consequências das circulações atmosféricas de seus constituintes (Sinha et al., 2004; Simoneit 2006; Kawamura et al., 2007; Stohl e Sodemann, 2010).

As medidas e caracterização do aerossol são importantes para demonstrar que estes podem ser utilizados como traçadores nos processos de transporte atmosférico (Da Rocha et al., 2005; Vasconcellos et al., 2007; Niemi et al., 2009; Pavuluri et al., 2010).

A composição e a concentração em massa das partículas de aerossóis são afetadas por transporte de massas de ar a longas distâncias. Especialmente as partículas finas de carbono elementar, resultantes da queima de combustíveis fósseis e biomassa (Zheng et al., 2000; Simoneit, 2002; WHO, 2005).

As regiões com elevadas emissões de partículas e seus precursores gasosos, levam ao aumento da concentração do material particulado por transporte atmosférico quando as condições meteorológicas são favoráveis, como ausência de chuva e baixa mistura das massas de ar (Simoneit et al., 2004; Niemi et al., 2009).

Durante os episódios do transporte de massas de ar a longas distâncias, as partículas de aerossóis podem causar efeitos prejudiciais à saúde longe da sua fonte de emissão, em virtude do tempo de residência na atmosfera (WHO, 2005; Niemi et al., 2009).

3.3 Efeito dos aerossóis sobre o clima

As partículas de aerossóis afetam a visibilidade no ar, a intensidade de radiação solar que atinge a superfície da Terra, como também as propriedades elétricas e radiativas da atmosfera (Bizjak et al., 1999). Elas afetam o clima diretamente por meio do espalhamento (efeito de resfriamento) e absorção de radiação solar (efeito de aquecimento) e indiretamente pela atuação sobre o núcleo de condensação das nuvens (Hallberg et al., 1998; Jacobson, 2001; Lihavainen et al., 2003; Lohmann e Feichter, 2005; Moosmüller et al., 2009).

Um dos parâmetros mais significativos quanto às propriedades radiativa dos aerossóis, por meio da sua composição, é o seu crescimento higroscópico, dos quais causam alteração tanto no tamanho das partículas como na umidade relativa ambiente (Gao et al., 2003; Lack et al., 2009). Em consequência, podem levar ao aumento ou redução da quantidade de chuva alterando o ciclo hidrológico em uma determinada região (Rocha et al., 2009).

Os pesquisadores têm notado que a forçante radiativa do clima por meio dos aerossóis, ao contrário da forçante promovida pelos gases do efeito estufa, não é uniforme geograficamente. Os estudos mostram que há áreas específicas onde a forçante direta de aerossol antrópico está associada a combustíveis fósseis e em outro no qual o impacto é proveniente da queima de biomassa. A queima de carvão nestas regiões produz uma fração significativa de aerossóis de sulfato que afetam o clima, e induz à formação de chuva ácida (Gao et al., 2003).

A queima de biomassa intensifica a emissão de carbono elementar, um absorvedor da radiação solar, e de aerossóis contendo compostos orgânicos que contribuem para o espalhamento da luz na atmosfera (Stier et al., 2007; Sandradewi et al., 2008). Os aerossóis marinhos contribuem positivamente para o espalhamento da luz, influenciam na distribuição do tamanho de gota e albedo da camada limite marinha com as nuvens. Também desempenham um papel importante na fração marinha do ciclo do enxofre (Fitzgerald, 1991; O'Dowd et al., 1999) e na potencialização dos núcleos de condensação de nuvens em atmosferas remotas marinhas (Alves, 2005; Levin et al., 2005).

No entanto, há a necessidade de se diferenciar os impactos sobre o clima e formação dos núcleos de condensação de nuvens das contribuições antrópicas e naturais marinhas (Hegg et al., 2009).

3.4 Marcadores naturais e antrópicos

A multiplicidade complexa de compostos na atmosfera preocupa especialmente em virtude ao impacto que podem causar à saúde e ao ambiente. Na tentativa de definir a relação entre os compostos determinados e suas respectivas fontes de emissões, marcadores naturais e antrópicos são propostos e estudados (Bizjak et al., 1999; Allen et al., 2004; Buszewski et al., 2007). Estes compostos traçadores ou marcadores são caracterizados por suas ocorrências restritas, fontes específicas, estabilidade molecular e concentrações convenientes para detecção analítica (Oros et al., 2006).

A caracterização da fração das partículas de aerossóis solúveis em água é um dos grandes interesses em química atmosférica. A contribuição aniônica na fração dos compostos solúveis em água no material particulado, por exemplo, é comumente dominada por sulfato (SO_4^{2-}) e nitrato (NO_3^-), indicadores de formação secundária; o cloreto (Cl^-) pode ser importante em sítios costeiros, como associado à queima de biomassa (Noblitt et al., 2007; Viana et al., 2008).

O sulfato e nitrato podem ser formados na atmosfera por oxidação de dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_x), na presença do radical hidroxila ($\text{OH}^\cdot$) gerado fotoquimicamente (Tsai et al., 2004). Em atmosferas poluídas, essas espécies secundárias são formadas a partir de seus precursores gasosos, por dois caminhos distintos: oxidação térmica heterogênea e fotoquímica (Abdalmogith e Harrison, 2006).

Segundo Jie & Tong (2003), em química atmosférica, as reações heterogêneas são definidas como difusão, deposição de massa, e processos de reações químicas na interface das fases gás-sólido ou gás-líquido, e na fase líquida. As reações heterogêneas além das interações entre as espécies gasosas com o aerossol, gotas de nuvens, superfície da água, incluem as transformações e processos fotoquímicos sobre as superfícies destes materiais particulados condensados (Reid e Sayer, 2003).

A amônia atmosférica é capaz de neutralizar as espécies ácidas adsorvidas no material particulado, tornando-se um meio de remoção destas espécies da atmosfera, juntamente com a deposição seca e úmida. As partículas atmosféricas geradas por estas reações de neutralização encontram-se na fração fina, podendo ser transportadas a longas distâncias (Rocha et al., 2009).

O ácido nítrico e o ácido sulfúrico formados na atmosfera podem reagir com amônia, cujas fontes são a volatilização de fertilizantes nitrogenados, uréia e outras fontes orgânicas de nitrogênio reduzido.

O nitrato de amônio atua como núcleo de condensação de nuvens para a formação de gotas de água ou é depositado como parte do aerossol sólido (VanLonn e Duffy, 2005), porém é instável sob condições atmosféricas, estando em equilíbrio com precursores gasosos. A constante de equilíbrio depende além das concentrações dos reagentes gasosos, como também da composição química das partículas, da temperatura e umidade relativa do ar (Kai et al., 2007).

Outra reação que ocorre na atmosfera ou sobre os filtros de coleta do material particulado, que influencia na determinação de amônio, é a volatilização do NH_4Cl (Viana et al., 2007):

Os dois componentes de condensação majoritários formados do aerossol continental e oceânico é o hidrogenossulfato de amônio ou sulfato de amônio (VanLonn e Duffy, 2005).

O ácido sulfúrico, comumente está presente em excesso na atmosfera, forma compostos dominantes. Os sais particulados de sulfato também agem como núcleo de condensação, e contribuem para a refletividade das nuvens (VanLonn e Duffy, 2005).

O potássio é um traçador da queima de biomassa, ao passo que cálcio e magnésio são, especialmente, de poeiras em suspensão (Da Rocha et al., 2005; Kawamura et al., 2007).

O levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranoose) é um marcador molecular da queima incompleta de biomassa e da pirólise da celulose, não sendo produzido por outros processos de degradação (Simoneit et al., 1999). Porque apresenta estabilidade na atmosfera pode ser detectado a distâncias consideráveis da fonte de emissão (Fraser e Lakshmanan, 2000; Jordan et al., 2006). O estudo deste marcador é importante para distinguir quais compostos foram introduzidos por ação antrópica, como em áreas urbanas e industrializadas, e quais foram introduzidos por ação natural como a queima de florestas e emissões de plantas (Simoneit, 2002; Bergauff et al., 2008).

Na **FIG 4** está esquematizado o polímero de celulose que é composto por monômeros de glicose, este por sua vez é degradado durante a pirólise podendo ser emitido, como levoglucosano e seus respectivos estereoisômeros: 1,6-anidro- β -D-galactopiranoose (galactosano) e 1,6-anidro- β -D-manopiranoose (manosano).

Os ácidos orgânicos podem ser emitidos diretamente da fonte como poluentes primários, especialmente por combustão. Eles também podem ser formados na atmosfera por meio de reações fotoquímicas secundárias com outras espécies (Chebbi e Carlier, 1996; Souza & Carvalho, 1997, 2001; Fisseha et al., 2004).

Quando os ácidos carboxílicos estão presentes em abundância na fração fina, a contribuição biogênica é predominante (Graham et al., 2003). O ácido fórmico (HCOOCH) e ácido acético (CH_3COOH), de origem biogênica e antrópica (queima de biomassa, emissão veicular), são componentes traços ubíquos na atmosfera, encontrados em água de chuva, nuvens, na neve, em fase gasosa e particulada (Chebbi e Carlier, 1996; Wang et al., 2007).

FIGURA 4 – Estruturas dos compostos provenientes da combustão da celulose: levoglucosano e seus estereoisômeros (*Extraído e adaptado de Schkolnik e Rudich, 2006*)

A concentração destes ácidos orgânicos tem aumentado em áreas urbanas quando comparados a áreas remotas, portanto, apresentam um importante papel na determinação da acidez de precipitação, da acidez de fumaça e orvalho, e o fluxo de deposição seca de ácidos em regiões urbanizadas (Nolte et al., 1997).

O carbono elementar (CE) é emitido diretamente para a atmosfera, como resultado da queima de combustíveis fósseis e biomassa, indicando fonte primária. Ao passo que o carbono orgânico (CO) pode ser de origem primária ou secundária, dependendo da proximidade da fonte, das atividades fotoquímicas e do tempo de permanência do aerossol (Viidanoja et al., 2002; Favez et al., 2009).

3.5 Técnicas analíticas

3.5.1 Cromatografia iônica

A cromatografia gasosa ou iônica é comumente usada para análises de ácidos orgânicos e ânions inorgânicos em aerossóis e bebidas (Noblitt et al., 2007). O termo “cromatografia” é o nome para uma ampla variedade de processos de separação físico-químico no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre a fase estacionária e móvel (Collins et al., 2007).

A classificação dos vários tipos de cromatografia depende do estado de agregação da fase móvel e estacionária:

Fase Móvel	Fase Estacionária	
	Líquida	Sólida
Gasosa	GLC	GSC
Líquida	LLC	LSC (HPLC)

Desde a introdução de alta pressão ou cromatografia de alta eficiência no final da década de sessenta, a cromatografia líquida tornou-se um dos mais completos e importantes métodos de análises instrumentais modernos.

Baseado na polaridade das fases móvel e estacionária, a distinção é feita entre os métodos: cromatografia de fase normal (1), de fase reversa (2), de par iônico (3) e iônica (4). **Na FIG 5** estão representados estes métodos.

FIGURA 5 – Representação da distinção entre os métodos de cromatografia. Extraído e adaptado: Monograph “Ion Chromatography”. Metrohm. p.1(2003)

A cromatografia de íons é um método versátil, seletivo e sensível. O princípio da técnica está baseado no equilíbrio da troca de íons entre a fase móvel e os grupos iônicos covalentemente ligados à fase estacionária, a um valor de pH específico. A concentração da espécie é transformada em um sinal elétrico por meio de um detector, e a medida é registrada por um processador de dados. O gráfico obtido, como uma curva (pico) gerada em função do tempo em que o componente da amostra ficou em cada fase é denominado cromatograma (Ciola, 1998).

A fase estacionária é constituída tipicamente por resinas de poliestireno que tem ligações cruzadas com divinilbenzeno (**FIG 6**). A introdução de grupos catiônicos ou aniônicos na estrutura do polímero conduz à formação das resinas trocadoras (Ciola, 1998).

A separação cromatográfica de íons depende de vários fatores, entre eles, as características de retenção da coluna analítica, a afinidade das espécies com a fase estacionária, a concentração do meio. Sistemas baseados em cromatografia iônica oferecem a determinação simultânea das espécies iônicas solúveis em água (Ullah et al., 2006). As possíveis fontes de erros dos métodos cromatográficos estão associadas ao preparo e injeções dos padrões e das amostras (Ribani et al., 2004).

FIGURA 6. Mecanismo esquemático da formação da resina empregada na produção das colunas catiônicas e aniônicas. *Extraído e adaptado:* Monograph "Ion Chromatography". Metrohm. p.3 (2003)

3.5.2 Cromatografia a gás

Uma variedade de métodos é utilizada para determinar a composição química do material particulado atmosférico.

Estes métodos podem ser separados ou combinados com outros, caracterizando uma única espécie química ou grupos de compostos. A caracterização do aerossol orgânico traduz informações sobre a composição, fontes e processos de transformações atmosféricos (Alves, 2008).

A detecção de compostos orgânicos extraídos do material particulado pode ser feita por meio de cromatografia gasosa (CG) e por CG acoplado a um espectrômetro de massas (GC-EM).

A cromatografia gasosa é uma técnica que possui alta resolução, tornando-se possível a análise de diversas substâncias de uma mesma amostra, desde que as substâncias sejam voláteis ou termicamente estáveis. Além disso, leva-se em conta a seletividade da coluna capilar, as quais devem apresentar estabilidade física e química (Collins et al., 2007).

Os compostos com grupos funcionais polares ou de alta massa molar são dificilmente volatilizados. Quando há grupos polares presentes, as forças de coesão, interações moleculares entre grupos polares (O-H, S-H, N-H) que podem formar ligações de hidrogênio (atrações intermoleculares) dificultam sua volatilização (Knapp, D. R., 1979). Na **TAB 1** são descritos alguns agentes de sililação e suas estruturas químicas.

O monossacarídeo levoglucosano e seus estereoisômeros (manosano e galactosano) são compostos com baixa massa molecular, os quais possuem em suas estruturas três grupos hidroxilas (-OH) caracterizando-os como moléculas polares e de baixa volatilidade, o que dificulta a análise direta por cromatografia a gás. A técnica CG-EM é comumente utilizada, não apenas em razão da disponibilidade em muitos laboratórios analíticos, mas também possui alta resolução cromatográfica com coluna capilar tanto quanto de alta sensibilidade para a determinação destes compostos (Simpson et al., 2004; Medeiros e Simoneit, 2007). No entanto, esta técnica requer muito tempo de preparação e derivatização antes das análises (Schkolnik e Rudich, 2006; Fabbri et al., 2008). Na **TAB 1** são descritos alguns agentes de sililação e suas estruturas químicas, comumente utilizadas na derivatização.

TABELA 1 – Agentes de sililação comercializados e suas respectivas estruturas químicas

Nome do reagente	Mistura	Estrutura química
<i>N,O</i> -Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida	BSTFA+1%TMCS	BSTFA
		TMCS
<i>N</i> -metil- <i>N</i> -trimetilsilil-trifluoroacetamida	MSTFA+EtSH+NH ₄ I	MSTFA
<i>N,N</i> -dietiltrimetil-silamina	TMSDEA	TMSDEA
<i>N,O</i> -Bis(trimetilsilil)acetamida+trimetilcloro silano+ <i>N</i> -trimetilsilimidazol	BSA+TMCS+TMSI (3:2:3, v/v/v)	BSA
		TMSI

Na derivatização há a transformação dos grupos polares em grupos apolares por meio de reações químicas, das quais se incluem: sililação, acilação, alquilação (Collins et al., 2007).

A substituição do hidrogênio ativo dos grupos funcionais melhora a estabilidade da molécula e confere uma volatilidade adequada. A determinação desta classe de compostos pode ser feita por meio da sililação com *N,O-bis-(trimetilsilil) trifluoroacetamida* (**BSTFA**) e outros derivatizantes (Hsu et al., 2007), como é mostrado na **FIG 7** para o levoglucosano.

As técnicas, como LC tandem MS com ionização eletrospray (LC-ESI-MS-MS) ou LC-HRMS (LC-ESI-TOFMS) representam um poderoso método para determinação de monossacarídeos anidros, porém são equipamentos caros que necessitam de manutenção, e não são facilmente disponíveis (Hsu et al., 2007).

Outros açúcares são detectados via sililação, como monossacarídeos xilose, manose e glicose, e tanto mais abundantes na atmosfera que o levoglucosano. Porém, estes podem ser provenientes de outras fontes na atmosfera além de emissão primária da queima de madeira (Nolte et al., 2001).

O levoglucosano ainda é o mais abundante composto encontrado em toda queima de madeira, estando presente em amostras de material particulado atmosférico. Em razão disto, este composto é um importante traçador de poluição atmosférica e o interesse em determiná-lo no ambiente só tem crescido.

FIGURA 7 – Derivatização - trimetilsililação do levoglucosano utilizando BSTFA como derivatizante.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Amostragem

As amostras de $MP_{2.5}$ foram coletadas em filtros de fibra de quartzo (FFQ) de 47 mm de diâmetro, usando um ciclone operando a uma vazão de 34 L min^{-1} (**FIG 8a**). Para a coleta do MP_{10} usou-se filtros de fibra de quartzo de $25 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ com um amostrador de grande volume (Thermo Andersen, $10\mu \text{ inlet}$ – Energética, Brasil), fluxo igual a $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ (**FIG 8b**), recomendado pela Agencia de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos.

Os filtros de fibra de quartzo foram previamente lavados com água ultra pura ($18 \text{ M}\Omega$) para a remoção de compostos solúveis e secados à temperatura ambiente; e em seguida queimados em um forno a 800°C por 8 horas para remover as impurezas orgânicas.

FIGURA 8 – Amostradores do material particulado: (a) Tipo ciclone (inlet), para $MP_{2.5}$; (b) de grande volume, para MP_{10}

As coletas do material particulado, de ambas as frações, ocorreram por um período de 24 horas. O ar ambiente é succionado para o interior dos amostradores passando por meio dos filtros, onde as partículas ficam retidas. Na **FIG 9** são mostrados os FFQ antes e após as amostragens do material particulado $MP_{2.5}$ e MP_{10} . Logo após as coletas os filtros foram pesados, envolvidos com folha de papel alumínio e estocados em um refrigerador a 5°C. A concentração das partículas em suspensão foi calculada determinando-se a massa do material coletado e o volume amostrado.

FIGURA 9 – Aparência dos FFQ antes e após 24h de coleta do material particulado (a) $MP_{2.5}$ e (b) MP_{10}

4.2 Sítios de amostragens

As amostragens ocorreram em três cidades do Estado de São Paulo (São Paulo, Piracicaba e São Luis do Paraitinga) e em duas outras cidades sul-americanas, Bogotá, na Colômbia e Buenos Aires, na Argentina. Na **FIG 10** é mostrado o mapa representativo das cidades sul-americanas onde ocorreram as campanhas de amostragens deste estudo.

FIGURA 10. Mapa representativo das cidades sul-americanas (São Paulo, Bogotá e Buenos Aires) onde ocorreram as campanhas de amostragens deste estudo

4.2.1 Sítios do estado de São Paulo, Brasil

Os dados das coletas, como data e total de tempo das amostragens, volume amostrado, e o monitoramento dos parâmetros meteorológicos realizados nos sítios do Estado de São Paulo estão descritos na **TAB 2**. As amostragens do material particulado em São Paulo ocorreram nos sítios:

- **São Paulo - Cidade Universitária (SPA)**

A cidade de São Paulo está localizada a uma latitude de 23°S e longitude de 46°W, na parte sudeste do Brasil, com uma população superior a 11 milhões de habitantes. A uma altitude média de 752 m, seu bioma é a Mata Atlântica, sendo o clima tropical de altitude predominante, com chuvas no verão e seca no inverno (IBGE). A temperatura média anual é de 20,7 °C e a precipitação média anual de 1376 mm (CEPAGRI).

Possui uma frota veicular de aproximadamente 9,2 milhões, é a maior região industrializada da América Latina e está distante aproximadamente 45 km do Oceano Atlântico (CETESB). A estação seca em São Paulo é acompanhada de temperaturas mais baixas e menor incidência de radiação solar. Consequentemente, a altura da camada limite de mistura diminui e, frequentemente, há inversão térmica que leva a acumulação dos poluentes (Sánchez-Ccoyllo et al., 2008).

As amostragens ocorreram entre março e abril de 2007 ($n = 10$, MP₁₀), em agosto de 2008 ($n = 8$, MP_{2.5} e $n = 11$, MP₁₀) e entre março e abril de 2009 ($n = 39$, MP_{2.5}). O amostrador foi colocado no teto do prédio (20 metros de altura) do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas/USP na região oeste da cidade de São Paulo (S 23°33' e W 46°44'). Esse sítio recebe influência das emissões dos automóveis que transitam em fluxo contínuo pela Marginal Pinheiro.

▪ **São Luis do Paraitinga – Mata Atlântica (MAT)**

Este município ocupa uma área de 617 Km² e possui aproximadamente 11 mil habitantes; o clima é temperado com inverno seco, uma topografia montanhosa e serrana; um índice pluviométrico médio anual de 1210 mm; o bioma predominante de São Luiz do Paraitinga é Mata Atlântica (IBGE). A temperatura média anual é de 20,2 °C e a precipitação média anual de 1210 mm (CEPAGRI). A área pertence ao Núcleo Santa Virgínia (município de São Luis do Paraitinga) do Parque Estadual da Serra do Mar (S 23°22' e W 45°31').

As coletas foram realizadas entre 8 de maio a 4 de agosto de 2007 ($n = 13$, MP₁₀), no intervalo de 48 h em virtude às baixas concentrações de material particulado. Os dados meteorológicos são da estação convencional de Taubaté (a 40 Km do local de amostragem).

▪ **Piracicaba – Campus ESALQ (PRB)**

A cidade de Piracicaba está localizada a 175 Km da cidade de São Paulo, com uma população estimada de 370 mil habitantes. A cidade pode ser classificada como tropical de altitude, com verão chuvoso e inverno seco, e seu bioma predominante é o Cerrado e a Mata Atlântica (IBGE). A temperatura média anual é de 21,6 °C e a precipitação média anual de 1328 mm (CEPAGRI).

O município está situado em uma das regiões mais industrializadas do estado. O seu complexo industrial é formado, dentre outros setores: metalúrgico, siderúrgico, mecânico, têxtil, alimentício, petroquímico e agrícola.

Foram coletadas sete amostras ($n = 7$, MP_{10}) no mês de agosto de 2007, e em novembro de 2008 ($n = 9$, $MP_{2.5}$ e $n = 7$, MP_{10}), no campus da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ, S 22°72' e W 47°64'). O amostrador foi posicionado em uma área aberta a 1,4 m de altura do solo.

TABELA 2 – Dados das coletas realizadas durante as campanhas dos três sítios do Estado de São Paulo (SPA, MAT e PRB)

Sítio	Data	MP _{2,5}		MP ₁₀		Condições meteorológicas		
		^a T(min)	^b V (m ³)	T(min)	V (m ³)	^c T °C	^d % UR	^e Pr. ac. (mm)
SPA	13/3/2007	-	-	1370	1548	23	81	19
	14/3/2007	-	-	1396	1577	21	88	56
	16/3/2007	-	-	1381	1561	23	82	26
	21/3/2007	-	-	1474	1666	21	70	0,0
	22/3/2007	-	-	1403	1585	21	80	0,0
	23/3/2007	-	-	1416	1600	22	82	0,5
	26/3/2007	-	-	1395	1576	23	75	0,0
	27/3/2007	-	-	1427	1613	23	78	0,0
	2/4/2007	-	-	1454	1643	24	78	0,0
	3/4/2007	-	-	1391	1572	23	82	6,1
	7/8/2008	-	-	1388	1568	18	89	21
	12/8/2008	-	-	1447	1635	20	75	0,0
	13/8/2008	-	-	1410	1593	16	91	0,0
	18/8/2008	1425	48,5	1403	1585	21	57	0,0
	19/8/2008	1488	50,6	1478	1670	20	60	0,0
	20/8/2008	1399	47,6	1403	1585	19	65	0,0
	21/8/2008	1400	47,6	1413	1597	20	65	0,0
	25/8/2008	1450	49,3	1465	1655	20	68	0,0
	26/8/2008	1415	48,1	1410	1593	17	80	0,0
	27/8/2008	1483	50,4	1473	1664	16	73	0,0
	28/8/2008	1385	47,1	1400	1582	18	67	0,0

TABELA 2 – “continuação”

Sítio	Data	MP _{2,5}		MP ₁₀		Condições meteorológicas		
		^a T(min)	^b V (m ³)	T(min)	V (m ³)	^c T °C	^d % UR	^e Pr. ac. (mm)
SPA	10/3/2009	1388	47,2	-	-	23	76	10
	11/3/2009	1401	47,6	-	-	22	82	8
	13/3/2009	1415	48,1	-	-	22	82	11
	15/3/2009	1437	48,9	-	-	22	76	0,0
	16/3/2009	1405	47,8	-	-	22	70	0,0
	20/3/2009	1425	48,5	-	-	21	69	0,0
	22/3/2009	1473	50,1	-	-	20	82	1,4
	23/3/2009	1430	48,6	-	-	21	76	0,0
	24/3/2009	1420	48,3	-	-	21	75	0,0
	25/3/2009	1454	49,4	-	-	21	69	0,0
	26/3/2009	1401	47,6	-	-	21	70	0,0
	27/3/2009	1410	47,9	-	-	22	75	0,0
	28/3/2009	1410	47,9	-	-	22	83	7,6
	30/3/2009	1439	48,9	-	-	23	75	0,0
	31/3/2009	1417	48,2	-	-	22	72	0,0
	1/4/2009	1470	50,0	-	-	21	72	0,0
	2/4/2009	1394	47,4	-	-	21	71	0,0
	3/4/2009	1395	47,4	-	-	21	73	0,0
	4/4/2009	1389	47,2	-	-	24	71	3,4
	5/4/2009	1430	48,6	-	-	23	76	33
	8/4/2009	1392	47,3	-	-	21	73	0,0
	9/4/2009	1492	50,7	-	-	21	74	0,0
	10/4/2009	1442	49,0	-	-	21	70	0,0
	11/4/2009	1432	48,7	-	-	20	69	0,0
	12/4/2009	1395	47,4	-	-	20	78	0,0
	13/4/2009	1421	48,3	-	-	20	86	10
	14/4/2009	1445	49,1	-	-	21	74	0,0
	15/4/2009	1414	48,1	-	-	19	75	0,6
	16/4/2009	1450	49,3	-	-	17	75	0,0
	17/4/2009	1362	46,3	-	-	18	74	0,0
	18/4/2009	1470	50,0	-	-	20	72	0,0
	19/4/2009	1412	48,0	-	-	22	59	0,0
	20/4/2009	1422	48,3	-	-	20	74	3,2
	21/4/2009	1491	50,7	-	-	18	82	1,4
	22/4/2009	1402	47,7	-	-	20	74	0,0
	23/4/2009	1433	48,7	-	-	18	78	5,8

TABELA 2 – “continuação”

Sítio	Data	MP _{2,5}		MP ₁₀		Condições meteorológicas		
		^a T(min)	^b V (m ³)	T(min)	V (m ³)	^c T °C	^d % UR	^e Pr. ac. (mm)
	24/4/2009	1420	48,3	-	-	18	83	8,4
	25/4/2009	1472	50,0	-	-	19	77	0,0
	26/4/2009	1431	48,7	-	-	20	74	0,0
MAT	8/5/2007	-	-	1345	1520	19	88	0,0
	11/5/2007	-	-	4430	5006	16	81	0,0
	14/5/2007	-	-	2891	3267	18	91	0,0
	16/5/2007	-	-	2850	3221	19	84	0,0
	18/5/2007	-	-	1885	2130	20	88	0,0
	28/5/2007	-	-	3190	3605	15	90	0,0
	31/5/2007	-	-	1770	2000	12	87	0,0
	1/6/2007			1505	1701	17	89	0,0
	4/6/2007	-	-	2855	3226	12	89	1,2
	6/6/2007	-	-	2805	3170	12	90	0,0
	20/7/2007	-	-	5758	6507	13	88	0,0
	31/7/2007	-	-	6090	6882	13	81	0,0
	4/8/2007	-	-	5700	6441	16	85	0,0
PRB	15/8/2007			1260	1424	20	71	0,0
	16/8/2007	-	-	1335	1509	20	70	0,0
	20/8/2007	-	-	1442	1629	20	58	0,0
	21/8/2007	-	-	1443	1631	19	72	0,0
	22/8/2007	-	-	1438	1625	19	62	0,0
	23/8/2007	-	-	1360	1537	21	54	0,0
	28/8/2007	-	-	1355	1531	20	75	0,0
	10/11/2008	1297	13,6	1280	1446	24	72	0,0
	11/11/2008	1405	10,5	1420	1605	23	73	0,0
	12/11/2008	1450	6,1	1441	1628	22	75	0,0
	13/11/2008	1415	22,9	1411	1594	22	75	0,0
	14/11/2008	1425	16,5	1396	1577	24	72	0,2
	15/11/2008	1469	26,0	1465	1655	25	64	0,0
	16/11/2008	1345	24,1	-	-	25	61	0,0
	17/11/2008	1428	24,7	-	-	23	70	0,0
	18/11/2008	1433	20,5	1435	1622	22	68	0,0

^aT(min) = tempo de amostragem; ^bV(m³) = volume total amostrado; ^cT °C = temperatura;

^d% UR = umidade relativa; ^ePr. ac. (mm) = precipitação acumulada

Os dados meteorológicos foram obtidos do Relatório do IAG (www.estacao.iag.usp.br), INMET (www.inmet.gov.br) e ESALQ (<http://ce.esalq.usp.br/base.html>)

4.2.2 Sítios de outras capitais Sul-americanas

As outras amostragens ocorreram nas cidades de Bogotá e Buenos Aires. Os dados dessas coletas estão descritos na **TAB 3**.

- **Bogotá, Colômbia (BOG)**

Bogotá é a capital da Colômbia, localizada no planalto de umas das três montanhas dos Andes que cruzam o país (N 4,6° e W 74,1°), em média a 2600 m de altitude em relação ao solo. Com mais de 6,5 milhões de habitantes na área urbana, é a quinta maior cidade da América Latina com aproximadamente 1 milhão de veículos circulando diariamente (Zárate et al., 2007).

O clima em Bogotá é caracterizado por um regime de precipitação bimodal, com chuvas fortes em março e abril, bem como em outubro e novembro. A precipitação média anual é de cerca de 1.000 mm, com uma frequência e intensidade que depende da proximidade da cordilheira situada na sua fronteira oriental. A direção do vento dominante é de leste para oeste nas horas de manhã e de sul a norte durante a tarde. A velocidade do vento média anual é de cerca de 1 m s⁻¹. Os ventos fortes são observados tipicamente em agosto e setembro. A temperatura média diária é de 14 ° C (variando de 4 ° C a 25 ° C) e umidade relativa média é de 80% (DAMA).

As amostras coletadas em Bogotá, na Colômbia em 2007 ocorreram em dois sítios distintos: BOGI (área industrial, $n = 10$, MP₁₀), entre 13 a 22 de julho e BOGV (sítio veicular, $n = 10$, MP_{2.5} e $n = 10$, MP₁₀), entre 24 de agosto a 2 de setembro. Em 2008, as coletas de material particulado MP₁₀ foram realizadas entre 24 de novembro e 10 de dezembro ($n = 15$).

- **Buenos Aires, Argentina (BAI)**

A cidade de Buenos Aires (S 34,58 e W 58,48) é uma das três maiores megalópoles da América Latina com uma população superior a três milhões de habitantes no distrito federal e 14 milhões em toda área urbana; a precipitação média anual é de cerca de 1.000 mm; a temperatura média anual é de 16 (INDEC).

As características geográficas e topológicas são diferentes das outras cidades da América Latina que apresentam maiores problemas com poluição atmosférica. A cidade está situada em uma área de vasta planície, com o Rio La Plata e uma região plana ao nível do mar, o Pampa. Esta condição topográfica somada à alta velocidade de vento em comparação às outras cidades leva a uma maior dispersão do aerossol atmosférico (Bogo et al., 2003). As amostragens foram realizadas entre 13 de agosto e 15 de setembro de 2008 ($n = 14$, MP_{10}).

TABELA 3 – Dados das coletas realizadas durante as campanhas dos sítios de Bogotá e Buenos Aires

Sítio	Data	MP _{2,5}		MP ₁₀		Condições meteorológicas		
		^a T(min)	^b V (m ³)	T(min)	V (m ³)	^c T °C	^d % UR	^e Pr. ac. (mm)
BOGI	13/7/2007	-	-	1410	1189	18	73	0,8
	14/7/2007	-	-	1410	1191	17	75	0,0
	15/7/2007	-	-	1330	1127	16	72	0,0
	16/7/2007	-	-	1410	1198	14	81	0,0
	17/7/2007	-	-	1410	1200	14	75	9,0
	18/7/2007	-	-	1425	1211	14	62	0,0
	19/7/2007	-	-	1420	1207	14	78	0,0
	20/7/2007	-	-	1420	1210	13	86	0,0
	21/7/2007	-	-	1420	1210	13	91	0,5
	22/7/2007	-	-	1410	1203	13	92	19
BOGV	24/8/2007	944	801	1415	1205	14	91	1,5
	25/8/2007	1415	1203	1415	1208	13	88	4,3
	26/8/2007	1420	1205	1420	1208	14	92	5,6
	27/8/2007	1415	1200	1415	1203	14	84	0,0
	28/8/2007	1415	1202	1415	1206	13	84	0,0
	29/8/2007	1420	1205	1420	1208	14	84	2,5
	30/8/2007	1415	1199	1415	1203	14	82	0,0
	31/8/2007	1415	1202	1415	1206	14	79	0,0
	1/9/2007	1425	1209	1425	1213	14	85	0,5
	2/9/2007	1425	1208	1425	1210	15	90	2,3
	24/11/2008	-	-	1412	1209	19	87	0,0
	25/11/2008	-	-	1438	1233	16	85	0,0
	26/11/2008	-	-	1444	1240	17	90	0,0

TABELA 3 – “continuação”

Sítio	Data	MP _{2,5}		MP ₁₀		Condições meteorológicas		
		^a T(min)	^b V (m ³)	T(min)	V (m ³)	^c T °C	^d % UR	^e Pr. ac. (mm)
	27/11/2008	-	-	1418	1215	18	96	0,0
	29/11/2008	-	-	1456	1252	16	93	0,0
	30/11/2008	-	-	1486	1271	19	93	0,0
	1/12/2008	-	-	1481	1264	19	90	0,0
	2/12/2008	-	-	1422	1211	20	90	0,0
	3/12/2008	-	-	1412	1206	20	90	0,0
	4/12/2008	-	-	1402	1198	19	88	0,0
	5/12/2008	-	-	1446	1234	20	89	0,0
	6/12/2008	-	-	1411	1204	20	88	0,0
	7/12/2008	-	-	1454	1246	18	87	0,0
	8/12/2008	-	-	1420	1218	18	81	0,0
	9/12/2008	-	-	1426	1216	18	75	0,0
BAI	13/8/2008	-	-	1440	1627	10	33	0,0
	14/8/2008	-	-	1440	1627	11	34	0,0
	17/8/2008	-	-	1440	1627	9	35	0,0
	19/8/2008	-	-	1440	1627	10	32	0,0
	22/8/2008	-	-	1440	1627	11	54	0,0
	25/8/2008	-	-	1440	1627	20	41	0,0
	26/8/2008	-	-	1440	1627	22	38	0,0
	28/8/2008	-	-	1440	1627	11	26	0,0
	29/8/2008	-	-	1440	1627	14	27	0,0
	1/9/2008	-	-	1440	1627	23	26	0,0
	3/9/2008	-	-	1440	1627	10	40	0,0
	5/9/2008	-	-	1440	1627	4	93	6,5
	9/9/2008	-	-	1440	1627	16	39	0,0
	15/9/2008	-	-	1440	1627	16	29	0,0

^aT(min) = tempo de amostragem; ^bV(m³) = volume total amostrado; ^cT °C = temperatura;

^d% UR = umidade relativa; ^ePr. ac. (mm) = precipitação acumulada

Os dados meteorológicos de Bogotá foram obtidos Citec e da “Estación Meteorológica SKBO” por meio do site: www.tutiempo.net/clima/Bogota

Os dados meteorológicos de Buenos Aires foram obtidos do site: www.clima.edu.ar

4.3 Metodologia analítica

Para a quantificação das espécies traços de interesse foram realizadas curvas analíticas com soluções diluídas contendo mistura de padrões certificados.

O método utilizado para determinar o limite de detecção (LD), ou mínimo valor detectável, foi baseado em parâmetros da curva analítica, que pode ser expresso por:

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (4.1)$$

em que s é a estimativa do desvio padrão da resposta, podendo ser a estimativa do desvio padrão do branco ou o coeficiente linear da equação e S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (Ribani et al., 2004).

O limite de quantificação (LQ), ou mínimo valor quantificável, foi determinado por meio dos resultados obtidos na curva analítica, utilizando-se a seguinte expressão:

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (4.2)$$

O teste de recuperação também foi realizado, em razão de constituir o método mais utilizado para validação de processos analíticos, segundo Brito et al., 2003. A recuperação de um analito está associada com a exatidão dos métodos analíticos, ou seja, indica a quantidade de determinada espécie química recuperada no processo, em relação à quantidade real presente na amostra.

Os íons solúveis em água extraídos do material particulado foram determinados por cromatografia iônica, e o levoglucosano por CG/EM. Os filtros de fibra de quartzo em branco foram analisados e a média de seus valores foi subtraída dos resultados das amostras.

4.3.1 Íons solúveis

A determinação da curva analítica dos ânions consistiu no preparo de soluções padrões: formiato, acetato e multiânions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) foram adquiridos da IsoSol (rastreado ao NIST-USA); a solução padrão de nitrito, preparado com nitrito de sódio e água ultrapura, e a solução padrão de oxalato (d_4^{20}), preparado com água ultrapura, ambos da Fluka.

As soluções padrões de ânions orgânicos foram preparadas no laboratório utilizando-se água milli-Q (18M Ω) e os respectivos padrões: ácido maléico, C₄H₄O₄ (HPLC, >99%), ácido fumárico, C₄H₄O₄ (>99,5%) e ácido succínico, C₄H₆O₄ (p.a., >99%) da Fluka e, ácido glutárico, C₅H₈O₄ (99%) da Aldrich®.

As soluções aniônicas utilizadas para a curva analítica foram preparadas na faixa de 0,1 mg L⁻¹ a 1,0 mg L⁻¹, e injetadas no cromatógrafo de íons nas mesmas condições das análises.

O limite de detecção determinado, utilizando a coluna cromatográfica *MetroSep A sup 5*, foi de 10 a 148 ng mL⁻¹ para o sulfato e nitrato, respectivamente, e o limite de quantificação 32 a 447 ng mL⁻¹ (**TAB 4**), para os mesmos analitos. Na coluna cromatográfica *MetroSep Organic Acid*, o limite de detecção esteve entre 44 e 114 ng mL⁻¹, e o limite de quantificação entre 133 e 347 ng mL⁻¹, para formiato e succinato, respectivamente (**TAB 4**). Os cromatogramas típicos dos padrões de ânions inorgânicos e orgânicos estão representados nas **FIG 11 e 12**.

As soluções padrões dos cátions foram adquiridas da Fluka: solução padrão Primus multicátions (Li, Na, K, Mg, Ca), certificada, e solução padrão de amônio, preparado com NH₄Cl e água *TraceSelect*® Ultra.

FIGURA 11. Cromatograma padrão de ânions inorgânicos e de ácidos orgânicos obtidos no CI utilizando a coluna *MetroSep A sup 5*: fluoreto (F⁻), cloreto (Cl⁻), brometo (Br⁻), nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), fosfato (PO₄³⁻), sulfato (SO₄²⁻), formiato (HCOO⁻), succinato (C₄H₄O₄²⁻), maleato (C₄H₂O₄²⁻) e oxalato (C₂O₄²⁻).

FIGURA 12. Cromatograma padrão de ácidos orgânicos obtidos no CI utilizando a coluna *MetroSep Organic Acid*: fumarato, formiato, succinato, glutarato e acetato.

As concentrações das soluções padrões para a curva analítica foi de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, e as análises ocorreram nas mesmas condições que as amostras. Os cátions foram analisados na coluna cromatográfica catiônica *MetroSep C2/150* e o limite de detecção esteve entre 12 e 79 ng mL^{-1} e de quantificação entre 35 e 218 ng mL^{-1} , para amônio e potássio, respectivamente (**TAB 4**). O cromatograma típico dos padrões de cátions obtido na coluna *MetroSep C2/150* está representado na **FIG 13**.

FIGURA 13. Cromatograma padrão de cátions obtidos no CI utilizando a coluna *MetroSep C2/150*: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2}

TABELA 4. Coeficiente linear (a) e angular (b) da equação da curva analítica, erro padrão de “b”(Epb), coeficiente de correlação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), dos ensaios analíticos dos íons solúveis em água

CURVA ANALÍTICA						
	a	b	Epb	R^2	LD, ng m ⁻³	LQ, ng m ⁻³
Ânions inorgânicos + orgânicos	Coluna Metrosep A sup 5					
Fluoreto	16	959	5,2	0,9999	4,2	13
Cloreto	21	608	5,0	0,9998	6,3	19
Nitrito	4,8	387	4,7	0,9996	9,4	28
Brometo	2,7	265	1,6	0,9999	4,8	15
Nitrato	1,8	373	13	0,9949	45	136
Fosfato	1,1	170	2,6	0,9993	12	36
Sulfato	11	413	1,7	0,9999	3,2	10
Oxalato	5,2	336	3,7	0,9996	8,6	26
Maleato	11	104	1,9	0,9990	10	32
Ânions orgânicos	Coluna Metrosep organic acid					
Fumarato	- 1,7	78	2,3	0,9974	19	58
Formiato	+1,0	94	2,0	0,9987	13	40
Succinato	- 1,4	50	2,7	0,9912	35	105
Glutarato	- 4,3	54	2,1	0,9958	24	73
Acetato	- 3,2	63	2,7	0,9946	27	81
Cátions	Coluna Metrosep C2/150					
Sódio	+2,0	135	1,9	0,9994	9,1	27
Amônio	- 2,4	148	1,7	0,9996	3,6	11
Potássio	+2,7	057	2,2	0,9957	24	73
Magnésio	+3,9	240	3,3	0,9994	8,5	26
Cálcio	+1,8	153	5,3	0,9965	22	66

Equação da curva: $y = a + bx$; **LD** e **LQ**, os valores calculados foram convertidos em ng m⁻³ de ar

Os ensaios de recuperação dos íons solúveis em água foram realizados em triplicatas, utilizando a técnica de extração por agitação mecânica. Os filtros de 47 mm de diâmetro foram colocados em cada frasco de polietileno e impregnados com quantidades conhecidas de padrão certificado das espécies de interesse, em seguida armazenados em geladeira a aproximadamente 5 °C durante 24 horas.

Os filtros após 24 h foram retirados do armazenamento e adicionados 20 mL de água ultra pura (18 MΩ), em seguida submetidos à agitação durante 90 minutos, conforme descrito em Souza e Carvalho(1997).

Calculou-se a quantidade percentual recuperada usando a fórmula:

$$\text{Rec \%} = [(C_1 - C_2) / C_3] \times 100 \quad (3.3)$$

onde:

C_1 = concentração obtida

C_2 = concentração do branco

C_3 = concentração do padrão (conhecida)

Os parâmetros utilizados para indicarem a precisão entre as várias medidas efetuada no processo analítico do teste de recuperação foram o desvio-padrão (DP) e desvio-padrão relativo (%DP). O %DP é dado pela equação:

$$\%DP = (DP/m) \times 100 \quad (3.4)$$

onde:

m = média obtida das replicatas do teste de recuperação

A faixa de recuperação dos ânions determinados na coluna *MetroSep A sup5* foi de $87,1 \pm 3,8\%$ (Cl^-) a $106,8 \pm 6,5\%$ (NO_2^-). Na coluna *MetroSep Organic Acid* a porcentagem de recuperação esteve entre $118,9 \pm 7,2\%$ a $108,7 \pm 10,1\%$ para succinato e fumarato, respectivamente.

Para os cátions, determinados na coluna *MetroSep C2/150*, a recuperação foi de $79,9 \pm 7,6\%$ a $101,3 \pm 0,3\%$ para o potássio e lítio, respectivamente. Na **TAB 5** estão representadas as porcentagens de recuperação de todos os íons investigados neste trabalho.

TABELA 5 – Média (%), desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DP%) dos ensaios analíticos de recuperação dos íons estudados

TESTE DE RECUPERAÇÃO ($n = 3$)			
	% Média Rec	DP	% DP
Ânions inorgânicos + orgânicos	Coluna Metrosep A sup 5		
Fluoreto	101	3,8	3,8
Cloreto	87	3,8	4,4
Nitrito	107	6,5	6,1
Brometo	101	3,7	3,7
Nitrato	92	4,0	4,3
Fosfato	99	4,8	4,8
Sulfato	88	7,7	8,8
Oxalato	95	5,1	5,3
Formiato	102	2,7	2,6
Succinato	94	7,1	7,6
Maleato	106	0,6	0,6
Ânions orgânicos	Coluna Metrosep organic acid		
Fumarato	109	10	9,3
Formiato	111	9,3	8,4
Succinato	119	7,2	6,1
Glutarato	109	11	9,8
Acetato	116	6,9	6,0
Cátions	Coluna metrosep C2/150		
Sódio	81	3,5	4,3
Amônio	97	4,1	4,2
Potássio	80	7,6	9,5
Magnésio	100	3,0	3,0
Cálcio	81	9,9	12

Rec: recuperação

4.3.2 Levoglucosano

As soluções padrões de concentrações entre 0,2 a 10,0 ng μL^{-1} para os ensaios analíticos foram preparadas a partir do padrão de levoglucosano (Fluka, $\geq 98\%$). Uma alíquota de 50 μL destes padrões foi transferida para um frasco para realizar a derivatização. Adicionou-se 40 μL do reagente de sililação, *N,O*-bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA) com 1% de trimetil-clorosilil (TMCS) e 10 μL de piridina. Em seguida, o frasco selado foi colocado sob aquecimento a 70°C durante 1 hora. Após a derivatização, 1 μL foi injetado e analisado por cromatografia a gás acoplado a espectrometria de massas (CG/EM).

Na **FIG 14** está representada a curva analítica obtida e na **FIG 15** mostra um cromatograma e fragmentograma típicos do padrão de levoglucosano, obtidos após análise no CG/EM.

FIGURA 14: Curva analítica obtida utilizando o programa Excel para o padrão de levoglucosano ($y = a + bx$).

A identificação do analito no CG/EM foi baseada nos íons de m/z 204 e 217, porque são característicos da trimetilsilação (TMS) para os monossacarídeos (Simoneit, 1999; Hsu et al., 2007).

FIGURA 15 – Cromatograma e fragmentograma ($m/z = 204$ e 217) típicos do padrão de levoglucosano.

O mecanismo de fragmentação proposto por DeJongh et al. (1969), foi extraído do artigo dos Santos et al. (2002) e está ilustrado na **FIG 16**. A perda do radical metil após a trimetilsililação gera o fragmento do íon m/z 363, e este por sua vez ao sair um formaldeído, resultam no íon m/z 333 (**FIG 16A**). O íon característico da sililação, o m/z 204 origina-se das quebras das ligações entre C₁–C₂ e C₃–C₄, estabilizando-se por ressonância (**FIG 16B**). O outro fragmento característico, o m/z 217, é formado pelo rearranjo que ocorre em C₂, C₃ e C₄ do composto resultante da derivatização, com eliminação do grupo (CH₃)₃SiO[•] (**FIG 16C**).

FIGURA 16 – Mecanismo de fragmentação dos íons característicos do levoglucosano gerados na espectrometria de massas, proposto por DeJongh et al. (1969). *Extraído dos Santos et al., 2002.*

O coeficiente de determinação (R^2) obtido na curva analítica foi igual a 0,9968 e o LD e LQ calculados foram 0,7 e 2,1 ng μL^{-1} , respectivamente. Os resultados dos testes analíticos estão descritos na **TAB 6**.

TABELA 6 – O coeficiente de correlação (R^2) e limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do levoglucosano

	R^2	LD		LQ	
		(ng μL^{-1})	(ng m^{-3}) ar	(ng μL^{-1})	(ng m^{-3}) ar
Levoglucosano	0,9968	0,7	2,1	2,1	6,2

O teste de recuperação foi realizado em um filtro de fibra de quartzo em branco ($n = 7$) e adicionou-se uma quantidade conhecida do padrão de levoglucosano, seguindo os mesmos procedimentos de extração e derivatização. O resultado foi comparado com um padrão do analito e pode-se calcular o quanto foi recuperado, utilizando-se a seguinte expressão:

$$\text{REC\%} = (A_1 - A_2)/A_3 \times 100 \quad (3.5)$$

Onde,

A_1 = área obtida do branco com a adição do padrão

A_2 = área obtida do branco

A_3 = área obtida do padrão

Na **TAB 7** estão mostrados os resultados do teste de recuperação do levoglucosano. A recuperação média do analito estudado foi de 94,7%.

TABELA 7 – Média, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (% DPR) dos ensaios analíticos de recuperação do levoglucosano

TESTE DE RECUPERAÇÃO ($n = 7$)				
	Média das áreas	% DPR (área)	% Média Rec	DP (% Rec)
Levoglucosano	58.831.432	4,8	94,7	4,5

Rec= recuperação

4.3.3 Material particulado MP_{2,5}

As amostras de MP_{2,5} foram analisadas no Instituto Meteorológico da Finlândia (ILA). Os filtros de quartzo foram cortados em pedaços de 1 cm² (**FIG 17a**) para a análise dos íons, dos monossacarídeos anidridos e de carbono elementar (EC) e orgânico (OC).

Para a determinação dos íons solúveis em água, as alíquotas foram extraídas em 10 mL de água ultra pura (18 MΩ) e sob agitação durante 15 min (**FIG 17b**).

FIGURA 17 – a) corte do filtro de fibra de quartzo; b) extração do MP sob agitação; c) alíquota do extrato para injeção no cromatógrafo de íons

As análises foram feitas usando simultaneamente dois cromatógrafos de íons (ICS 2000 system, Dionex): os cátions (sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio) foram analisados usando uma coluna CG12A/CS 12A com um supressor eletroquímico (CSRS Ultra II, 4 mm); as análises dos ânions minerais (cloreto, sulfato, nitrato) e oxalato foram feitas usando uma coluna AG11/AS 11 com supressão eletroquímica (ASRS Ultra II, 4 mm). A fração dos ânions orgânicos (acetato, formiato, glioxilato, malonato, maleato, succinato, malato, adipato, pinonato, pinato e azelato), além do PO₄³⁻, foi determinada por ICS 3000/MS System (**FIG 18**), a coluna é similar a utilizada no ICS 2000 system. Nesta análise o malonato (¹³C) foi usado como padrão interno.

As concentrações dos três monossacarídeos anidridos (levoglucosano, manosano e galactosano) foram medidas pela técnica de cromatografia por troca aniônica de alto desempenho acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolo com ionização *electrospray* (HPAEC/ESI-MS, Dionex ICS-3000 System e Dionex MSQTM).

FIGURA 18 – Cromatógrafo de íons Dionex ICS-3000 System e Dionex MSQ™, utilizado para análise simultânea de ânions e cátions, e dos monossacarídeos anidridos

O procedimento completo é descrito por Saarnio et al. (2010). As amostras foram extraídas com 5 mL de água deionizada com um padrão interno (Carbono-13 marcado no levoglucosano, Cambridge Isotope Laboratories Inc.), por 15 min de rotação suave. O volume de injeção usada nas análises foi de 50 µL. Na **FIG 19** são mostrados os cromatogramas típicos dos três monossacarídeos anidridos analisados e a curva analítica do levoglucosano. Os cromatogramas foram analisados usando o programa “Chromeleon”.

FIGURA 19 – Cromatogramas típicos dos padrões de levoglucosano, manosano e galactosano e a curva analítica do padrão levoglucosano

A fração dos carbonáceos (CE e CO) foi determinada pelo método de transmissão termo-óptica (TOA, Sunset Laboratory Inc.). São empregadas duas fases térmicas no instrumento para separar carbono orgânico (CO) e carbono elementar (Viidanoja et al., 2002). Na primeira fase térmica (45 – 870°C) há dessorção dos compostos orgânicos voláteis, sofrendo pirólise sobre MnO_2 , sob o fluxo de gás He. Forma-se metano e o detector por ionização de chama (DIC) é utilizada na determinação de CO. Na segunda etapa, resfria-se o sistema a 600°C sob fluxo da mistura de He/O_2 , e o CE é oxidado e detectado. A incerteza do analisador é estimada a 10% para CO e 20% para CE. Na **FIG 20** é mostrado o TOA empregado na determinação de CE e CO e a introdução do filtro no forno.

(a)

(b)

FIGURA 20 – a) TOA, Sunset Laboratory Inc, utilizado na determinação de CE e CO, no laboratório ILA – Fi; b) introdução do filtro de fibra de quartzo no forno do TOA

4.3.4 Material particulado MP_{10}

Para a extração dos compostos iônicos os filtros de fibra de quartzo contendo MP_{10} foram recortados em círculos de 47 mm de diâmetro. Estes círculos foram transferidos para frascos de polietileno e adicionou-se 20 mL de água deionizada ultra pura (18 M Ω). O sistema foi submetido à agitação mecânica a 100 rpm durante 90 min. à temperatura ambiente. Os extratos foram filtrados em membrana Millipore Millex GV (PVDF 0,22 μm x 33mm de diâmetro) e estocados em frascos de polietileno (**FIG 21**).

Ambos os frascos de polietileno (extração e de estoque) foram previamente lavados com detergente líquido (Extran diluído em água deionizada) e enxaguados com água destilada e posteriormente com água deionizada ultrapura, secados à temperatura ambiente.

FIGURA 21 – Mesa agitadora empregada na extração das amostras dos filtros de fibra de quartzo, frascos de armazenamento e membrana Millex

As determinações foram realizadas usando o Sistema de Cromatografia de Íons (Metrohm AG, Herisau, Switzerland), que consiste de um Sistema de Separação Analítica 820 IC, um Detector Condutométrico 819 IC, uma Interface 830 IC e uma Unidade Líquida de Manipulação (bomba peristáltica) 833 IC e uma Bomba 818 IC. Os cromatogramas foram analisados usando o software Metrohm IC-Net 2.3. Na **FIG 22** é mostrado o cromatógrafo de íons e as respectivas colunas utilizadas na determinação dos compostos estudados.

As corridas no sistema ocorreram no modo isocrático, utilizando-se colunas de troca iônica específicas para cada classe a ser determinada. Para determinação dos ânions, tanto inorgânico quanto orgânico, foi utilizado concomitantemente um supressor químico de ionização, cuja função é diminuir a condutividade do eluente.

Para a detecção dos ânions minerais (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-}) e oxalato, injetou-se 20 μL de amostra em uma coluna analítica (MetroSep A Supp 5 250/4.0 mm), utilizando-se como eluente uma mistura de NaHCO_3 (1.0 mM) e Na_2CO_3 (3.2 mM) e como supressor químico, H_2SO_4 (50 mM).

A determinação dos ânions orgânicos (fumarato, succinato, glutarato, acetato e formiato) foi feita injetando 20 μL de amostra em uma coluna analítica (MetroSep Organic Acid 250/7.8 mm), com uma solução de ácido perclórico (0.5 mM) como eluente e o supressor químico foi regenerado por uma solução de LiCl (10.0 mM). Uma coluna analítica do tipo MetroSep C2-150/4.0 mm foi usada para a detecção dos cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} e NH_4^+), cujo eluente foi uma solução de ácido oxálico 2,7 mM. Na **FIG 23** é mostrado o fluxograma de análise do MP.

FIGURA 22 – a) Cromatógrafo de íons modular da Metrohm; b) colunas analíticas: MetroSep A Supp 5 250/4.0 mm, MetroSep Organic Acid 250/7.8 mm e MetroSep C2-150/4.0 mm, respectivamente.

FIGURA 23 – Fluxograma da determinação da composição química no material particulado (MP) coletado sobre filtros de fibra de quartzo (FFQ)

Na determinação de levoglucosano os filtros de fibra de quartzo foram recortados (diâmetro de 47 mm) e extraídos com 20 mL de uma mistura de diclorometano:metanol (4:1, v/v) por três vezes, sob agitação por ultrassom durante 30 minutos cada.

Os extratos foram transferidos para um balão e concentrados no rotaevaporador até 3 mL, em seguida, filtrados em membrana Millex LCR (PTFE 0,45 μm x 13 mm de diâmetro, não estéril) e completamente secos sob fluxo de gás nitrogênio (**FIG 24**). As amostras secas tiveram o volume ajustado de 200 a 300 μL com a mistura diclorometano:metanol (1:1, v/v).

Para a derivatização, uma alíquota de 50 μL foi transferida para um frasco de 1 mL no qual o extrato foi seco sob um fluxo de gás nitrogênio. Adicionou-se 40 μL da mistura BSTFA (1% TMCS) e 10 μL de piridina.

A sililação ocorreu sob aquecimento a 70°C durante 1 hora em frasco fechado. Após a derivatização, 1 μL da amostra foi injetada e analisada por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG/EM). Foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu modelo GC-17A, equipado com uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme; usou-se gás hélio como gás de arraste a um fluxo de 1,3 mL min^{-1} e pressão de 82,7 kPa. A metodologia utilizada foi adaptada dos estudos de Simoneit et al., 1999 e Pashynska et al., 2002.

FIGURA 24 – a) Rotaevaporador; b) extrato antes e após filtração em membrana Millex PTFE

A programação de temperatura foi inicialmente uma isoterma a 65°C durante 2 minutos, seguida por uma taxa de 7°C min⁻¹ para o intervalo 65°C – 185°C e mantida uma isoterma a 185°C durante 5 minutos e uma segunda taxa de 10°C min⁻¹ para o intervalo 185°C – 260°C e manteve-se uma terceira isoterma a 260°C durante 7 minutos. Totalizando uma corrida analítica de 38,6 minutos.

O espectrômetro de massas acoplado ao cromatógrafo utilizado foi o Shimadzu modelo GCMS-QP5000, na qual a temperatura do injetor é de 260°C, para análise qualitativa o modo *full-scan* foi aplicado para um intervalo de massa 30 – 400 Daltons. Na **FIG 25** é mostrado o equipamento utilizado nas análises do levoglucosano no laboratório do CQMA/IPEN.

FIGURA 25 – Cromatógrafo a gás da Shimadzu modelo GC-17A, acoplado GCMS-QP5000

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Condições meteorológicas durante as campanhas

Durante o verão no hemisfério sul, especialmente para o sítio SPA no Brasil, a partir de dezembro a março, a temperatura média mensal é por volta de 23 °C. No inverno as temperaturas médias mensais são em torno de 16 °C (de junho a agosto). As direções de ventos predominantes são de sudeste e nordeste, especialmente associado com a brisa do oceano Atlântico. As massas de ar polar, associada a sistemas de frente fria, chegam a São Paulo no inverno e podem intensificar a circulação proveniente do sudeste (Sanchez-Ccoyllo et al., 2006).

Com base nas medidas meteorológicas realizadas no período das coletas no sítio SPA observou-se: em 2007, precipitação acumulada de 175 mm, temperaturas que variaram entre 14,4 a 33,0 °C (média de 22,7 °C) e a faixa das médias diárias de umidade relativa (UR) do ar foram de 70 a 90%; em 2008, o índice de chuva acumulada foi de 49,8 mm, temperaturas entre 9,8 e 30,0 °C (média de 18,0 °C) e o intervalo da média diária de UR estiveram entre 55 e 96%; e em 2009 a precipitação acumulada de 188 mm, com temperaturas variando entre 14,0 a 30,4 °C (média de 20,2 °C), as médias diárias de UR estiveram na faixa de 32 a 93%.

Por meio das medidas realizadas no período de amostragens, o sítio MAT apresentou valor médio de temperatura 15,5 °C (9,0 a 21,8 °C), a precipitação acumulada de 203 mm e a UR apresentou a faixa de 59 a 96%.

No ano de 2007, o sítio PRB não apresentou ocorrência de chuvas durante todo o período de amostragens, a média da temperatura foi de 20,4 °C (faixa de 8,4 a 32,5 °C) e a UR esteve entre 44 e 76%. No ano de 2008, os valores medidos de temperatura foram de 20,7 a 26,0 °C (média de 23,4 °C), a precipitação acumulada de 0,2 mm e o intervalo de UR foi de 61 a 75%.

Durante a campanha de amostragem, em Bogotá (2007), as temperaturas variaram entre 12,9 °C para 17,8 °C (média de 14,3 °C), a precipitação acumulada para esses dias foi 46 mm, a UR esteve entre 62 e 92%, e a velocidade do vento variou entre 0,5 e 2,0 m s⁻¹. Em 2008, foi registrada mínima de 14 °C e máxima de 21 °C, com média de 18,3 °C para a temperatura local nos dias de coleta do material particulado, a UR foi de 85 a 96%, não houve precipitação.

Em Buenos Aires, durante as coletas em 2008, houve uma média de temperatura de 12,9 °C (1,8 a 31,2) durante o período de amostragem, a precipitação acumulada foi 9,5 mm, a UR esteve entre 11 e 96%.

5.2 Níveis de material particulado

As concentrações das espécies de interesse nesse trabalho foram determinadas do material particulado coletado em três sítios em São Paulo (SPA, PRB, MAT), e em duas cidades sul americanas: Bogotá, Colômbia (BOG) e Buenos Aires, Argentina (BAI).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) das Nações Unidas, os níveis máximos recomendados por um período de 24h de exposição ao MP_{2,5} é de 25 µg m⁻³ e ao MP₁₀, 50 µg m⁻³, e se ultrapassados comprometem a saúde da população (WHO, 2006). No Brasil ainda não há valores de referência para MP_{2,5}, apenas para MP₁₀ (Resolução CONAMA Nº 3 28/06/1990), igual a 150 µg m⁻³, para o limite diário. Na **TAB 8** estão representados os valores de referência de qualidade do ar regulamentados por diferentes órgãos (CETESB).

TABELA 8 – Valores de Referência da Qualidade do ar

Poluente	Concentração limite – 24h (µg m ⁻³)			
	CONAMA	EPA	UE	OMS
MP _{2,5}	nd	35	*	25
MP ₁₀	150	150	50	50

EPA–US = Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos; UE = União Européia

nd = não determinado

* para 1 ano = 25 µg m⁻³

Dados fornecidos: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios> (acesso 17/3/2011)

5.2.1 Concentração de $MP_{2,5}$

Na **FIG 26** são mostrados os resultados das concentrações de $MP_{2,5}$ encontrados nos sítios estudados. A concentração de $MP_{2,5}$ no sítio SPA está entre 17 a 83 $\mu g m^{-3}$ (média 47 $\mu g m^{-3}$) e de 4 a 42 $\mu g m^{-3}$ (média 13 $\mu g m^{-3}$) em 2008 e 2009, respectivamente.

A concentração média de $MP_{2,5}$ em 2008 ocorreu cerca de 3,5 vezes maior que em 2009, neste sítio. E é superior à concentração média verificada por Solci e Freitas (2009) na região urbana (17,5 $\mu g m^{-3}$) e rural (13,3 $\mu g m^{-3}$) em Londrina. A variação é associada às diferenças sazonais, condições meteorológicas e fontes de emissões características em determinados períodos do ano.

A primeira campanha de amostragem das partículas finas ocorreu no inverno (agosto/2008), caracterizado por um longo período de estiagem, tempo seco e frio. Ao passo que a segunda (março-abril/2009), foi realizada no final do verão e início de outono, com o ambiente mais quente e úmido.

FIGURA 26 – Resultado das medidas da concentração de $MP_{2,5}$ coletados nas campanhas realizadas em São Paulo (SPA), Piracicaba (PRB) e Bogotá (BOG), entre 2007 e 2009

No sítio PRB a concentração de $MP_{2,5}$ obtida esteve entre 6 a $26 \mu\text{g m}^{-3}$ (média $18 \mu\text{g m}^{-3}$) em 2008, comparável à encontrada nas amostras do sítio SPA09. Embora Piracicaba seja uma das regiões em que ocorra a queima de cana de açúcar, esta campanha ocorreu no final das queimadas, levando à redução da concentração de particulados atmosféricos.

Em 2007, a concentração de $MP_{2,5}$ das amostras coletadas no sítio BOGV, foi 25 a $43 \mu\text{g m}^{-3}$ (média $33 \mu\text{g m}^{-3}$) em uma zona especificamente veicular. A comparação com as concentrações determinadas entre os sítios é difícil, já que as medidas não foram realizadas simultaneamente ou mesmo nas mesmas estações do ano.

Pelos resultados obtidos e mostrados na **FIG 26**, verificou-se que a maioria das amostras de BOGV está entre o limite recomendado pela OMS e EPA. Ao passo que as amostras coletadas no Estado de São Paulo, SPA09 e PRB08 estão na maior parte dentro do limite regulamentado pela OMS, e mais de 75% das amostras coletadas no inverno (SPA08) estão com as concentrações acima dos recomendados pelos órgãos internacionais para o limite de $MP_{2,5}$.

5.2.2 Concentração de MP_{10}

Na **FIG 27** apresentam-se a distribuição percentual das concentrações de MP_{10} obtidas nos sítios estudados. Das amostras coletadas em São Paulo, no período úmido e quente em 2007, a concentração de MP_{10} no sítio SPA07 foi 18 a $59 \mu\text{g m}^{-3}$ (média $38 \mu\text{g m}^{-3}$). Ao passo que o sítio SPA08 (inverno de 2008), os valores obtidos das concentrações nas amostras são cerca de duas vezes maiores: 35 a $98 \mu\text{g m}^{-3}$ (média $64 \mu\text{g m}^{-3}$). A maior concentração de MP_{10} , durante os períodos de amostragens no sítio SPA ocorreu no dia 20 de agosto de 2008 ($98 \mu\text{g m}^{-3}$).

O sítio PRB07, no inverno de 2007, apresentou a concentração de MP_{10} entre 19 e $89 \mu\text{g m}^{-3}$ (média $49 \mu\text{g m}^{-3}$), no mesmo período nos quais ocorrem as queimadas de cana de açúcar na região. A concentração de MP_{10} obtida em 2008, no sítio PRB08 é 27 a $120 \mu\text{g m}^{-3}$ (média $47 \mu\text{g m}^{-3}$). Das sete amostras coletadas de MP_{10} (PRB08), apenas uma está acima da média obtida, a amostra do dia 18 de novembro ($120 \mu\text{g m}^{-3}$).

FIGURA 27 – Resultado das medidas da concentração de MP_{10} coletados nas campanhas realizadas em São Paulo (SPA), Piracicaba (PRB), São Luis do Paraitinga (MAT), Bogotá (BOG) e Buenos Aires (BAI) entre 2007 e 2008

O estudo das trajetórias de massas de ar mostra que neste dia há predominantemente a influência das queimadas, que será discutido mais adiante. No local da amostragem (PRB) há maior concentração do particulado grosso (MP_{10}) do que o fino ($MP_{2,5}$).

As concentrações de MP_{10} encontradas no sítio MAT07, no período seco e frio, são menores do que as determinadas nas regiões urbanas estudadas, os quais foram 5 a 18 $\mu g m^{-3}$ (média 9 $\mu g m^{-3}$).

As amostras de MP_{10} coletadas no inverno de 2007 em Bogotá estão assim distribuídas: BOGI, as concentrações ocorreram entre 54 e 239 $\mu g m^{-3}$ (média 143 $\mu g m^{-3}$). Neste sítio predomina indústrias de alimentos e bebidas (15%), seguida por fabricação de móveis (7%), plástica e química (5% ambas) (Zárate et al., 2007); na zona veicular (BOGV) os valores obtidos estiveram entre 51 a 77 $\mu g m^{-3}$, com uma média cerca de duas vezes menor que na zona industrial (BOGI, média 62 $\mu g m^{-3}$).

No sítio de zona industrial em Bogotá foi medida a maior concentração média de MP_{10} em relação aos sítios estudados. Na área de tráfego veicular assume-se que há maior contribuição da exaustão dos veículos movidos especialmente à gasolina (94%) (Zárate et al., 2007).

No período úmido e quente de 2008, as concentrações de MP_{10} das amostras coletadas do sítio urbano em Bogotá (BOG08) foram de 22 a $65 \mu g m^{-3}$ (média $46 \mu g m^{-3}$), similares às obtidas no sítio veicular.

A faixa das concentrações de MP_{10} encontradas no sítio BAI08, no final do inverno de 2008, são 12 a $147 \mu g m^{-3}$, e uma concentração média ($54 \mu g m^{-3}$) próxima à obtida no sítio SPA08 na mesma estação do ano, embora o local favoreça a dispersão dos poluentes por causa das freqüentes rajadas de vento (Bogo et al., 2003).

Na **TAB 9** é mostrado a média das concentrações de $MP_{2,5}$ e MP_{10} medidas em várias regiões ao redor do mundo e neste trabalho. Com base nos valores obtidos notou-se que as concentrações de $MP_{2,5}$ no inverno para os sítios SPA08 e BOGV foram maiores que as encontradas em Ghent ($25 \mu g m^{-3}$) e Barcelona ($26 \mu g m^{-3}$) na mesma estação. No entanto, as concentrações nas estações úmidas e quentes, os resultados foram comparáveis – Ghent, $12 \mu g m^{-3}$ e Barcelona, $16 \mu g m^{-3}$. As concentrações de MP_{10} obtidas em Bogotá, na região industrial, são maiores que a de outras regiões ao redor do mundo, seguidas pelas determinadas em SPA08, na mesma estação do ano, conforme mostrado na **TAB 9**.

Valendo-se das medidas determinadas da concentração de MP_{10} e apresentadas na **FIG 27**, observa-se que quase todas as amostras coletadas em todas as campanhas estão dentro dos limites regulamentados pelo CONAMA e EPA (24h, $150 \mu g m^{-3}$), exceção àquelas coletadas em 2007 na zona industrial em Bogotá (menos que 50%).

Ao passo que, tomando-se por base os valores de referência da OMS e UE (24h, $50 \mu g m^{-3}$), apenas as amostras coletadas no inverno de 2007 em MAT e 75% das coletadas em SPA07 estavam dentro do limite estabelecido e para o sítio PRB08, exceção uma única amostra estava acima deste limite (18/11/08). Os demais sítios tiveram iguais ou superiores a 50% da quantidade de amostras acima do limite estabelecido pela OMS e UE.

TABELA 9. Resultado da média das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} medidas em vários sítios de amostragens ao redor do mundo e neste estudo

Referências	Sítio	Período de amostragens	$\text{MP}_{2,5}$	MP_{10}
Neste estudo	São Paulo, Brasil	Ver-outono, 13/3-3/4/07	-	38
		Inverno, 18-28/8/08	47	64
		Ver-outono, 10/3-26/4/09	13	n.d.
	S.L. Paraitinga, Brasil	Out-inverno, 8/5-4/8/07	-	9
	Piracicaba, Brasil	Inverno, 15-28/8/07	-	47
		Primavera, 10-18/11/08	18	35
	Bogotá, Colômbia	Seco, 13-22/7/07	-	143
		Seco, 24/8-2/9/07	33	62
		Úmido, 24/11-6/12/08	-	46
	Buenos Aires, Argentina	Inverno, 13/8-15/9/08	-	54
Viana et al., 2007	Ghent, Bélgica	Verão, 10/6-16/7/04	12	20
	Ghent, Bélgica	Inverno, 10/1-14/2/05	25	29
	Barcelona, Espanha	Verão, 27/7-1/9/04	16	30
	Barcelona, Espanha	Inverno, 16/11-16/12/04	26	34
Yin e Harrison, 2008	Bristol Road, UK	16/5-20/11/05	16	27
	Birmingham, UK	18/5/04-11/5/05	16	24
	Churchill Pumping Station, UK	22/11/05-22/5/06	14	19

Ver = verão; Out = outono

5.2.3 Trajetória e transporte de massas de ar atmosférico

No Brasil, especialmente na região sudeste, o período em que ocorre a queima da cana-de-açúcar está compreendido entre maio e outubro. O aumento da concentração do MP, em regiões vizinhas, por transporte de massas de ar em razão destas queimadas, já foi observado por outros autores (Da Rocha et al., 2003, 2005; Allen et al., 2004; Vasconcellos et al. 2010). No entanto, torna-se necessário conhecer as trajetórias de massas de ar, além do número de focos de queimadas.

O modelo utilizado para calcular as trajetórias de massas de ar foi HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) do Laboratório de Pesquisas do Ar da Administração Nacional do Oceano e Atmosfera dos Estados Unidos (NOAA). O banco de dados utilizado para os cálculos são provenientes do NCEP (*National Centers for Environmental Prediction*) e NCAR (*National Center for Atmospheric Research*). Os arquivos são gerados em KMZ, podendo ser acessado pelo programa “Google Earth” (<http://www.google.com/intl/pt-BR/earth>).

A altura em relação à superfície para o estudo foi de 500 m (altura média da camada limite), para que o programa não sofra interferência de relevos (montanhas e depressões), e a 48–96 horas antecedentes à data de amostragem. A quantidade de focos de queimadas foi consultada valendo-se do banco de dados do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

O estudo das trajetórias de massas de ar mostra a contribuição predominante das partículas atmosféricas provenientes do transporte de massas de ar durante o período da queima de cana de açúcar em regiões vizinhas, levando, por exemplo, ao aumento da concentração de $MP_{2,5}$ nas coletas ocorridas no inverno do sítio SPA em 2008 (73% das amostras). A maior concentração de $MP_{2,5}$ foi encontrada em 18 de agosto ($83 \mu\text{g m}^{-3}$) desse ano.

No dia 4 de agosto de 2007 foi encontrada a maior concentração de MP_{10} , durante o período de amostragem no sítio MAT ($18 \mu\text{g m}^{-3}$), uma região de baixo impacto ambiental. O modelo HYSPLIT mostra que neste dia a trajetória de massas de ar passa por regiões de queima de biomassa até o ponto de coleta. Na **FIG 28** é mostrada esta trajetória de chegada de massa de ar, passando pelo oceano e por regiões de queimadas no Estado de São Paulo. Durante esta coleta foram registrados 441 focos de queimadas no estado (INPE).

Na **FIG 29** é mostrado uma correlação entre o número de focos de queimada e a concentração de $MP_{2,5}$ para o sítio SPA09. Tomando-se por base o gráfico obtido, entre os dias 15 a 17 de abril nota-se mesmo que haja o aumento do registro de focos de queimadas (INPE), a concentração de $MP_{2,5}$ decresce. Contrariamente, nos dias 18 e 19 há redução no registro de focos de queimadas e aumento da concentração de $MP_{2,5}$.

FIGURA 28 – Trajetória de chegada de massa de ar (linha branca) e focos de queimadas (círculos amarelos) no estado de São Paulo, referentes à coleta realizada nos dias 04 – 08 de Agosto de 2007, no sítio MAT

FIGURA 29 – Monitoramento do número de focos de queimadas e a concentração de MP_{2,5} durante a campanha de 2009 em São Paulo, SPA09

Por causa destas observações, foram realizadas as trajetórias de chegadas de massas de ar, especificamente para a coleta de $MP_{2,5}$ no dia 16 de abril de 2009 (**FIG 30**). Por meio do resultado obtido, observa-se que a chegada das massas de ar dá-se preferencialmente por via oceânica, coletando conseqüentemente menos massa de partículas no filtro.

FIGURA 30 – Trajetória de chegada de massa de ar (linha verde) e focos de queimadas (marcadores azuis) no estado de São Paulo, referentes à coleta realizada no dia 16 de Abril de 2009, no sítio SPA

5.3 Otimização do método analítico – Levoglucosano no MP10

A otimização do método foi realizada alterando a temperatura e o tempo de derivatização, assim como o uso ou não de piridina juntamente com o reagente de sililação, o BSTFA. A identificação do analito no CG/EM foi baseada nos íons de m/z 204 e 217, como descrito anteriormente (**seção 4.3.4**).

Para estudar a necessidade do uso ou não de piridina como catalisador foi mantido as condições de reação (1h a 70°C). Na **FIG 31** é mostrada a influência do uso de piridina na derivatização do levoglucosano, obtendo-se uma área duas vezes maior.

Em seguida foi estudada a melhor temperatura de reação, mantendo o uso da piridina. Foram estudadas às temperaturas: ambiente ($n = 3$), 50°C ($n = 3$) e 70°C ($n = 3$). A temperatura de 70° C ocorreu em melhor eficiência de reação (**FIG 32**). Para a escolha do melhor tempo de derivatização mantendo a temperatura de 70°C, com piridina e reagente de sililação, foram propostos três tempos (em triplicatas): 0,5, 1 e 2 horas. O rendimento, não tão mais favorável, ocorreu em 2 horas, segundo os estudos deste trabalho (**TAB 10**).

FIGURA 31 – O rendimento da derivatização de levoglucosano com e sem o uso de piridina como catalisador

FIGURA 32 – A eficiência da reação de sililação em diferentes temperaturas

TABELA 10 – Comparação entre os tempos de derivatização.

Tempo (h)	0,5	1,0	2,0
Área média ($n = 3$)	39,6 mi	49,9 mi	52,1 mi

mi = milhões

O método proposto para determinação de levoglucosano nas amostras de MP₁₀ foi: a derivatização a uma temperatura de 70°C em frasco selado, com BSTFA (1% TMCS), como reagente de sililação, o uso de piridina como catalisador, durante 1 hora. A escolha deste tempo de derivatização foi motivada pela relação custo-benefício e rapidez na resposta, já que os rendimentos entre 1 e 2 horas foram muito próximos (0,04% a mais).

5.4 Especificação química do material particulado

A fim de compreender melhor as contribuições dos compostos químicos presentes no material particulado, o estudo foi realizado separando as frações em finas (MP_{2,5}) e grossas (MP_{2,5-10}), nos casos em que houve coleta de ambos (MP_{2,5} e MP₁₀). A concentração em massa do MP_{2,5-10} foi obtida subtraindo os valores determinados de MP_{2,5} daqueles de MP₁₀.

5.4.1 A composição química da fração fina – MP_{2,5}

Os compostos carbonáceos contribuem significativamente na fração do aerossol atmosférico. Estas espécies são expressas como a soma de material particulado orgânico (MPO) e CE. O CO consiste apenas da massa de carbono no MPO, no qual também contém outras espécies além do carbono, e é gerado pela condensação de produtos com baixa pressão de vapor durante a foto-oxidação de hidrocarbonetos (Cheng et al., 2009). O valor de MPO é obtido multiplicando a concentração em massa de carbono orgânico por um fator estimado entre 1,2 e 1,4. Este fator corresponde ao material orgânico ligeiramente oxidado como ácidos monocarboxílicos e alcanóis de cadeia longa, que sugere aerossóis provenientes de regiões urbanas (Viidanoja et al., 2002; Huang et al., 2005; Viana et al., 2007). Neste estudo foi adotado o fator de 1,2.

As medidas de carbono orgânico (CO), carbono elementar (CE) e dos monossacarídeos foram realizadas apenas nos sítios SPA08, SPA09 e PRB08, no Instituto de Meteorologia da Finlândia (ILA). A determinação dos íons solúveis em água foi realizada em todos os sítios (incluindo-se BOGV). Na **FIG 33** apresenta-se o resultado da contribuição relativa dos compostos contidos no $MP_{2,5}$ estudados nos sítios de SPA e PRB.

Os compostos não identificados (metais traços e compostos minerais não solúveis, por exemplo) foram obtidos por meio da diferença entre a concentração de material particulado e a soma dos componentes determinados. Esses responderam por 43% do total analisado das amostras do sítio SPA08 (inverno), comparados aos 41% de PRB08 (primavera), ao passo que em SPA09 (verão-outono) foram apenas 16%. Os métodos utilizados para a caracterização do material particulado atmosférico não contemplam todas as espécies ou grupos químicos. Devem ser levadas em conta, também, as condições meteorológicas que influenciam na composição do MP.

FIGURA 33 – Resultado da contribuição relativa dos compostos contidos no $MP_{2,5}$ estudados nos sítios de SPA e PRB, nas campanhas de 2008 e 2009

Nos períodos secos e frios houve aumento na concentração de MP em comparação aos períodos quentes e úmidos. Isto deve ter levado às diferenças encontradas neste estudo. Com base nos resultados encontrados, 31% das amostras coletadas na campanha SPA09 foram realizadas em períodos com ocorrências de chuva. Em consequência, algumas espécies que contribuem na fração dos não identificados, sofrem deposição úmida na atmosfera. Portanto, a composição química e a contribuição das espécies encontradas no $MP_{2,5}$, coletado no sítio SPA09, foram mais determinadas, relativamente, em relação às amostras coletadas no período seco. Perante isto, a mais alta contribuição relativa de MPO, em São Paulo, ocorreu no sítio SPA09 (36%) em comparação às campanhas de 2008. O sítio está localizado em uma área verde que recebe contribuições de particulado orgânico por emissões biogênicas e antrópicas.

Para as campanhas realizadas em 2008, os valores obtidos de MPO foram similares, 26 e 29% para SPA08 e PRB08, respectivamente. Esta contribuição relativa ligeiramente mais alta encontrada em Piracicaba pode ter sido por causa de ser uma região de agricultura, e as coletas ocorreram em um período de queimadas, ainda que reduzidas.

Os níveis de contribuições de CE em São Paulo estiveram a 14% em ambas as campanhas, inverno de 2008 e verão-outono de 2009, maiores que na primavera em Piracicaba (9%), quando houve redução das queimadas. O CE é um traçador de emissões antrópicas primária, isto mostra que a composição química do $MP_{2,5}$ em SPA sofreu influência de emissões veiculares e transporte de massas de partículas oriundas de regiões onde ocorreram queimadas, (Viidanoja et al., 2002; Viana et al., 2007).

Com base nos resultados mostrados na **FIG 33**, das espécies iônicas estudadas, o SO_4^{2-} apresenta a maior fração de contribuição, em todas as campanhas. No sítio SPA09 foi obtida a maior contribuição relativa (19%) em comparação ao inverno (7%) e primavera (10%) em 2008. Isto indica que a conversão heterogênea de SO_2 a SO_4^{2-} foi mais sensível à umidade, aumentando a contribuição proporcionalmente com a presença de água no ar (verão-outono>primavera>inverno), além da produção fotoquímica, apontado por outros autores (Fu e Watanabe, 2004; Kai et al., 2007; Suzuki et al., 2008).

Allen et al. (2004) também obteve a maior proporção de contribuição de sulfato durante o verão (46,6%) do que no inverno (34,9%), considerando apenas os íons que determinou no campus da UNESP, Araraquara.

Valendo-se dos resultados da contribuição relativa de NO_3^- no particulado fino, observa-se que não houve significativa diferença entre os três sítios, mesmo sazonal (3-4%). Os valores obtidos, em média de contribuição de NH_4^+ , foram 3% no inverno (SPA08), 4% na primavera (PRB08), e 8% no final do período chuvoso e início do outono de 2009 (SPA09). Esta tendência foi semelhante aos níveis de SO_4^{2-} encontrados.

A amônia reage prontamente com ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico para formação de sais de amônio presentes na atmosfera, especialmente com partículas finas do aerossol. Além de aumentar a dissolução e oxidação de SO_2 e formar SO_4^{2-} (processo irreversível). Ao contrário, com NO_x para a formação de HNO_2 e HNO_3 , em fase gasosa, estes não são influenciados por NH_3 , a qual reage reversivelmente formando NH_4NO_2 ou NH_4NO_3 . O equilíbrio é dependente da umidade e temperatura. O NH_4NO_3 sofre volatilização, especialmente nos períodos quentes, todavia, há a rápida oxidação de NO_x a NO_3^- , na presença de radiação solar (Fangmeier et al., 1994; Abdalmogith e Harrison, 2006).

Com base nestes processos, se por um lado há perdas, também há reposição de NO_3^- , não variando seus teores relativos em diferentes períodos. Ao passo que, a contribuição de NH_4^+ tende a aumentar no verão e primavera, mediante a formação de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou NH_4HSO_4 .

A alta concentração de NH_4^+ em comparação aos outros cátions também foi encontrada nas amostras de chuva estudadas por Fornaro e Gutz (2003) em São Paulo.

Na **FIG 34** é apresentado o resultado da distribuição em massa dos grupos e das espécies majoritárias e na **TAB 11**, a concentração média das espécies individualmente encontradas no $\text{MP}_{2,5}$ coletados nos sítios de São Paulo, Piracicaba e Bogotá.

A contribuição de CE de origem primária pode ser gerada por outras fontes de combustão, além do tráfego de veículos automotores. A maior concentração foi encontrada no sítio SPA08 ($6,6 \mu\text{g m}^{-3}$) na estação fria e seca, seguida pelos sítios SPA09 ($2,0 \mu\text{g m}^{-3}$) e PRB08 ($1,7 \mu\text{g m}^{-3}$), nos quais as amostragens ocorreram em períodos mais úmidos e quentes.

FIGURA 34 – A média da concentração em massa dos componentes químicos e material não identificado no $\text{PM}_{2,5}$ nas campanhas realizadas em Piracicaba e São Paulo (2008, 2009)

A diferença pode estar associada a estes fatores sazonais, reações fotoquímicas e fontes de emissões, como biogênicas, veiculares e fuligens.

Os níveis de contribuições médias de carbono orgânico no $\text{PM}_{2,5}$ seguem semelhantemente o perfil de carbono elementar: no inverno de 2008 a concentração média no sítio SPA08 foi $10,0 \mu\text{g m}^{-3}$, ao passo que nos sítios PRB08 e SPA09 foram $4,4 \mu\text{g m}^{-3}$ e $4,1 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.

O balanço da contribuição em massa dos íons (ng.m^{-3}), $\Sigma \text{cátions} / \Sigma \text{ânions}$, foi 0,4 a 0,5 para as partículas finas nos sítios estudados. Esta deficiência de cátions já foi apontada por Allen et al. (2004) devido a presença de íons hidrogênio originando as espécies ácidas na fração do particulado fino, não contemplado neste trabalho.

De todos os íons solúveis em água analisados, SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ foram os compostos secundários mais abundantes dos sítios em São Paulo. As análises revelam que estas espécies exibem maior concentração em massa nos meses frios e secos que nos períodos quentes e úmidos (**FIG 34**).

TABELA 11 – Resultado da concentração média (faixa, ng m⁻³) dos compostos investigados no MP_{2,5} nos sítios investigados por este estudo

	*BOGV, inverno	PRB08, primavera	SPA08, inverno	SPA09, verão
MP_{2,5} (µg m⁻³)	33 (25-43)	18 (6,1-26)	47 (17-83)	14 (2,0-42)
ânions				
PO ₄ ³⁻	321 (212-553)	44 (24-69)	30 (8,9-49)	94 (2,9-501)
Cl ⁻	4,9 (<ld-17)	49 (<ld-85)	267 (34-553)	60 (<LD-541)
SO ₄ ²⁻	1032 (704-1673)	1782 (692-3273)	3348 (1076-6590)	2550 (274-6458)
nsm- SO ₄ ²⁻	989 (665-1615)	1764 (685-3244)	3312 (1039-6546)	2533 (271-6416)
NO ₃ ⁻	157 (91-292)	497 (235-742)	2079 (859-4661)	492 (79-2318)
NO ₂ ⁻	9,5 (<ld-18)	-	-	-
orgânicos				
Acetato	56 (9,1-213)	9,3 (3,5-13)	3,7 (<ld -5,1)	9,7 (<ld -21)
Formiato	52 (14-240)	16 (1,7-37)	21 (6,7-47)	17 (1,7-62)
Oxalato	205 (<ld-371)	141 (67-231)	243 (167-364)	106 (26-267)
Glioxilato	-	5,1 (<ld -11)	11 (5,4-20)	3,9 (<ld -13)
Malonato	-	28 (12-49)	33 (16-46)	17 (2,5-42)
Maleato	-	1,8 (0,7-2,7)	1,3 (0,5-2,8)	1,8 (0,2-6,0)
Succinato	26 (<ld-38)	18 (7,9-35)	37 (22-51)	17 (5,2-80)
Malato	-	30 (15-56)	36 (21-59)	19 (3,3-45)
Adipato	-	3,9 (1,5-6,1)	7,8 (2,4-11)	5,4 (1,4-11)
Pinonato	-	0,3 (<ld -5,3)	93 (<ld -206)	14 (<ld -60)
Pinato	-	3,8 (<ld -6,6)	2,3 (<ld -4,4)	1,7 (<ld -11)
Azelato	-	2,7 (0,2-5,3)	11 (2,8-34)	2,5 (<ld -8,5)
Fumarato	18 (<ld-33)	-	-	-
Σânions	1881	2650	6271	3425
cátions				
Na ⁺	174 (136-232)	71 (27-121)	148 (49-230)	69 (9,7-171)
NH ₄ ⁺	336 (17-695)	648 (204-1417)	1508 (573-2643)	1102 (409-2188)
K ⁺	80 (38-141)	357 (261-514)	529 (314-793)	195 (47-629)
nsm-K ⁺	74 (32-134)	355 (260-512)	524 (312-786)	192 (47-626)
Mg ²⁺	32 (25-51)	38 (17-67)	31 (11-66)	3,5 (<ld -16)
nsm-Mg ²⁺	11 (3,8-23)	30 (14-58)	14 (0-48)	0,5 (0-10)
Ca ²⁺	130 (107-164)	233 (156-319)	233 (113-373)	48 (<ld -150)
nsm-Ca ²⁺	123 (98-158)	230 (155-316)	227 (111-364)	46 (<ld -149)
Σcátions	752	1347	2449	1418
Levoglusano	-	66 (23-140)	284 (37-453)	67 (11-373)
Manosano	-	2,0 (<ld -4,8)	22 (2,1-36)	5,5 (<ld -35)
Galactosano	-	3,6 (<ld -7,9)	16 (4,6-28)	5,3 (<ld -28)
CO (µg m ⁻³)	-	4,4 (2,8-6,9)	10 (5,5-15)	4,1 (1,5-9,3)
CE (µg m ⁻³)	-	1,7 (1,1-2,6)	6,6 (0,8-11)	2,0 (0,6-6,0)

* as amostras de BOGV foram analisadas no cromatógrafo de íons do Laboratório GEQAt/USP

nsm = não derivado de sal marinho

Σânions = somatório dos ânions (orgânicos+inorgânicos) determinados;

Σcátions = somatório dos cátions determinados

CO = carbono orgânico; CE = carbono elementar

Valendo-se dos dados da **TAB 11**, nota-se que a concentração média de SO_4^{2-} no sítio SPA08 foi $3,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (inverno), mais alta que a obtida no sítio SPA09 ($2,5 \mu\text{g m}^{-3}$) no final do verão de 2009 e cerca de duas vezes mais alta que a encontrada na primavera em PRB08 ($1,8 \mu\text{g m}^{-3}$). A concentração média encontrada na campanha em Bogotá ($1,0 \mu\text{g m}^{-3}$) foi menor que nos sítios estudados em São Paulo, no mesmo ano (2008).

Dos Santos et al. (2009) verificaram a variação sazonal na concentração média de SO_4^{2-} (primavera > verão > outono > inverno) em Buenos Aires, cujos valores obtidos estiveram entre 615 e 954 ng m^{-3} , abaixo dos encontrados nas campanhas em São Paulo. A mais alta concentração observada em Buenos Aires foi 9353 ng m^{-3} no verão. Este valor é cerca de 1,5 vezes maior à obtida em SPA08 (6590 ng m^{-3} , inverno). Porém no inverno em Buenos Aires a mais alta concentração foi 1628 ng m^{-3} , quatro vezes menor à observada em São Paulo em 2008. As condições meteorológicas em São Paulo contribuem para o acúmulo de sulfato na atmosfera urbana, como umidade e temperatura.

A variação dos níveis de NO_3^- encontrada nas amostras do particulado fino nos sítios deste estudo é mais acentuada. A concentração média no sítio SPA08 foi $2,1 \mu\text{g m}^{-3}$, aproximadamente quatro vezes mais alta que as médias ocorridas nos sítios SPA09 e PRB08 ($0,5 \mu\text{g m}^{-3}$, em ambos).

Tomando-se por base os dados da **TAB 11**, verifica-se que em SPA09 foi obtida a menor e a maior concentração de NO_3^- ($79 - 2318 \text{ ng m}^{-3}$) em relação aos obtidos em PRB08 ($235 - 742 \text{ ng m}^{-3}$).

Essas diferenças estão relacionadas às variações temporais, espaciais e sazonais, além da baixa estabilidade térmica do NH_4NO_3 , o qual sofre volatilização na atmosfera, especialmente nos períodos quentes, característico do verão (Viana et al., 2007; Kai et al., 2007).

Por outro lado, BOGV (inverno) apresentou a menor concentração média de NO_3^- (157 ng m^{-3}) em comparação aos obtidos em São Paulo. Isto indica que a oxidação de NO_x a NO_3^- é uma conversão mais lenta, em razão dos períodos frios e baixa umidade relativa do ar durante a campanha.

A mais alta concentração média de NH_4^+ foi encontrada em SPA08 ($1,5 \mu\text{g m}^{-3}$) e a menor em BOGV ($0,3 \mu\text{g m}^{-3}$). As flutuações dos valores obtidos da concentração em massa de NH_4^+ foram semelhantes àqueles do SO_4^{2-} .

No sítio BOGV foi encontrada maior concentração de PO_4^{3-} em todas as amostras analisadas (321 ng m^{-3}). Comumente o fosfato é atribuído a atividades agrícolas, no uso de fertilizantes. As contribuições de compostos secundários (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+) e PO_4^{3-} na cidade de Bogotá podem estar associadas à altitude, teor de enxofre nos combustíveis, atividades agrícolas das regiões circunvizinhas e transporte de massas de ar.

Com base na **TAB 11**, nota-se que o sítio SPA08 ocorreu a maior concentração média de K^+ (529 ng m^{-3}) e em Bogotá a menor (80 ng m^{-3}).

Os demais íons minerais (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) encontrados nos sítios em São Paulo estiveram em média entre 3,5 (Mg^{2+} , SPA09) e 233 ng m^{-3} (Ca^{2+} , SPA08 e PRB08). Na fração fina a presença destes, além do K^+ , já foi atribuída a emissões proveniente da queima de cana-de-açúcar (Allen et al, 2004; de Souza et al, 2010). Em Piracicaba, as emissões são atribuídas à queima de cana-de-açúcar, no entanto, nos sítios urbanos sua origem é atribuída à queima de lixo (de Souza et al., 2010) e a entrada por transporte de massas de ar.

As frações dos íons inorgânicos podem, ainda, serem distribuídas em não derivadas de sal marinho (*nsm*). Os oceanos são fontes especialmente de sódio para a atmosfera, podendo estimar a concentração das partículas provenientes da água do mar ou não.

As proporções de contribuição são expressas por meio da razão da concentração do íon em questão e de sódio determinados no material particulado. Neste trabalho os cálculos basearam-se nas concentrações em ng ou $\mu\text{g m}^{-3}$. Na **TAB 12** são mostradas as expressões destas proporções para os íons SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e a estimativa do Na^+ derivado de sal marinho (*sm*).

A predominância de contribuição destes íons foi atribuída a não derivados de sal marinho no $\text{PM}_{2,5}$ (**TAB 11**). Valendo-se dos dados fornecidos na **TAB 11**, verifica-se que a contribuição de $\text{nsm-SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ nos sítios do estado de São Paulo foi em média de 99%, e em Bogotá, 96%. A contribuição de $\text{nsm-K}^+/\text{K}^+$ esteve entre 93-99% e $\text{nsm-Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ entre 95-99%. No entanto, as proporções do íon Mg^{2+} foram mais variáveis e a maioria das amostras atribuídas a origem marinha. No sítio BOGV a contribuição de nsm-Mg^{2+} foi de 34%, e nos sítios brasileiros foram 79, 45 e 14% (PRB08, SPA08 e SPA09, respectivamente).

TABELA 12 – Expressões dedutivas para a composição padrão da água do mar

Componente	Contribuição do íon	
	¹ ng m ⁻³ ou µg m ⁻³	² nmol m ⁻³ ou µmol m ⁻³
[sal marinho]	3,248 x [Na ⁺]	
[nsm-SO ₄ ²⁻]	[SO ₄ ²⁻] – 0,246x[Na ⁺]	[SO ₄ ²⁻] – 0,0602x[Na ⁺]
[nsm-K ⁺]	[K ⁺] – 0,036x[Na ⁺]	[K ⁺] – 0,0218x[Na ⁺]
[nsm-Mg ²⁺]	[Mg ²⁺] – 0,120x[Na ⁺]	[Mg ²⁺] – 0,1126x[Na ⁺]
[nsm-Ca ²⁺]	[Ca ²⁺] – 0,0370x[Na ⁺]	[Ca ²⁺] – 0,0219x[Na ⁺]

¹Fonte: Tese de doutorado *Kimmo Teinilä, Finnish Meteorological Institute, 2004*

²Fonte: de Souza et al., 2010

Com base nestes resultados, observa-se que em Piracicaba a predominância é atribuída à queima da cana-de-açúcar, no sítio SPA recebe Mg²⁺ marinho por transporte de massas.

A concentração média de Cl⁻ no MP_{2,5} encontrada esteve entre 49 a 267 ng m⁻³ nos sítios estudados em São Paulo, mais baixa quando comparada à determinada por de Souza et al. (2010) em São José dos Campos (360 ng m⁻³, média anual). Em Araraquara, uma região na qual também ocorre a queima de cana-de-açúcar, foi encontrada uma concentração média anual de 181±155 ng m⁻³ (Allen et al., 2004), maior que a determinada em Piracicaba, neste estudo.

A presença de K⁺ e Cl⁻, como KCl já foi atribuída às plumas próximas da queima da cana-de-açúcar (Allen et al., 2004). O Cl⁻ no material particulado urbano está associado à queima do lixo urbano (Vasconcelos et al., 2007), além da emissão por combustão veicular (formação de Cl⁻ e HCl) e queima de biomassa (Allen et al., 2004).

Em Bogotá, foi obtida a menor concentração média de Cl⁻ (4,9 ng m⁻³) quando comparado com os sítios de São Paulo (SPA08, 54 vezes maior). Isto pode estar associada ao aumento da volatilização de cloreto devido à acidez atmosférica local durante o período de amostragem.

Os monossacarídeos anidros (levoglucosano, manosano e galactosano), traçadores de queima de biomassa, estiveram presentes nas três campanhas realizadas nos sítios SPA e PRB. O levoglucosano é o que contribuiu mais significativamente no MP_{2,5}, e a mais alta concentração média foi encontrada no sítio urbano SPA08 (284 ng m⁻³).

Em Piracicaba, foi obtida uma concentração média de 66 ng m^{-3} no início da primavera de 2008. O levoglucosano emitido durante a queima de biomassa é adsorvido ao material particulado na atmosfera, levando a uma correlação direta entre a concentração de ambos. Deveras o material particulado pode ser transportado pelas massas de ar, levando os compostos para outros sítios (Vasconcellos et al. 2007).

Na **TAB 13** é mostrada a média das concentrações de levoglucosano determinado em diversas regiões ao redor do mundo e frações variadas do material particulado.

A concentração média obtida no verão do sítio SPA09 (67 ng m^{-3}) foi similar a obtida no verão do Sudeste do EUA (56 ng m^{-3}), no entanto, na primavera neste sítio, foi maior (180 ng m^{-3}) do que encontrada em PRB08. Houve variação sazonal nas amostras determinadas no Sudeste dos EUA, obtendo maior concentração do levoglucosano no inverno, semelhante ao obtido neste estudo. Estas variabilidades nas concentrações estão associadas a eventos de queimas de diferentes regiões e à chegada de material particulado por transporte de massas. No sudeste do Brasil, o aumento da concentração, especialmente no inverno, é atribuído ao período da queima da cana-de-açúcar em algumas regiões. Em outros países há o uso da queima da madeira nos meses mais frios do ano, resultando em altas concentrações deste composto.

Na região da Bacia Amazônica, em Rondônia, (**TAB 13**), ocorre a queima de florestas, como estudados por Claeys et al. (2010). As concentrações de levoglucosano são maiores (média 2100 ng m^{-3}) no período de queimadas que aquelas no período úmido (média 58 ng m^{-3}), e este valor são similares aos determinados no verão e primavera dos sítios deste estudo.

A média das concentrações de manosano foram 22, 5,5 e $2,0 \text{ ng m}^{-3}$ no inverno (SPA08), verão-outono (SPA09) e primavera (PRB08). E os valores observados para o monossacarídeo galactosano ocorreram semelhantes ao manosano: 16, 2,3 e $3,6 \text{ ng m}^{-3}$ (SPA08 e 09, PRB08, respectivamente).

Dentre a fração dos ânions orgânicos (acetato, formiato, glioxilato, malonato, maleato, succinato, malato, adipato, pinonato, pinato e azelato) determinados no $\text{MP}_{2,5}$ foram dadas mais ênfase aos majoritários, neste estudo, por falta de melhor compreensão e dados na literatura dos demais.

TABELA 13 – Resultado da concentração média (faixa, ng m⁻³) de levoglucosano determinado em algumas regiões e frações do material particulado (MP)

Referência	Região	Amostragem	MP	Média (faixa) ng m ⁻³
Robinson et al., 2006	Pittsburgh, Pensilvânia, EUA	Inverno, 2001/02	2,5	(0,3-120)
		Verão, 2002	2,5	(36-47)
Zhang et al., 2010	Sudeste dos EUA	Inverno, 2007	2,5	170 (±180)
		Primavera, 2007	2,5	180 (±339)
		Verão, 2007	2,5	19 (±45)
		Outono, 2007	2,5	56 (±135)
Claeys et al., 2010	Bacia Amazônica, Ro, Brasil	9/9 – 8/10/02	2,5	2100 (126-7500)
		8 - 30/10/02	2,5	400 (106-1860)
		30/10 – 14/11/02	2,5	58 (16-150)
Jordan et al, 2006	Tasmânia, Austrália	Inverno, 2002/03	10	8705 (1410-16000)
Zhou et al., 2009	Beijing, China (área urbana)	Primavera, 2003	10	1168
		Verão, 2003	10	4980
		Outono, 2003	10	1136
		Inverno, 2003	10	830
	Beijing, China (área suburbana)	Primavera, 2003	10	3568
		Verão, 2003	10	3088
		Outono, 2003	10	579
		Inverno, 2003	10	1040

O ânion orgânico mais abundante no MP_{2,5} foi o oxalato, encontrado em todos os sítios estudados (44 a 57%, em média). A mais alta concentração média determinada, relativamente, foi no sítio SPA08 (243 ng m⁻³, 44%), comparável aos níveis obtidos em BOGV (205 ng m⁻³, 57%).

Uma das rotas de produção do ácido oxálico é por meio da foto oxidação de ciclo-olefinas e diolefinas na presença de ozônio. O aumento da produção de oxalato em partículas finas pode estar associado à depleção de ozônio (Wang et al., 2007).

A média das concentrações obtidas neste estudo são maiores que as obtidas por Graham et al. (2003) na Amazônia (57 ng m⁻³), campanha realizada no inverno. Isto indica que a presença de oxalato em atmosferas urbanas tem como fontes as emissões veiculares e formação secundária do aerossol atmosférico.

O maleato é indicado como traçador de oxidação de ácidos carboxílicos semi-voláteis, formado pela foto-oxidação de emissões biogênicas ou emitido durante as queimadas no desmatamento da vegetação (Clayes et al., 2010). A concentração média esteve entre 1,3 a 1,8 ng m⁻³ nos sítios deste estudo, bem abaixo do que os encontrados em Rondônia, que variaram entre 76 a 400 ng m⁻³ (Clayes et al., 2010).

A média das concentrações de formiato foram 16 a 52 ng m⁻³ e de acetato 3,7 a 56 ng m⁻³, nos sítios estudados neste trabalho. Em Bogotá, durante o período de amostragens de MP, foi observada a maior concentração destes íons orgânicos, em comparação às determinadas nos sítios do estado de São Paulo.

A maior concentração de formiato em BOGV (240 ng m⁻³) e acetato (213 ng m⁻³) foram quatro e dez vezes mais altas que as encontradas em SPA09 (62 e 21 ng m⁻³), respectivamente. Estes compostos são ubíquos nas fases gasosas e aquosas da troposfera, e presentes também no aerossol atmosférico, contribuindo para o aumento da acidez da chuva (Nolte et al., 1997; Wang et al., 2007). As emissões diretas (queima da biomassa, exaustão veicular) são as fontes destes compostos em regiões urbanas e industriais (Chebbi e Carlier, 1996). As amostragens em Bogotá foram realizadas em zona veicular, em razão disso, foram obtidas as mais altas concentrações destes compostos. No entanto, são ainda mais baixas do que Wang et al. (2007) encontraram em Beijing, na China (110 e 78 ng m⁻³, formiato e acetato).

Os demais íons orgânicos estiveram com a média das concentrações entre 0,3 a 93 ng m⁻³. As áreas verdes nos sítios urbanos podem contribuir para a presença de compostos orgânicos, além da entrada por transporte de massas de ar na fração das partículas finas.

Há uma tendência de se obter altas concentrações de compostos orgânicos no verão (Bi et al., 2008). Entretanto isto não foi observado nos sítios estudados, especialmente em São Paulo. Portanto, a alta concentração encontrada pode ser explicada pela alta capacidade oxidativa atmosférica no inverno em virtude à radiação solar e períodos secos, juntamente com a entrada de precursores por transportes de massas de ar (Bi et al., 2008). Além disso, há ocorrência das queimadas da cana de açúcar no Estado de São Paulo neste período.

5.4.2 A composição química da fração grossa – $MP_{2,5-10}$

Na **TAB 14** são mostrados os resultados das médias das concentrações das espécies encontradas no modo grosso nas campanhas realizadas em Bogotá (zona veicular, inverno) em 2007, em Piracicaba (primavera) e em São Paulo (inverno) em 2008.

As médias das concentrações em massa da fração grossa para os sítios BOGV, PRB08 e SPA08 foram 29, 19 e 27 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Valendo-se destes valores, observa-se que os sítios de centro urbano, nas quais as amostragens ocorreram no inverno, suas concentrações em massa do particulado grosso foram similares, mesmo sendo regiões distintas e em diferentes épocas.

As duas cidades, Bogotá e São Paulo, são regiões urbanas com intenso tráfego veicular e cercadas por indústrias, por causa disto recebem continuamente contribuições do material particulado por emissões destas fontes.

O balanço da contribuição em massa dos íons (ng m^{-3}) na fração grossa ($\Sigma\text{cátions}/\Sigma\text{ânions}$) foi 0,5 nos sítios de centro urbano (BOGV e SPA08), no período seco e frio. Isto está associado aos íons H^+ não determinados e cátions presentes no particulado, porém, na forma insolúvel em água. Ao passo que em PRB a razão foi muito próxima da unidade mássica (1,1) entre as espécies. O déficit é tão pequeno, mas pode ser atribuído a íons não determinados na forma de carbonatos.

Na **FIG 35** são mostradas as contribuições relativas de sulfato (19 e 21%) e nitrato (35 e 31%) no particulado grosso dos sítios urbanos BOGV e SPA08, respectivamente.

A formação de NO_3^- e SO_4^{2-} sobre as partículas grossas é um importante caminho de remoção dos maiores poluentes gasosos, o NO_x e SO_2 , e seus produtos de reações na atmosfera (Kai et al., 2007). Estes constituintes atmosféricos são marcadores de emissões veiculares em centros urbanos, e também foram verificados percentuais de contribuições semelhantes nestas duas cidades. No entanto, em Piracicaba, na primavera, as contribuições relativas de SO_4^{2-} foram mais altas (30%) e de NO_3^- , ao contrário, mais baixas (12%) que nos sítios dos centros urbanos (**FIG 35**).

TABELA 14 – Resultado da concentração média (faixa, ng m⁻³) dos compostos encontrados na fração MP_{2,5-10} dos sítios BOGV, PRB08 e SPA08

	*BOGV, inverno	PRB08, primavera	SPA08, inverno
MP_{2,5-10} (µg m⁻³)	29 (22-38)	19 (9-29)	27 (13-39)
ânions			
PO ₄ ³⁻	89 (23-140)	15 (0,4-42)	25 (7,4-37)
Cl ⁻	104 (7-453)	100 (1,9-495)	763 (273-1433)
SO ₄ ²⁻	666 (175-1600)	564 (14-1554)	1384 (656-2627)
nsm-SO ₄ ²⁻	625 (169-1562)	535 (14-1535)	1298 (604-2572)
NO ₃ ⁻	1257 (655-2361)	247 (70-560)	2076 (1240-3828)
orgânicos			
Acetato	9,1 (<ld-42)	3,9 (0,0-16)	42 (29-53)
Formiato	93 (<ld-226)	1,8 (0,0-9)	72 (26-108)
Oxalato	39 (<ld-203)	13 (0,0-25)	46 (22-104)
Succinato	11 (<ld-111)	5,3 (0,0-16)	23 (0,0 - 50)
Σânions	2268	950	4248
cátions			
Na ⁺	168 (<ld-360)	118 (0,2-393)	349 (185-780)
NH ₄ ⁺	161 (<ld-287)	670 (106-1838)	817 (173-2551)
K ⁺	90 (<ld-233)	10 (0-26)	170 (56-356)
nsm-K ⁺	84 (0-224)	7,0 (0-24)	157 (41-345)
Mg ²⁺	25 (<ld-55)	57 (0,1-104)	115 (53-153)
nsm-Mg ²⁺	6 (0-26)	43 (0,03-84)	73 (23-106)
Ca ²⁺	780 (255-1370)	101 (1,1-237)	817 (416-1089)
nsm-Ca ²⁺	774 (254-1356)	96 (1,1-234)	804 (400-1077)
Σcátions	1224	1052	2268
Levoglucosano	n.a.	32 (10-60)	78 (27-152)
Manosano	n.a.	6,5 (<ld-12)	6,9 (<ld-21)
Galactosano	n.a.	4,3 (1,4-7,7)	6,0 (<ld-16)
CO (µg m ⁻³)	n.a.	0,9 (0,0-1,8)	na
CE (µg m ⁻³)	n.a.	0,8 (0,1-1,8)	na

* as amostras de BOGV foram analisadas no cromatógrafo de íons do Laboratório GEQAt/USP

nsm = não derivado de sal marinho ; n.a. = não analisado;

Σânions = somatório dos ânions (orgânicos+inorgânicos) determinados

Σcátions = somatório dos cátions determinados

CO = carbono orgânico; CE = carbono elementar

Com base nos valores obtidos das concentrações em massa (**TAB 14**) de SO_4^{2-} e NO_3^- , observa-se que nas amostras coletadas no período seco e frio em SPA08 (1384 e 2076 ng m^{-3} , respectivamente), estiveram duas vezes mais altas às obtidas em BOGV (666 e 1257 ng m^{-3} , respectivamente). Ao passo que no sítio PRB08 a concentração média de SO_4^{2-} (564 ng m^{-3}) foi similar à obtida em BOGV, a concentração média de NO_3^- (247 ng m^{-3}) esteve oito vezes mais baixa em comparação à SPA08.

As concentrações médias de sulfato e nitrato em Bogotá e São Paulo foram mais altas às obtidas por de Souza et al. (2010) em São José dos Campos (média anual 440 e 540 ng m^{-3} , respectivamente). Estas diferenças estão associadas às condições meteorológicas como chuvas e temperatura durante as amostragens.

As contribuições relativas de NH_4^+ (34%), em PRB08, também são mais altas em comparação aos sítios BOGV (5%) e SPA08 (12%). Isto mostra que em Piracicaba as contribuições de sulfato são: provenientes de outras fontes além das veiculares; e, formação de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ (ou NH_4HSO_4) no modo grosso, já que o amônio é emitido em maior escala ao comparar com os sítios de centro urbano, devido ser uma região de cultivo da cana-de-açúcar.

Baseando-se na **TAB 15**, verifica-se que no sítio BOGV ocorreu a maior concentração em massa do íon cálcio (1370 ng m^{-3}) em comparação aos sítios SPA08 (1089 ng m^{-3}) e PRB08 (237 ng m^{-3}).

Na **FIG 35**, observa-se que também na distribuição percentual, o íon Ca^{2+} foi maior no sítio BOGV (22%), seguido por SPA08 (12%) e a menor no sítio PRB08 (5%). No entanto, as médias das concentrações em Bogotá e São Paulo foram similares (780 e 817 ng m^{-3}).

A presença de cálcio em áreas urbanas no particulado grosso é atribuída à ressuspensão de solo, e segundo de Souza et al. (2010), nos grande centros urbanos ao uso do cimento nas construções civis e queima de lixo.

Os íons Na^+ e Cl^- foram mais abundantes nas amostras analisadas da campanha realizada em São Paulo (2008), em comparação aos outros sítios deste estudo. A concentração média em massa de Na^+ obtida em SPA08 (349 ng m^{-3}) foi duas vezes mais do que a encontrada em Bogotá (168 ng m^{-3}) e três vezes mais do que em Piracicaba (118 ng m^{-3}). Ao passo que a contribuição relativa foi similar entre os sítios (5 a 6%).

FIGURA 35 - Contribuição relativa das espécies iônicas solúveis em água determinados na fração grossa do material particulado ($\text{MP}_{2,5-10}$), em Bogotá (BOGV), Piracicaba (PRB08) e São Paulo (SPA08)

Valendo-se dos dados da **TAB 14**, nota-se que a concentração média de íons Cl^- em São Paulo (763 ng m^{-3}) foi sete vezes mais alta à ocorrida em Bogotá (104 ng m^{-3}) e Piracicaba (100 ng m^{-3}).

Na **FIG 35** verifica-se que a distribuição percentual em SPA08 (11%) também foi mais alta à determinada em BOGV (3%) e PRB08 (5%).

A concentração média de Cl^- no $\text{MP}_{2,5-10}$ em SPA08 foi ligeiramente mais baixa à determinada por Pio et al. (2008) durante as queimadas no verão em Portugal (885 ng m^{-3}). O aumento de Cl^- no modo grosso ocorreu nos eventos de queimadas. A presença destes íons na fração do particulado grosso atmosférico indica contribuição de sal marinho (Fu et al., 2004).

Nos sítios urbanos, a presença de Na^+ e Cl^- são atribuídas a entradas de sal marinho e partículas provenientes de queimadas por transporte de massas de ar. O excedente de Cl^- em relação ao íon Na^+ também pode ser atribuído à queima de lixo urbano (Vasconcellos et al., 2007).

O fosfato também foi mais abundante em BOGV (média 89 ng m^{-3} , 3%) na fração $\text{MP}_{2,5-10}$, semelhante à fração fina, em comparação com os sítios brasileiros (média 15 a 25 ng m^{-3} , 0,4 a 0,7%). A origem é atribuída ao solo e às queimadas de vegetação, cuja chegada do material ao sítio de amostragem é devida ao transporte de massas. As regiões vizinhas nas quais se concentram áreas florestais (Amazônia, por exemplo), podem contribuir para o aumento dessa espécie no particulado, por transporte de massas de ar.

Ao se calcular a contribuição não derivada de sal marinho para as espécies Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} , os resultados (**TAB 14**) apontam que a predominância delas no particulado grosso não é marinha.

Contrariamente, no sítio BOGV, a presença de Mg^{2+} foi atribuída ao sal marinho (média de $nsm\text{-Mg}^{2+}$ igual a 24%). Nos sítios PRB08 (75%) e SPA08 (63%) foram obtidos percentuais de contribuição mais altos. Ao passo que os outros íons (Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-}) contribuíram na massa total como nsm de 92 a 99%, cada um deles, salvo o percentual mais baixo de $nsm\text{-K}^+$ ocorrido em Piracicaba (70%).

A cidade de Bogotá está em uma localidade que recebe aerossol marinho tanto do Oceano Atlântico como do Pacífico, Isto pode ter influenciado na composição química do material particulado da região, levando ao aumento do teor de Mg^{2+} de origem marinha.

Com base na **FIG 35**, observa-se que a fração dos íons orgânicos foi mais abundante em Bogotá (4,4%), no período de amostragem, em relação aos obtidos em São Paulo (2,7%) e Piracicaba (1,2%).

Dentre os íons orgânicos determinados no $MP_{2,5-10}$, valendo-se dos dados expostos na **TAB 14**, o formiato esteve presente em maior concentração média e distribuição percentual nos sítios BOGV (93 ng m^{-3} e 2,7%) e SPA08 (72 ng m^{-3} e 1,1%), ao passo que em PRB08 foi o oxalato (13 ng m^{-3} , 0,7%). Em regiões florestais, as fontes naturais são em particular as emissoras de ácidos carboxílicos (vegetação e solo). Estes resultados corroboram com o defendido das influências das regiões circunvizinhas da cidade de Bogotá, trazendo partículas especialmente no modo grosso.

Segundo Kawamura et al. (2007), os halogênios controlam a produção e perda de ácido oxálico na atmosfera, além das reações fotoquímicas, devido à depleção do ozônio.

Os sítios urbanos apresentaram os maiores teores de Cl^- e ambas as coletas ocorreram em períodos mais frios, em comparação ao sítio PRB08 (primavera). Em razão disso, levou a uma redução na formação de oxalato no modo grosso, durante a campanha de amostragem.

Os monossacarídeos anidros foram determinados apenas nas amostras analisadas no Instituto de Meteorologia da Finlândia (SPA08 e PRB08). O levoglucosano esteve presente em maior concentração em massa no sítio nas quais as coletas ocorreram no inverno, cuja média foi 78 ng m^{-3} , ao passo que a da primavera foi 32 ng m^{-3} .

Semelhantemente ocorreu com os níveis de galactosano que foi levemente mais alto no inverno no sítio SPA08 ($6,0 \text{ ng m}^{-3}$) que na primavera em Piracicaba ($4,3 \text{ ng m}^{-3}$). A concentração média, no entanto, de manosano foi similar entre os dois sítios, obteve-se $6,9 \text{ ng m}^{-3}$ em São Paulo e $6,5 \text{ ng m}^{-3}$ em Piracicaba.

A presença de levoglucosano na fração grossa é apontada como a sua ejeção da superfície de plantas e solo, devido à queima incompleta de detritos da vegetação (Pio et al., 2008). No estado de São Paulo o uso de lenha ou pequenas queimadas podem ter contribuído na concentração destes monossacarídeos no material particulado atmosférico. Há necessidade de maiores estudos.

O único sítio em que as determinações de carbono orgânico e elementar foram realizadas na fração grossa foi PRB08. Baseando-se nos resultados apresentados na **TAB 14**, verifica-se que as concentrações de carbono orgânico ($0,9 \mu\text{g m}^{-3}$) e elementar ($0,8 \mu\text{g m}^{-3}$) foram similares.

O sítio de amostragem em Piracicaba está próximo de área agrícola, além de industriais, recebendo o material carbonáceo de diversas fontes. Os valores encontrados são típicos de regiões urbanas, industrializadas, com densidade populacional e veicular.

As medidas de CO e CE são necessárias para avaliar a contribuição do material carbonáceo no aerossol atmosférico. O CE é, sobretudo, um poluente primário, predominantemente encontrado na fração fina. Todavia, mediante processos atmosféricos durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa, é encontrado na fração grossa. O CO tem origem primária e secundária. No particulado grosso sua presença é atribuída a fontes primárias, como a emissão de matéria orgânica do solo, de pneus e pólen de plantas (Viidanoja et al., 2002; Rastogi e Sarin, 2009).

5.4.3 A composição química do MP_{10}

O composto majoritário no balanço de massa total do MP_{10} foi o sulfato, em todos os sítios investigados. As demais espécies dividiram-se entre os sítios: PRB07, PRB08, SPA07, SPA08 foram também, o nitrato e amônio; BOGI, BOGV e BAI, o nitrato e cálcio; em MAT, foram os íons amônio e potássio; e BOG08, sódio e cálcio. Na **FIG 36** é mostrado o resultado da medida da concentração média das espécies majoritárias determinadas no MP_{10} , durante as campanhas de amostragens deste trabalho.

Tomando-se por base estes resultados, verifica-se que os sítios brasileiros, em particular de regiões urbanas e suburbanas (São Paulo e Piracicaba), predominaram-se os íons traçadores de emissão veicular e de formação secundária. No sítio florestal (MAT), a presença de espécies oriundas de queimadas (K^+ e levoglucosano) é atribuída ao transporte de massas. Ao passo que nas cidades de Bogotá e Buenos Aires, há contribuição majoritária de espécies marcadoras de partículas atmosféricas de origem marinha e de ressuspensão do solo, além daqueles de formação secundária.

FIGURA 36 – Resultado das medidas da concentração média em massa das espécies majoritárias determinadas no MP_{10} das amostras coletadas durante as campanhas realizadas nas cidades de São Paulo (SPA), Piracicaba (PRB), São Luis do Paraitinga (MAT), Bogotá (BOG) e Buenos Aires (BAI)

Valendo-se dos valores apresentados na **TAB 15** e mostrados na **FIG 37**, nota-se que o sítio SPA07 (outono) apresentou a mais alta concentração média de SO_4^{2-} (6938 ng m^{-3}). Esta média representou 47% do total em relação às espécies determinadas neste sítio.

Este valor obtido foi cerca de cinco vezes maior que a mais baixa concentração média encontrada neste estudo – no sítio BAI (1308 ng m^{-3} , inverno) e esta média representou 25% da massa total das espécies determinadas.

O outono de 2007 ofereceu condições favoráveis para a formação de sulfato por reações aquosas sobre a superfície de partículas úmidas. Com precipitações em alguns dias, mantendo a umidade relativa alta sem grandes oscilações em comparação aos outros períodos de amostragens e com temperatura mantendo-se acima dos 20°C . Ao contrário do observado em BAI, com baixa temperatura, baixa umidade relativa do ar e precipitação quase não houve (**FIG 37**). A maior concentração média de NO_3^- foi encontrada no inverno de 2008, no sítio SPA08 (3681 ng m^{-3}).

FIGURA 37 – Resultado da variação da concentração de sulfato e o monitoramento das variáveis meteorológicas durante as campanhas em São Paulo 2007 e Buenos Aires 2008 - média da temperatura (T °C), umidade relativa do ar (UR %); precipitação (mm)

Vasconcellos et al. (2007), encontraram valores similares às obtidas neste estudo em São Paulo, para SO_4^{2-} e NO_3^- (5,21 e 4,17 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente) no inverno de 2003. No sítio florestal, MAT, ocorreu a mais baixa concentração média deste composto secundário (202 ng m^{-3}). O local recebeu pouca influência direta de origem antrópica, em comparação aos demais sítios estudados. Nas campanhas que ocorreram nos meses mais quentes determinaram-se, também, as menores concentrações médias de NO_3^- em comparação aos sítios investigados.

Tomando-se por base os valores apresentados na **TAB 15**, as concentrações médias na primavera de 2008 em Bogotá e Piracicaba foram 618 e 759 ng m^{-3} , respectivamente. Em Piracicaba (2008), as amostragens foram feitas em um período seco, com baixa umidade e temperatura acima dos 20 °C (**TAB 3**). A campanha de 2008 em Bogotá ocorreu em um período também seco, com temperatura entre 17 e 20 °C (**TAB 3**), com umidade relativamente alta.

No entanto, Abdalmogith e Harrison (2006) verificaram que em três cidades do Reino Unido, a ocorrência de maior concentração de NO_3^- foi na primavera (3,15 a 4,94 $\mu\text{g m}^{-3}$), ao contrário do que foi observado neste trabalho. Estas espécies secundárias são formadas por meio das emissões, especialmente, veiculares em sítios urbanos e em locais de queimadas.

TABELA 15 – Resultado da concentração média (faixa, ng m⁻³) dos compostos encontrados no MP₁₀, neste trabalho.

	MAT07, outono	PRB07, inverno	PRB08, primavera	SPA07, ver-out.	SPA08, inverno	BOGI, inverno	BOGV, inverno	BOG08, primavera	BAI08, inverno
MP₁₀ (µg m⁻³)	8,6 (5,2-18)	49 (19-89)	47(27-120)	38 (18-59)	64 (35-98)	144 (54-240)	62 (51-77)	47 (22-65)	54 (12-147)
Ânions	<i>n</i> = 12	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 11	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 15	<i>n</i> = 14
F ⁻	n.d.	18 (12-36)	n.d.	0,9 (n.d-9,4)	6,7 (<ld-21)	72 (16-230)	26 (14-52)	n.d.	15 (n.d.-17)
Cl ⁻	47 (<ld-171)	237 (14-464)	157 (48-577)	332 (102-718)	943 (369-1986)	1224 (501-2212)	109 (7,1-470)	89 (13-585)	397 (1,0-1413)
NO ₂ ⁻	0,2 (<ld-0,5)	3,6 (1,9-6,1)	n.d.	1,1 (<ld-3,1)	10 (<ld-18)	7,6 (5,5-9,6)	8,7 (6,3-12)	1,4 (n.d.-4,6)	n.d.
Br ⁻	0,7 (0,3-1,2)	0,6 (<ld-3,6)	6,3 (3,0-14)	3,0 (<ld-6,1)	6,5 (<ld-21)	7,2 (<ld-35)	1,6 (<ld-3,7)	19 (n.d.-38)	11 (n.d.-36)
NO ₃ ⁻	202 (30-571)	2712 (695-6863)	759 (304-1181)	3353 (1321-7195)	3681 (2098-8490)	2199 (566-4275)	1414 (865-2478)	618 (46-998)	821 (265-1882)
PO ₄ ³⁻	11 (6,8-17)	105 (40-166)	57 (35-95)	64 (32-224)	47 (<ld-72)	368 (168-481)	399 (358-444)	0,5 (<ld-5,0)	37 (<ld-87)
SO ₄ ²⁻	1411 (734-3068)	3066 (1405-7285)	2357 (933-4827)	6938 (1629-14158)	4375 (1524-9217)	2640 (988-4163)	1697 (1090-2452)	1338 (271-2962)	1308 (242-2353)
<i>nsm</i> -SO ₄ ²⁻	* 1316 (709-2703)	3014 (1331-7229)	2312 (916-4778)	* 6019 (1598-13605)	4266 (1499-9078)	2575 (939-4081)	1614 (1000-2367)	1167 (101-2808)	1174 (0,0-2201)
Total	1672	6142	3336	10692	9069	6517	3656	2065	2526
Orgânicos	<i>n</i> = 12	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 11	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 15	<i>n</i> = 14
Acetato	6,0 (2,0-11)	23 (16-51)	9,4 (1,4-23)	15 (2,5-41)	40 (23-55)	36 (20-50)	40 (24-59)	24 (n.d. – 67)	39 (5,3-175)
Formiato	17 (9,4-27)	71 (49-140)	18 (1,8-46)	30 (13-62)	78 (27-132)	135 (10-210)	128 (46-237)	11 (n.d-14)	62 (<ld-262)
Oxalato	114 (<ld-206)	377 (120-1013)	149 (70-249)	302 (<ld-447)	250 (86-401)	131 (<ld-307)	158 (13-394)	155 (45-242)	80 (<ld-324)
Fumarato	4,7 (<ld-18)	365 (143-1068)	8,8 (<ld-6,4)	96 (75-151)	23 (<ld-35)	216 (34-759)	100 (41-172)	0,6 (n.d.-9,6)	n.d.
Succinato	28 (<ld-73)	115 (<ld-441)	18 (5,2-32)	72 (<ld-330)	53 (18-98)	9,1 (<ld-49)	13 (n.d.-133)	7,9 (n.d.-40)	3,5 (<ld-20,4)
Glutarato	0,0	11 (<ld-29)	n.d.	19 (<ld-27)	25 (<ld-37)	n.d.	n.d.	n.d.	2,9 (n.d.-5,2)
Total	169	963	203	534	469	528	441	198	184
Cátions	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 9	<i>n</i> = 11	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 15	<i>n</i> = 14
Na ⁺	384 (39-1481)	210 (67-326)	186 (68-514)	476 (128-683)	445 (102-960)	263 (200-335)	340 (174-496)	696 (561-796)	542 (217-1598)
NH ₄ ⁺	1169 (121-4690)	1093 (437-2978)	1345 (310-3254)	1915 (379-4957)	2084 (748-5194)	234 (15-640)	476 (127-970)	635 (9,3-1463)	559 (19-1129)
K ⁺	517 (54-1296)	692 (157-1249)	372 (255-515)	357 (237-477)	634 (370-1074)	128 (34-201)	168 (57-359)	88 (28-126)	170 (19-492)
<i>nsm</i> -K ⁺	503 (52-1243)	685 (155-1241)	366 (247-512)	340 (228-454)	618 (353-1055)	119 (27-189)	155 (51-344)	63 (3,5-101)	151 (2,6-474)

TABELA 15 – “continuação”

	MAT07, outono	PRB07, inverno	PRB08, primavera	SPA07, ver-out.	SPA08, inverno	BOGI, inverno	BOGV, inverno	BOG08, primavera	BAI08, inverno
Mg ²⁺	82 (12-275)	232 (70-438)	93 (39-156)	115 (45-197)	130 (50-176)	49 (25-81)	54 (22-80)	40 (13-74)	80 (33-153)
<i>nsm</i> -Mg ²⁺	35 (8-97)	207 (62-411)	71 (31-113)	58 (10-122)	76 (35-113)	18 (0,9-41)	13 (1,1-30)	0,0	15 (0,0-67)
Ca ²⁺	327 (110-1055)	747 (376-1254)	313 (204-446)	643 (317-930)	884 (318-1461)	1557 (410-2674)	910 (369-1484)	792 (97-1389)	1090 (350-1609)
<i>nsm</i> -Ca ²⁺	313 (109-1001)	740 (374-1246)	306 (201-400)	626 (313-907)	867 (299-1441)	1547 (402-2664)	897 (363-1465)	766 (72-1360)	1070 (333-1583)
Total	2479	2975	2309	3506	4176	2231	1947	2250	2442
	<i>n</i> = 11	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 10	-	<i>n</i> = 14
Levoglucozano	11 (1,2-32)	115 (51-288)	50 (27-80)	38 (13-112)	201 (16-366)	61 (11-130)	83 (49-122)	n.a.	55 (13-120)

ld – limite de detecção (< abaixo); n.a. – não analisado; n.d. – não determinado

* cálculo de *nsm*-SO₄²⁻ baseando-se nos dados de “*n* = determinações de cátions (Na⁺)”

As condições climáticas, em particular umidade relativa do ar e radiação solar, afetam a formação de espécies fotoquímicas, como a conversão de NO_x atmosférico em NO_3^- (Tsai e Cheng, 2004; Abdalmogith e Harrison, 2006).

A formação de NO_3^- na fase gasosa ou particulada também é dependente da composição química da partícula sobre a qual se deposita (Kai et al., 2007). Além disso, se há formação de NH_4NO_3 na atmosfera, este sofre dissociação em períodos mais quentes e com baixa umidade (Viana et al., 2007).

A espécie catiônica mais abundante encontrada nas amostras analisadas do material particulado dos sítios do estado de São Paulo foi o íon NH_4^+ . A maior concentração média foi determinada no sítio SPA08 (2084 ng m^{-3}).

Baseando-se dos resultados apresentados na **TAB 15**, as medidas da concentração média obtida nos sítios florestal (MAT), e de queima da cana-de-açúcar (PRB) foram similares (1093 a 1345 ng m^{-3}). A contribuição em ambos os sítios está associada à emissão regional, sobretudo à aplicação de fertilizantes e detritos de vegetação, e em especial, no sítio PRB ao manejo de gado. O transporte a longa distância ocorre como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 na fração $\geq 2,5 \mu\text{m}$, o que é atribuído a sua presença em sítios urbanos, além de fontes industriais e ao tráfego veicular. O NH_4Cl formado na atmosfera é importante em escala local, e é atribuída sua origem à queima de lixo (Fangmeier et al., 1994).

O íon NH_4^+ , juntamente com SO_4^{2-} e NO_3^- são indicadores de ambientes atmosféricos poluídos em sítios urbanos, conforme estudos de Kai et al. (2007). As condições meteorológicas contribuíram à variação da concentração de SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ sobretudo nas amostras coletadas nos períodos de baixa umidade e com calor mais intenso, além das fontes de emissões locais e transporte de massas a longas distâncias (**FIG 38**).

Nos sítios de Bogotá e de Buenos Aires o íon Ca^{2+} foi o cátion predominante (**FIG 36**). A faixa da concentração média encontrada nos sítios em Bogotá está entre 792 a 1557 ng m^{-3} , e em BAI foi 1090 ng m^{-3} (**TAB 15**). A mais alta concentração verificada foi em BOGI (2674 ng m^{-3} , zona industrial), no inverno de 2007. Este valor é cerca de duas vezes a mais alta concentração obtida em Piracicaba (1254 ng m^{-3}) e três vezes à de São Paulo (930 ng m^{-3}) no inverno e outono, respectivamente, de 2007

FIGURA 38 – Resultado da variação da concentração de SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ e o monitoramento das variáveis meteorológicas durante as campanhas em São Paulo (SPA), São Luís do Paraitinga (MAT) e Piracicaba (PRB) entre 2007 e 2008 - média da temperatura (T °C), umidade relativa do ar (UR %) e precipitação (mm)

O inverno é caracterizado pela baixa camada limite, pouca diluição e dispersão das partículas, em virtude de ventos com baixa velocidade, em comparação aos meses mais quentes.

Em Bogotá a alta concentração Ca^{2+} na fração solúvel em água, presente no material particulado atribui-se à ressuspensão de solo, mas pode ter origem também marinha, já que a cidade recebe aerossol marinho de dois oceanos.

Baseando-se nos resultados da **TAB 15**, verifica-se que no sítio BOG08 ocorreu a mais alta concentração média de sódio (696 ng m^{-3}), seguido por BAI08 (542 ng m^{-3}). O sódio em Buenos Aires já foi atribuído à contribuição de sal marinho (Bogo et al., 2003).

Nos sítios brasileiros, as mais altas concentrações médias foram similares obtidas em São Paulo no outono de 2007 (476 ng m^{-3}) e no inverno de 2008 (445 ng m^{-3}). Essas concentrações estão abaixo das encontradas por Mkoma et al. (2009) em Dar es Salaam (1570 ng m^{-3}).

A entrada desta espécie em atmosferas urbanas ocorre por transporte de massas, quando distantes da costa marítima.

Os resultados para a menor e maior concentração média de Cl^- foram 47 e 1224 ng m^{-3} em MAT e BOGI, respectivamente.

A alta concentração de cloreto em regiões urbanas já foi atribuída às pequenas queimadas conforme os trabalhos de Allen et al. (2004).

O K^+ , traçador de queima de biomassa, foi encontrado em maior concentração média no sítio PRB07 (692 ng m^{-3}). Nas campanhas realizadas em 2007, dentre os sítios estudados, a região de Piracicaba também apresentou a mais alta concentração média de levoglucosano (115 ng m^{-3}). Neste sítio, ainda se encontrou a maior concentração deste marcador (288 ng m^{-3}), cerca de três vezes superior ao da maior concentração obtida nas áreas urbanas SPA07, BOGI e BOGV (112 , 130 e 122 ng m^{-3} , respectivamente), no mesmo ano (**TAB 15**). E nove vezes que a obtida no sítio florestal MAT (32 ng m^{-3}). Essa elevada concentração de K^+ e levoglucosano, ambos marcadores de queimadas, no sítio PRB07, está associado ao fato destes compostos serem emitidos durante a queima de biomassa e sabe-se que nesta região ocorrem queimas nos canaviais durante a colheita da cana-de-açúcar.

Na **FIG 39** é mostrada a variação de íons solúveis em água, em particular K^+ e levoglucosano, encontrados no material particulado devido a queima de biomassa, nas campanhas realizadas em Piracicaba durante 2007 e 2008.

Com base na **FIG 39**, observa-se que nas amostragens realizadas no inverno estas espécies estão em concentrações maiores às coletadas na primavera. Na coleta do dia 18 de novembro de 2008, nota-se a maior concentração de MP_{10} ($120 \mu g m^{-3}$) desta campanha. Concomitantemente também as maiores concentrações de íons Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Cl^- (514 , 446 , 156 e $577 ng m^{-3}$, respectivamente) ocorreram neste dia. Estas espécies, sobretudo, Na^+ e Cl^- , são traçadores de sal marinho, indicando a contribuição do aerossol marinho no material particulado, além das queimadas na região.

No entanto, a maior concentração média de levoglucosano obtida, durante todas as campanhas, foi no sítio SPA08 ($332 ng m^{-3}$). A amostragem neste sítio foi caracterizada por um longo período de estiagem.

FIGURA 39 – Resultado da variação das concentrações de MP_{10} , levoglucosano (Lev) e íons solúveis em água (I.S.: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Cl^-) determinados nas campanhas de 2007 (inverno) e 2008 (primavera) em Piracicaba

A presença de levoglucosano nos sítios urbanos, como a cidade de São Paulo, pode ser atribuída ao transporte de massas de ar provenientes das regiões de queima de biomassa ou graças a alguma fonte de emissão (como uso de lenha) presente próximo aos sítios de estudos. Durante as estações secas e frias a atividade fotoquímica em razão à radiação solar pode conduzir ao aumento da concentração dos poluentes, além da estagnação das condições meteorológicas e menos diluição na atmosfera.

A concentração média de levoglucosano encontrada no sítio urbano estudado em Buenos Aires (55 ng m^{-3}) foi cerca de seis vezes menor do que a do sítio SPA08, no mesmo período, sugerindo menor influência das queimadas e do transporte atmosférico.

Com base nos valores indicados na **TAB 12** (secção 5.3.1), verifica-se que em Beijing (China), a média das concentrações de levoglucosano no MP_{10} ($579 - 4980 \text{ ng m}^{-3}$) são superiores às encontradas nos sítios deste trabalho. Contrariamente ao que ocorre em outros locais, em Beijing as concentrações mais altas foram obtidas nas estações quentes, devido nestes períodos ocorrerem as queimadas mais intensas. Nas coletas realizadas na Tasmânia, Austrália, inverno de 2002/03 (Jordan et al., 2006), foram obtidas concentrações maiores (média de 8705 ng m^{-3}) em comparação às do Brasil (26 vezes mais alta do que SPA08), devido o intenso uso da queima da madeira em residências.

Tomando como base os resultados apresentados na **TAB 15** para *nsm*, observa-se que Ca^{2+} (96-99%), K^{+} (71-99%) e SO_4^{2-} (87-98%) no MP_{10} são predominantemente derivados de outras fontes. Nos sítios BOGI, BOGV e BAI08 foram obtidos 24, 36 e 19% de *nsm-Mg*²⁺, respectivamente, indicando contribuição de sal marinho. Na primavera de 2008 em Bogotá o Mg^{2+} foi totalmente associado à água do mar. Nos demais sítios houve variação nos valores de *nsm-Mg*²⁺ de 43 a 99%.

Os valores obtidos da concentração média de oxalato, o mais abundante na fração dos ácidos orgânicos, está entre 80 a 377 ng m^{-3} (BAI e PRB07, respectivamente).

A alta concentração deste ácido na região de Piracicaba (2007), seguido por fumarato (365 ng m^{-3}) pode estar associada às emissões provenientes das queimadas no período da campanha. Além disso, há a contribuição da queima de combustíveis fósseis.

No sítio de zona industrial em Bogotá, no inverno, observou-se a inversão desta predominância. A concentração média de fumarato e oxalato são 216 e 131 ng m⁻³, respectivamente. O material particulado coletado em BOGI é atribuído às fontes locais biogênicas e antrópicas com emissões de COV.

Os ácidos carboxílicos de cadeia curta podem ser derivados de fontes primárias (emissão veicular) ou de reações fotoquímicas secundárias na atmosfera, como também proveniente de foto-oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV), especialmente durante o dia (Graham et al., 2003).

Segundo o mecanismo descrito por King et al. (2008), fumarato em fase líquida na presença de ozônio produz formiato. Na primeira etapa (5.1) da reação de ozonólise, formam-se os ânions glioxilato e o 2-hidroperoxi-2-hidroxiacetato. Este último por sua vez decai para formar formiato em solução e dióxido de carbono (5.2):

Em todos os sítios o formiato e acetato estão presentes. A mais alta concentração média de formiato foi obtida no sítio BOGI (135 ng m⁻³) e a menor no sítio BAI (7 ng m⁻³). O acetato esteve presente, em concentração média, entre 6 a 40 ng m⁻³ (MAT e SPA08, respectivamente).

Estas espécies orgânicas no material particulado atmosférico são marcadores de formação fotoquímica e emissões biogênicas. As emissões diretas veiculares são as principais fontes destes compostos em regiões urbanas e industriais.

5.5 Tratamentos estatísticos

As matrizes de correlações (*APÊNDICES A, B e C*), as razões diagnósticas e tratamentos quimiométricos, como a análise de componentes principais, são ferramentas úteis que auxiliam, estatisticamente, na indicação de possíveis fontes das espécies determinadas no material particulado. Além disso, as informações podem contribuir para distinguir as emissões primárias e secundárias.

5.5.1 Correlações e razões diagnósticas

Na **FIG 40** é mostrado a razão entre a concentração em massa de $MP_{2,5}/MP_{10}$ e de alguns compostos determinados nos sítios BOGV, SPA08 e PRB08. Por meio do cálculo da razão $MP_{2,5}/MP_{10}$, observa-se que 69% da concentração do material particulado coletado no sítio SPA08 são de partículas finas. Ao passo que nos sítios PRB08 e BOGV são 47 e 53%, respectivamente. Segundo a Organização Mundial da Saúde, a razão de 0,5 é característica de zonas urbanas de países em desenvolvimento e corresponde ao limite inferior da faixa encontrada em regiões urbanas de países desenvolvidos (0,5 – 0,8).

Com base nestes resultados verifica-se que São Paulo tem maior contribuição, em massa, de $MP_{2,5}$ em relação ao sítio PRB08, como esperado em razão das condições meteorológicas que desfavorecem a dispersão de poluentes nos períodos mais secos e frios.

No sítio SPA08 os compostos SO_4^{2-} , NH_4^+ e NO_3^- , ocorreram em maior concentração no $MP_{2,5}$ que no MP_{10} , indicando que o material particulado fino é mais abundante com a formação de espécies secundárias e contém concentrações mais baixas dos componentes derivados do solo (Mg^{2+} e Ca^{2+}). Potássio e fósforo presentes em maior concentração no $MP_{2,5}$ estão associados à transporte de massas de partículas provenientes de queimadas.

Na região de Piracicaba, o fósforo encontra-se predominantemente no modo fino, e está associado ao uso da terra por causa das atividades agrícolas. O íon K^+ e Cl^- também ocorrem em abundância na fração fina, atribuí-se a presença deles à queima de biomassa.

FIGURA 40 – Resultado da razão da massa de $MP_{2.5}/MP_{10}$ e algumas espécies químicas determinadas nos sítios BOGV, SPA08 e PRB08

Na **FIG 40**, observa-se ainda a contribuição superior de Na^+ e Mg^{2+} no modo grosso, indicando a influência do aerossol marinho ou ressuspensão do solo nas amostras coletadas em São Paulo e Piracicaba.

Em Bogotá, o material particulado fino recebe contribuição especialmente de região florestal ou agricultura, devido à presença de fosfato e amônio. O teor de Cl^- , Na^+ e Ca^{2+} , no modo grosso, atribuem-se à contribuição primária proveniente de sal marinho por transporte de massas e de cimento associado à construção civil.

Na **TAB 16** são apresentados os valores calculados para algumas razões diagnósticas entre diferentes compostos químicos encontrados no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} .

TABELA 16 – Resultado do cálculo das razões diagnósticas entre diferentes compostos orgânicos e inorgânicos determinados no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} nos sítios estudados

	For/Ac	K^+/Lev	Cl^-/Na^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$
<i>MP_{2,5}</i>						
BOGV	0,9	ND	0,1	6,6	3,1	0,5
PRB08	2,3	7,2	0,9	3,6	2,9	0,9
SPA08	8,3	3,1	1,8	1,8	2,2	1,4
SPA09	2,1	4,6	1,1	10,0	2,2	0,4
<i>MP₁₀</i>						
MAT	2,8	45	0,1	7,0	1,2	0,2
PRB07	3,0	6,1	1,1	1,1	2,8	2,5
PRB08	1,9	7,5	0,8	3,1	1,8	0,6
SPA07	2,0	9,6	0,7	2,1	3,6	1,8
SPA08	1,9	3,1	2,1	1,2	2,1	1,8
BOGI	3,7	2,1	4,6	1,2	11,3	9,4
BOGV	3,2	2,0	0,3	1,2	3,6	3,0
BOG08	0,4	ND	0,1	2,2	2,1	1,0
BAI	1,6	3,1	0,7	1,6	2,3	1,5

ND – não determinado

Baseando-se nos valores obtidos das razões diagnósticas do formiato/acetato (>1), observa-se que a formação secundária destas espécies no aerossol atmosférico foi devido à contribuição da atividade fotoquímica e produção local predominantes na maioria dos sítios.

No inverno de 2008, São Paulo apresentou a maior média e máxima da razão formiato/acetato na fração fina (8,3 e 13,6) em comparação aos outros sítios (**FIG 41**). Os compostos formados por processos secundários estão presentes, em particular, na fração fina. Esta razão obtida no inverno em SPA08 está associada ao aumento da concentração de poluentes atmosféricos neste período, além dos episódios de radiação solar intensos, levando ao aumento de formação fotoquímica na região.

Baseando-se nos valores das razões formiato/acetato apresentados na **TAB 16**, na primavera em Bogotá (2008) foi o único sítio no qual ocorreu a predominância da formação de origem primária de MP_{10} (média 0,4). Na fração fina, na zona veicular a média foi muito próximo de unidade (0,9). Estes resultados apontam para formação no local, por tráfego veicular e vegetação.

FIGURA 41 – Resultado das razões diagnósticas (médias e máximas) entre formiato e acetato determinados no $MP_{2,5}$ e MP_{10} , nos sítios deste estudo

Na **FIG 41** observa-se que no sítio BAI08 ocorreu a maior variação entre as razões de formiato e acetato (0,5-9,5), com média de 1,6. A cidade de Buenos Aires é caracterizada por extensa planície e ventos fortes, levando à rápida troca de espécies na atmosfera, e no período da campanha as temperaturas eram bem abaixo das observadas nos sítios brasileiros.

Com base nos valores das razões calculadas de K^+ /levoglucosano, que está na faixa de 2,0 e 45 (BOGV e MAT), respectivamente, sugerem-se a contribuição de diversas fontes de potássio, e não exclusivamente da queima de biomassa. Segundo Pio et al. (2008), razões baixas (<1) são atribuídas à queima de madeiras utilizadas para aquecimento doméstico, ou quando em queimadas há apenas brasas (fase “smoldering”). Na fase de alta de temperatura das queimadas (“flaming”), foi obtida uma razão média de 33. Razões altas, também indicam emissão biogênica primária (Caseiro et al., 2009), comparadas àquelas encontradas no sítio MAT (média 45), caracterizado por vasta vegetação.

Houve correlação moderada entre K^+ e levoglucosano nas amostras coletadas em Piracicaba, sítio no qual ocorrem as queimadas (APÊNDICES A e C, $R = 0,6$ a $0,7$), em ambas as frações ($MP_{2,5}$ e MP_{10}).

A entrada nos sítios urbanos de levoglucosano pode ocorrer por transporte de massas de ar. Com base nos resultados apresentados nos APÊNDICE A e C, para os sítios SPA e BAI, foram obtidos R entre 0,6 e 0,8.

As amostras coletadas no inverno em São Paulo (2008) apontam para transporte de massas, sobretudo a contribuição de queima de biomassa e sal marinho devido a correlação de $MP_{2,5}$ com levoglucosano, Mg^{2+} e Cl^- (APÊNDICE A), e no modo grosso com PO_4^{3-} e Mg^{2+} (APÊNDICE B).

A presença de Cl^- e Na^+ na fração grossa indica contribuição de sal marinho, sobretudo quando a razão entre eles (Cl^-/Na^+) for igual a 1,8 (Fu e Watanabe, 2004; Maenhaut et al, 2008).

Com base nos resultados obtidos (**TAB 16**) na razão Cl^-/Na^+ , observa-se que o sítio SPA08 recebeu, em média, influência de sal marinho por transporte atmosférico. O sítio apresentou correlação moderada entre estes íons (APÊNDICES A, B e C, $R = 0,4$ a $0,6$).

A cidade de Bogotá, além da contribuição veicular e vegetação, o material particulado $MP_{2,5}$ e MP_{10} foram correlacionados com Na^+ e Cl^- (APÊNDICES A, B e C), atribuídos ao sal marinho.

Ao passo que nos demais sítios podem indicar que são derivados de outras fontes de emissão, ou que o cloreto presente sofreu depleção por meio da interação com espécies ácidas, especialmente com NO_3^- e SO_4^{2-} mediante transporte atmosférico (Yao et al., 2003).

Por meio dos resultados obtidos para a razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ nos sítios urbanos que apresentaram o intervalo de 1,2 a 2,1 (SPA, PRB07, BAI, BOGI e BOGV), observa-se que há similar formação e remoção destas espécies, e que as fontes de seus precursores podem ser locais. Estes valores apontam para a contribuição veicular e formação fotoquímica.

Tomando-se por base os resultados apresentados na **TAB 16**, observa-se que as amostras coletadas no final do verão e início do outono (2009) em São Paulo obtiveram-se a maior razão média entre estas espécies (10). Nos sítios BOG08 e PRB08, as amostragens ocorreram em meses mais quentes, e os valores encontrados também são mais altos (2,2 e 3,1, respectivamente).

Isto está associado à volatilização de NO_3^- na fase particulada a altas temperaturas, ao passo que ocorre entrada de SO_4^{2-} por meio de outras fontes, como sal marinho, além de ser mais estável durante o transporte de massas de ar a longas distâncias (Rastogi e Sarin, 2009).

No sítio MAT há a maior razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (7,0), indicando que a contribuição veicular não é a mais importante nesta região, porém a formação secundária. Baseando-se nos resultados dos coeficientes de correlação (*APÊNDICE C*), observa-se que MP_{10} é significativamente correlacionado com oxalato, e os íons solúveis com succinato. Estes resultados apontam para formação secundária dos compostos presentes no material particulado da região, atribuídos à vegetação e transporte de massas de ar.

O NH_4^+ reage prontamente com SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- , para formação de sais, especialmente na fração do modo fino. Com base nas medidas realizadas, mostraram-se altas correlações entre as espécies (*APÊNDICES A, B e C*). A correlação de oxalato com NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ nas amostras de MP coletadas no sítio SPA indicam formação secundária e contribuição veicular (*APÊNDICES A, B e C*).

Ca^{2+} e Mg^{2+} são traçadores de ressuspensão de solo. Estas espécies estão presentes em todas as amostras, e há correlação estatística de moderada a alta ($R \geq 6$) em ambas as partículas no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} , atribuindo-se contribuições de poeira (APÊNDICES A, B e C). Exceções, nas quais as correlações encontradas estavam mais baixas em comparação aos demais sítios, foram os sítios BOGV e SPA08 no modo fino, e este último também no grosso.

Em Piracicaba (inverno 2007) foi encontrada alta correlação entre Ca^{2+} e formiato (APÊNDICE C, $R = 0,9$) no MP_{10} . Esta correlação já foi atribuída à formação primária antrópica ou biogênica, e entrada por transporte de massas (Allen et al., 2004).

Com base nos resultados mostrados na **FIG 42** verifica-se que nos sítios nos quais foram determinadas as razões de $\text{CO/CE} > 2$, também apresentam correlação moderada a alta (média de 0,6 a 0,8, APÊNDICE A). O carbono orgânico de formação secundária foi o maior contribuidor na fração das espécies carbonáceas no material particulado.

Em razão disso, o material carbonáceo foi derivado das mesmas fontes ou se de fontes diferentes, estas foram contínuas (Rastogi e Sarin, 2009).

Nas coletas de material particulado fino que ocorreram nos períodos mais quentes (primavera de 2008 e verão-outono de 2009), verifica-se o predomínio de CO. No período seco e frio (SPA08), os resultados mostrados na **FIG 42** apontam para maior contribuição de CE. Essa diferença foi associada às condições meteorológicas e sazonais. Os picos que aparecem nos períodos de amostragem são atribuídos a transporte de massas de ar nos sítios urbanos.

Segundo os estudos de Oros et al (2006), as razões CO/CE para fumaça de vegetação (média = 31) são mais altas em comparação às amostras de aerossóis atmosféricos coletados em sítios rurais, urbanos ou suburbanos. As baixas razões encontradas em áreas urbanas e suburbanas indicam emissões da queima de derivados do petróleo. Esta distribuição das medidas das razões CO/CE pode ser utilizada para distinguir as fontes de emissões, as de origem da fumaça de vegetação e da combustão de derivados de petróleo, assim como diferenciar emissões de áreas rurais e urbanas (Oros et al, 2006).

FIGURA 42 – Resultados das razões entre carbono orgânico e elementar (CO/CE) na fração fina e a concentração em massa de $\text{PM}_{2,5}$ nas campanhas de 2008 e 2009 nas cidades de São Paulo (SPA) e Piracicaba (PRB)

5.5.2 Quimiometria

A análise de Componentes Principais (ACP) foi empregada para um estudo exploratório do conjunto de dados obtidos nos sítios estudados neste trabalho, com características distintas. Os estudos foram divididos em quatro grupos: fração fina ($MP_{2,5}$), fração grossa ($MP_{2,5-10}$), MP_{10} 2007 e MP_{10} 2008.

Foram utilizadas algumas das espécies determinadas tomando-se por base para a fração fina 66 amostras e 14 variáveis, formando uma matriz **X** (66x14). A CP1 e CP2 juntas explicam 76% do total da variância dos dados. A ACP permitiu a visualização de uma tendência de agrupamentos distintos entre as amostras da cidade de Bogotá e São Paulo, coletadas nos anos de 2007 a 2009. Os agrupamentos entre as amostras de PRB08 e SPA08 foram mais distintos em comparação às de SPA09.

A CP 1 evidencia uma tendência de agrupamento entre as amostras de BOGV. A CP 2 evidencia a formação de um agrupamento entre as amostras de SPA08 e PRB08, e 64% das amostras de SPA09 são similares às de Piracicaba.

As variáveis mais importantes para a separação do sítio PRB08 foram as concentrações de levoglucosano e succinato. A queima da cana-de-açúcar é considerada a fonte predominante das partículas em Piracicaba. Ao passo que no sítio SPA, as concentrações de nitrato, cloreto, fosfato, acetato e formiato apresentaram-se mais elevadas. Estas espécies apontam para formação secundária e fotoquímica. Na cidade de Bogotá, na fração fina as espécies predominantes foram amônio, cálcio, potássio, sódio, magnésio neutralizados por sulfato e oxalato, indicando formação no local e queima de biomassa (APÊNDICE D).

O conjunto de dados exploratório para a fração grossa resultou em uma matriz 15x14, e a CP1 e CP2 juntas explicam 57% do total da variância. A formação de agrupamento entre as amostras SPA08 em comparação às de PRB08 e BOGV, é evidenciada pela CP1. As amostras de Piracicaba e Bogotá formam agrupamentos distinguidos pela CP2.

A primeira componente principal indica que no sítio BOGV e PRB08 ocorreram maiores concentrações de fosfato, atribuídas ao solo e fertilizantes. A segunda componente principal com pesos negativos (succinato, levoglucosano, Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) aponta para as amostras de Piracicaba e 50% das de São Paulo associadas à queima de biomassa e sal marinho (APÊNDICE D).

Ao passo que os pesos positivos na CP2, indicam formação das partículas de origem primária no local (Ca^{2+} , formiato e acetato) por emissões antrópicas (veicular) e natural, e de origem secundária por emissões veiculares, processos industriais e transporte de massas (NO_3^- , oxalato, K^+).

O estudo exploratório para as amostras do MP_{10} (2007) foram formados por uma matriz de 41 amostras por 19 variáveis, e 54% da variância explicada são obtidas por meio da CP1 e CP2 juntas. A primeira componente principal distingue o agrupamento das amostras provenientes dos sítios brasileiros daqueles de Bogotá. Baseando-se no gráfico de agrupamento das amostras, observa-se que a segunda componente principal evidencia aquelas do sítio MAT das determinadas nos sítios SPA07 e PRB07 (APÊNDICE D). A CP2 distingue, ainda, as amostras derivadas de zona industrial e veicular, em Bogotá.

A CP1 permitiu a distinção das variáveis mais significantes entre os sítios do estado de São Paulo e da cidade de Bogotá. As espécies levoglucosano, oxalato, succinato, glutarato, NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e NH_4^+ foram mais pertinentes nos sítios SPA07, PRB07 e MAT, ao passo que formiato, acetato, fumarato, PO_4^{3-} , NO_2^- , F^- , Cl^- , Br^- e Ca^{2+} ocorreram as maiores concentrações em Bogotá.

Valendo-se desses resultados, verifica-se que o material particulado nos sítios brasileiros, no período de amostragens deste estudo, foi formado por queima de biomassa, emissão veicular, sal marinho e transporte de massas. Em Bogotá, as espécies foram associadas à formação local por tráfego veicular, vegetação, queima de lixo, queima de carvão e ressuspensão de poeira do solo.

Tomando-se por base as espécies determinadas no MP_{10} nos sítios BOG, BAI, SPA e PRB de 2008, construiu-se de uma matriz com 47 amostras e 19 variáveis. As componentes principais um e dois juntas explicam 58% da variância dos dados. Mediante ACP, nota-se que a CP1 permitiu distinguir o agrupamento entre as amostras SPA08 e PRB08 dos sítios BOG08 e BAI. Baseando-se no gráfico de agrupamento, a CP2 permite visualizar que 60 e 57% das amostras dos sítios BOG08 e BAI, respectivamente, ocupam o lado negativo do gráfico (APÊNDICE D).

A espécie predominante evidenciada na CP1 foi o Na^+ , atribuindo às amostras com pesos negativos nos sítios BOG08 e BAI a contribuição de sal marinho.

Ao passo que na CP2, as concentrações de oxalato, PO_4^{3-} , F^- , Cl^- , Br^- , Ca^{2+} e Mg^{2+} associam o MP_{10} à vegetação, queima de carvão, ressuspensão de solo e sal marinho. E nos sítios SPA08 e PRB08, as variáveis pertinentes foram: íons orgânicos, NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ e levoglucosano, atribuídos à formação secundária, fotoquímica, tráfego veicular, queima de madeira e transporte de massas.

6 CONCLUSÕES

O sítio de SPA08 apresentou a maior concentração média de $MP_{2,5}$ entre os demais deste estudo. O material carbonáceo foi o que apresentou maior contribuição no material particulado fino. Os compostos SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ foram os íons inorgânicos mais abundantes determinados, seguidos por oxalato no inverno de 2008 em São Paulo. Estes resultados estão associados à formação secundária do $MP_{2,5}$. Os níveis de concentrações mais altos dos monossacarídeos foi o levoglucosano, atribuído a transporte de massas em zona urbana.

No ano de 2009, durante as amostragens de $MP_{2,5}$, no sítio SPA09 foi determinada a mais alta contribuição relativa de material particulado orgânico, SO_4^{2-} e NH_4^+ em período quente e úmido (verão-outono>primavera>inverno), em concordância com outros estudos encontrados na literatura.

A presença de Na^+ e Cl^- em atmosferas urbanas foi atribuída à contribuição de sal marinho por transporte de massas de ar.

No sítio de zona veicular em Bogotá (2007), a alta concentração de oxalato em partículas finas está associada à produção fotoquímica na região.

O material particulado (MP_{10}) coletado em BOGI é atribuído às fontes locais biogênicas e antrópicas com emissões de COV, devido à concentração mais alta de fumarato em comparação a oxalato.

Nos sítios de Bogotá (2007/08) e Buenos Aires (2008) foram determinadas altas concentrações de cálcio e sódio, no particulado grosso e MP_{10} , os quais são atribuídos a ressuspensão de solo, cimentos de construção civil e sal marinho.

As amostras coletadas no inverno de 2007 na cidade de Bogotá, tanto na zona industrial quanto na zona veicular, ocorreram as mais altas concentrações de fosfato. A presença deste marcador em atmosfera urbana foi atribuída a fertilizantes e vegetação por transporte de massas de ar.

O sítio de PRB com influência da queima de cana apresentou a maior concentração de fosfato no MP_{10} , em relação aos outros sítios do estado de São Paulo, oriundo do material gerado da queima da cana de açúcar e do uso de fertilizantes. A elevada concentração de K^+ e levoglucosano, ambos marcadores de combustão de biomassa, no sítio PRB07, também está associado às queimadas nos canaviais durante a colheita da cana-de-açúcar.

Nas áreas urbanas os valores verificados de levoglucosano podem sugerir transporte atmosférico do biomarcador adsorvido no material particulado ou pelas emissões antrópicas como o uso de lenha. Em uma área de floresta natural como a Mata Atlântica as concentrações observadas foram muito inferiores ao observado em Piracicaba, devido à distância a fonte emissora, demonstrando o baixo impacto do transporte atmosférico e pouca queima de biomassa na região.

A determinação de espécies não derivadas de sal marinho indicaram que o $MP_{2,5}$ em São Paulo e Bogotá contém Mg^{2+} de origem marinha. O mesmo foi observado para as amostras de Bogotá e Buenos Aires no MP_{10} .

Mediante os valores obtidos da razão $MP_{2,5}/MP_{10}$ apontaram que os níveis de concentração de partículas finas, em massa, foram mais altos nos sítios SPA08 e BOGV em comparação à PRB08.

A razão do formiato/acetato maior que um (>1) encontrada indica a formação fotoquímica e emissões biogênicas dos compostos, na maioria dos sítios estudados. Apenas BOG08, ao contrário, houve formação primária predominante, por tráfego veicular e vegetação.

Pelo resultado obtido da ACP foi possível verificar a caracterização dos sítios investigados neste trabalho. O estudo exploratório reforça e distingue estatisticamente a influencia das emissões veiculares, das atividades agrícolas e industriais, das emissões da vegetação, queima de lixo, sal marinho, queima de biomassa e de carvão no momento que apontam as espécies predominantes nos locais estudados.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados dos coeficientes das matrizes de correlações entre as espécies solúveis em água e levoglucosano determinados no material particulado fino (MP_{2,5})

TABELA A1 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio BOGV ($n = 10$)

	MP _{2,5}	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HCO ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
MP _{2,5}	1,0													
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	0,2	1,0												
HCO ₂ ⁻	0,1	1,0	1,0											
Oxalato	0,6	0,0	-0,1	1,0										
Succinato	0,0	0,6	0,5	0,2	1,0									
Cl ⁻	0,2	0,7	0,8	-0,2	0,1	1,0								
NO ₃ ⁻	0,6	0,4	0,4	0,1	-0,3	0,8	1,0							
PO ₄ ³⁻	0,7	0,3	0,2	0,5	-0,2	0,5	0,9	1,0						
SO ₄ ²⁻	0,8	0,3	0,3	0,2	0,0	0,3	0,7	0,7	1,0					
Na ⁺	0,8	-0,3	-0,3	0,7	-0,3	-0,3	0,3	0,6	0,5	1,0				
NH ₄ ⁺	0,4	0,0	-0,1	0,9	0,4	-0,4	-0,2	0,2	0,1	0,6	1,0			
K ⁺	0,6	-0,2	-0,3	0,8	0,3	-0,3	-0,1	0,3	0,3	0,7	0,8	1,0		
Mg ²⁺	0,6	-0,3	-0,2	0,3	-0,5	0,1	0,6	0,7	0,5	0,7	0,1	0,2	1,0	
Ca ²⁺	-0,6	-0,5	-0,4	-0,6	-0,2	-0,4	-0,5	-0,7	-0,7	-0,3	-0,4	-0,4	-0,2	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA A2 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio PRB08 ($n = 9$)

	MP _{2.5}	CO	CE	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Oxalato	Levoglucozano
MP _{2.5}	1,0													
CO	0,6	1,0												
CE	0,6	0,8	1,0											
Cl ⁻	-0,2	0,0	0,2	1,0										
NO ₃ ⁻	0,5	0,8	0,6	0,0	1,0									
PO ₄ ³⁻	0,7	0,3	0,4	0,1	0,1	1,0								
SO ₄ ²⁻	0,1	0,2	0,1	0,0	0,7	-0,3	1,0							
Na ⁺	0,3	0,1	0,1	0,0	0,4	0,4	0,6	1,0						
NH ₄ ⁺	0,0	0,2	0,0	0,0	0,7	-0,4	1,0	0,5	1,0					
K ⁺	0,4	0,9	0,5	-0,1	0,9	0,0	0,4	0,1	0,4	1,0				
Mg ²⁺	0,6	0,6	0,8	0,1	0,6	0,6	0,3	0,7	0,1	0,4	1,0			
Ca ²⁺	0,6	0,1	0,3	-0,2	0,3	0,6	0,3	0,8	0,2	0,0	0,8	1,0		
Oxalato	0,6	0,9	0,6	-0,2	0,9	0,1	0,4	0,2	0,4	0,9	0,5	0,1	1,0	
Levoglucozano	0,3	0,7	0,7	0,1	0,3	0,1	-0,4	-0,5	-0,4	0,6	0,2	-0,2	0,5	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

CO = carbono orgânico; CE = carbono elementar

TABELA A3 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio SPA08 ($n = 8$)

	MP _{2,5}	CO	CE	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Oxalato	Levogluocosano
MP _{2,5}	1,0													
CO	0,8	1,0												
CE	0,8	0,8	1,0											
Cl ⁻	0,7	0,7	0,5	1,0										
NO ₃ ⁻	0,2	0,4	0,0	0,7	1,0									
PO ₄ ³⁻	0,5	0,6	0,8	0,6	0,2	1,0								
SO ₄ ²⁻	-0,1	0,1	-0,4	0,5	0,8	-0,1	1,0							
Na ⁺	0,4	0,3	0,6	0,6	0,3	0,9	0,0	1,0						
NH ₄ ⁺	0,5	0,5	0,6	0,6	0,3	0,9	0,2	0,7	1,0					
K ⁺	-0,2	0,1	-0,3	0,4	0,8	-0,1	1,0	-0,1	0,2	1,0				
Mg ²⁺	0,8	0,4	0,6	0,4	-0,1	0,5	-0,5	0,5	0,4	-0,6	1,0			
Ca ²⁺	0,3	0,6	0,4	0,7	0,8	0,7	0,4	0,7	0,6	0,5	0,2	1,0		
Oxalato	0,1	0,3	0,0	0,5	0,8	0,2	0,6	0,5	0,1	0,6	0,0	0,8	1,0	
Levogluocosano	0,8	0,9	1,0	0,7	0,2	0,9	-0,1	0,6	0,7	-0,1	0,6	0,6	0,2	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

CO = carbono orgânico; CE = carbono elementar

TABELA A4 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio SPA09 ($n = 39$)

	MP _{2,5}	CO	CE	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Oxalato	Levoglucosano
MP _{2,5}	1													
CO	0,7	1												
CE	0,4	0,6	1											
Cl ⁻	0,6	0,6	0,5	1										
NO ₃ ⁻	0,7	0,7	0,5	0,8	1									
PO ₄ ³⁻	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	1								
SO ₄ ²⁻	0,4	0,4	0	0,1	0,3	-0,4	1							
Na ⁺	0,1	0,3	-0,1	0,0	0,1	-0,1	0,5	1						
NH ₄ ⁺	0,6	0,6	0,2	0,4	0,5	-0,3	0,9	0,5	1					
K ⁺	0,7	0,9	0,5	0,5	0,6	0,0	0,5	0,4	0,6	1				
Mg ²⁺	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	-0,4	0,3	0	0,3	0,1	1			
Ca ²⁺	0,1	0,2	0,1	0,0	0,0	-0,4	0,4	0,1	0,4	0,2	0,9	1		
Oxalato	0,7	0,8	0,4	0,5	0,7	-0,1	0,7	0,4	0,7	0,9	0,1	0,2	1	
Levoglucosano	0,7	0,9	0,6	0,7	0,7	0,3	0,1	0,1	0,2	0,8	-0,1	0	0,7	1

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

CO = carbono orgânico; CE = carbono elementar

APÊNDICE B – Resultados dos coeficientes das matrizes de correlações entre as espécies solúveis em água e levoglucosano determinados no material particulado grosso (MP_{2,5-10})

TABELA B1 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio PRB08 ($n = 7$)

	MP _{2,5-10}	CO	CE	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Oxalato	Levoglucosano
MP _{2,5-10}	1,0													
CO	0,8	1,0												
CE	-0,7	-0,6	1,0											
Cl ⁻	-0,3	-0,7	-0,1	1,0										
NO ₃ ⁻	0,7	0,4	-0,1	-0,2	1,0									
PO ₄ ³⁻	0,5	0,4	-0,6	0,3	0,0	1,0								
SO ₄ ²⁻	0,9	0,7	-0,5	-0,1	0,9	0,5	1,0							
Na ⁺	-0,1	-0,5	-0,2	1,0	0,0	0,3	0,0	1,0						
NH ₄ ⁺	0,7	0,6	-0,4	-0,2	0,8	0,5	1,0	-0,1	1,0					
K ⁺	0,6	0,0	0,0	0,3	0,7	0,3	0,6	0,4	0,5	1,0				
Mg ²⁺	0,4	0,0	-0,4	0,6	0,6	0,5	0,7	0,7	0,6	0,7	1,0			
Ca ²⁺	0,4	0,0	-0,1	0,3	0,7	0,2	0,6	0,4	0,5	0,8	0,9	1,0		
Oxalato	0,3	0,5	-0,2	-0,5	0,0	0,0	0,2	-0,4	0,3	-0,4	-0,5	-0,6	1,0	
Levoglucosano	-0,3	0,3	-0,1	-0,5	-0,2	-0,1	-0,2	-0,5	0,0	-0,8	-0,4	-0,5	0,4	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

CO = carbono orgânico; CE = carbono elementar

TABELA B2 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio SPA08 ($n = 8$)

	MP _{2.5-10}	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Oxalato	Levogluocosano
MP _{2.5-10}	1,0											
Cl ⁻	0,2	1,0										
NO ₃ ⁻	0,5	0,8	1,0									
PO ₄ ³⁻	0,7	0,1	0,5	1,0								
SO ₄ ²⁻	0,3	0,7	0,8	0,2	1,0							
Na ⁺	0,5	0,4	0,5	0,7	0,3	1,0						
NH ₄ ⁺	-0,3	0,7	0,3	-0,4	0,1	-0,2	1,0					
K ⁺	0,3	0,9	0,9	0,4	0,7	0,4	0,5	1,0				
Mg ²⁺	0,7	0,5	0,7	0,6	0,3	0,3	0,3	0,7	1,0			
Ca ²⁺	0,1	-0,2	-0,2	0,4	-0,2	0,7	-0,4	-0,3	-0,3	1,0		
Oxalato	0,4	0,1	0,2	-0,2	0,6	0,1	-0,2	-0,1	0,0	0,0	1,0	
Levogluocosano	-0,1	-0,5	-0,4	0,1	-0,2	0,4	-0,6	-0,6	-0,6	0,9	0,1	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA B3 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio BOGV08 ($n = 10$)

	MP _{2,5-10}	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
PM _{2,5-10}	1,0											
Oxalato	0,2	1,0										
Succinato	0,0	0,0	1,0									
Cl ⁻	0,7	-0,2	-0,3	1,0								
NO ₃ ⁻	-0,4	-0,1	0,1	-0,5	1,0							
PO ₄ ³⁻	-0,1	0,8	0,0	-0,4	-0,1	1,0						
SO ₄ ²⁻	-0,2	0,0	0,6	-0,4	0,6	0,0	1,0					
Na ⁺	0,3	-0,2	0,0	0,4	-0,2	0,0	0,1	1,0				
NH ₄ ⁺	0,0	0,2	0,2	-0,3	0,5	0,4	0,6	0,6	1,0			
K ⁺	0,2	-0,1	0,3	0,0	0,2	0,1	0,6	0,7	0,6	1,0		
Mg ²⁺	0,2	-0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,4	0,9	0,7	0,9	1,0	
Ca ²⁺	0,5	-0,2	0,0	0,5	-0,2	-0,1	0,2	0,9	0,4	0,7	0,9	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

APÊNDICE C – Resultados dos coeficientes das matrizes de correlações entre as espécies solúveis em água e levoglucosano determinados no material particulado MP₁₀

TABELA C1 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio MAT07 ($n = 7$)

	MP ₁₀	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HC0 ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglucosano
MP ₁₀	1,0														
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	0,2	1,0													
HC0 ₂ ⁻	0,2	0,8	1,0												
Oxalato	0,5	0,1	0,3	1,0											
Succinato	0,2	0,0	0,3	0,6	1,0										
Cl ⁻	-0,1	-0,3	0,0	0,7	0,7	1,0									
NO ₃ ⁻	0,0	-0,1	0,4	0,7	0,8	0,9	1,0								
PO ₄ ³⁻	-0,2	-0,2	0,1	0,6	0,8	0,7	0,8	1,0							
SO ₄ ²⁻	0,2	0,1	0,5	0,7	0,9	0,8	0,9	0,7	1,0						
Na ⁺	-0,1	-0,2	0,2	0,6	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0					
NH ₄ ⁺	0,0	-0,2	0,3	0,6	0,9	0,8	1,0	0,8	0,9	1,0	1,0				
K ⁺	-0,1	-0,3	0,1	0,4	0,9	0,6	0,8	0,9	0,7	0,9	0,9	1,0			
Mg ²⁺	-0,1	-0,3	0,2	0,6	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0		
Ca ²⁺	-0,2	-0,2	0,3	0,5	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	
Levoglucosano	-0,2	0,6	0,5	0,2	0,1	-0,2	0,1	0,4	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA C2 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio PRB07 ($n = 7$)

	MP ₁₀	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HCO ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levogluocosano
MP ₁₀	1,0														
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	0,8	1,0													
HCO ₂ ⁻	0,9	1,0	1,0												
Oxalato	0,8	1,0	0,9	1,0											
Succinato	0,6	0,2	0,3	0,0	1,0										
Cl ⁻	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	1,0									
NO ₃ ⁻	0,7	0,9	0,9	1,0	0,2	0,8	1,0								
PO ₄ ³⁻	0,7	0,7	0,8	0,7	0,5	1,0	0,8	1,0							
SO ₄ ²⁻	0,7	0,8	0,8	1,0	0,0	0,6	1,0	0,6	1,0						
Na ⁺	0,2	0,1	0,1	0,0	0,7	0,7	0,2	0,6	-0,1	1,0					
NH ₄ ⁺	0,6	0,8	0,8	0,9	0,0	0,6	1,0	0,6	1,0	0,0	1,0				
K ⁺	0,8	0,8	0,8	0,8	0,3	0,9	0,8	1,0	0,7	0,4	0,6	1,0			
Mg ²⁺	0,8	0,9	0,9	0,9	0,4	0,9	0,9	1,0	0,7	0,5	0,7	1,0	1,0		
Ca ²⁺	0,8	0,9	0,9	0,9	0,4	0,9	0,9	1,0	0,8	0,4	0,8	1,0	1,0	1,0	
Levogluocosano	0,7	1,0	1,0	0,9	0,1	0,7	0,9	0,7	0,8	0,0	0,9	0,7	0,8	0,8	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA C3 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio PRB08 ($n = 7$)

	MP ₁₀	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HC0 ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglucozano
MP ₁₀	1,0														
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	0,8	1,0													
HC0 ₂ ⁻	0,4	0,8	1,0												
Oxalato	-0,5	-0,3	0,4	1,0											
Succinato	0,6	0,4	-0,1	-0,7	1,0										
Cl ⁻	1,0	0,8	0,4	-0,6	0,6	1,0									
NO ₃ ⁻	0,0	-0,3	0,0	0,6	-0,4	-0,2	1,0								
PO ₄ ³⁻	0,8	0,6	0,4	-0,3	0,8	0,7	-0,1	1,0							
SO ₄ ²⁻	0,0	-0,4	-0,3	0,3	-0,3	-0,1	0,9	0,0	1,0						
Na ⁺	1,0	0,6	0,2	-0,5	0,5	1,0	0,0	0,7	0,2	1,0					
NH ₄ ⁺	0,0	-0,5	-0,4	0,4	-0,2	-0,2	0,9	0,0	1,0	0,1	1,0				
K ⁺	-0,2	0,1	0,6	0,8	-0,2	-0,3	0,5	0,1	0,1	-0,4	0,2	1,0			
Mg ²⁺	0,8	0,3	0,1	-0,1	0,4	0,6	0,5	0,7	0,6	0,8	0,6	0,1	1,0		
Ca ²⁺	0,7	0,3	0,1	-0,2	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,2	0,9	1,0	
Levoglucozano	-0,5	-0,1	0,4	0,7	-0,3	-0,5	-0,1	-0,1	-0,4	-0,6	-0,4	0,7	-0,5	-0,5	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA C4 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio SPA07 ($n = 9$)

	MP ₁₀	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HC ₂ O ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglucozano
MP ₁₀	1,0														
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	-0,2	1,0													
HC ₂ O ₂ ⁻	0,4	-0,2	1,0												
Oxalato	1,0	-0,1	0,4	1,0											
Succinato	-0,1	-0,3	-0,2	-0,3	1,0										
Cl ⁻	0,9	-0,1	0,5	0,8	0,2	1,0									
NO ₃ ⁻	0,9	-0,2	0,1	0,8	0,1	0,9	1,0								
PO ₄ ³⁻	-0,3	0,9	-0,3	-0,3	-0,1	0,0	-0,1	1,0							
SO ₄ ²⁻	1,0	-0,2	0,5	0,9	-0,1	0,9	0,8	-0,3	1,0						
Na ⁺	0,3	0,6	-0,2	0,3	-0,1	0,5	0,6	0,7	0,3	1,0					
NH ₄ ⁺	1,0	-0,2	0,4	0,9	0,0	0,9	0,9	-0,3	1,0	0,4	1,0				
K ⁺	0,7	0,5	0,3	0,7	-0,2	0,8	0,7	0,4	0,6	0,7	0,7	1,0			
Mg ²⁺	0,9	-0,1	0,5	0,8	0,1	0,8	0,7	-0,3	0,9	0,3	0,9	0,6	1,0		
Ca ²⁺	0,7	-0,1	0,1	0,7	-0,2	0,5	0,5	-0,3	0,8	0,3	0,7	0,3	0,8	1,0	
Levoglucozano	0,2	0,1	-0,2	0,4	-0,7	-0,3	-0,1	-0,2	0,2	-0,1	0,1	0,0	0,2	0,5	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA C5 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio SPA08 ($n = 11$)

	MP ₁₀	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HC ₂ O ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglucozano
MP ₁₀	1,0														
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	0,7	1,0													
HC ₂ O ₂ ⁻	0,6	0,9	1,0												
Oxalato	0,7	0,7	0,7	1,0											
Succinato	0,4	0,3	0,6	0,8	1,0										
Cl ⁻	0,6	0,1	0,1	0,2	0,4	1,0									
NO ₃ ⁻	0,7	0,4	0,4	0,7	0,8	0,8	1,0								
PO ₄ ³⁻	0,7	0,8	0,7	0,9	0,5	0,2	0,6	1,0							
SO ₄ ²⁻	0,5	0,1	0,1	0,5	0,7	0,9	0,8	0,2	1,0						
Na ⁺	0,5	0,2	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,2	0,6	1,0					
NH ₄ ⁺	0,5	0,1	0,1	0,6	0,7	0,6	0,8	0,3	0,8	0,7	1,0				
K ⁺	0,8	0,6	0,6	0,6	0,3	0,1	0,4	0,6	0,1	0,4	0,5	1,0			
Mg ²⁺	0,8	0,7	0,7	0,8	0,5	0,1	0,5	0,7	0,3	0,7	0,6	0,8	1,0		
Ca ²⁺	0,9	0,9	0,8	0,8	0,4	0,1	0,4	0,8	0,1	0,4	0,4	0,9	0,9	1,0	
Levoglucozano	0,8	0,8	0,6	0,5	0,2	0,4	0,4	0,7	0,1	0,2	0,2	0,6	0,6	0,8	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA C6 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio BOGI ($n = 10$)

	MP ₁₀	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HC ₂ O ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglucozano
MP ₁₀	1														
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	0,2	1													
HC ₂ O ₂ ⁻	-0,1	-0,1	1												
Oxalato	0,1	0,7	0,3	1											
Succinato	0,0	0,5	0,0	0,8	1										
Cl ⁻	0,8	0,2	0,1	0,2	0,2	1									
NO ₃ ⁻	-0,2	0,2	-0,4	0,2	0,5	0	1								
PO ₄ ³⁻	0,4	-0,2	-0,2	-0,5	-0,2	0,2	-0,4	1							
SO ₄ ²⁻	0,3	0,4	-0,3	0,3	0,4	0,5	0,8	-0,5	1						
Na ⁺	0,9	0,4	-0,1	0,2	0,1	0,8	0,2	0,1	0,6	1					
NH ₄ ⁺	-0,5	0,5	-0,2	0,4	0,3	-0,4	0,6	-0,6	0,5	-0,2	1				
K ⁺	0,8	0,5	-0,4	0,3	0,3	0,6	0,1	0,4	0,3	0,7	-0,1	1			
Mg ²⁺	0,8	0,3	-0,2	0,2	0,2	0,9	0,3	0,0	0,7	1,0	-0,2	0,7	1		
Ca ²⁺	0,9	0,0	-0,1	-0,1	0	0,8	-0,2	0,6	0,1	0,7	-0,7	0,7	0,7	1	
Levoglucozano	-0,1	0,1	-0,3	0,3	0,7	0,2	0,9	-0,4	0,7	0,2	0,4	0,1	0,3	-0,1	1

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA C7 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio BOGV ($n = 10$)

	MP ₁₀	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HC ₂ O ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglucozano
MP ₁₀	1,0														
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	0,2	1,0													
HC ₂ O ₂ ⁻	-0,1	-0,1	1,0												
Oxalato	0,1	0,7	0,3	1,0											
Succinato	0,0	0,5	0,0	0,8	1,0										
Cl ⁻	0,8	0,2	0,1	0,2	0,2	1,0									
NO ₃ ⁻	-0,2	0,2	-0,4	0,2	0,5	0,0	1,0								
PO ₄ ³⁻	0,4	-0,2	-0,3	-0,5	-0,2	0,2	-0,5	1,0							
SO ₄ ²⁻	0,3	0,4	-0,3	0,3	0,4	0,5	0,8	-0,5	1,0						
Na ⁺	0,9	0,4	-0,2	0,2	0,1	0,8	0,2	0,1	0,6	1,0					
NH ₄ ⁺	-0,5	0,5	-0,2	0,4	0,3	-0,5	0,6	-0,6	0,5	-0,2	1,0				
K ⁺	0,8	0,5	-0,4	0,3	0,3	0,6	0,1	0,4	0,4	0,7	-0,1	1,0			
Mg ²⁺	0,8	0,3	-0,2	0,2	0,2	0,9	0,3	0,0	0,7	1,0	-0,2	0,7	1,0		
Ca ²⁺	0,9	0,0	-0,1	-0,1	0,0	0,8	-0,3	0,6	0,1	0,7	-0,7	0,7	0,7	1,0	
Levoglucozano	-0,1	0,1	-0,3	0,3	0,7	0,2	0,9	-0,4	0,8	0,2	0,5	0,1	0,3	-0,1	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA C8 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio BOG08 ($n = 15$)

	MP ₁₀	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HC ₂ O ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
MP ₁₀	1,0													
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	0,2	1,0												
HC ₂ O ₂ ⁻	0,0	0,3	1,0											
Oxalato	0,7	-0,1	0,0	1,0										
Succinato	0,1	0,2	0,2	0,0	1,0									
Cl ⁻	0,1	-0,2	-0,2	-0,1	0,1	1,0								
NO ₃ ⁻	0,7	0,0	-0,1	0,8	0,2	0,3	1,0							
PO ₄ ³⁻	-0,4	-0,1	-0,1	0,1	-0,2	-0,2	0,0	1,0						
SO ₄ ²⁻	0,8	0,3	-0,1	0,7	0,3	0,1	0,8	-0,3	1,0					
Na ⁺	0,3	-0,4	0,0	0,4	-0,1	0,1	0,5	0,1	0,3	1,0				
NH ₄ ⁺	0,7	0,3	-0,1	0,6	0,2	0,2	0,8	0,1	0,8	0,1	1,0			
K ⁺	0,5	0,1	-0,1	0,7	0,1	0,1	0,8	0,4	0,6	0,4	0,7	1,0		
Mg ²⁺	0,8	-0,1	-0,4	0,7	0,2	0,3	0,8	-0,2	0,8	0,4	0,7	0,7	1,0	
Ca ²⁺	0,7	-0,1	-0,1	0,8	-0,1	0,0	0,8	0,0	0,8	0,4	0,6	0,7	0,7	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

TABELA C9 – Coeficientes da matriz de correlação do sítio BAI08 ($n = 14$)

	MP ₁₀	H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	HC ₂ O ₂ ⁻	Oxalato	Succinato	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Levoglucozano
MP ₁₀	1,0														
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻	-0,1	1,0													
HC ₂ O ₂ ⁻	-0,3	0,8	1,0												
Oxalato	0,2	-0,2	-0,4	1,0											
Succinato	0,3	0,1	0,1	0,2	1,0										
Cl ⁻	-0,1	-0,3	-0,4	-0,1	-0,3	1,0									
NO ₃ ⁻	0,7	-0,2	-0,2	0,6	0,3	-0,3	1,0								
PO ₄ ³⁻	0,0	-0,3	-0,5	0,8	-0,2	0,2	0,2	1,0							
SO ₄ ²⁻	0,3	-0,2	-0,1	0,1	0,2	-0,6	0,5	-0,2	1,0						
Na ⁺	-0,1	-0,4	-0,5	0,0	-0,3	0,8	-0,1	0,3	-0,6	1,0					
NH ₄ ⁺	0,2	0,0	0,1	-0,2	0,4	-0,6	0,3	-0,6	0,7	-0,5	1,0				
K ⁺	0,3	-0,1	-0,2	0,8	0,1	-0,2	0,5	0,7	0,0	-0,1	-0,1	1,0			
Mg ²⁺	0,4	-0,4	-0,6	0,1	0,0	0,8	0,1	0,2	-0,3	0,6	-0,4	0,0	1,0		
Ca ²⁺	0,5	-0,2	-0,5	0,6	0,0	0,4	0,3	0,7	-0,3	0,3	-0,5	0,6	0,6	1,0	
Levoglucozano	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	-0,4	0,5	0,2	0,0	-0,2	0,0	0,7	-0,3	0,1	1,0

Os coeficientes mais significativos estão em negrito

APÊNDICE D – Gráficos das projeções das amostras e das variáveis por meio da análise de componentes principais

FIGURA D1 – Resultado da projeção das (a) amostras e das (b) variáveis determinadas no $MP_{2,5}$ extraídas da análise de componentes principais

(a)

(b)

FIGURA D2 – Resultado da projeção das (a) amostras e das (b) variáveis determinadas no $MP_{2,5-10}$ extraídas da análise de componentes principais

(a)

(b)

FIGURA D3 – Resultado da projeção das (a) amostras e das (b) variáveis determinadas no MP₁₀ (2007) extraídas da análise de componentes principais

(a)

(b)

FIGURA D4 – Resultado da projeção das (a) amostras e das (b) variáveis determinadas no MP₁₀ (2008) extraídas da análise de componentes principais

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALMOGITH, S.S.; HARRISON, R.M. An analysis of spatial and temporal properties of daily sulfate, nitrate and chloride concentrations at UK urban and rural sites. **J. Environ. Monit.**, v. 8, p. 691-699, 2006.
- ALLEN, A.G.; CARDOSO, A.A.; da ROCHA, G.O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 5025–5038, 2004.
- ALVES, C.. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Quim. Nova**, v. 28, p. 859–870, 2005.
- ALVES, C. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. **An. Acad. Bras. Cien.**, v. 80(1), p. 21-82, 2008.
- BERGAUFF, M.; WARD, T.; NOONAN, C.; PALMER, C.P. Determination and evaluation of selected organic chemical tracers for wood smoke in airborne particulate matter. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v. 88, n. 7, p. 473-486, 2008.
- BI, X. A; SIMONEIT, B. R. T.; SHENG, G.; MA, S.; FU, J. Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. **Atmos. Res.**, v. 88, p. 256–265, 2008.
- BIZJAK, M.; GRGIĆ, I.; HUDNIK, V. The role of aerosol composition in the chemical processes in the atmosphere. **Chemosphere**, v. 38, p. 1233-1240, 1999.
- BOGO, H.; OTERO, M.; CASTRO, P.; OZAFRÁN, M.J.; KREINER, A.; CALVO, E.J.; NEGRI, R.M. Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city. **Atmos. Environ.**, v. 37, p. 1135-1147, 2003.
- BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. **Atmospheric chemistry and global change**. New York, USA: Oxford University Press, 1999.
- BRAUN-FAHRLÄNDER, C.; VUILLE, J.C.; SENNHAUSER, F.H.; NEU, U.; KÜNZLE, T.; GRIZE, L.; GASSNER, M.; MINDER, C.; SCHINDLER, C.; VARONIER, H.S.; WÜTHRICH, B. Respiratory health and long-term exposure to air pollutants in Swiss schoolchildren. **American J. Resp. Critical Care Medicine**, v. 3, p. 1042-1049, 1997.
- BUSZEWSKI, B.; KESY, M.; LIGOR, T.; AMANN, A. Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. **Biomed. Chromatogr.**, v. 21, p. 553-566, 2007.
- CANÇADO, J.E.D.; SALDIVA, P.H.N.; PEREIRA, L.A.A.; LARA, L.B.L.S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L.A.; ARBEX, M.A.; ZANOBETTI, A.; BRAGA, A.L.F. The impact of sugar cane –burning emissions on the respiratory system of children and the Elderly. **Environ. Health Perspect.**, v.114, p. 725-729, 2006.

- CASEIRO, A.; BAUER, H.; SCHMIDL, C.; PIO, C.A.; PUXBAUM, H. Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions. *Atmos. Environ.*, v. 43, p. 2186–2195, 2009.
- CENTRO DE PESQUISAS METEOROLOGICAS E CLIMATICAS APLICADAS A AGRICULTURA (CEPAGRI). *Informações sobre o clima*. Disponível em: < <http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 18 mar. 2011.
- CHALOULAKOU, A.; KASSOMENOS, P.; SPYRELLIS, N.; DEMOKRITOU, P.; KOUTRAKIS, P. Measurements of PM₁₀ and PM_{2,5} particles concentrations in Athens, Greece. *Atmos. Environ.*, v. 37, p. 649–660, 2003.
- CIOLA, R. *Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho*. 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1998.
- COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. *Fundamentos de cromatografia*. 1.ed. Unicamp:Unicamp, 2006.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). *Relatório da qualidade do ar em São Paulo*. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em 17 mar. 2011.
- CHEBBI, A.; CARLIER, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence sources and sinks: A review. *Atmos. Environ.*, v. 30, p. 4233–4249, 1996.
- CHENG, M.-T.; HORNG, C.-L.; SU, Y.-R.; LIN, L.-K.; LIN, Y.-C.; CHOU, C.-K. Particulate matter characteristics during agricultural waste burning in Taichung City, Taiwan. *J. Hazard. Mater.*, v. 165, p. 187–192, 2009.
- CLAEYS, M.; KOURTCHEV, I.; PASHYNSKA, V.; VAS, G.; VERMEYLEN, R.; WANG, W.; CAFMEYER, J.; CHI, X.; ARTAXO, P.; ANDREAS, M.O.; MAENHAUT, W. Polar organic marker compounds in atmospheric aerosols during the LBA-SMOCC 2002 biomass burning experiment in Rondônia, Brazil: sources and source processes, time series, diel variations and size distributions. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, v. 10, p. 10889–10923, 2010.
- DA ROCHA, G.O.; FRANCO, A.; ALLEN, A.G.; CARDOSO, A.A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. *J. Geophys. Res.*, v. 108(D7), p. 4207, doi: 10.1029/2002JD002567, 2003.
- DA ROCHA, G.O.; ALLEN, A.G.; CARDOSO, A.A. Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil. *Environ. Sci. Technol.*, v.39, p. 5293–5301, 2005.
- DEPARTAMENTO TÉCNICO ADMINISTRATIVO DEL MEDIO AMBIENTE (DAMA). *Informações sobre a topografia e condições climáticas em Bogotá*. Disponível em < <http://201.245.192.254:81/>>. Acesso 8 mar. 2011.
- DE SOUZA, P.A.; MELLO, W.Z.; MARIANI, R.L.; SELLA, S.M. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). *Quim. Nova*, v. 33, n.6, 1247–1253, 2010.

- DOCKERY, D.W.; SCHWARTZ, J.; SPENGLER, J.D. Air pollution and daily mortality: association with particulates and acid aerosols. **Environ. Res.**, v. 59, p. 362-373, 1992.
- DOS SANTOS, C.Y.M.; AZEVEDO, D.A.; AQUINO NETO, F.R. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. **Atmos. Environ.**, v. 36, p. 3009-3019, 2002.
- DOS SANTOS, M.; GÓMEZ, D.; DAWIDOWSKI, L.; GAUTIER, E.; SMICHOWSKI, P. Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter. **Microchem. J.**, v. 91, p. 133-139, 2009.
- ENGLERT, N. Fine particles and human health – a review of epidemiological studies. **Toxicol. Letters**, v. 149, 235-242, 2004.
- FABBRI, D.; MODELLI, S.; TORRI, C.; CEMIN, A.; RAGAZZI, M.; SCARAMUZZA, P. GC-MS determination of levoglucosan in atmospheric particulate matter collected over different filter materials. **J. Environ. Monit.**, v. 10, p. 1519-1523, 2008.
- FANG, G.-C.; CHANG, C.-N.; WU, Y.-S.; FU, P.P.-C.; YANG, C.-C.C. Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan. **The Science of the Total Environment**, v. 234, p. 203-212, 1999.
- FANGMEIER, A.; HADWIGER-FANGMEIER, A.; EERDEN DER, L.V.; JÄGER, H.-J. Effects of atmospheric ammonia on vegetation – a review. **Environ. Pollut.**, v. 86, p. 43–82, 1994.
- FAVEZ, O.; CACHIER, H.; SCIARE, J.; SARDA-ESTÈVE, R.; MARTINON, L. Evidence for a significant of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. **Atmos. Environ.**, v. 43, p. 3640–3644, 2009.
- FINE, P.M.; CASS, G.R.; SIMONEIT, B.R.T. Chemical characterization of fine particles emissions from the fireplace combustion of Wood types grown in the Midwestern and Western United States. **Environ. Eng. Sci.**, v. 21, n. 3, p. 387-409, 2004.
- FISSEHA, R.; DOMMEN, J.; SAX, M.; PAULSEN, D.; KALBERER, M.; MAURER, R.; HÖFLER, F.; WEINGARTNER, E.; BALTENSPERGER, U. Identification of organic acids in secondary organic aerosol and the corresponding gas phase from chamber experiments. **Anal. Chem.**, v. 76, p. 6535-6540, 2004.
- FITZGERALD, J.W. Marine aerosol: a review. **Atmos. Environ.**, v. 25A, n.3/4, p. 533-545, 1991.
- FORNARO, A.; GUTZ, I.G.R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 – contribution of formic and acetic acids. **Atmos. Environ.**, v. 37, p. 117-128, 2003.
- FRASER, M. P.; LAKSHMANAN, K. Using Levoglucosan as a Molecular Marker for the Long-Range Transport of Biomass Combustion Aerosols. **J. Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 4560–4564, 2000.
- FRASER, M.P.; YUE, Z.W. BUZCU, B. Source apportionment of fine particulate matter in Houston, TX, using organic molecular markers. **Atmos. Environ.**, v. 37, p. 2117-2123, 2003.

- FU, F.F.; WATANABE, K. Seasonal characteristics of chemical compositions of the atmospheric aerosols collected in urban seaside area at Tokaimura. **J. Geophys. Res.**, v. 109, D20212, doi:10.1029/2004JD004712, 2004.
- GAO, S.; HEGG, D.A.; JONSSON, H. Aerosol Chemistry, and Light-Scattering and Hygroscopicity Budgets during Outflow from East Asia. **J. Atmos. Chem.**, v. 46, p. 55–88, 2003.
- GELENCSE, A.; MAY, B.; SIMPSON, D.; SANCHEZ-OCHOA, A.; KASPER-GIEBL, A.; PUXBAUM, H.; CASEIRO, A.; PIO, C.A.; LEGRAND, M. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/ biogenic origin. **J. Geophys. Res.**, v. 112, D23S04, doi:10.1029/2006JD008094, 2007.
- GINOUX, P.; GARBUZOV, D.; HSU, N.C. Identification of anthropogenic and natural dust sources using Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) Deep Blue level 2 data. **J. Geophys. Res.**, v. 115, D05204, doi:10.1029/2009JD012398, 2010.
- GONÇALVES, F.L.T.; CARVALHO, L.M.V.; CONDE, F.C.; LATORRE, M.R.D.O.; SALDIVA, P.H.N.; BRAGA, A.L.F. The effects of air pollution and meteorological parameters on respiratory morbidity during the summer in São Paulo City. **Environ. Int.**, v. 31, p. 343-349, 2005.
- GRAHAM, B.; GUYTON, P.; TAYLOR, P.E.; ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; GLOVSKY, M.M.; FLAGAN, R.C.; ANDREAE, M.O. Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: characterization by gas chromatography-mass spectrometry. **J. Geophys. Res.**, v. 108(D24), p. 4766, doi: 10.1029/2003JD003990, 2003.
- HALLBERG, A.; NOONE, K.J.; OGREN, J.A. Aerosol particles and clouds: which particles form cloud droplets? **Tellus**, v. 50B, 59-75, 1998.
- HARRISON, R. M. **Pollution: causes, effects and control**. 3. ed. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 1996.
- HEGG, D.A.; COVERT, D.S.; JONSSON, H.H.; WOODS, R. Differentiating natural and anthropogenic cloud condensation nuclei in the California coastal zone. **Tellus**, v. 61B, p. 669-676, 2009.
- HSU, C-L.; CHENG, C-Y.; LEE, C-T.; DING, W-H. Derivatization procedures and determination of levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 72, p. 199 – 205, 2007.
- HUANG, X.-F.; HU, M.; HE, L.-Y.; TANG, X.-Y. Chemical characterization of water-soluble organic acids in PM_{2.5} in Beijing, China. **Atmos. Environ.**, v. 39, 2819-2827, 2005.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Informações estatísticas sobre a cidade de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 2 fev. 2011

- INSTITUTO NACIONAL DE ESTADISTICA Y CENSOS - ARGENTINA (INDEC). **Informações estatísticas sobre a cidade de Buenos Aires** Disponível em <<http://www.indec.gov.ar/>>. Acesso em: 8 fev. 2011.
- INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **Informações climatológicas e focos de queimadas**. Disponível em <<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas/>>. Acesso em: 17 mar. 2011.
- JACOB, D.J. **Introduction to Atmospheric chemistry**. Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1999.
- JACOBSON, M.Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. **Nature**, v. 409, p. 695–697, 2001.
- JIE, D.; TONG, Z. Heterogeneous reactions on the surface of fine particles in the atmosphere. **Chin. Sci. Bull.**, v. 48, n. 21, p. 2267–2276, 2003.
- JORDAN, T. B.; SEEN, A. J.; JACOBSEN, G. E. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. **Atmos. Environ.**, v. 40, p. 5316–5321, 2006.
- KAI, Z.; YUESI, W.; TIANXUE, W.; YOUSEF, M.; FRANK, M. Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM₁₀) in Beijing **Atmos. Environ.**, v. 84, p. 67–77, 2007.
- KARAR, K.; GUPTA, A.K. Source apportionment of PM₁₀ at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata, India. **Atmos. Res.**, v. 84, p. 30–41, 2007.
- KAWAMURA, K.; NARUKAWA, M.; LI, S.-M.; AND BARRIE, L.A. Size distribution of dicarboxylic acids and inorganic ions in atmospheric aerosols collected during polar sunrise in the Canadian high Arctic. **J. Geophys. Res.**, v. 112, D10307, doi:10.1029/2006JD008244, 2007.
- KEENE, W.C.; LOBERT, J.M.; CRUTZEN, P.J.; MABEN, J.R.; SCHARFFE, D.H.; LANDMANN, T.; HÉLY, C.; BRAIN, C. Emissions of major gaseous and particulate species during experimental burns of southern African biomass. **J. Geophys. Res.**, v. 111, p. 1–18, D04301, 2006.
- KINANI, S.; BOUCHONNET, S.; BOURCIER, S.; PORCHER, J.-M.; AÏT-AÏSSA, S. Study of the chemical derivatization of zearalenone and its metabolites for gas chromatography-mass spectrometry analysis of environmental samples. **J. Chromatogr. A**, v. 1190, p. 307–315, 2008.
- KING, M.D.; THOMPSON, K.C.; WARD, A.D.; PFRANG, C.; HUGHES, B.R. Oxidation of biogenic and water-soluble compounds in aqueous and organic aerosol droplets by ozone: a kinetic and product analysis approach using laser Raman tweezers. **Faraday Discuss. R. Soc. Chem.**, v. 137, p. 173–192, 2008.
- KNAPP, D. R. **Handbook of analytical derivatization reactions**, New York: Wiley, 1979.
- KUOKKA, S.; TEINILÄ, K.; SAARNIO, K.; AURELA, M.; SILLANPÄÄ, M.; HILLAMO, R.; KERMINEN, V.-M.; PYY, K.; VARTIAINEN, E.; KULMALA, M.; SKOROKHOD, A.I.; ELANSKY, N.F.; BELIKOV, I.B. Using a moving measurement platform for determining the chemical composition of atmospheric aerosols between Moscow and Vladivostok. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 7, p. 4793–4805, 2007.

- LACK, D.A.; QUINN, P.K.; MASSOLI, P.; BATES, T.S.; COFFMAN, D.; COVERT, D.S.; SIERAU, B.; TUCKER, S.; BAYNARD, T.; LOVEJOY, E.; MURPHY, D.M.; RAVISHANKARA, A.R. Relative humidity dependence of light absorption by mineral dust after long-range atmospheric transport from the Sahara. **J. Geophys. Res.**, v. 36, L24805, doi:10.1029/2009GL041002, 2009.
- LEVIN, Z.; TELLER, A.; GANOR, E.; YIN, Y. On the interactions of mineral dust, sea-salt particles, and clouds: a measurement and modeling study from the Mediterranean Israeli Dust Experiment campaign. **J. Geophys. Res.**, v. 110, D20202, doi:10.1029/2005JD005810, 2005.
- LIHAVAINEN, H.; KERMINNEN, V.-M.; KOMPULLA, M.; HATAKKA, J.; AALTONEN, V. Production of "potential" cloud condensation nuclei associated with atmospheric new-particle formation in northern Finland. **J. Geophys. Res.**, v. 108, NO.D24, 4782, doi:10.1029/2003JD003887, 2003.
- LIN, C.A.; PEREIRA, L.A.A.; CONCEIÇÃO, G.M.S.; KISHI, H.S.; MILANI Jr., R.; BRAGA, A.L.F.; SALDIVA, P.H.N. Association between air pollution and ischemic cardiovascular emergency room visits. **Environ. Res.**, v. 92, p. 57-63, 2003.
- LOHMANN, U.; FEITCHER, J. Global indirect aerosol effects: a review. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 5, p. 715-737, 2005.
- MAENHAUT, W.; RAES, N.; CHI, X.; CAFMEYER, J.; WANG, W. Chemical composition and mass closure for PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols at K-puszta, Hungary, in summer 2006. **X-Ray Spectrom.**, v. 37, p. 193-197, 2008.
- MAGE, D.; OZOLINS, G.; PETERSON, P.; WEBSTER, A.; ORTHOFER, R.; VANDEWEERD, V.; GWYNNE, M. Urban air pollution in megacities of the world. **Atmos. Environ.**, v. 30, p. 681-686, 1996.
- MATÉ, T.; GUAITA, R.; PICHILE, M.; LINARES, C.; DÍAZ, J. Short-term effect of fine particulate matter (PM_{2.5}) on daily mortality due to diseases of the circulatory system in Madrid (Spain). **Sci. Total Environ.**, v. 408, p. 5750-5757, 2010.
- MEDEIROS, P.M.; SIMONEIT, B.R.T. Analysis of sugar in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, v. 1141, p. 271-278, 2007.
- MIRANDA, R.M.; ANDRADE, M.F. Physicochemical characteristics of atmospheric aerosol during winter in the São Paulo Metropolitana area in Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 39, p. 6188-6193, 2005.
- MKOMA, S.L.; MAENHAUT, W.; CHI, X.; WANG, W.; RAES, N. Characterisation of PM₁₀ atmospheric aerosols for the wet season 2005 at two sites in East Africa. **Atmos. Environ.**, v. 43, p. 631-639, 2009.
- MOOSMÜLLER, H.; CHAKRABARTY, R.K.; ARNOTT, W.P. Aerosol light Absorption and its measurement: A review. **J. Quant. Spect. & Rad. Transfer**, v. 110, p. 844-878, 2009.
- NIEMI, J.V.; SAARIKOSKI, S.; AURELA, M.; TERVAHATTU, H.; HILLAMO, R.; WESTPHAL, D.L.; AARNIO, P.; KOSKENTALO, T.; MAKKONEN, U.; VEHKAMAKI, H.; KULMALA, M. Long-range transport episodes of fine particles in southern Finland during 1999-2007. **Atmos. Environ.**, v. 43, p. 1255-1264, 2009.

- NOBLITT, S.D.; MAZZOLENI, L.R.; HERING, S.V.; COLLETT JR, J.F.; HENRY, C.S. Separation of common organic and inorganic anions in atmospheric aerosols using a piperazine buffer and capillary electrophoresis. **J. Chromatogr., A**, v. 1154, p. 400-406, 2007.
- NOLTE, C.G.; SOLOMON, P.A.; FALL, T.; SALMON, L.G.; CASS, G.R. Seasonal and spatial characteristics of formic and acetic acids concentrations in the southern California atmosphere. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, p. 2547-2553, 1997.
- NOLTE, C. G., SCHAUER, J. J.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Highly polar organic compounds in wood smoke and in the ambient atmosphere. **J. Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 1912-1919, 2001.
- O'DOWD, C.D.; LOWE, J.A.; SMITH, M.H.; KAYE, A.D. The relative importance of non-sea-salt sulphate and sea-salt aerosol to the marine cloud condensation nuclei population: an improved multi-component aerosol-cloud droplet parametrization. **Q. J. R. Meteorol. Soc.**, v. 125, p. 1295-1313, 1999.
- OROS, D. R.; ABAS, M.R.; OMAR, N.Y.M.J.; RAHMAN, N.A.; SIMONEIT, B.R.T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: part 3. Grasses. **Appl. Geochem.**, v. 21, p. 919-940, 2006.
- OSTRO, B.D.; ROTHCHILD, S. Air pollution and acute respiratory morbidity: an observational study of multiple pollutants. **Environ. Res.**, v. 50, p. 238-247, 1989.
- PASHYNSKA, V.; VERMEYLEN, R.; VAS, G.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M. Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols. **J. Mass Spectrom.**, v. 37, p. 1249-1257, 2002.
- PAVULURI, C.M.; KAWAMURA, K.; SWAMINATHAN, T. Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids and α -dicarbonyls in the tropical Indian aerosols. **J. Geophys. Res.**, v. 115, D11302, doi:10.1029/2009JD12661, 2010.
- PIO, C.A.; LEGRAND, M.; ALVES, C.A.; OLIVEIRA, T.; AFONSO, J.; CASEIRO, A.; PUXBAUM, H.; SANCHEZ-OCHOA, A.; GELENCSE, A. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense Forest fire period. **Atmos. Environ.**, v. 42, p. 7530-7543, 2008.
- PÖSCHL, U. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. **Atmos. Chem.**, v. 44, p. 7520-7540, doi:10.1002/anie. 200501122, 2005.
- PUXBAUM, H.; GOMISCEK, B.; KALINA, M.; BAUER, H.; SALAM, A.; STOPPER, S.; PREINING, O.; HAUCK, H. A dual site study of PM_{2,5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the large region of Vienna, Austria. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 3949-3958, 2004.
- RASTOGI, N. e SARIN, M.M. Quantitative chemical composition and characteristics of aerosol over western India: One-year record of temporal variability. **Atmos. Environ.**, v. 43, p. 3481-3488, 2009.
- REID, J.P.; SAYER, R.M. Heterogeneous atmospheric aerosol chemistry: laboratory studies of chemistry on water droplets. **Chem. Soc. Rev.**, v. 32, p. 70-79, 2003.

- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- ROBINSON, A.L.; SUBRAMANIAN, R.; DONAHUE, N.M.; BERNARDO-BRICKER, A.; ROGGE, W.F. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol – 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 7803-7810, 2006.
- ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- SAARIKOSKI, S.; SILLANPÄÄ, M.; SOFIEV, M.; TIMONEN, H.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; KARPPINEN, A.; KUKKONEN, J.; HILLAMO, R. Chemical composition of aerosols during a major biomass burning episode over northern Europe in spring 2006: experimental and modeling assessments. **Atmos. Environ.**, v. 41, p. 3577–3589, 2007.
- SÁNCHEZ-CCOYLLO, O.R.; ANDRADE, M.F. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environ. Poll.**, v. 116, p. 257-263, 2002.
- SÁNCHEZ-CCOYLLO, O.R.; YNOUE, R.Y.; MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F. Impact of ozone precursors, limitation and meteorological variables on ozone concentrations in São Paulo, Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 40, p. S552–S562, 2006.
- SÁNCHEZ-CCOYLLO, O.R.; YNOUE, R.Y.; MARTINS, L.D.; ASTOLFO, R.; MIRANDA, R.M.; FREITAS, E.D.; BORGES, A.S.; FORNARO, A.; FREITAS, H.; MOREIRA, A.; ANDRADE, M.F. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in São Paulo, Brazil. **Environ. Monit. Assess.**, doi 10.1007/s10661-008-0198-5, 2008.
- SANDRADEWI, J.; PRÉVÔT, A.S.H.; SZIDAT, S.; PERRON, N.; ALFARRA, M.R.; LANZ, V.A.; WEINGARTNER, E.; BALTENSBERGER, U. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative Determination of wood burning and Traffic emission contributions to particulate matter. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 3316–3323, 2008.
- SCHKOLNIK, G.; RUDICH, Y. Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: a review. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 385, p. 26-33, 2006.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. New York: Wiley, 2000.
- SEINFELD, J. H.; PANKOW, J. F. Organic atmospheric particulate material. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 54, p. 121-140, 2003.
- SEINFELD, J. H. Air pollution: A Half Century of Progress. **AIChE Journal**, v. 50, p. 1096–1108, 2004.
- SIMONEIT, B. R. T.; SCHAUER, J.J. ; NOLTE, C.G.; OROS, D.R.; ELIAS, V.O.; FRASER, M.P.; ROGGE, W.F.; CASS, G.R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmos. Environ.**, v. 33, p. 173–182; 1999.

- SIMONEIT, B.R.T. Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Appl. Geochem.**, v.17, p. 129–162, 2002.
- SIMONEIT, B.R.T.; KOBAYASHI, M.; MOCHIDA, M.; KAWAMURA, K.; LEE, M.; LIM, H.-J.; TURPIN, B.J.; KOMAZAKI, Y. Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign. **J. Geophys. Res.**, v. 109, D19S10, doi:10.1029/2004JD004598, 2004.
- SIMONEIT, B.R.T. Atmospheric transport of terrestrial organic matter to the sea. **Hdb. Env. Chem.**, v. 2, p. 165-208, 2006.
- SIMPSON, C.D.; DILLS, R.L.; KATZ, B.S.; KALMAN, D.A. Determination of levoglucosano in atmospheric fine particle matter. **J. Air & Waste. Manage. Assoc.**, v. 54, p. 689-694, 2004.
- SINHA, P.; JAEGLÉ, L.; HOBBS, P.V.; LIANG, Q. Transport of biomass burning emissions from southern Africa. **J. Geophys. Res.**, v. 109, D20204, doi:10.1029/2004JD005044, 2004.
- SOUZA, S.R.; CARVALHO, L.R.F. Carboxylic acids measurements in urban air of São Paulo city . An analytical and environmental approach. **Quím. Nova**, v. 20, n.3, 245-251, 1997.
- SOUZA, S.R.; VASCONCELLOS, P.C.; CARVALHO, L.R.F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo City, Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 33, p. 2563-2574, 1999.
- SOUZA, S.R.; CARVALHO, L.R.F. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Quím. Nova**, v. 24 n. 1, 60-67, 2001.
- STIER, P.; SEINFELD, J. H.; KINNE, S.; BOUCHER, O. Aerosol absorption and radiative forcing. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 7, p. 5237-5261, 2007.
- STOHL, A.; SODEMANN, H. Characteristics of atmospheric transport into the Antarctic troposphere. **J. Geophys. Res.**, v. 115, D02305, doi:10.1029/2009JD012536, 2010.
- SUZUKI, I.; HAYASHI, K.; IGARASHI, Y.; TAKAHASHI, H.; SAWA, Y.; OGURA, N.; AKAGI, T.; DOKIYA, Y. Seasonal variation of water-soluble ion species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji. **Atmos. Environ.**, v. 42, p. 8027-8035, 2008.
- TSAI, Y.I. e CHENG, M.T. Characterization of chemical species in atmospheric aerosols in a metropolitan basin. **Chemosphere**, v. 54, p. 1171-1181, 2004.
- UMBUZEIRO, G.A.; FRANCO, A.; MAGALHÃES, D.; CASTRO, F.J.V.; KUMMROW, F.; RECH, C.M.; CARVALHO, L.R.F.; VASCONCELLOS, P.C. A preliminary characterization of the mutagenicity of atmospheric particulate matter collected during sugar cane harvesting using the Salmonella /microsome microassay. **Environ. Mol. Mutagen.**, v. 49, p. 249-255, 2008.
- ULLAH, S. M. R.; TAKEUCHI, M.; DASGUPTA, P. K. Versatile gas/particle ion chromatograph. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 962-968, 2006.

- VALLIUS, M.; RUUSKANEN, J.; PEKKANEN, J. Comparison of multivariate source apportionment of urban PM_{2.5} with chemical mass closure. **Boreal Env. Res.**, v. 13, p. 347-358, 2008.
- VASCONCELLOS, P.D.; BALASUBRAMANIAN, R.; BRUNS, R.E.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; ANDRADE, M.F.; FLUES, M. Water-soluble ions and trace metals in airborne particles over urban areas of the State of São Paulo, Brazil: influences of local sources and long range transport. **Water Air Soil Pollut.**, v. 186, p. 63-73, 2007.
- VASCONCELLOS, P.C.; SOUZA, D.Z.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; VEGA BUSTILLOS, J.O.; LEE, H.; SANTOS, F.C.; NASCIMENTO, K.H.; ARAÚJO, M.P.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 408, p. 5836-5844, 2010.
- VANLOON, G.W.; DUFFY, S.J. **Environmental chemistry: a global perspective**. 2.ed. New York: Oxford, 2005.
- VIANA, M.; MAENHAUT, W.; CHI, X.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and West Europe: Implications for EU air pollution policies. **Atmos. Environ.**, v. 41, p. 315–326, 2007.
- VIIDANOJA, J.; SILLANPÄÄ, M.; LAAKIA, J.; KERMINEN, V.-M.; HILLAMO, R.; AARNIO, P.; KOSKENTALO, T. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. **Atmos. Environ.**, v. 36, p. 3183–3193, 2002.
- WANG, H.; KAWAMURA, K.; HO, K.F.; SHOOTER, D. Wintertime organic aerosols in Christchurch and Auckland, New Zealand: contributions of residential wood and coal burning and petroleum utilization. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 5257-5262, 2006.
- WANG, Y.; ZHUANG, G.; CHEN, S.; AN, Z.; ZHENG, A. Characteristics and sources of formic, acetic and oxalic acids in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Beijing, China. **Atmos. Res.**, v. 84, p. 169-181, 2007.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Air quality guidelines for particulates matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Global update 2005**. Disponível em: < <http://www.euro.who.int/en/what-we-do/health-topics/environmental-health/air-quality/publications/pre2009/air-quality-guidelines.-global-update-2005.-particulate-matter,-ozone,-nitrogen-dioxide-and-sulfur-dioxide> >. Acesso em: 28 dez. 2010.
- YAO, X.; FANG, M.; CHAN, C.K. The size dependence of chloride depletion in fine and coarse sea-salt particles. **Atmos. Environ.**, v. 37, p. 743–751, 2003.
- YIN, J. e HARRISON, R.M. Pragmatic mass closure study for PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁₀ at roadside, urban background and rural sites. **Atmos. Environ.**, v. 42, p. 980–988, 2008.

- ZHANG, X.; HECOBIAN, A.; ZHENG, M.; FRANK, N.H.; WEBER, R.J. Biomass burning impact on PM_{2.5} over the southeastern US during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.**, v. 10, p. 7037-7077, 2010.
- ZÁRATE, E.; BELALCÁZAR, L.C.; CLAPPIER, A.; MANZI, V.; BERGH, H.V. Air quality modeling over Bogota, Colombia: Combined techniques to estimate and evaluate emission inventories. **Atmos. Environ.**, v. 41, p. 6302-6318, 2007.
- ZHENG, M.; FANG, M.; WANG, F.; TO, K.L. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 2691-2702, 2000.
- ZHOU, J.; WANG, T.; ZHANG, Y.; ZHONG, N.; MEDEIROS, P.M.; SIMONEIT, B.R.T. Composition and sources of organic matter in atmospheric PM₁₀ over a two year period in Beijing, China. **Atmos. Res.**, v. 93, p. 849-861, 2009.
- ZIEMBA, L.D.; GRIFFIN, R.J.; COTTRELL, L.D.; BECKMAN, P.J.; ZHANG, Q.; VARNER, R.K.; SIVE, B.C.; MAO, H.; TALBOT, R.W. Characterization of aerosol associated with enhanced small particle number concentrations in a suburban forested environment. **J. Geophys. Res.**, v. 115, D12206, doi:10.1029/2009JD012614, 2010.