INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**A VARIAÇÃO SAZONAL NA CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E MATERIAL PARTICULADO MP₁₀ NA
ATMOSFERA DE SÃO PAULO**

DAVI ZACARIAS DE SOUZA

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

Orientadora:

Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

**São Paulo
2006**

A DEUS,

***Autor e Consumador
da minha Fé***

A minha sempre esposa e amante
Cleuza,
por sua cumplicidade e paciência.
Aos nossos adoráveis filhos,
Caio e Giovanna.

AGRADECIMENTOS

A minha querida mamãezinha, que com amor e dedicação nos instruiu no caminho da verdade e da sabedoria.

Aos meus irmãos, pelo constante apoio.

À Profa. Dra. Pérola C. Vasconcellos, pela orientação, amizade e estímulo durante o desenvolvimento do trabalho.

À Profa. Dra. Lilian Rothschild F. C. pela atenção e gentileza de ceder espaço em seu laboratório para o desenvolvimento de diversas atividades.

Aos amigos do LEMA, em especial aos confidentes Alexandre e Zeca e a Dulce do IPEN.

Aos amigos do IPEN, em especial ao Elias pelos mais diversos assuntos discutidos e pelas muitas risadas, valeu!

Ao Dr. Jorge M. Vaz, pelas sugestões e apoio durante as realizações das análises no CG/DIC.

Ao Dr. Odon, pelas valiosas contribuições e sugestões quanto aos dados meteorológicos.

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

À Secretaria da Educação do Estado de São Paulo pelo iniciativa e incentivo com o Programa Bolsa Mestrado.

Aos funcionários da D.E. Sul 1 pelo auxílio e atenção.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para mais uma realização em minha carreira profissional e acadêmica.

LISTA DE ABREVIATURAS

Acnf	Acenafteno
Acnft	Acenaftileno
ACP	Análise de Componentes Principais
AF	Sítio de amostragem da Água Funda
Ant	Antraceno
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BeP	Benzo[e]pireno
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
BPe	Benzo[g,h,i]perileno
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG	Cromatografia a Gás
CLAE	Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência
<i>C_{max}</i>	Concentração máxima de carbono homólogo
CQMA-IPEN	Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN
Cri	Criseno
DBA	Dibenzo[a,h]antraceno
DCM	Diclorometano
DIC	Detector por ionização de chama
EM	Espectrometria de massas
Fen	Fenantreno
Fla	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IAG-USP	Instituto de Astronomia e Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP
InP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
IPC	Índice Preferencial de Carbono

IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
Naf	Naftaleno
MP	Material particulado
NOx	Óxidos de nitrogênio
OMS	Organização Mundial de Saúde
Pir	Pireno
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SEADE (SP)	Fundação Sistema Estadual De Análise De Dados – São Paulo
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama esquemático da distribuição de aerossol atmosférico e mecanismos de formação e remoção.....	13
Figura 2.	Esquema mecanístico para a formação de HPA por meio de pirólise	16
Figura 3.	Estrutura de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, listados como prioridade pela USEPA	19
Figura 4.	Mecanismo de formação do 2-nitrofluoranteno no ar	20
Figura 5.	Diagrama resumido da frota veicular na RMSP	24
Figura 6.	Amostrador de grande volume (10 μm) com filtro de fibra de quartzo: antes e após a coleta do material particulado MP_{10}	28
Figura 7.	Esquema do método analítico empregado	30
Figura 8.	Cromatograma do padrão de n-alcenos e de HPA	33
Figura 9.	Curva analítica de n-alceno e de HPA	34
Figura 10.	Perfil do monitoramento de parâmetros meteorológicos na campanha de 2000 e a concentração total de HPA medidos na Água Funda ...	39
Figura 11.	Perfil do monitoramento das variáveis meteorológicas durante os meses de amostragens nas campanhas 2001/2002 e 2003/2004 no IAG-USP.....	40
Figura 12.	Resultados das concentrações médias sazonais de MP_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$) durante as campanhas 2001/2002 e 2003/2004	43
Figura 13.	Perfil da concentração média mensal de MP_{10} e Variáveis Meteorológicas nas campanhas 2001/2002 e 2003/2004	44
Figura 14.	Gráfico da concentração média individual de n-alcenos nas campanhas de 2001/2002, 2003/2004 e a concentração média total por sazonalidade	47
Figura 15.	Gráfico da concentração média individual de HPA nas campanhas de 2001/2002, 2003/2004 e a média total por sazonalidade	51
Figura 16.	Perfil da concentração média de HPA total e Variáveis Meteorológicas nas campanhas 2001/2002 e 2003/2004	52
Figura 17.	Comparação dos níveis de HPA no inverno de 1999, 2000, 2002 e 2003 no sítio IAG-USP	57

Figura 18. Gráfico do coeficiente de determinação (R^2) entre MP_{10} e n-alcanos e HPA na campanha de 2003/2004	59
Figura 19. Comparação da concentração média mensal de MP_{10} durante as campanhas 2001/02 e 2003/04 entre: n-Alcanos e HPA.....	60
Figura 20. Resultado da projeção das amostras de HPA extraídas da análise de componentes principais	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Propriedades físico-químicas de HPA	17
Tabela 2.	Resultados dos testes de genotoxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade de alguns HPA e seus derivados Nitro-HPA	21
Tabela 3.	Programa do forno do CG para n-alcanos	30
Tabela 4.	Programa do forno do CG para HPA	31
Tabela 5.	Resultados analíticos: Teste de Recuperação do Padrão de Referência de HPA e n-alcanos, e os respectivos LD e LQ	32
Tabela 6.	Dados das amostragens das campanhas de 2001/2002 e 2003/2004	37
Tabela 7.	Condições meteorológicas durante as campanhas de amostragens: 2001/2002 e 2003/2004	38
Tabela 8.	Médias das concentrações, valores mínimos e máximos e desvio padrão obtidos do material particulado nas campanhas 2001/2002 e 2003/2004	42
Tabela 9.	Faixa da concentração individual sazonal de n-alcanos	46
Tabela 10.	A média do Índice Preferencial de Carbono; porcentagem de contribuição Biogênica e Petrogênica e Carbono Máximo	48
Tabela 11.	Faixa da concentração média individual sazonal de HPA	50
Tabela 12.	Razões entre HPA atribuídas a fontes específicas	54
Tabela 13.	Faixa das razões diagnosticas sazonais, referentes às campanhas de 2001/2002 e 2003/2004	55
Tabela 14.	Porcentagem média da contribuição individual sazonal de HPA	56
Tabela 15.	A porcentagem de contribuição dos HPA derivados de combustão e carcinogênicos	58
Tabela 16.	Resultado da análise de fatores da concentração de HPA e variáveis meteorológicas nas campanhas 2001-2002 e 2003-2004	62

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Atmosfera	2
1.1.1 Massas de ar e transporte atmosférico	3
1.2 Meteorologia	4
1.3 Poluição do Ar	5
1.3.1 Efeitos na saúde	8
1.3.2 Reações e <i>smog</i> fotoquímico	9
1.4 Aerossol Atmosférico	11
1.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	15
1.5.1 Características químicas e físico-químicas dos HPA	15
1.5.2 Dados toxicológicos dos HPA	18
1.6 Alcanos alifáticos	22
1.7 Região Metropolitana de São Paulo	23
1.8 Justificativa do Trabalho	25
2. OBJETIVOS	26
2.1 Objetivo Geral	26
2.2 Objetivos Específicos	26
3. EXPERIMENTAL	27
3.1 Amostragem	27
3.1.1 Sítio de amostragem	27
3.1.2 Coleta do material particulado	27
3.2 Extração do material orgânico particulado	28
3.3 Análise das frações orgânicas	29
3.3.1 Quantificação de n-alcanos	30
3.3.2 Quantificação de HPA	31

	Página
3.4 Controle de Qualidade	31
3.5 Condições meteorológicas	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Campanha de 2000	41
4.2 Material Particulado	41
4.3 n-Alcanos no aerossol	45
4.4 HPA no aerossol	49
4.5 Comparação entre MP₁₀, HPA e n-alcanos	57
4.6 Análise de componentes principais	61
5. CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

A VARIAÇÃO SAZONAL NA CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E MATERIAL PARTICULADO MP₁₀ NA ATMOSFERA DE SÃO PAULO

Davi Zacarias de Souza

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as influências sazonais sobre as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e n-alcanos no material particulado MP₁₀, em novembro de 2001 a junho de 2002 (n = 23), e entre abril de 2003 e maio de 2004 (n=31), em continuidade aos estudos realizados no inverno de 2000 na RMSP. Todas as coletas do aerossol atmosférico ocorreram no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP, situado na Cidade Universitária, na região oeste da cidade de São Paulo. Os parâmetros meteorológicos como temperatura, precipitação, umidade relativa, direção e velocidade do vento foram monitorados. Em média, nas estações mais frias foram obtidas as maiores concentrações de MP₁₀, HPA e n-alcanos, em concordância com outros estudos. Os dados foram tratados com algumas ferramentas estatísticas, como análise de componentes principais e estudos das razões diagnósticas, sugerindo algumas fontes de emissões e apontando a emissão veicular como fonte majoritária destes poluentes atmosféricos.

THE SEASONAL VARIATION IN THE CONCENTRATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND PARTICULATE MATTER PM₁₀ IN THE ATMOSPHERE OF SÃO PAULO

Davi Zacarias de Souza

ABSTRACT

The seasonal influences on the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and n-alkanes in the particulate matter PM₁₀ were studied in this work from November 2001 to June 2002 (n = 23), and between April 2003 and May 2004 (n=31), in continuity to the studies accomplished in the winter of 2000 in the metropolitan area of São Paulo (MASP). Atmospheric aerosol samples in this work were collected in an open area on the roof of the Department of Atmospheric Sciences of USP, located in the campus in the University of São Paulo, in the west area of the city of São Paulo. The meteorological parameters, as temperature, precipitation, relative humidity, direction and wind speed were monitored. On average, in the coldest stations they were obtained the largest concentrations of PM₁₀, PAH and n-alkanes, in agreement with other studies. The data were treated with statistical tools such as Principal Component Analysis and studies of the diagnostic ratios, suggesting some sources of emissions and pointing the vehicular emission as majority source of these pollutant ones in the atmospheric.

1. INTRODUÇÃO

A presença de substâncias em concentrações acima de determinados níveis, capazes de produzirem efeitos nocivos no meio ambiente e nos seres vivos, são consideradas poluentes. Assim, constitui-se um problema de poluição atmosférica se estes poluentes encontram-se no ar, seja na forma de gases, de líquidos ou de particulados (Griffin, 1994; Harrison, 1996).

Estudos recentes mostram uma associação entre a concentração do aerossol atmosférico e a saúde humana, representando um importante parâmetro de avaliação da saúde pública (Zwoździak et al, 2001; Iglesias et al., 2003; Fang et al., 2004; Querol et al., 2004; Tsapakis and Stephanou, 2005; Saldiva et al., 2005).

A quantidade de resíduos tóxicos lançados na atmosfera, pelo excessivo tráfego de veículos e, em menor escala pela atividade industrial afeta cada vez mais a qualidade do ar, prejudicando as condições de saúde da população, especialmente a dos centros urbanos (Lee et al., 1995), impondo grandes esforços para reduzir as emissões e para elaboração de regulamentos mais rígidos.

Soma-se a estes problemas ambientais o aumento de oxidantes troposféricos, como o ozônio que é resultado de complexos processos fotoquímicos envolvendo emissões industriais e biológicas de óxido de nitrogênio, hidrocarbonetos, e outros compostos orgânicos, contribuindo com a deterioração da qualidade do ar e da saúde humana (Brasseur et al., 1999; De Martinis et al., 2002).

Muito se tem divulgado sobre o aquecimento global e suas consequências. Diversas mudanças globais ambientais provocadas por atividades humanas podem ser medidas através do estudo da química da atmosfera. Desta forma, torna-se importante o estudo da composição química, dos movimentos e impactos da atmosfera quando se pretende avaliar a qualidade do meio ambiente e estabelecer um diagnóstico ambiental (Griffin, 1994; Kalaitzoglou et al., 2004).

1.1 Atmosfera

A composição exata da atmosfera atual é determinada por um complexo mecanismo de reações químicas, entretanto, os principais componentes em média são 78% de nitrogênio (N_2), 21 % de oxigênio (O_2) e o 1% restante formado por 0,9% de argônio (Ar), 0,03% de dióxido de carbono (CO_2), quantidades variáveis de vapor de água e pequenas quantidades de metano (CH_4), hidrogênio (H_2), ozônio (O_3), dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de nitrogênio (NO_2), monóxido de carbono (CO) e outros constituintes menores (Brasseur et al., 1999; Rocha et al, 2004).

A atmosfera, como um grande reator recebe continuamente uma variedade de compostos químicos, que por sua vez sofrem transformações facilitando ou não o seu retorno à crosta terrestre. Assim, a informação sobre o tempo de residência de um composto na atmosfera é importante quando se quer avaliar sua fonte de emissão e sua possível influência no meio. Estas fontes de emissões podem ser naturais ou antrópicas (Rocha et al, 2004).

A distribuição espacial e temporal das espécies químicas na atmosfera é determinada por diversos processos, incluindo emissões e deposições na superfície, reações químicas e fotoquímicas, e transporte. Emissões da superfície estão associadas com erupções vulcânicas, atividades biológicas tanto sobre os continentes como nos oceanos, queima da biomassa, agricultura e atividade industrial. A deposição úmida resulta da precipitação de espécies solúveis, enquanto a taxa de deposição seca é afetada pela natureza da superfície, como tipo de solo, vegetação e oceano (Jacobson et al., 2000; Burtcher, 2005).

1.1.1 Massas de ar e transporte atmosférico

Massas de ar tendem a ser uniformes e homogêneas horizontalmente com respeito à temperatura e à concentração de vapor de água. Estas características são determinadas pela natureza da superfície em que a grande massa de ar se forma. Massas de ar distintas são uma das características principais da troposfera. A energia solar recebida pela Terra é redistribuída pelo movimento da enorme massa de ar com diferentes pressões, temperaturas e umidade separadas pelos limites chamados frentes. Movimentos de ar horizontais são chamados de vento, enquanto os movimentos de ar verticais referem-se a correntes de ar. Estes movimentos refletem no comportamento dos gases, movendo-se horizontal e verticalmente das regiões de maior pressão atmosférica para aquelas de menor pressão. Além disso, a expansão de gases causa resfriamento, enquanto a compressão causa aquecimento. O movimento das massas de ar pode ter efeitos importantes nos poluentes (Brasseur et al., 1999; Motelay-Massei et al., 2003; Wu et al., 2006).

Os processos de movimento do ar, os quais carregam propriedades químicas e físicas provenientes de uma região da atmosfera a outra são referidas como transporte. O transporte é normalmente representado por amplos movimentos advectivos (deslocamento de massa na direção *horizontal*), e por processos de menor escala, como os movimentos convectivos (movimentos *verticais* produzidos por instabilidade térmica e associados freqüentemente com a presença de nuvens grandes), as trocas na camada limite, e as misturas associadas com turbulência (Brasseur et al., 1999).

Por meio dos processos de transporte, as diversas atividades humanas isoladas levam a consequências globais, mudando o balanço químico em regiões remotas da atmosfera. Sem o transporte da produção local e sem a destruição de espécies, haveria uma tendência da composição química da atmosfera alcançar o equilíbrio fotoquímico. Desta forma, é o transporte que determina a rede de fontes e a região de muitas espécies atmosféricas. A dinâmica atmosférica, por sua influência na distribuição da temperatura e pressão, governa parcialmente a cinética das reações (Brasseur et al., 1999).

Os principais componentes na atmosfera funcionam como transportadores de massa e de energia, tanto dos contaminantes de uma fonte quanto do receptor. Os componentes de menor tamanho incluem vapor de água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2). Por fim, as espécies que mais sofrem variações nas concentrações na atmosfera são os componentes traços, como: monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O_3) e material particulado, entre outros (Harrison, 1996).

Estes componentes participam largamente de diversas reações, inclusive fotoquímicas, determinando a capacidade de oxidação da atmosfera, conseqüentemente, o tempo de residência de gases traços biogênicos e antropogênicos na atmosfera. Também influenciam na radiação solar e terrestre na atmosfera, alterando o clima. Os contaminantes traços também têm a maior influência sobre a saúde humana, a vegetação e plantações (Manahan, 2000; Iglesias et al., 2003).

1.2 Meteorologia

Em geral, as condições climáticas são características de uma região em particular, consistindo em padrões de tempo sobre grandes áreas geográficas, sofrendo variações sazonais.

Muitos dos compostos na atmosfera são emitidos e produzidos a partir da superfície da Terra. O ar dentro da camada limite planetária é caracterizado por ventos horizontais que são fracos em média, tendo um alto grau de turbulência e freqüentemente, altos níveis de umidade e poluentes, que em geral apresentam reduzido tempo de residência (Brasseur et al., 1999).

As condições meteorológicas, a camada de neblina ou as nuvens no topo da camada limite podem refletir ou absorver a entrada de luz, conduzindo a uma inversão de temperatura e a formação de uma camada limite altamente estável. Quando há uma inversão, os compostos químicos acumulam-se na camada limite e a atmosfera é poluída próxima à superfície (Brasseur et al.; Aldrin and Haff, 2005).

Em uma situação contrária, o aquecimento da superfície da Terra pode levar à convecção, na qual o ar move-se verticalmente dentro da troposfera e há mistura da camada limite com o ar troposférico (Brasseur et al., 1999).

A profundidade da camada limite planetária está relacionada à estrutura atmosférica e ao fluxo de calor latente e do aquecimento. A camada limite contém cerca de 10% da massa da atmosfera. O tempo rápido de mistura dentro da camada limite, juntamente com a lenta troca entre a camada limite e a atmosfera livre, implica que as espécies químicas emitidas permanecem lá, por um período maior que a escala de tempo associada com a distribuição vertical das espécies dentro da camada limite. Tipicamente esta escala de tempo fica entre algumas horas e poucos dias de transporte na camada limite, mas a atividade de convecção pode ventilar mais rapidamente (Palau et al., 2005).

A estabilidade da camada limite ocorre sobre os continentes durante o inverno quando a superfície da terra é fria, em regiões marítimas de temperaturas frias, e no verão sob uma grande massa de ar continental estável. Sob condições especiais, as espécies químicas podem permanecer na camada limite por 3 a 5 dias, resultando em um grande evento de poluição (Brasseur et al., 1999).

A taxa na qual estas reações e distribuição de produtos ocorrem na atmosfera, podem ser usadas para quantificar cada constituinte químico; e através de modelagem, predizer mudanças futuras no clima e na composição atmosférica (Landulfo et al., 2003; Hatzianastassiou et al., 2005).

Uma compreensão da química atmosférica, dos parâmetros meteorológicos e dos processos responsáveis pela formação e ocorrência de contaminantes do ar é fundamental para a formulação de estratégias e técnicas para a redução de cada um deles (Schnelle-Kreis et al., 2001; Wise and Comrie, 2005; Sánchez-Ccoyllo et al., 2006).

1.3 Poluição do ar

A atmosfera é dividida em diversas camadas, que se relacionam com propriedades físicas e químicas. Os estudos sobre poluição do ar se concentram, geralmente, na troposfera, pois é esta que mantém contato e afeta diretamente o ambiente onde vivem os seres vivos (Rocha et al, 2004).

A troposfera estende-se do nível do mar a uma altitude entre 10 e 16 quilômetros, caracterizada por uma composição geralmente homogênea em relação aos principais gases, decrescendo a temperatura com o aumento de altitude (Rocha et al, 2004). A troposfera contém cerca de 85% a 90% da massa atmosférica; é freqüentemente instável dinamicamente com rápidas trocas verticais de massa e energia. A composição homogênea da troposfera é resultado da constante mistura pela circulação da massa de ar. Muitas das variações observadas na atmosfera ocorrem nesta camada e às vezes as constantes trocas verticais podem durar semanas. A troca de compostos químicos entre a superfície e a troposfera livre é diretamente dependente da estabilidade na camada limite (Manahan, 2000).

Vento e correntes de ar estão intensamente envolvidos com a poluição do ar, pois carregam e dispersam os poluentes (Sánchez-Ccoyllo and Andrade, 2002; Yu et al., 2004). Quando o movimento do ar cessa, pode ocorrer estagnação, resultando na acumulação de poluentes em regiões localizadas. Embora a temperatura do ar relativamente próxima à superfície da terra decresça com o aumento da altitude, em determinadas condições atmosféricas, pode ocorrer o oposto – o aumento de temperatura com o aumento da altitude. Essas condições são caracterizadas pela alta estabilidade atmosférica e conhecidas como inversões de temperaturas, levando à estagnação do ar e contribuindo significativamente com os efeitos da poluição (Sánchez-Ccoyllo and Andrade, 2002; Aldrin and Haff, 2005).

As variações na abundância atmosférica de gases radiativamente ativos podem influenciar nas condições climáticas da Terra, como temperatura e precipitação, e na freqüência de ocorrências de eventos extremos, como furacão (Manahan, 2000; Herrmann and Hänel, 1997).

As mudanças encontradas na Terra ocorrem em diferentes escalas de tempo e espaço, como por exemplo, o tempo de vida do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) que é de poucos segundos, enquanto moléculas de alguns clorofluorcarbonetos permanecem por diversas décadas, até um século (Brasseur et al., 1999).

Desde a revolução industrial e da agricultura, o balanço entre os processos físicos, químicos e biológicos no sistema da Terra tem sido perturbado, como resultado do aumento populacional, do crescente uso de combustíveis fósseis e da emissão de carbono para atmosfera (Fang et al., 2004).

Tem-se observado também aumento na concentração de metano, um dos gases de efeito estufa, que possui um importante papel nos processos fotoquímicos da estratosfera e troposfera, e ozônio troposférico, um forte absorvedor de radiação solar ultravioleta e infravermelha, dentre outros, agravando ainda mais a qualidade do ar regional e global (Manahan, 2000).

A compreensão da degradação do planeta requer estudos aprofundados no contexto das mudanças globais, e que o sistema da Terra seja visto como um sistema de interação não linear, consistindo da atmosfera, do oceano e da biosfera continental. Porém, devem ser levados em conta, as simulações em escalas menores, como regionais e locais (Aldrin and Haff, 2005; Palau et al., 2005; Sánchez-Ccoyllo et al., 2006).

Os contaminantes do ar podem ser classificados em duas grandes categorias, dependendo do modo de geração: emissões primárias e secundárias (Rocha et al, 2004).

As emissões primárias são aquelas emitidas diretamente para a atmosfera e subdivididas em ocorrências naturais (íons provenientes de vulcões e aerossol de sais marinhos; gases de petróleo; derivados de organismos vivos; atividades biológicas, como fotossíntese, decomposição de matéria viva, emissões de plantas e animais) e antrópicas, ou seja, derivadas de atividades humanas. (Griffin, 1994; Rossi et al., 1995; Tsapakis and Stephanou, 2005).

Os contaminantes secundários são aqueles produzidos por reações na fase gasosa. Em alguns casos, por causa da ausência de corrente de ar em certas regiões os poluentes podem sofrer processos químicos, como os fotoquímicos formando os poluentes secundários. Os oxidantes são a classe de poluentes secundários mais importantes produzidos na fase gasosa. Assim, a atmosfera que é importante para a vida na Terra, também tem sido usada como um depósito de muitos materiais poluentes, causando danos à vegetação e a vida humana (Manahan, 2000; Gelencsér and Varga, 2005).

1.3.1 Efeitos na Saúde

Os estudos dos efeitos da poluição do ar sobre a saúde podem ser realizados por diferentes modos, desde um simples experimento a estudos epidemiológicos complexos. O efeito das exposições aos poluentes será diferente para cada indivíduo, como também é difícil estimar a importância relativa de diferentes poluentes contidos em misturas, cujas concentrações tendem a elevar-se e cair concorrentemente com o tempo (Harrison, 1996).

O conhecimento das fontes, concentrações e métodos de medidas dos poluentes atmosféricos são muito importantes para o monitoramento e avaliação de riscos em termos dos efeitos na saúde humana (Cincinelli, 2003).

A simples observação do aumento em casos de falecimento ou admissão em hospitais, nos dias de altos níveis de poluição pode levar a conclusões precipitadas. Este aumento pode representar na maioria dos casos um efeito no indivíduo que já estava sofrendo de diversas doenças. O que pode ser observado no indivíduo é quando os efeitos deixam de ser reversíveis e se tornam efeitos de saúde duradouros. Estas evidências têm levado a diversos estudos sobre a possível relação entre a poluição do ar e o desenvolvimento de câncer (Simoneit, 1984; Sicre, 1987; Ruchirawat et. al., 2005; Kameda et al., 2005).

A contaminação pode ocorrer através do trato respiratório, embora este seja muito efetivo em lidar com substâncias nocivas antes de alcançar os tecidos pulmonares. O nariz por exemplo, é excelente para filtrar e remover as partículas grossas antes de atingirem os pulmões, apenas uma fração contendo partículas finas (abaixo de 10 μm) podem alcançar locais vulneráveis. Além disto, a concentração de poluente respirada pela boca ou nariz, não necessariamente é a quantidade que possa atingir algum órgão ou tecido. É mais fácil estimar a concentração inalada do que a dose da qual o órgão ou tecido está exposto (Harrison, 1996).

O processo de deposição é controlado por características físicas das partículas inaladas e pelos fatores fisiológicos dos indivíduos. Dentre os fatores físicos mais importantes estão, o tamanho e a distribuição das partículas (Kuhn et al., 2005; Burtcher, 2005).

Durante os últimos anos foi dedicada crescente atenção às partículas de distribuição de tamanho submicrométrica e ultrafina ($< 0,1 \mu\text{m}$). Isto é, por um lado, porque estas partículas podem penetrar às partes mais profundas da área respiratória, e por outro, elas são gerados em abundância pela a maioria de fontes significantes de poluição, que se relacionaram a processos de combustão. Além disso, tem sido descrito que partículas ultrafinas apresentam toxicidade excepcional com respeito à morbidez do pulmão e mortalidade (Querol et al., 2004; Kuhn et al., 2005; Bartscher, 2005).

A maioria das partículas gerada por processo de combustão está na faixa submicrométrica, normalmente, ao redor $0,01$ a $0,3 \mu\text{m}$. A contribuição destas partículas na massa do material particulado usado em padrões de qualidade do ar (MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$), é quase insignificante. Porém, em termos de número, estas partículas constituem a maioria de todas as partículas aerotransportadas, normalmente mais de 90%. Assim, o conhecimento da deposição pulmonar de aerossóis de combustão e geralmente, aerossóis em ar urbano, é importante por causa desta combinação da abundância de partícula e toxicidade (Morawska et al., 2005).

1.3.2 Reações e *smog* fotoquímico

O estudo de reações químicas atmosféricas é difícil. Um dos primeiros obstáculos encontrados é em razão das espécies químicas serem geralmente encontradas em baixas concentrações, dificultando a detecção e o estudo das reações. As simulações em laboratórios podem ser muito difíceis, por causa de interferências, como condições de temperatura e pressão alteradas. As paredes dos recipientes podem servir como catalisadores em algumas reações, ou absorverem espécies e estas reagirem quimicamente com outras (Griffin, 1994).

Na atmosfera, os constituintes mais importantes nestas reações são a energia radiante do sol, predominantemente na região ultravioleta do espectro, e o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$). O primeiro fornece energia para o início de uma série de reações químicas e o segundo, o mais importante intermediário reativo diurno. Nos processos noturnos, o radical nitrato ($\text{NO}_3\cdot$) é o mais importante (Brasseur et al., 1999).

As espécies químicas absorvem a energia das radiações desencadeando as chamadas reações fotoquímicas, que podem ocorrer sob condições de baixas temperaturas. Essas reações fotoquímicas exercem um importante papel na determinação da natureza e no destino das espécies químicas na atmosfera (Rossi et al., 1995; Brasseur et al., 1999).

O dióxido de nitrogênio (NO_2), é uma das espécies mais ativas fotoquimicamente encontradas em uma atmosfera poluída e é um participante essencial no processo de formação do *smog*. Quando moléculas estáveis absorvem luz (radiação eletromagnética na região ultravioleta ou visível), podem produzir espécies eletronicamente excitadas, instáveis:

As outras duas formas de partículas relativamente reativas e instáveis encontradas na atmosfera são os radicais livres e os íons. As reações que ocorrem após absorção de radiação eletromagnética para produzir a espécie eletronicamente excitada são determinadas pelo modo através do qual estas espécies perdem o excesso de energia (Manahan, 2000).

Os poluentes orgânicos podem ter um forte efeito sobre a qualidade atmosférica, por meio de efeitos diretos e pela formação dos poluentes secundários, especialmente quando ocorre o evento do *smog* fotoquímico (Gelencsér and Varga, 2005).

Em *Los Angeles*, na década de 50, os pesquisadores descobriram um padrão razoavelmente comum em diversos poluentes gasosos (Griffin, 1994).

Os níveis iniciais de contaminantes permanecem constantes até próximo o amanhecer, durante a manhã aumenta acentuadamente as concentrações de NO e de hidrocarbonetos não-metânicos. Esta correlação corresponde às fontes móveis de combustão de contaminantes, em particular NO e hidrocarbonetos derivados de diesel e gasolina (Griffin, 1994).

Ao final da manhã, a concentração de NO e hidrocarbonetos decrescem ao mesmo tempo em que a concentração de NO₂ começa a se elevar. Isto se segue para o meio dia, quando declina a concentração de NO₂ com o aumento da concentração de oxidantes, principalmente ozônio. À tarde, a concentração de oxidantes começa a cair e surge NO e NO₂, os quais baixam e se nivelam com a chegada da noite (Griffin, 1994; Manahan, 2000).

Os efeitos nocivos do *smog* ocorrem principalmente (1) na saúde humana, (2) nos materiais, (3) na atmosfera, e (4) nas plantas. O exato grau de exposição que afeta a saúde humana não é conhecido, entretanto efeitos significativos adversos são suspeitos. Por exemplo, ozônio a 0,15 ppm causa tosse, constrição bronquial, irritação das mucosas no sistema respiratório (Griffin, 1994).

1.4 Aerossol atmosférico

A atmosfera não é simplesmente uma mistura de gases, contém diversas partículas em suspensão, importantes para diversas reações. As partículas atmosféricas possuem a capacidade de absorver e espalhar a radiação solar influenciando na quantidade de radiação incidente na Terra (Herrman and Hänel, 1997; Chen and Penner, 2005).

O aerossol troposférico é muito variável em sua distribuição espacial e temporal e na sua natureza química (Artaxo et al. 2002; Mogo et al., 2005; Qiu et al., 2005). Pelo fato de as partículas suspensas na atmosfera serem de distintas origens e composições, existe uma larga distribuição nos tamanhos de partículas presentes (Gerasopoulos et al., 2003).

As partículas podem ser agrupadas dentro de uma determinada faixa de tamanho ou modo. São usadas as seguintes descrições para o modo de partículas (**FIG. 1**): nucleação ou Aitken, para diâmetros <0,1µm; acumulação, diâmetros entre ~0,1 e 2,0 µm; grosso, diâmetro > 2,0 µm (Harrison, 1996; Brasseur et al., 1999).

As partículas produzidas mecanicamente são exemplos de emissões primárias, isto é, são emitidas diretamente para a atmosfera. Se o aerossol é formado na atmosfera por transformação física ou química é denominado aerossol secundário (Jacobson et al., 2000).

O material particulado é comumente referido como aerossol, embora o termo corretamente aplicado refira-se à mistura de partículas sólidas ou líquidas dispersas em um gás (Harrison, 1996).

O material particulado ambiental é uma mistura de constituintes orgânicos e inorgânicos, formado por uma variedade de mecanismos associados a fontes naturais e antrópicas. Consiste de partículas finas de sólidos ou líquidos que se encontram suspensas no ar como fumaça, fuligem, minerais, poeiras e derivados biogênicos como pólenes e esporos (Kalaitzoglou et al., 2004; Yu et al., 2004).

As menores partículas suspensas atingem cerca de $0,002\ \mu\text{m}$ de tamanho. O limite superior para as partículas suspensas corresponde a dimensões de cerca de $100\ \mu\text{m}$. Quando as gotículas de água presentes na atmosfera coalescem para constituir partículas maiores do que essas, elas formam gotas de chuva e precipitam-se em direção ao solo tão rapidamente que não são consideradas “suspensas” (Brasseur et al., 1999).

Qualitativamente, partículas individuais são classificadas como grossas ou finas, dependendo de seu diâmetro ser maior ou menor que $2,5\ \mu\text{m}$. Poeira e fuligem referem-se a sólidos, enquanto névoa e neblina referem-se a líquidos, sendo que o último termo refere-se a uma alta concentração de gotas de água. Coletivamente, contudo, pequenas partículas muitas vezes formam uma neblina que restringe a visibilidade – aspecto branco-leitoso, em vez de azul, devido ao espalhamento da luz pelas partículas suspensas no ar. Desta forma, o tamanho das partículas influi nas propriedades atmosféricas (Kalaitzoglou et al., 2004).

Partículas grossas tendem a sedimentar-se e depositar-se na superfície da Terra, ou podem ser removidas por absorção nas gotas de chuva. Mas há aquelas que permanecem e são transportadas pelo ar durante dias ou semanas (Brasseur et al., 1999).

FIG. 1. Diagrama esquemático da distribuição de aerossol atmosférico e mecanismos de formação e remoção (extraído Rocha et al., pg 89)

Enquanto partículas grossas resultam, sobretudo da quebra de partículas maiores, as partículas finas formam-se principalmente por meio de reações químicas e pela coagulação de espécies ainda menores, que incluem as moléculas no estado de vapor. Uma das principais fontes de partículas atmosféricas à base de carbono, tanto finas como grossas é a exaustão proveniente de veículos, especialmente os movidos a diesel (Rogge et al., 1993; Burtscher, 2005).

As partículas menores conduzem a um efeito nocivo maior sobre a saúde humana que as partículas maiores (Kuhn et al., 2005), por este motivo, são coletadas, mormente, apenas aquelas que apresentam um diâmetro específico ou menor (Querol et al., 2004).

A quantificação da massa de todas as partículas é conhecida como Material Particulado Total em Suspensão (MPTS). O índice do material particulado MP_{10} , indica a concentração total de todas as partículas de diâmetros menores que $10\text{ }\mu\text{m}$, o que corresponde a toda a faixa de partículas finas e os menores membros da faixa de partículas grossas, as quais são chamadas de partículas inaláveis. Parte delas fica retida no trato respiratório superior (Querol et al., 2004).

O índice $MP_{2,5}$ inclui somente 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 (Azevedo et.al, 2002).

O *Air Quality Standards* dos Estados Unidos de 1987 determina um máximo de 24 horas de exposição para o nível MP_{10} de $150\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ e uma média anual máxima de $50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. Em 1997 EPA (*Environmental Protection Agency*) decidiu regulamentar os níveis $MP_{2,5}$ para uma média anual não superior a $15\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ e diária de $65\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Baird, 2002).

O valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para MP_{10} é de $50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ para média anual. Os padrões nacionais de qualidade do ar estão fixados na Resolução CONAMA n° 03 de 28/06/90, sugerindo como padrão primário para MP_{10} o valor de $150\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ para média diária (24 horas), seguidos pela CETESB (2005).

A massa da concentração do material particulado não é a medida mais adequada do potencial de risco a saúde. Outras características, como o número de partículas, morfologia e especificação química detalhada, é necessário para avaliar as fontes e efeitos potencialmente. Algumas destas substâncias adsorvidas no material particulado são consideradas tóxicas, genotóxicas e carcinogênicas. Fuligem, metais e hidrocarbonetos semivoláteis são freqüentemente encontrados no modo partícula fina. Outras espécies orgânicas, de origem biogênica ou antrópicas, podem ser emitidas diretamente ou produzidas por reações na atmosfera, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Jacobson et al., 2000; Tsapakis and Stephanou, 2005).

1.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

1.5.1 Características químicas e físico-químicas dos HPA

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) representam um grupo de poluentes atmosféricos, produzidos pela queima incompleta de combustíveis fósseis ou matéria orgânica e são contaminantes ubíquos no ambiente (Wingfors et al., 2001; De Martinis et al., 2002; Park et al., 2002; Motelay-Massei et al., 2003; Vasconcellos et al., 2003; Fang et al., 2004).

Esses compostos têm origem principalmente antropogênica, como as emissões de veículos, aquecimento doméstico, fumaça de tabaco, emissões industriais. A principal fonte natural é a queima da biomassa em função das queimadas (Vasconcellos et al., 1998; Simoneit, 2002; Santos et al., 2002; Godoi et al., 2004), incluindo ainda as atividades vulcânicas e biossínteses por bactérias e plantas (Wang et al., 2004).

Lopes e Andrade (1996) descrevem o esquema mecanístico aceito para a formação de núcleos aromáticos condensados (**FIG. 2**).

O transporte, a deposição e a transformação química dos compostos orgânicos semivoláteis são extensivamente controlados pela partição de suas fases gasosa e particulada (Schauer and Cass, 2000; Bi et al., 2003).

À temperatura ambiente, os compostos não-voláteis são condensados ou adsorvidos sobre partículas sólidas, podendo permanecer na atmosfera por vários dias. Os compostos voláteis permanecem na fase gasosa, enquanto os HPA semivoláteis estão distribuídos entre as fases gasosa e particulada. A concentração de cada componente, em ambas as fases, é função de sua volatilidade e de sua afinidade pelas superfícies das partículas atmosféricas (Venkataraman et al., 1999; Netto et al., 2000; Kiss et al., 2001).

Esses compostos são poucos solúveis em água, em geral a solubilidade e a volatilidade diminuem com o aumento do peso molecular, conseqüentemente, HPA de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor (Yang et al., 1998; Wey et al., 2000; Tsapakis and Stephanou, 2005).

FIGURA 2. Esquema mecanístico para a formação de HPA por meio de pirólise (Lopes e Andrade, p. 49, 1996)

Em cidades de países com clima temperado, as concentrações de HPA variam com as variações sazonais. Devido ao aumento das emissões durante a estação fria, principalmente relacionada ao uso de combustíveis fósseis para propósitos de aquecimento, houve uma tendência de aumento das concentrações durante os meses de inverno. Em alguns países tropicais, a queima da biomassa, na estação seca contribui também para o aumento dessas concentrações (Vasconcellos et al. 1998; Panther et. al, 1999; Magalhães, 2005).

Na **TAB. 1** são mostradas algumas propriedades físico-químicas de HPA, como solubilidade em água, pressão de vapor, ponto de fusão, ponto de ebulição.

TABELA 1. Propriedades físico-químicas de HPA

HPA	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade em água (mg/L)	Pressão de vapor (mmHg,25°C)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178	1,1	$1,2 \times 10^{-4}$	100	340
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178	0,045	$6,0 \times 10^{-6}$	218	342
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202	-	$9,2 \times 10^{-6}$	110	393
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202	0,132	$4,5 \times 10^{-6}$	156	404
Benzo[a]antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228	-	$2,1 \times 10^{-7}$	159	435
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228	-	$6,4 \times 10^{-9}$	256	448
Benzo[b]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252	-	-	168	393
Benzo[k]fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252	-	$9,6 \times 10^{-11}$	217	480
Benzo[e]pireno	C ₂₀ H ₁₂	252	-	-	-	493
Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	252	0,0038	$5,6 \times 10^{-9}$	177	496
Indeno[1,2,3-cd]pireno	C ₂₂ H ₁₂	276	-	-	162	534
Dibenzo[ah]antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278	-	-	262	535
Benzo[ghi]perileno	C ₂₂ H ₁₂	276	0,00026	$1,01 \times 10^{-10}$	273	542

Fontes: *Grimmer, 1983; Wey et al., 2000; Netto et al., 2000*

1.5.2 Dados toxicológicos dos HPA

Os HPA são reconhecidos como compostos mutagênicos e carcinogênicos em animais e seres humanos, por essa razão figuram na lista de contaminantes de prioridade estabelecida pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) e pela comunidade Européia (Siegmann and Sattler, 1996; Petry et al., 1996; Motelay-Massei et al., 2003). Na **FIG. 3** são mostradas as estruturas de 17 HPA.

O monitoramento ambiental de HPA em áreas urbanas é exigido para estabelecer padrões de qualidade do ar, avaliando a exposição pública e os riscos à saúde associados a eles.

A mutagenicidade e carcinogenicidade de HPA associadas com a combustão e aerossóis ambientais têm sido demonstrada por ensaios bacterianos, análise de mutagenicidade de células humanas, ensaios em animais e estudos epidemiológicos (Tsai et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005; De Martinis et al., 1999; Saldiva et al., 2005).

Os HPA de baixo peso molecular, menos carcinogênicos, são encontrados em frações mais altas na fase gasosa, enquanto os HPA de alto peso molecular, mais carcinogênicos, contêm frações mais altas na fase particulada. A implicação de exposição humana para misturas de HPA, em lugar de substâncias individuais, é importante. As pessoas nunca são expostas a um único composto de HPA, mas a uma mistura destes. Além disso, a concentração de benzo[a]pireno (BaP) ainda é uma grande preocupação, por ter-se revelado um carcinógeno potente em estudos extensivamente documentados em animais de laboratório, sendo freqüentemente usado como um marcador de HPA carcinogênico no ambiente (Okona-Mensah et al., 2005).

O aumento de veículos automotores aumenta a emissão de partículas que adsorvem os HPA, conseqüentemente, áreas urbanas apresentam uma maior concentração destes contaminantes, aumentando a atividade genotóxica do material atmosférico (Schnelle-Kreis et al., 2001; Saldiva et al., 2005). Os níveis de poluentes atmosféricos primários dependem muito da localização do sítio de amostragem e das condições meteorológicas (Nilsen et al. 1996).

FIGURA 3. Estrutura de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, listados como prioridade pela USEPA

A atmosfera poluída torna-se o caminho primário à exposição de HPA. A contaminação pode ocorrer através da respiração direta ou pela ingestão indireta de vegetais e grãos contaminados (Wu et al., 2006).

Os HPA são rapidamente metabolizados e eliminados pelo organismo se forem absorvidos na fase gasosa, porém se estiverem associados ao material particulado, a eliminação pode ocorrer de forma mais lenta. As maiores rotas de eliminação destas substancias após metabolismo hepático, são as fezes e a urina (Netto et al., 2000).

As reações fotoquímicas de HPA na atmosfera podem ainda resultar em derivados altamente mutagênicos ou carcinogênicos como os nitros e os oxi-HPA que também são emitidos por uma variedade de fontes (Vasconcellos et al., 1995; Ciccioli et al., 1996; Finlayson-Pitts and Pitts, 1997; Feilberg et al. 1999).

Na **FIG. 4** é apresentado o mecanismo de formação de um nitro-HPA no ar (2-nitrofluoranteno) envolvendo a reação com o radical $\text{OH}\cdot$ e adição de NO_2 , sugerido por Finlayson-Pitts and Pitts (1997).

FIGURA 4. Mecanismo de formação do 2-nitrofluoranteno no ar

Na **TAB. 2** são mostrados os dados sobre a genotoxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade de alguns HPA e seus nitroderivados.

Poucos estudos foram realizados em zonas tropicais (Masclet, 1995; Panther et al. 1999) e no Brasil (Ciccioli et al. 1996; Cecinato et al. 1997, 2001; Azevedo et al., 2002; Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2005).

Em São Paulo, poucos dos dados adquiridos foram publicados (De Martinis et al. 1999, 2002; Vasconcellos et al., 2003; Bourotte et al., 2005).

TABELA 2. Resultados dos testes de genotoxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade de alguns **HPA** e seus derivados **Nitro-HPA**

HPA	Genotoxicidade	Carcinogenicidade	Mutagenicidade
Fenantreno	L	I	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	L	N	+
Pireno	L	N	+
Benzo[a]antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Benzofluorantenos	I	S	+
Benzo[e]pireno	L	I	+
Benzo[a]pireno	S	S	+
Indeno[1,2,3-cd]pireno	I	S	+
Dibenzo[a]antraceno	S	S	+
Benzo[ghi]perileno	I	I	+
2-nitronaftaleno	L	N	-
1-nitropireno	S	I	+

Fonte: Netto et al., 2000

Dados disponíveis para a comprovação do efeito: **S** = suficientes; **I** = insuficientes; **L** = limitados; **N** = não apresenta atividade

Mutagenicidade (teste de Ames): positivo (+); negativo (-)

1.6 Alcanos alifáticos

As fontes naturais são as mais importantes contribuidoras de compostos orgânicos na atmosfera, e os hidrocarbonetos gerados e lançados por atividades humanas constituem apenas 1/7 do total de hidrocarbonetos na atmosfera. A especiação dos hidrocarbonetos alifáticos do ar é provavelmente a única maneira de avaliar a contribuição relativa dos hidrocarbonetos naturais e antropogênicos (Kadowaki, 1994; Vasconcellos, et al., 1998).

Mais de 130 alcanos já foram identificados em amostras atmosféricas ambientais. Destes, cerca de 2/3 são encontrados na fase gasosa e 1/3 na fase particulada. Muitos têm sido encontrados em amostras de ambientes internos e, os alcanos com alto número de carbonos nas moléculas são encontrados na chuva e na neve (Graedel et al., 1986).

Os n-alcanos são emitidos para a atmosfera por fontes naturais e antropogênicas, e são encontrados em aerossóis coletados em áreas marítimas, urbanas, florestais e remotas (Bi et al., 2003; Cincinelli et al., 2003; Kalaitzoglou et al., 2004). Esta classe de compostos é apolar e estável quimicamente, de modo que pode ser mais facilmente quantificada do que outras classes orgânicas (Simoneit, 1984).

Os n-alcanos de combustíveis fósseis estão associados às partículas finas, originadas por processos de combustão, enquanto aqueles derivados de cera de plantas e produzidos por agitação mecânica, às partículas grossas (Kadowaki, 1994; Yassaa et al., 2001).

É de conhecimento que o perfil de distribuição dos alcanos derivados de fontes biológicas (ceras de plantas) mostra a predominância de n-alcanos com número ímpar de carbono, enquanto que aqueles derivados dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão) mostram o perfil sem a predominância da distribuição ímpar-par dos carbonos. Estes valores são calculados através do Índice Preferencial de Carbono (IPC). Em função disto, os alcanos têm sido usados para explicar a origem dos aerossóis atmosféricos orgânicos (Vasconcellos, 1996).

Em geral, valores altos de IPC maiores que três, indicam que os n-alcenos observados são predominantemente de materiais biológicos, e valores de IPC próximos de um, indicam a presença de n-alcenos derivados de produtos de petróleo ou de alteração térmica parcial (combustão incompleta) de petróleo ou de materiais biológicos recentes (Azevedo et al., 2002; Bi et al., 2003; Kalaitzoglou et al., 2004).

As concentrações dos n-alcenos são influenciadas pelas variações sazonais. Quantitativamente há aumento da concentração de alcenos e de HPA durante o inverno (Cincinelli et al., 2003; Tsapakis and Stephanou, 2005).

Uma avaliação das diferenças sazonais nos particulados finos mostra que a depleção de n-alcenos está relacionada essencialmente a efeitos de diluição (Panther et. al, 1999; Azevedo et al., 2002; Vasconcellos et al., 2003).

1.7 Região Metropolitana de São Paulo

Localizado na Região Sudeste do Brasil, o Estado de São Paulo possui área aproximada de 249.000 km², que correspondem a 2,9% do território nacional. A cidade de São Paulo é a mais populosa do Brasil, destacando-se inclusive como uma grande metrópole mundial; maior centro produtivo e consumidor do país e, em termos de América do Sul, o maior centro financeiro; é caracterizada por apresentar clima tropical, com temperaturas médias anuais de 20 °C (SEADE).

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está localizada a uma latitude de 23°S e longitude de 46°W, na parte sudeste do Brasil, possui uma área de 8.051km² com uma população superior a 19 milhões de habitantes e a maior região industrializada da América Latina. Está distante cerca de 45km do Oceano Atlântico. A RMSP ocupa cerca de 0,1% do território brasileiro e é o terceiro maior conglomerado urbano do mundo, responsável por 1/6 do PIB nacional (CETESB, 2005).

Há uma frota de aproximadamente 7,8 milhões de veículos, que representa 1/5 do total nacional. Os veículos movidos a etanol hidratado representam 14,5% da frota de RMSP e os movidos a gasolina (mistura 22% de etanol e 78% de gasolina) representam 69,5%, sendo, portanto que o álcool corresponde a 34% do combustível consumido (**FIG. 5**). Já os veículos movidos a diesel representam 5,8% da frota. Os veículos do tipo bicomcombustível correspondem a 1,0%, e as motocicletas representam 9,3% (CETESB, 2005).

A alta concentração de poluentes observados na RMSP, 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, juntamente com 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 (Lin et al., 2003; Sánchez-Ccoyllo and Andrade, 2002).

Mesmo em baixos níveis a poluição do ar pode favorecer o desenvolvimento de tumores, e as emissões de diesel, uma das fontes de poluição ambiente, estão mais provavelmente associadas com o desenvolvimento de malignidades. Como consequência desta evidência, o material particulado emitido por veículos a diesel é considerado um carcinógeno humano pelo Relatório em Carcinógenos do Departamento de Saúde e Serviços Humano EUA (Saldiva et al., 2005; Burtcher, 2005).

FIGURA 5. Diagrama resumido da frota veicular na RMSP

O aerossol de São Paulo tem recebido considerável atenção nas últimas décadas, concernente a influências das condições meteorológicas na poluição do ar e identificação de possíveis fontes (Castanho e Artaxo, 2001; Sánchez-Ccoyllo e Andrade, 2002; Vasconcellos et al., 2003; Bourotte et al., 2005; Sánchez-Ccoyllo et al., 2006) como também os estudos de genotoxicidade do material particulado, embora a identificação de compostos mutagênicos específicos está limitada pela extrema complexidade da matéria orgânica extraída das partículas do ar urbano (De Martinis et al., 1999; Guimarães et al., 2000; Saldiva et al., 2005).

1.8 Justificativa do Trabalho

A cidade de São Paulo, como um dos maiores conglomerados populacionais do mundo, enfrenta vários problemas graves com a poluição atmosférica. O grande número de veículos e as condições desfavoráveis para a dispersão dos poluentes são os principais responsáveis pelo alto nível de poluentes. Compostos como o pireno, benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(a)antraceno e os nitro-HPA 2-nitrofluoranteno, 2-nitropireno e 1-nitropireno, apontados como cancerígenos e mutagênicos, foram encontrados em quantidades apreciáveis (Vasconcellos, 1996; De Martinis et al., 1999 e 2002).

O estudo foi estimulado pelas amostragens já realizadas no inverno de 2000 e 2001, quando na ocasião coletaram-se amostras do material particulado em três sítios da RMSP: Água Funda, Cotia e na Cidade Universitária; e em dois túneis, o Túnel Maria Maluf e o Túnel Jânio Quadros (Vasconcellos et al. 2003).

Desta forma há uma necessidade contínua de compreender as principais fontes de contribuições e concentrações destes poluentes atmosféricos em função da meteorologia e variações sazonais locais, provendo oportunidades para implementar estratégias de gerenciamento da qualidade do ar.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as principais fontes de emissões e a variação sazonal na concentração de determinadas classes de poluentes atmosféricos na Região Metropolitana de São Paulo.

2.2 Objetivos Específicos

- Este trabalho destina-se a identificar e quantificar n-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados no material particulado na atmosfera de São Paulo;
- Propor para uma melhor compreensão das principais fontes de emissões destes poluentes atmosféricos;
- Juntamente com os parâmetros meteorológicos, monitorados pelo Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP, estudar a influência da meteorologia na concentração sazonal destas espécies químicas.

3. EXPERIMENTAL

Para compreender as influências sazonais sobre a distribuição e níveis de concentrações de material particulado (MP_{10}), de HPA e de n-alcanos (C_{18} - C_{33}), na atmosfera de São Paulo, foram coletadas amostras do aerossol atmosférico em duas campanhas.

3.1 Amostragem

3.1.1 Sítio de amostragem

A coleta do material particulado foi realizada no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG-USP), situado na Cidade Universitária, na região oeste da cidade de São Paulo e aproximadamente 20 m de altura do solo. A cidade universitária sofre fortes influências das emissões de veículos leves e pesados, desde que é localizada a dois quilômetros de uma rodovia de acesso a cidades do interior da capital (Marginal Pinheiros).

3.1.2 Coleta do Material Particulado

O material particulado atmosférico foi coletado usando um amostrador de grande volume (Energética), fluxo igual a $1,13 \text{ m}^3/\text{min}$, com uma bomba que succiona o ar ambiente para o interior do amostrador, passando através do filtro de fibra de quartzo (Pallflex, 25 cm x 20 cm). Os filtros foram previamente aquecidos em um forno a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas para remover impurezas orgânicas (Vasconcellos et al., 2003). Este amostrador permite a coleta de partículas inaláveis abaixo de $10 \text{ }\mu\text{m}$ (MP_{10}), conforme representado na **FIG. 6**.

A concentração das partículas em suspensão foi calculada determinando-se a massa do material coletado e o volume amostrado.

a)

b)

FIGURA 6. Amostrador de grande volume (diâmetro de corte 10 μm) com filtro de fibra de quartzo: **a)** antes e **b)** após a coleta do material particulado MP_{10}

Os estudos ocorreram entre novembro de 2001 e junho de 2002 ($n=23$), e entre abril de 2003 e maio de 2004 ($n=31$), dando continuidade aos já realizados no inverno de 2000 e 2001. As amostragens foram feitas por 24 horas (dia e noite), quinzenalmente.

3.2 Extração do material orgânico particulado

As etapas de extração e separação foram realizadas no Laboratório do Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA/IPEN). Logo após a coleta do material particulado, o filtro foi pesado, envolvido com folha de papel alumínio e armazenado em temperatura abaixo de 0°C , evitando perdas ou outras reações que possam ocorrer.

O material orgânico particulado foi extraído dos filtros de fibra de quartzo num aparato de Soxhlet por 24 horas (60 ciclos), com um volume de 200 mL de diclorometano (DCM) como solvente para a extração líquida (Ciccioli et al., 1996). Após a primeira extração em Soxhlet, o solvente diclorometano (DCM) foi evaporado em rotavapor a 40°C e o restante, sob fluxo constante de N₂ à temperatura ambiente. O resíduo foi redissolvido em DCM e filtrado.

As frações de alcanos, HPA e seus derivados, os nitro-HPA e oxi-HPA foram separadas por um Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência (CLAE), equipado com detector UV ajustado em 254 nm, utilizando uma coluna empacotada com sílica (Erbaasil Carlo Erba, L=250 mm, D=4 mm, d=10µm).

A fim de se obter condições reprodutíveis, a coluna foi pré-lavada com diclorometano (1,5 mL/min., durante 20 min.) e com n-hexano (1,5 mL/min., durante 10 min.) antes de cada análise. O gradiente de eluição de n-hexano e diclorometano foi à razão de 2% (v/v) por minuto para separação dos compostos de diferentes polaridades. As quatro frações foram coletadas desta forma: de 0 a 30% de DCM a fração dos n-alcanos; de 30% a 54% de DCM foi obtida a segunda fração com os HPA de fenantreno a benzo (g,h,i)perileno; os nitro-HPA foram extraídos com o DCM entre 55% a 75%; finalmente, a última fração com os oxi-HPA foi eluída com o DCM acima de 75%. Neste trabalho foram focadas as frações de HPA e alcanos. As frações de nitro-HPA e de oxi-HPA são mantidas sob refrigeração para futuros trabalhos.

3.3 Análise das frações orgânicas

Os n-alcanos C₁₈ a C₃₃, e HPA, foram determinados por um Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização de Chama (Shimadzu CG/DIC – 17A), utilizando uma coluna capilar DB-5 (5% difenilsiloxano e 95% dimetilsiloxano, L = 30m, D = 250 µm, d = 0,3µm). Todas as injeções foram *splitless* e o volume injetado foi de 2 µL. A temperatura do injetor é mantida a 300 °C e o detector a 320 °C.

O método analítico foi baseado conforme descrito em Ciccioli et al. (1996). Na **FIG. 7** está o resumo do método analítico empregado.

FIGURA 7. Esquema do método analítico empregado neste estudo

3.3.1 Quantificação de n-alcanos

O programa da temperatura do forno usado para determinar os n-alcanos no CG/DIC – 17A está descrito na **TAB. 3**. O tempo total de corrida por análise foi de 70 minutos.

TABELA 3. Programa do forno do CG para n-alcanos

Nível	Temperatura Inicial (°C)	Taxa (°C/min)	Temperatura Final (°C)	Tempo (min)
Inicial	40	-	40	1
1	40	20	160	2
2	160	4	280	31

Na fração dos n-alcanos foram identificados também os hidrocarbonetos isoprenoides pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano), que são indicadores de fonte fóssil de carbono na faixa de C₁₆ – C₂₀, a qual é aproximadamente a faixa do diesel combustível (Azevedo et al. 2002; Kalaitzoglou et al., 2004).

3.3.2 Quantificação de HPA

O programa de temperatura do forno utilizado para quantificação de HPA está descrito na **TAB. 4**. O tempo total de análise foi de 50 minutos.

TABELA 4. Programa do forno do CG para HPA

Nível	Temperatura Inicial (°C)	Taxa (°C/min)	Temperatura Final (°C)	Tempo (min)
Início	100	-	100	1,0
1	100	8	280	26,5

A quantificação de HPA foi de acordo com o tempo de retenção e área dos picos do padrão de calibração. As análises dos filtros brancos foram realizadas para correção das concentrações das espécies estudadas.

3.4 Controle de Qualidade

Três testes foram realizados para checar a recuperação dos compostos, utilizando uma mistura de padrão de HPA da Supelco™ (EPA 610 PAH mix), padrões de alcanos (Aldrich™) e padrões NIST (**TAB. 5**).

A mistura do padrão de referência de alcanos contém n-octadecano (C_{18}), n-eicosano (C_{20}), n-octacosano (C_{28}), n-triacontano (C_{30}). A mistura do Padrão HPA contém naftaleno (Naf), acenaftileno (Acnftl), acenafteno (Acnf), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), e indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e benzo[g,h,i]perileno (BPe). Essa mistura foi usada para comparar o tempo de retenção dos picos e para quantificação como padrão externo. Para a identificação do benzo[e]pireno (BeP), uma solução padrão individual foi usada e a quantificação foi determinada pelo fator de resposta do BaP.

Na **FIG. 8** é mostrado o cromatograma do padrão de n-alcanos e dos HPA.

TABELA 5. Resultados analíticos: Teste de Recuperação do Padrão de Referência de HPA e n-alcanos, e os respectivos LD e LQ

HPA	% Recuperação (n=3)	Equação da reta $y = bx + a$	R^2	LD (ng/ μ L)	LQ (ng/ μ L)
Fenantreno	58	5316,1 x + 1123,2	0,9999	0,080	0,268
Antraceno	71	5333 x + 864,26	0,9998	0,097	0,323
Fluoranteno	78	6277,5 x + 1551	0,9996	0,285	0,950
Pireno	81	5912,3 x + 836,37	0,9998	0,096	0,319
Benzo(a)antraceno	80	6272,7 x + 580,93	0,9987	0,263	0,876
Criseno	83	5842,9 x + 35,217	0,9906	0,655	2,184
Benzo(b)fluoranteno	89	4472,9 x – 428,46	0,9959	0,859	2,863
Benzo(k)fluoranteno	87	2742,6 x – 494,93	0,9969	0,376	1,253
Benzo(e)pireno	80	6028,6 x – 1504,9	0,9988	0,229	0,763
Benzo(a)pireno	86	6028,6 x – 1504,9	0,9988	0,229	0,763
Indeno(1,2,3-cd)pireno	87	11643 x – 3362,9	0,9955	0,452	1,507
Dibenzo(a,h)antraceno	84	2461,8 x – 1647,4	0,9997	0,241	0,803
Benzo(ghi)perileno	92	5240,9 x – 4906,4	0,9974	0,684	2,281
C ₁₈ (n-octadecano)	70	7855,7 x – 1201,7	0,9997	0,120	0,398
C ₂₀ (n-eicosano)	74	8258,6 x – 813,63	0,9999	0,075	0,251
C ₂₈ (n-octacosano)	80	6921,8 x – 1785,1	0,9994	0,159	0,530
C ₃₀ (n-triacontano)	77	5989,9 x – 3068,1	0,9982	0,285	0,951

LD – Limite de detecção**LQ** – Limite de quantificação

(a)

(b)

FIGURA 8. Cromatograma do padrão de **(a)** n-alcenos: n-octadecano [C₁₈], n-eicosano [C₂₀], n-octacosano [C₂₈], n-triacontano [C₃₀]; e **(b)** HPA: naftaleno (Naf), acenaftileno (Acnftl), acenafteno (Acnf), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), e indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e benzo[g,h,i]perileno (BPe)

O limite de detecção (**LD**) é a quantidade mínima do analito que pode ser detectada com confiança e o limite de quantificação (**LQ**) é a quantidade mínima do analito que pode ser quantificada, ambos em determinadas condições experimentais (J.C. Miller and J.N. Miller).

Na **FIG. 9** é mostrada a curva analítica do C_{20} e do benzo[a]pireno.

FIGURA 9. Resultado da curva analítica do (a) n-alceno C_{20} ; e (b) Benzo[a]pireno

O valor do **LD** foi obtido a partir da curva analítica, cujo valor corresponde ao ponto de interceptação da curva (sinal do branco), somando três vezes a estimativa do desvio deste ponto,

$$y = y_b + 3 S_b$$

onde:

- **y** é o sinal analítico que corresponde à menor concentração possível a ser quantificada;
- **y_b** é o valor do intercepto;
- **S_b** é o desvio padrão do intercepto.

A faixa de recuperação dos HPA foi de 58% (fenantreno) a 92% (BPe); o limite de detecção esteve entre 0,08 ng (Fen) e 0,86 ng (BbF); para os alcanos a faixa de recuperação foi de 70-80%.

As concentrações dos HPA de baixo peso molecular não foram consideradas neste trabalho, pois as recuperações foram muito baixas (<50%).

3.5 Condições meteorológicas

As variáveis da atmosfera podem influenciar diretamente os níveis de poluentes na atmosfera, da mesma forma os contaminantes podem alterar as condições meteorológicas em determinada região (Yu et al., 2004; Aldrin and Haff, 2005; Palau et al., 2005).

Os parâmetros meteorológicos, como temperatura, precipitação, umidade relativa, velocidade e direção de vento, foram monitorados por pesquisadores do IAG-USP. Uma das formas de medir a frequência de ocorrência da direção de vento é construir a Rosa dos Ventos. Ela é formada por quatro pontos cardeais (Norte, Sul, Leste e Oeste), quatro pontos colaterais (NE, SE, SW, NW) e há oito pontos subcolaterais (NNE, ENE, ESE, SSE, SSW, WSW, WNW e NNW). As dezesseis direções ainda podem ser agrupadas em quatro quadrantes:

- Q₁ – N, NNE, NE, ENE
- Q₂ – E, ESE, SE, SSE
- Q₃ – S, SSW, SW, WSW
- Q₄ – W, WNW, NW, NNW

Os dados da coleta (data, horário, volume amostrado) são mostrados na **TAB. 6** e os resultados do monitoramento das variáveis meteorológicas podem ser observados na **TAB. 7**, e são informados apenas as direções dos ventos predominantes nos dias de coletas do material particulado.

O mês de abril de 2002 foi caracterizado por chuvas abaixo da média (79 mm média histórica) e no mês de maio, especificamente entre os dias 18 e 19, houve uma forte chuva no estado de São Paulo. Em junho, deste mesmo ano, as chuvas também ficaram abaixo da média climatológica. O mês de abril de 2002 foi caracterizado por chuvas abaixo da média (79 mm média histórica) e no mês de maio, especificamente entre os dias 18 e 19, houve uma forte chuva no estado de São Paulo. Em junho, deste mesmo ano, as chuvas também ficaram abaixo da média climatológica.

O mês de maio (2003) foi marcado pela redução das chuvas em grande parte do Brasil. Em junho, também houve redução das chuvas e a baixa umidade relativa do ar, associada ao predomínio de uma massa de ar seca, contribuiu para o aumento do número de queimadas principalmente no Brasil Central e Sudeste do Brasil. Considerando a estação seca, observou-se que choveu entre 25 e 50 mm abaixo da média histórica. No mês de setembro de 2003, houve diminuição das chuvas na região Sudeste do Brasil, onde os totais acumulados foram inferiores a 25 mm.

Em dezembro de 2003, predominaram ventos fortes e março de 2004, choveu na região Sudeste do Brasil, com a presença de ventos intensos em alguns locais.

As quatro massas de ar frio, vindas em abril de 2004, contribuíram para o declínio da temperatura. Já em maio de 2004, observamos chuvas intensas e em junho, deste ano, houve pouca precipitação. Na **FIG. 10** o gráfico mostra o perfil de alguns parâmetros meteorológicos durante as coletas do material particulado em 2000 (Água Funda) e na **FIG. 11** aqueles das campanhas de 2001/2002 e 2003/2004.

Tabela 6. Dados das amostragens das campanhas de 2001/2002 e 2003/2004

Amostra n°	Data (início coleta)	Horário		¹ Tempo (minutos)	Volume amostrado (m ³)
		Inicial	Final (~24h)		
1	08/11/2001	8:27	8:50	1330 ^a	1472
2	13/11/2001	7:50	8:31	1481	1673
3	21/11/2001	8:00	7:51	1431	1617
4	29/11/2001	8:00	8:17	1457	1894
5	12/12/2001	8:25	8:00	1415	1599
6	18/12/2001	9:35	7:45	1330	1503
7	19/12/2001	7:55	8:20	1465	1655
8	03/01/2002	7:55	8:00	1445	1633
9	10/01/2002	8:50	7:51	1380	1559
10	17/01/2002	8:30	8:30	1440	1627
11	24/01/2002	8:20	16:31	490	554
12	31/01/2002	8:10	16:10	480	542
13	06/02/2002	8:20	8:25	1445	1633
14	19/02/2002	8:30	8:30	1440	1627
15	13/03/2002	7:45	7:45	1440	1627
16	01/04/2002	8:15	7:55	1420	1605
17	09/04/2002	8:55	8:30	1415	1599
18	23/04/2002	8:45	8:30	1425	1610
19	02/05/2002	8:00	8:00	1440	1627
20	09/05/2002	8:15	8:30	1455	1644
21	28/05/2002	7:52	8:33	1481	1673
22	04/06/2002	8:00	8:20	1460	1650
23	18/06/2002	8:10	8:21	1451	1640
24	01/04/2003	8:00	7:50	1430	1616
25	23/04/2003	8:30	8:45	1455	1644
26	08/05/2003	8:30	8:25	1435	1621
27	20/05/2003	8:00	8:25	1465	1655
28	03/06/2003	8:15	8:10	1435	1621
29	17/06/2003	7:45	8:15	1470	1661
30	02/07/2003	9:15	8:55	1420	1605
31	17/07/2003	8:25	7:50	1405	1588
32	26/07/2003	8:20	7:56	1416	1600
33	29/07/2003	8:40	7:53	1393	1574
34	13/08/2003	8:20	7:45	1405	1586
35	27/08/2003	8:32	8:10	1418	1602
36	09/09/2003	8:20	8:04	1424	1609
37	23/09/2003	8:31	8:15	1424	1609
38	07/10/2003	8:45	8:19	1414	1598
39	21/10/2003	8:35	8:35	1440	1627
40	04/11/2003	8:35	7:55	1400	1582
41	18/11/2003	8:21	8:11	1430	1616
42	02/12/2003	8:25	8:10	1425	1610
43	16/12/2003	8:16	7:52	1416	1600
44	06/01/2004	8:33	8:49	1456	1645
45	20/01/2004	8:26	8:23	1437	1624
46	04/02/2004	8:20	8:10	1430	1616
47	18/02/2004	8:14	8:16	1442	1629
48	03/03/2004	8:30	8:21	1431	1617
49	17/03/2004	8:16	8:18	1442	1629
50	31/03/2004	8:22	8:26	1444	1632
51	14/04/2004	8:50	8:25	1405	1588
52	28/04/2004	8:22	8:04	1458	1647
53	12/05/2004	8:34	8:24	1430	1616
54	26/05/2004	8:13	8:20	1447	1635

¹Tempo: refere-se ao intervalo de amostragem (~24h)^a foram descontados 160 min., porque faltou energia durante amostragem

TABELA 7. Condições meteorológicas durante as campanhas de amostragens: 2001/2002 e 2003/2004

Mês	Número de amostragens	¹ Temperatura (°C)	¹ Umidade Relativa (%)	¹ Velocidade Máx. Vento (Km/h)	² Direção do vento predominante (graus)	Precipitação Acumulada (mm)
Novembro 2001	4	16 – 33 (21)	40 – 99 (79)	11 – 13 (6,0)	Q ₂	2,0
Dezembro 2001	3	18 – 32 (23)	39 – 95 (79)	10 – 18 (6,0)	Q ₂ , WNW	2,6
Janeiro 2002	5	17 – 33 (22)	48 – 97 (81)	9 – 15 (6,3)	Q ₂	24,3
Fevereiro 2002	2	16 – 27 (21)	54 – 96 (83)	10 – 12 (6,8)	NE, ESE	2,1
Março 2002	1	20 – 34 (24)	38 – 95 (77)	10 (4,3)	SE	0,1
Abril 2002	3	16 – 33 (23)	36 – 96 (77)	9 – 14 (5,5)	WSW, ESE, NE	0,0
Maio 2002	3	14 – 29 (19)	37 – 96 (82)	8 – 11 (5,0)	SSE, NNE	8,9
Junho 2002	2	13 – 28 (19)	36 – 97 (72)	9 – 20 (5,6)	NE, NNW	0,0
Abril 2003	2	14 – 29 (21)	50 – 96 (78)	8 – 12 (5,5)	SSE, E	0,2
Maio 2003	2	8 – 27 (17)	44 – 96 (75)	11 – 12 (5,9)	WNW, NE	0,0
Junho 2003	2	13 – 26 (18)	39 – 98 (79)	8 – 18 (5,5)	NW, WSW	0,2
Julho 2003	4	9 – 25 (16)	33 – 99 (81)	9 – 13 (5,2)	WSW, SE, NE	0,1
Agosto 2003	2	11 – 23 (14)	51 – 96 (85)	10 – 16 (7,2)	ENE, SSE	0,5
Setembro 2003	2	14 – 34 (20)	23 – 94 (72)	13 (4,6)	N, SE	0,5
Outubro 2003	2	17 – 26 (20)	58 – 95 (86)	9 – 14 (5,6)	SSE, SE	15,6
Novembro 2003	2	13 – 29 (19)	52 – 95 (76)	12 – 24 (12,8)	ESSE, NW	1,0
Dezembro 2003	2	18 – 35 (22)	35 – 93 (78)	11 – 17 (7,6)	NW, NNE	0,0
Janeiro 2004	2	17 – 29 (21)	55 – 95 (80)	11 – 12 (7,0)	ENE	3,7
Fevereiro 2004	2	19 – 32 (24)	35 – 95 (76)	10 – 14 (6,8)	NE	14,6
Março 2004	3	16 – 30 (20)	45 – 97 (82)	10 – 14 (5,3)	S, SSE	16,1
Abril 2004	2	14 – 23 (19)	56 – 96 (85)	11 – 15 (7,2)	NE, E	4,8
Maio 2004	2	11 – 27 (16)	45 – 95 (76)	13 – 23 (11,6)	NE, WNW	0,0
Total	54	8 – 35 (20)	23 – 99 (79)	8 – 23 (6,5)	-	97,3

¹ os valores entre parênteses correspondem à média da variável meteorológica

² agrupamento em quadrantes (Q) nos casos em que a direção do vento foi variável

FIGURA 11. Perfil do monitoramento das variáveis meteorológicas durante os meses de amostragem nas campanhas 2001/2002 e 2003/2004 no IAG-USP: temperaturas médias, mínimas e máximas (°C); médias da velocidade do vento (Km/h); precipitação acumulada (mm) no período de amostragem

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições meteorológicas típicas dos meses frios e secos favorecem a acumulação de poluentes atmosféricos (inversão da camada limite, mais baixas temperaturas, conseqüentemente, baixa concentração de radical OH• e menos eficiência de decomposição fotoquímica) (Panther et al, 1999; Fang et al., 2004; Wu et al., 2006).

4.1 Campanha de 2000

A concentração de HPA no aerossol atmosférico foi medida no inverno de 2000 em três diferentes sítios da RMSP. As amostras da Cidade Universitária (CID) foram coletadas de 18 de agosto a 3 de setembro (n=14). No sítio da Água Funda (AF) e Cotia (COT) as amostras foram coletadas simultaneamente, entre os dias 9 de agosto e 4 de setembro, com o total de 22 e 11 amostras, respectivamente. O sítio urbano (CID) apresentou as mais altas concentrações de HPA, uma média de $3,10 \text{ ng m}^{-3}$, quando comparadas com as coletadas na Água Funda, uma região urbana com densa vegetação (média de $2,73 \text{ ng m}^{-3}$) e na área florestal, em Cotia a média foi de $1,92 \text{ ng m}^{-3}$ (Vasconcellos et al., 2003).

4.2 Material Particulado

Foram coletadas 23 amostras no período de novembro/2001 a junho/2002. A faixa de concentração de MP_{10} foi de 27 a $62 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ na primavera de 2001; no verão de 2002 foram obtidos os menores valores ($20 - 45 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) e no outono as concentrações estiveram entre 50 e $191 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, atingindo o maior valor desta campanha.

Na segunda campanha (abril/2003 a maio/2004) foram coletadas 31 amostras. A concentração de MP_{10} ficou entre 27 e $116 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ no outono de 2003; a faixa encontrada no inverno deste mesmo ano foi de $26 - 89 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$; e na primavera os valores medidos ficaram entre $13 - 117 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$.

Os menores valores de material particulado ($26 - 40 \mu\text{g m}^{-3}$) nesta campanha foram obtidos no verão de 2003/2004 tornando a subir no outono de 2004 ($28 - 67 \mu\text{g m}^{-3}$).

Na **TAB. 8** são reportadas as médias de concentração do MP_{10} , o desvio padrão e os valores de mínimos e máximos encontrados durante as coletas realizadas neste estudo.

Na **FIG. 12** são mostrados os resultados da concentração média do MP_{10} durante as campanhas por sazonalidade.

Na **FIG. 13** são mostrados os gráficos das concentrações médias mensais de MP_{10} durante as campanhas juntamente com as condições meteorológicas.

TABELA 8. Médias das concentrações, valores mínimos e máximos e desvio padrão (D.P.) obtidos do material particulado nas campanhas 2001/2002 e 2003/2004

Estação	$\text{MP}_{10} (\mu\text{g m}^{-3})$			
	Média	Mínimo	Máximo	D.P.
Primavera 2001	45	27	62	12
Verão 2001/02	34	20	45	9
Outono 2002	89	50	191	51
Outono 2003	58	27	116	38
Inverno 2003	49	26	89	21
Primavera 2003	43	13	117	35
Verão 2003/04	34	26	40	5
Outono 2004	40	28	67	16

FIGURA 12. Resultados das concentrações médias sazonais de MP₁₀ (µg m⁻³) durante as campanhas 2001/2002 e 2003/2004

A baixa velocidade dos ventos e pouca ocorrência de chuva entre março e junho de 2002, e entre abril e setembro de 2003, possibilitou a concentração do material particulado. O outono de 2002 apresentou a maior média de concentração de material particulado (89 µg m⁻³). Por outro lado, a ocorrência de chuvas (novembro de 2001 a janeiro de 2002; maio de 2002; outubro de 2003 e de janeiro a abril de 2004) propiciou a retirada do aerossol atmosférico. As menores médias de concentração do material particulado foram encontradas no verão 2001/2002 e 2003/2004, o valor obtido em ambos episódios foi 34 µg m⁻³.

Em média, as estações mais frias apresentaram as maiores concentrações de MP₁₀, em concordância com os resultados de alguns pesquisadores (Panther et al. 1999; Castanho and Artaxo, 2001; Querol et al., 2004).

FIGURA 13. Perfil da concentração média mensal de MP₁₀ e Variáveis Meteorológicas – temperaturas média, máxima e mínima; velocidade do vento; e precipitação acumulada – nas campanhas de 2001/2002 e 2003/2004

4.3 n-Alcanos no aerossol

A concentração média total de n-alcanos ($C_{15} - C_{33}$), incluindo pristano e fitano, encontrada na primavera de 2001 foi de 10.699 pg m^{-3} , sendo a menor média em toda a campanha; no verão de 2001/2002 a média teve valor de 10.732 pg m^{-3} ; seguida por um aumento considerável no outono de 2002, a maior média obtida em toda a campanha (34.710 pg m^{-3}). Na **TAB. 9** estão apresentadas as faixas das concentrações individuais de n-alcanos conforme a sazonalidade.

Na campanha 2003/2004 os valores das concentrações médias totais obtidas para o outono de 2003 foi 34.021 pg m^{-3} ; seguida pelo inverno, que obtivemos o valor de 20.239 pg m^{-3} ; enquanto na primavera a concentração média total foi de 15.853 pg m^{-3} ; havendo uma redução ainda maior no verão 2003/2004, o valor obtido foi 12.206 pg m^{-3} ; tornando a elevar a concentração no outono de 2004 (21.370 pg m^{-3}).

Nessa fração de n-alcanos foram identificados dois compostos ramificados considerados traçadores de queima de derivados de petróleo: o pristano e o fitano (Kalaitzoglou et al. 2004), cujas estruturas estão representadas abaixo:

- 2,6,10,14-tetrametilpentadecano (pristano)

- 2,6,10,14-tetrametilhexadecano (fitano)

A maior concentração média de pristano e de fitano foram encontradas no outono de 2002 (403 e 383 pg m^{-3} , respectivamente). Na **FIG. 14** são mostrados os resultados das concentrações médias individuais e totais dos n-alcanos.

TABELA 9. Faixa da Concentração Individual Sazonal de n-Alcanos (pg m⁻³)

Espécie	Primavera/01 (n=7)	Verão 01/02 (n=8)	Outono/02 (n=8)	Outono/03 (n=6)	Inverno/03 (n=7)	Primavera/03 (n=7)	Verão/03 (n=6)	Outono/04 (n=5)
C15	51 – 518	170 – 1640	150 – 3775	4 – 47	3 – 84	4 – 60	2 – 115	38 – 75
C16	54 – 168	15 – 252	28 – 661	6 – 125	11 – 180	5 – 147	2 – 398	232 – 730
C17	215 – 492	73 – 1336	104 – 2386	83 – 366	62 – 413	6 – 224	52 – 319	213 – 393
Pristano	120 – 315	26 – 601	45 – 1310	80 – 351	57 – 397	31 – 280	50 – 268	180 – 357
C18	343 – 812	69 – 1559	97 – 696	245 – 861	61 – 461	19 – 341	138 – 781	442 – 995
Fitano	221 – 437	34 – 734	56 – 1.380	163 – 725	62 – 394	8 – 244	118 – 303	182 – 378
C19	296 – 893	148 – 1050	135 – 2745	157 – 886	29 – 418	14 – 349	184 – 744	343 – 811
C20	160 – 417	89 – 816	106 – 3477	116 – 863	48 – 384	99 – 512	187 – 726	341 – 998
C21	90 – 358	58 – 528	115 – 4327	87 – 1021	85 – 540	133 – 516	147 – 547	252 – 1154
C22	58 – 506	35 – 812	196 – 6886	116 – 1661	219 – 946	152 – 709	146 – 400	214 – 1898
C23	119 – 547	106 – 745	187 – 11373	194 – 3692	312 – 1363	171 – 1579	182 – 799	565 – 2012
C24	151 – 1384	314 – 1607	449 – 17672	314 – 6643	469 – 2393	240 – 3121	267 – 1104	814 – 2617
C25	239 – 1151	225 – 1227	311 – 13844	595 – 9223	568 – 3850	316 – 5176	452 – 1938	1148 – 5697
C26	220 – 1274	248 – 1389	332 – 10727	515 – 8858	357 – 3686	236 – 5702	429 – 1861	812 – 3712
C27	326 – 1562	302 – 2.152	400 – 11019	697 – 10187	421 – 5262	285 – 7761	554 – 2601	977 – 4125
C28	248 – 1171	218 – 1500	280 – 6401	471 – 7123	241 – 3088	200 – 5634	390 – 2038	789 – 3062
C29	331 – 1797	344 – 1957	303 – 7299	634 – 9661	294 – 8948	222 – 9606	579 – 2442	800 – 3154
C30	125 – 758	28 – 968	149 – 3148	254 – 4630	76 – 2103	50 – 4021	219 – 1159	486 – 1735
C31	264 – 1227	54 – 1029	188 – 8599	492 – 10768	217 – 8424	121 – 11526	486 – 2071	719 – 2405
C32	58 – 498	62 – 654	37 – 3257	174 – 4078	50 – 1986	nd – 3823	nd – 974	280 – 974
C33	78 – 452	47 – 512	69 – 5000	278 – 9135	65 – 4666	65 – 5822	234 – 952	296 – 1061

FIGURA 14. Gráfico da concentração média individual de n-alcenos nas campanhas de (a) 2001/2002 ; (b) 2003/2004; e (c) concentração média total por sazonalidade

Com o objetivo de distinguir as contribuições de fontes biogênicas daquelas de combustíveis fósseis foi calculado o índice preferencial de carbono (IPC) e a porcentagem de cera de plantas em n-alcanos. O $IPC > 1,5$ na faixa de $C_{25}-C_{35}$ leva a confirmação de fontes biogênicas do material particulado e $IPC \sim 1,0$, para os n-alcanos abaixo de C_{23} , com distribuição sem predominância ímpar-par, indicam contribuição da queima de combustíveis fósseis (Simoneit, 1984; Cincinelli et al., 2003; Kalaitzoglou et al., 2004).

Na primavera e verão 2001/2002, e outono 2002, foram encontrados as maiores contribuições de fontes petrogênicas (99,9%), provavelmente pelo fato da pouca ocorrência de chuvas nos referidos períodos de amostragens. Nas análises das amostras de outono, inverno e primavera de 2003 tivemos as mais altas contribuições biogênicas (22, 23 e 25%, respectivamente).

Segundo Azevedo et al. (1999) a distribuição de carbono máximo (C_{max}) na série de n-alcanos, também nos fornece a indicação da contribuição petrogênica e biogênica: para $C_{max} \geq 27$, assinaturas biogênicas; $C_{max} > 23$ e < 26 , assinaturas mistas; e $C_{max} < 23$, assinaturas petrogênicas. Nas amostras de outono de 2004, o $C_{max} = C_{25}$ sugere multiplicidade de fontes diversas de emissão desses compostos. Na **TAB. 10** são apresentados os resultados obtidos destes indicadores nas campanhas 2001/2002 e 2003/2004.

TABELA 10. A média do Índice Preferencial de Carbono (IPC); porcentagem de contribuição Biogênica (%Bio) e Petrogênica (%Petro) e Carbono Máximo (C_{max})

Estação	¹ IPC total	² % cera de plantas		C_{max}
	Média	% Bio	% Petro	
Primavera 01	1,3	0,1	99,9	$C_{24, 27, 29}$
Verão 01/02	1,1	0,1	99,9	$C_{24, 27, 29}$
Outono 02	1,3	0,1	99,9	$C_{24, 25, 27}$
Outono 03	1,6	22	78	$C_{27, 29, 31}$
Inverno 03	1,6	25	75	$C_{27, 29, 31}$
Primavera 03	1,6	23	77	$C_{27, 29, 31}$
Verão 03/04	1,4	16	84	$C_{27, 28, 31}$
Outono 04	1,2	13	87	$C_{25, 27, 29}$

$$^1 IPC_T = \Sigma(C_{17}-C_{33}) / \Sigma(C_{16}-C_{32})$$

$$^2 \% \text{ cera } C_n = \Sigma(C_n - 0,5(C_{n-1} + C_{n+1})) / \Sigma \text{alcanos} \times 100\%$$

4.4 HPA no aerossol

Foram analisadas 20 amostras na campanha 2001/2002 e 31 amostras na campanha 2003/2004.

Na primavera de 2001 a concentração média de HPA variou entre 5 pg m⁻³ (Ant) a 62 pg m⁻³ (Ind). No verão 2001/2002 os valores foram os mais baixos, estiveram entre 2 pg m⁻³ (Ant) e 43 pg m⁻³ (Cri), tornando a aumentar no outono (6 pg m⁻³ para Ant a 135 pg m⁻³ para BaA).

A concentração media, na segunda campanha, variou de 53 pg m⁻³ (Ant) a 1452 pg m⁻³ (Cri) no outono de 2003. Nesse inverno os valores variaram entre 51 pg m⁻³ a 749 pg m⁻³, também para o antraceno e criseno, respectivamente; na primavera de 2003, os valores obtidos foram 59 a 505 pg m⁻³ para fenantreno e criseno, respectivamente; os valores da concentração no verão 2003/2004 estiveram entre 31 pg m⁻³ a 285 pg m⁻³ para o fenantreno e benzo(b)fluoranteno; e no outono 2004 encontramos 32 (Ant) a 267 pg m⁻³ (Cri).

Na **TAB. 11** são apresentadas as faixas das concentrações individuais de HPA conforme a sazonalidade. As médias das concentrações individuais e totais de HPA são representadas na **FIG. 15**.

A maior concentração média total de HPA por sazonalidade foi encontrada no outono de 2003 (7716 pg m⁻³), e esse valor é 27 vezes mais alto do que aquela encontrada no verão de 2001/2002 (284 pg m⁻³). Este resultado no outono de 2003 pode estar associado à redução das chuvas e às baixas temperaturas ocorridas neste período.

Observa-se na **FIG. 16** que a temperatura mais alta pode ter favorecido a volatilização dos HPA no verão e a velocidade dos ventos foi bem mais alta (~13 m/s em janeiro de 2002; 4m/s em novembro de 2003) propiciando a dispersão dos poluentes.

TABELA 11. Faixa da concentração individual sazonal de HPA (pg m⁻³)

Espécie	Primavera 01 (n=6)	Verão 01/02 (n=7)	Outono 02 (n=7)	Outono 03 (n=6)	Inverno 03 (n=7)	Primavera 03 (n=7)	Verão 03/04 (n=6)	Outono 04 (n=5)
Fenantreno	nd – 14	nd – 9	nd – 57	14 – 454	nd – 163	nd – 143	nd – 95	30 – 99
Antraceno	nd – 8	nd – 3	nd – 6	7 – 218	nd – 87	nd – 1.162	21 – 64	6 – 97
Fluoranteno	4 – 15	5 – 24	1 – 52	137 – 742	nd – 484	4 – 503	31 – 179	3 – 249
Pireno	12 – 48	17 – 59	2 – 126	202 – 1.036	nd – 554	28 – 610	54 – 238	106 – 285
Benzo(a)antraceno	1 – 118	8 – 49	19 – 367	263 – 1.912	84 – 1.465	23 – 777	46 – 242	59 – 272
Criseno	12 – 78	nd – 112	29 – 279	369 – 2.482	162 – 1.231	33 – 1.668	74 – 360	150 – 526
Benzo(b)fluoranteno	9 – 78	11 – 74	29 – 125	209 – 1.982	311 – 1.744	96 – 1.345	145 – 585	65 – 162
Benzo(k)fluoranteno	11 – 129	12 – 90	47 – 206	367 – 1.415	82 – 479	22 – 985	60 – 294	45 – 178
Benzo(e)pireno	11 – 106	25 – 66	39 – 279	438 – 1.716	112 – 909	22 – 1.461	69 – 260	88 – 371
Benzo(a)pireno	14 – 85	10 – 96	22 – 181	304 – 1.683	48 – 700	17 – 845	30 – 178	43 – 226
Indeno(1,2,3-cd)pireno	11 – 157	16 – 74	26 – 145	168 – 467	44 – 1.092	nd – 333	22 – 87	26 – 115
Dibenzo(a,h)antraceno	nd – 143	6 – 38	10 – 164	90 – 210	34 – 421	nd – 154	30 – 76	29 – 52
Benzo(ghi)perileno	8 – 127	13 – 56	20 – 137	399 – 1.357	104 – 775	nd – 969	37 – 271	64 – 332

A maior concentração individual sazonal de HPA obtida está em **negrito**

nd. = não determinado, valor menor que o limite de detecção

FIGURA 15. Gráfico da concentração média individual de HPA nas campanhas de (a) 2001/2002 ; (b) 2003/2004; e (c) média total por sazonalidade

FIGURA 16. Perfil da concentração média mensal de HPA total e Variáveis Meteorológicas – temperaturas média, máxima e mínima; velocidade do vento; e precipitação acumulada – nas campanhas de 2001/2002 e 2003/2004

Estudos realizados durante as ultimas décadas mostram que HPA tem variações significantes em sua composição por diferentes fontes de combustão (Khalili et al., 1995), desta forma, alguns autores atribuem fontes de emissão quando calculadas as razões entre alguns HPA (Grimmer, 1983; Sicre et al. 1987; Vasconcellos et al., 2003).

O BaP e BeP são emitidos na mesma concentração para a atmosfera, no entanto BeP é geralmente selecionado como composto de referência, porque é relativamente estável na atmosfera (Nielsen et al. 1996; Panther et al, 1999).

Na **TAB. 12** são apresentadas as razões diagnósticas de HPA e as respectivas atribuições das fontes.

Comparando algumas razões para as estações estudadas se verifica que as fontes de emissão nas estações são as mesmas, e uma multiplicidade de fontes é sugerida: queima de óleo, queima de carvão, emissões de veículos e transporte atmosférico de poluentes.

As razões BaP/BeP abaixo de 1 em 90% das amostras (46 amostras) sugerem que o material particulado tenha sofrido reações fotoquímicas durante o transporte atmosférico. As reações dependem da intensidade da radiação solar, e isto é esperado nos meses quentes e nos trópicos (Panther et al, 1999).

A razão diagnóstica, média por sazonalidade, de BeP/(BeP+BaP) entre 0,53 e 0,64 (verão 2001 e verão 2004, respectivamente), pode sugerir emissões por fontes veiculares a gasolina (Sicre et al. 1987; Li and Kames 1993; Miguel et al. 1998).

A razão média Fla/(Fla+Pir) entre 0,27 a 0,40 nas campanhas sugerem contribuições da queima de óleo de motor (Sicre et al, 1987) e de 0,42 a 0,47 podem ser emissões de veículos a gasolina e fuligem de carvão (Sicre et al, 1987; Grimmer, 1983).

Os valores obtidos nas razões InP/(InP+BPe) indicaram forte contribuição de fuligem de carvão e emissão de exaustão de motores a diesel na campanha 2001/2002 e na campanha 2003/2004, houve contribuição de combustão de carvão e óleo usado de motor (Sicre et al, 1987; Kalaitzoglou et al., 2004).

TABELA 12. Razões entre HPA atribuídas a fontes específicas

	Emissão veicular	Exaustão (Gasolina)	Exaustão (diesel)	Combustão de madeira	Óleo usado (motor)	Combustão (carvão)
Fen/(Fen+Ant)	-	0,65 – 0,89 ^a	-	-	~0,78 ^a	-
Fla/(Fla+Pir)	0,41 – 0,49 ^{bc}	0,35 – 0,51 ^a	-	-	0,26 – 0,44 ^a	0,56 – 0,60 ^a
BaA/(BaA+Cri)	0,38 – 0,60 ^{bc}	-	-	-	~0,5 ^a	0,39 – 0,47 ^a
BeP/(BaP+BeP)	0,47 – 0,76 ^c	0,48 – 0,58 ^a	-	-	0,54 – 0,74 ^a	0,37 – 0,49 ^a
InP/BPe	0,51 – 0,57 ^d	-	0,33 ^a	-	-	-
BaA/Cri	0,54 – 1,3 ^d	-	-	-	-	-
Cri/BeP	-	2,5 ^b	0,78 – 2,02 ^{be}	2,4 ^b	-	-

^aSicre et al., 1987^bLi and Kamens, 1993^cMiguel et al., 1998^dVasconcellos et al., 2003^eKhalili et al., 1995

A razão Fen/(Fen+Ant) nas amostragens realizadas na primavera e verão de ambas as campanhas indicaram predominância das emissões de carros movidos à gasolina. A razão média de BaA/(BaA+Cri) entre 0,31 a 0,51 sugerem contribuição de fuligem e queima de carvão em ambas as campanhas (Sicre et al, 1987; Grimmer, 1983).

A razão média de BaA/Cri ($0,68 \pm 0,17$) encontrado neste estudo está de acordo com os obtidos por Vasconcellos et al (2003), que sugerem contribuições por emissões veiculares.

Na **TAB. 13** são mostrados os resultados das razões diagnosticas calculadas com base nas concentrações obtidas durante as campanhas de 2001/2002 e 2003/2004.

Os compostos criseno e benzo[e]pireno foram predominantes nesse trabalho e em outros já publicados (Castellano et al., 2003; Fang et al., 2004; Kalaitzoglou et al., 2004).

TABELA 13. Faixa das razões diagnosticas sazonais, referentes às campanhas de 2001/2002 e 2003/2004

	Fla/(Fla+Pir)	BaA/(BaA+Cri)	BeP/(BeP+BaP)	InP/(InP+BPe)	Fen/(Fen+Ant)
Primavera 01	0,21 – 0,32	0,11 – 0,60	0,44 – 0,75	0,40 – 0,65	0,63 – 0,65
Verão 01/02	0,23 – 0,35	0,21 – 0,37	0,41 – 0,71	0,54 – 0,59	0,76 – 0,88
Outono 02	0,28 – 0,33	0,30 – 0,57	0,51 – 0,69	0,38 – 0,60	0,90
Outono 03	0,28 – 0,46	0,20 – 0,52	0,51 – 0,64	0,25 – 0,30	0,39 – 0,90
Inverno 03	0,39 – 0,57	0,26 – 0,60	0,55 – 0,70	0,29 – 0,59	0,14 – 0,77
Primavera 03	0,12 – 0,60	0,29 – 0,42	0,49 – 0,72	0,22 – 0,66	0,68 – 0,85
Verão 03/04	0,29 – 0,44	0,33 – 0,43	0,59 – 0,70	0,24 – 0,65	0,1 – 0,82
Outono 04	0,39 – 0,49	0,28 – 0,49	0,51 – 0,67	0,22 – 0,29	0,27 – 0,91

O criseno é indicador de queima de óleo industrial, emissão veicular a gasolina e de incineradores (Yang et al., 1998; Fang et al., 2004) e associado a BbF, sugere emissões principalmente a diesel (Vasconcellos et al., 2003).

O BeP segundo os estudos realizados por Yang et al. (1998) é um dos indicadores de fontes estacionárias (emissões industriais) e juntamente emitido com Ant, Fla, Pi podem sugerir emissões provenientes da queima de diesel. Além disso, a razão BeP/BaP é um importante indicador de fotodegradação, pois serve como índice do *aging* das partículas do ar (Bi et al., 2003).

O composto BPe, que pode ser usado como traçador de emissão veicular (Miguel et al., 1998; Cincinelli et al., 2003) esteve presente entre os quatro mais predominantes neste estudo, especialmente na primavera e outono em ambas as campanhas (7,5 – 12,2%). A razão BPe/BeP é usada como indicadora de tráfego, uma alta razão indica alta contribuição de tráfego (Nielsen et al., 1996; Bi et al., 2003).

A porcentagem de contribuição de cada HPA encontrada durante as amostragens está apresentada na **TAB. 14**.

TABELA 14. Porcentagem média da contribuição individual sazonal de HPA (%)

% HPA _{IND} / ΣHPA								
Espécie	Primavera 01 (n=6)	Verão 01/02 (n=7)	Outono 02 (n=7)	Outono 03 (n=6)	Inverno 03 (n=7)	Primavera 03 (n=7)	Verão 03/04 (n=6)	Outono 04 (n=5)
Fenantreno	1,7	1,9	3,5	1,7	1,3	1,8	2,0	3,5
Antraceno	1,1	0,6	0,7	0,7	1,0	9,6	2,4	1,9
Fluoranteno	2,5	4,0	2,6	4,5	5,1	5,6	6,0	7,7
Pireno	6,6	9,3	6,4	6,5	5,7	5,8	8,6	10,1
Benzo(a)antraceno	8,3	7,0	14,9	9,9	11,3	7,4	8,1	9,8
Criseno	10,8	15,2	14,2	18,8	14,6	15,3	13,4	16,1
Benzo(b)fluoranteno	7,5	9,0	6,9	10,1	13,8	14,8	19,0	7,1
Benzo(k)fluoranteno	9,2	11,4	9,4	9,8	4,6	7,4	10,1	6,7
Benzo(e)pireno	11,8	12,7	13,3	13,0	12,4	14,0	10,5	12,1
Benzo(a)pireno	8,6	11,2	9,2	9,2	8,5	8,2	6,2	7,9
Indeno(1,2,3-cd)pireno	14,0	9,3	8,9	3,6	9,7	4,1	3,5	3,7
Dibenzo(a,h)antraceno	6,7	4,6	3,9	2,0	3,4	1,9	3,0	2,4
Benzo(ghi)perileno	12,2	7,1	7,9	10,1	10,6	11,4	7,5	11,0

As maiores contribuições (%) de HPA por sazonalidade estão em negrito

Comparando as concentrações médias totais de HPA encontradas no inverno na cidade de São Paulo, este trabalho apresenta concentrações mais altas ($5,14 \text{ ng m}^{-3}$) do que aquelas encontradas no inverno de 2000 ($3,10 \text{ ng m}^{-3}$) no mesmo sítio (Vasconcellos et al., 2003). E o composto BaP, considerado mutagênico foi encontrado em maior concentração média no outono de 2003 (708 pg m^{-3}) e essa concentração é 22 vezes mais alta daquela encontrada no verão de 2001/2002 (32 pg m^{-3}) e 2,5 vezes mais alta quando comparada com o estudo realizado no inverno de 2000 (280 pg m^{-3}) (Vasconcellos et al., 2003). Uma comparação dos níveis de HPA no inverno de 1999, 2000, 2002 e 2003 é mostrada na **FIG. 17**.

FIGURA 17. Comparação dos níveis de HPA no inverno de 1999, 2000, 2002 e 2003 no sítio IAG-USP

Com base nos resultados obtidos verificou-se que BkF (6123 pg m^{-3}) e InP (2239 pg m^{-3}) foram predominantes no inverno de 2002, indicando alta contribuição veicular.

4.5 Comparação entre MP_{10} , HPA e n-alcanos

Um critério para caracterizar a fração do material particulado, sugerido por Bourotte et al. (2005) é determinar os grupos de HPA derivados de combustão (Fla, Pir, Cri, BbF, BkF, BaA, BeP, BaP, InP, BPe) e os que apresentam propriedades carcinogênicas (BbF, BkF, BaP, InP, BaA). Na **TAB. 15** é mostrado o resumo dos resultados obtidos no material particulado MP_{10} deste estudo.

A maior concentração de HPA carcinogênicos foi encontrada no outono de 2002 (49,2%), seguida pelo inverno de 2003 (47,9%). No inverno de 2003 obteve-se a maior porcentagem de HPA derivados de combustão (96,3%).

Este fenômeno foi consistente com estudos previstos para esta estação do ano, quando fatores meteorológicos, como inversão térmica, baixa camada limite, baixa frequência de chuva e baixa radiação ultravioleta, associados ao aumento de combustíveis fósseis podem afetar a concentração de HPA (Rossi et al., 1995; Vasconcellos et al., 2003; Bourotte et al., 2005).

Pelo resultado obtido verificou-se que no verão de 2001/02 foram encontrados um dos maiores níveis de HPA derivados de combustão (96,3%) e HPA carcinogênicos (47,9%), isto pode estar relacionado à baixa precipitação, que houve neste período de amostragem (vide **FIG. 16**).

TABELA 15. A porcentagem de contribuição dos HPA derivados de combustão e carcinogênicos

HPA	% contribuição sazonal de HPA							
	P 01	V 02	O 02	O 03	I 03	P 03	V 04	O 04
Derivados de combustão								
(Fla, Pir, Cri, BbF, BkF, BaA, BeP, BaP InP, BPe)	91,5	96,3	93,5	95,6	96,3	93,9	92,8	92,1
Carcinogênicos								
(BbF, BkF, BaP, InP, BaA)	47,6	47,9	49,2	42,6	47,9	41,9	46,8	35,2
P (01; 03) = primavera (2001; 2003)								
V (02; 04) = verão (2002; 2004)								
O (02; 03; 04) = outono (2002; 2003; 2004)								
I (03) = inverno (2003)								

A correlação entre a concentração média de material particulado MP₁₀ e a concentração média total de n-alcanos e HPA mensalmente, foram significantes na campanha 2003/2004 ($R^2 = 0,9$ e $R^2 = 0,7$, respectivamente), sugerindo que as emissões dos poluentes são provenientes das mesmas fontes. Os resultado dos coeficientes de determinação (R^2) são apresentados na **FIG. 18**.

FIGURA 18. Gráfico do coeficiente de determinação (R^2) entre MP₁₀ e: **a)** n-alcanos; **b)** HPA na campanha de 2003/2004

Na **Fig. 19** são mostradas as variações mensais, em ambas as campanhas, das concentrações médias do material particulado coletado e as concentrações médias totais de n-alcanos e HPA.

FIGURA 19. Comparação da concentração média mensal de MP₁₀ durante as campanhas 2001/02 e 2003/04 entre: a) n-Alcanos ; b) HPA

4.6 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (**ACP**) é uma técnica estatística multivariada que tem como princípio transformar o conjunto de dados originais de variáveis em um conjunto menor de combinações lineares, respondendo pela maioria da variância de todos os dados. A principal função desta análise é a redução do número de variáveis, retendo a informação original tanto quanto possível, e assim as variáveis podem se agrupar por características semelhantes em fatores (Fang et al., 2004).

Atualmente é usada como uma ferramenta adicional para auxiliar na caracterização das principais fontes de emissão de compostos, principalmente em ciências atmosféricas (Tsapakís e Stephanou, 2005; Kalaitzoglou et al, 2004).

A análise de componentes principais foi efetuada através do programa *Statística* versão 6.0. Foi formado um conjunto de dados de 16 variáveis e 51 amostras, fornecendo um total de 816 observações, dos quais foram retidos apenas os componentes com autovalores >1 . Os três fatores obtidos explicam 75,8% do total da variância dos dados.

Na **TAB. 16** são fornecidos os resultados obtidos da análise de fatores da concentração de 13 HPA e três parâmetros meteorológicos, durante as campanhas 2001-2002 e 2003-2004 e a cumunalidade das variáveis.

O **fator 1** explica 57,5% da variância total dos dados. As variáveis dividiram-se em dois grupos, um deles contendo os HPA (Fen, Ant, Fla, Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BeP, BaP, InP, DBA e BPe) com pesos negativos; e o outro é formado pelos parâmetros meteorológicos (temperatura, velocidade do vento e chuva), com pesos positivos. O grupo dos HPA apresentou pesos altos ($>0,7$), exceto Ant, com peso baixo ($<0,3$) e BbF e InP, com peso moderado (0,3 a 0,7). Estes pesos altos entre os HPA sugerem a multiplicidade de fontes de emissão no sítio de amostragem.

Com base nos estudos realizados nas medidas de túneis no inverno de 2000, pode-se sugerir a característica do perfil de alguns HPA provenientes de emissões veiculares dos combustíveis usadas na RMSP (Vasconcellos et. al., 2003). Pireno, criseno e fluoranteno são emitidos especialmente por motores movidos a gasool, enquanto criseno, pireno e benzo[a]antraceno são emitidos especialmente por veículos a gasool e diesel (Vasconcellos et. al., 2003).

Nos trabalhos de Bourotte et al. (2005), Fla, Pir, Cri e InP caracterizam emissão veicular a diesel e gasolina. Enquanto Cri, BaP, Fla e Pir estão associados com combustão de madeira e Fen, Fla e Pir indicam combustão de diesel. O BaP é apontado como traçador de combustão de madeira. Os compostos BaA, Cri, Pir, Fen e Fla sugerem combustão de gás natural e BaA é o traçador desta fonte. Segundo estudos previstos por Fang et al, (2004) Pir, Fen e Fla são indicadores de emissão por incineração e InP e BPe indicam emissão por queima de gasolina.

Tabela 16. Resultada da análise de fatores da concentração de HPA e variáveis meteorológicas nas campanhas 2001-2002 e 2003-2004

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	h
Fen	-0,812	0,063	0,242	0,72
Ant	-0,042	0,866	0,261	0,82
Fla	-0,929	0,024	0,135	0,88
Pir	-0,935	0,051	0,149	0,90
BaA	-0,946	0,019	0,031	0,90
Cri	-0,922	0,009	0,054	0,85
BbF	-0,480	0,046	-0,160	0,26
BkF	-0,835	-0,037	0,145	0,72
BeP	-0,952	-0,031	0,074	0,91
BaP	-0,969	-0,012	0,122	0,95
InP	-0,699	-0,026	-0,296	0,58
DBA	-0,785	0,020	-0,270	0,69
BPe	-0,970	-0,027	0,026	0,94
Temperatura (°C)	0,394	-0,101	0,699	0,65
Veloc. Vento (Km/h)	0,215	0,870	-0,004	0,80
Chuva (mm)	0,173	-0,246	0,670	0,54
Autovalor	9,19	1,59	1,34	-
% Variância explicada	57,5	9,9	8,4	-
% Cumulativa	57,5	67,4	75,8	-

Valores com módulos maiores que 0,700 estão em negrito (fatores 1, 2 e 3)

Cumunalidade (h) = (fator 1)² + (fator 2)² + (fator 3)²

No segundo grupo, a temperatura apresentou peso moderado e foram obtidos pesos baixos para a velocidade do vento e chuva.

O **fator 2** explica 9,9% de variância total. Neste fator o grupo com pesos positivos são formados especialmente por velocidade do vento e antraceno, com altos pesos. Este composto (Ant) foi a espécie que teve as menores concentrações em todas as campanhas, principalmente nas estações quentes e úmidas, isto pode sugerir que suas concentrações no ar foram as mais afetadas pela meteorologia que os demais compostos. A velocidade do vento apresenta efeito direto sobre o Ant, podendo associá-la à sua volatilidade.

O **fator 3**, explica 8,4% da variância total. Neste fator as variáveis mais relevantes, com pesos positivos e moderados, foram temperatura e chuva, sugerindo o efeito destas variáveis meteorológicas sobre as concentrações de HPA.

A cumunalidade das variáveis calculada para os três fatores está acima de 50, indicando resultados significativos, exceto para o BbF (0,26).

Na **Fig. 20** são mostradas as projeções das 51 amostras de HPA analisadas, e estão em concordância com os resultados obtidos.

As projeções extraídas da análise de componentes principais, primavera (Pri), verão (Ver), outono (Out) e inverno (Inv) formam quatro grupos, sugerindo a influência sazonal sobre as concentrações de HPA. Os valores positivos no eixo do fator 1 indicam uma tendência à baixa concentração de HPA e os valores negativos uma tendência ao aumento da concentração de HPA. O segundo fator está associado a variáveis meteorológicas.

Com base nos estudos realizados verificou-se que no outono e no inverno de 2003 apresentaram as maiores concentrações de material particulado e de HPA. Neste período houve baixa precipitação e maior variação de temperatura em relação aos demais períodos de amostragens, resultando em relativa dispersão dos dados.

Valendo-se dos resultados obtidos nas projeções de ACP, por meio do programa *Statistica* versão 6.0, pode-se identificar a amostra e sugerir as possíveis causas de sua posição no gráfico.

Assim, a amostra 11, coletada na primavera 2003 (18/11/2003), apresentou redução na concentração total de HPA ($1,6 \text{ ng m}^{-3}$) e a maior concentração de antraceno (1162 pg m^{-3}), um dos marcadores de queima de combustíveis fósseis (Tsapakís and Stephanou, 2005). Com base nestes resultados, pode-se sugerir que houve efeitos da temperatura, chuva e velocidade do vento.

A amostra 39 (outono de 2003) foi coletada durante um longo período de ausência de chuva, com velocidade de vento quase nula e uma temperatura de 20°C , resultando na maior concentração total de HPA de toda a campanha ($13,6 \text{ ng m}^{-3}$).

Figura 20. Resultado da projeção das amostras de HPA extraídas da análise de componentes principais

5. CONCLUSÕES

As condições meteorológicas típicas nos meses mais frios e secos (outono e inverno) favoreceram a acumulação de poluentes atmosféricos, resultando em valores mais altos das concentrações do material particulado MP_{10} , HPA e n-alcanos estudados do que aqueles nas estações úmidas e quentes (primavera e verão).

A velocidade do vento apresenta efeito direto sobre os HPA, levando à dispersão destes compostos, podendo associá-la à volatilidade. Enquanto a chuva sugere efeito inverso à concentração dos HPA, ou seja, um aumento na precipitação pode ocorrer diminuição nas suas concentrações.

Na fração dos alcanos observou-se que nas estações primavera e verão 2001/2002, e outono 2002, foram encontrados as maiores contribuições de fontes petrogênicas e no inverno de 2003 observou-se a maior contribuição biogênica.

Nas amostras de outono de 2004, a predominância de $C_{max} = C_{25}$ sugere multiplicidade de fontes de emissão de n-alcanos.

Também foram identificados dois compostos ramificados considerados traçadores de queima de derivados de petróleo: o pristano e o fitano. As maiores concentrações desses compostos foram encontradas nos outonos.

A maior concentração média total de HPA por sazonalidade encontrada no outono de 2003 (7716 pg m^{-3}) pode estar associado à redução das chuvas, baixa velocidade de vento e às baixas temperaturas ocorridas neste período.

O composto BaP, considerado mutagênico foi encontrado em maior concentração média no outono de 2003 (708 pg m^{-3}) e essa concentração é 22 vezes mais alta em relação à encontrada no verão de 2001/2002 (32 pg m^{-3}).

Comparando algumas razões entre os HPA verificou-se neste estudo que as fontes de emissão nas estações são as mesmas, e uma multiplicidade de fontes é sugerida: emissões de veículos, que contribui potencialmente, seguido por queima de óleo, emissões industriais e ocorrência de transporte atmosférico de poluentes.

A maior contribuição de HPA carcinogênicos ocorreu no outono de 2002, com 49,2% do total, que pode ser decorrente da baixa camada limite, diminuição de precipitação e da temperatura nesta época do ano.

A correlação significativa entre a concentração de material particulado MP_{10} e a concentração total de n-alcanos e HPA, sugerem as mesmas fontes de emissão dos poluentes.

Através da análise estatística dos dados de amostragens não foi possível associar a uma única fonte de emissão dos compostos estudados, mas sim a uma multiplicidade de fontes, predominando a contribuição veicular.

As análises de componentes principais sugerem a influência das variáveis meteorológicas nas concentrações de poluentes atmosféricos, havendo necessidade que se continuem as pesquisas e haja melhor compreensão do comportamento destes poluentes atmosféricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALDRIN, M. AND HAFF, I. H. Generalised additive modelling of air pollution, traffic volume and meteorology. **Atmos. Environ.**, v. 39, p. 2145-2155, 2005.
2. ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. –T .; RAJTA, I. Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. **NIM B Beam Interact. Mat. & Atoms**, v. 189, p. 243-248, 2002.
3. AZEVEDO, D. A.; MOREIRA, L. S.; SIQUEIRA, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 33, p. 4987-5001, 1999.
4. AZEVEDO, D.A.; SANTOS, C.Y.M.; AQUINO NETO, F.R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. **Atmos. Environ.** v. 36, p. 2383-2395, 2002.
5. ATKINSON, R.; BAULCH, D. L.; COX, R. A.; CROWLEY, J. N.; HAMPSON, R. F.; HYNES, R. G.; JENKIN, M. E.; ROSSI, M. J.; TROE, J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reaction of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 4, p. 1461-1738, 2004.
6. BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
7. BI, X.; SHENG, G.; PENG, P.; CHEN, Y.; ZHANG, Z.; FU, J. Distribution of particulate and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. **Atmos. Environ.**, v. 37, p. 289-298, 2003.
8. BOUROTTE, C.; FORTI, M. C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; LOTUFO, P. A. A wintertime study of PAHs in the fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 39, p. 3799-3811, 2005.
9. BRAGA, BENEDITO; HESPANHOL, IVANILDO; CONEJO, L. G. J.; BARROS, L. T. M.; JÚNIOR, V. S. M.; PORTO, A. F. M.; NUCCI, R. L. N.; JULIANO A. M. N.; EIGER, S. **Introdução a Engenharia Ambiental**. Prentice hall, 2000. p. 170-173, 180-181, 194-206.
10. BRASSEUR, G. P., ORLANDO, J. J., TYNDALL, G. S. **Atmospheric chemistry and global change**. New York, USA: Oxford University Press, 1999.

-
11. BURTSCHER, H. Physical characterization of particulate emissions from diesel engine: a review. **J. Aerosol Sci.**, v. 36, p. 896-932, 2005.
 12. CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 4889-4902, 2001.
 13. CASTELLANO, A.V.; CANCIO, J. L.; ALEMÁN, P.S.; RODRÍGUEZ, J.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. **Environ. Inter.**, v. 29, p. 475-480, 2003.
 14. CETESB – Companhia De Tecnologia De Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 2004**. São Paulo, Brasil, 2005.
 15. CHEN, Y.; PENNER, J. E. Uncertainty analysis for estimate of the first indirect aerosol effect. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 5, p. 2935-2948, 2005.
 16. CICCIOI, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; ZACCHEI, P.; MIGUEL, A.H.; VASCONCELLOS, P.C. Formation and Transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. **J. Geoph. Res.**, v. 101(D14), p. 19567-19581, 1996.
 17. CINCINELLI, A.; MANDORLO, S.; DICKHUT, R.M.; LEPRI, L. Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy). **Atmos. Environ.**, v. 37, p. 3125-3133, 2003.
 18. DE MARTINIS, B. S.; KADO, N. Y.; CARVALHO, L. R. F.; OKAMOTO, R. A.; GUNDEL, L. A. Genotoxicity of fractionated organic material in airborne particles from São Paulo, Brazil. **Mutat. Res.**, v. 446, p. 83-94, 1999.
 19. DE MARTINIS, B.; KADO, N. Y.; CARVALHO, L. R. F.; OKAMOTO, R.; GUNDEL, L. A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in São Paulo, Brazil. **Atmos. Environ.**, v.36, p. 307-314, 2002.
 20. FANG, G. C.; WU, Y. S.; CHEN, M. H.; HO, T. T.; HUANG, S. H.; RAU, J. Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 3385-3391, 2004.
 21. FERNANDES, M. B. AND BROOKS, P. Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds. **Chemosphere**, v. 53, p. 447- 458, 2003.

-
22. FINLAYSON-PITTS, B.J. AND PITTS JR., J.N. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particles. **Science**, v. 276, p. 1045-1051, 1997.
23. GELENCSE, A.; VARGA, Z. Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 5, p. 2823-2831, 2005.
24. GERASOPOULOS, E.; ANDREAE, M. O.; ZEREFOS, C. S.; ANDREAE, T. W.; BALIS, D.; FORMENTI, P.; MERLET, P.; AMIRIDIS, V.; PAPASTEFANOU, C. Climatological aspects of aerosol optical properties in Northern Greece. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 3, p. 2025-2041, 2003.
25. GODOI, A. F.K.; RAVINDRA, K.; GODOI, R.H.M.; ANDRADE, S.J.; SANTIAGO-SILVA, M.; VAECK, L.; GRIEKEN, R. Fast chromatograph determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols samples from sugar cane burning. **J. Chrom A**, v. 1027, p. 49-53, 2004.
26. GRIFFIN, R. D. **Principles of Air Quality Management**. Lewis Publishers, USA, 1994.
27. GRIMMER, G. **Environmental carcinogens polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry, occurrence, biochemistry, carcinogenicity**. Boca Raton: CRC Press, 1983.
28. GUIMARÃES, E. T.; DOMINGOS, M.; ALVES, E. S.; CALDINI JR., N.; LOBO, D. J. A.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; SALDIVA, P. H. N. Detection of the genotoxicity of air pollutants in and around the city of São Paulo (Brazil) with the *Tradescantia*-micronucleus (Trad-MCN) assay. **Environ. Exp. Botany**, v. 44, p. 1-8, 2000.
29. HARRISON, R. M. **Pollution: causes, effects and control**. 3. ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1996.
30. HATZIANASTASSIOU, N.; MATSOUKAS, C.; FOTIADI, A.; PAVLAKIS, K. G.; DRAKAKIS, E.; HATZIDIMITRIOU, D.; VARDAS, I. Global distribution of Earth's surface shortwave radiation budget. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 5, p. 2847-2867, 2005.
31. HERRMANN, P. AND HÄNEL, G. Wintertime optical properties of atmospheric particles and weather. **Atmos. Environ.**, v. 31, p. 4053-4062, 1997.
32. IGLESIAS, M.P.; MAHÍA, L.; LORENZO, S.M. A new methods for the simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. **Atmos. Environ.**, v. 37, p. 4171-4175, 2003.

-
33. JACOBSON, M. C.; HANSSON, H. -C.; NOONE, K. J.; CHARLSON, R. J. Organic atmospheric aerosols review and state of the science. **Reviews of Geophysics**, v. 38 (2), p. 267-294, 2000.
34. KADOWAKI, S. Characterization of carbonaceous aerosol in the Nagoya urban area. 2. Behavior and origin of particulate n-alkanes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 129-135, 1994.
35. KALAITZOGLU, M.; TERZI, E.; SAMARA, C. Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 2545-2560, 2004.
36. KHALILI, N. R.; SCHEFF, P. A.; HOLSEN, T. M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. **Atmos. Environ.**, v. 29, p. 533-542, 1995.
37. KAMEDA, Y.; SHIRAI, J.; KOMAI, T.; NAKANISHI, J.; MASUNAGA, S. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract. **Sci. Tot. Environ.**, v. 340, p. 71-80, 2005.
38. KISS, G.; PUCHONY, Z. V.; TOLNAI, B.; VARGA, B.; GELENCSE, A.; KRIVÁCSY, Z.; HLAVAY, J. The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. **Environ. Poll.**, v. 114, p. 55-61, 2001.
39. KUHN, T.; KRUDYSZ, M.; ZHU, Y.; FINE, P. M.; HINDS, W. C.; FROINES, J.; SIOUTAS, C. Volatility of indoor and outdoor ultrafine particulate matter near a freeway. **J. Aerosol Sci.**, v. 36, p. 291-302, 2005.
40. LANDULFO, E.; PAPAYANNIS, A.; ARTAXO, P.; CASTANHO, A. D. A.; FREITAS, A. Z.; SOUZA, R. F.; VIEIRA JUNIOR, N. D.; JORGE, M. P. M. P.; SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; MOREIRA, D. S. Synergetic measurements of aerosols over São Paulo, Brazil using LIDAR, sunphotometer and satellite data during the dry season. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 3, p. 1523-1539, 2003.
41. LEE, W.J.; WANG, Y.F.; LIN, T.C.; CHEN, Y.Y.; LIN, W.C.; KU, C.C.; CHENG, J.T. PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. **The Sci. Tot. Environ.**, v. 159, p. 185-200, 1995.
42. LI, C. K.; KAMENS, R. M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signature in receptor modeling. **Atmos. Environ.**, v. 27A, p. 523-532, 1993.

-
43. 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.
44. LOPES, A. W. E ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*, v. 9(5), p. 497-515, 1996.
45. MAGALHÃES, L. E. *A Questão Ambiental*. 1.ed. São Paulo, S.P.: Terragraf, 1994.
46. MAGALHÃES, D. *Determinação de compostos orgânicos em material particulado emitido em queimadas de cana de açúcar*. 2005. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
47. MANAHAN, S. E. *Fundamentals of environmental chemistry*. 2.ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
48. MIGUEL, A. H.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 450-455, 1998.
49. MILLER, J. C.; MILLER, J. N. *Estadística para química analítica*. 2.ed. versión en español. Addison-Wesley Iberoamericana.
50. MOGO, S.; CACHORRO, V. E.; FRUTOS, A. M. Morphological, chemical and optical absorbing characterization of aerosols in the urban atmosphere of Valladolid. *Atmos. Chem. Phys.*, v. 5, p. 2739—2748, 2005.
51. MORAWSKA, L.; HOFMANN, W.; HITCHINS-LOVEDAY, J.; SWANSON, C.; MENGERSSEN, K. Experimental study of the deposition of combustion aerosols in the human respiratory tract. *Aerosol Science*, v. 36, p. 939-957, 2005.
52. MOTELAY-MASSEI, A. ; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; CHEVREUIL, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmos. Environ.*, v. 37, p. 3135-3146, 2003.
53. NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados (NHPA): uma revisão metodológica. *Química Nova*, v. 23(6), p. 765-773, 2000.

-
54. NIELSEN, T. Traffic of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the center of a large city. **Atmos. Environ.**, v. 30, p. 3481-3490, 1996.
55. OKONA-MENSAH, K. B.; BATTERSHILL, J.; BOOBIS, A.; FIELDER, R. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. **Food and Chem. Toxic.**, v. 43, 1103-1116, 2005.
56. PALAU, J. L.; PÉREZ-LANDA, G.; DIÉGUEZ, J. J.; MONTER, C.; MILLÁN, M. M. The importance of meteorological scales to forecast air pollution scenarios on coastal complex terrain. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 5, p. 2771-2785, 2005.
57. PANTHER, B.C.; HOOPER, M.A.; TAPPER, N.J. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. **Atmos. Environ.**, v. 33, p. 4087-4099, 1999.
58. PARK, S. S.; KIM, Y. J.; KANG, C. H. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. **Atmos. Environ.**, v. 36, p. 2917-2924, 2002.
59. PETRY, T.; SCHMID, P.; SCHLATTER, C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Chemosphere**, v. 32, p. 639-648, 1996.
60. QIU, J.; ZONG, X.; ZHANG, X. A study of the scaling height of the tropospheric aerosol and its extinction coefficient profile. **J. Aerosol Sci.**, v. 36, p. 361-371, 2005.
61. QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; VIANA, M. M.; RODRIGUEZ, S.; ARTINANO, B.; SALVADOR, P.; SANTOS, S. G.; PATIER, R. F.; RUIZ, C. R.; DE LA ROSA, J.; DE LA CAMPA, A. S.; MENENDEZ, M.; GIL, J. I. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain. **J. Aerosol Sci.**, v. 35, p. 1151-1172, 2004.
62. RÉ-POPPI, N. AND SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 39, p. 2839-2850, 2005.
63. ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. Editora Bookman, Porto Alegre, 2004.
64. ROGGE, W. F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 636-651, 1993.

-
65. ROSSI C.; POLI P.; BUSCHINI A.; CASSONI F.; CATTANI S.; DEMUNARI E. Comparative investigations among meteorological conditions, air chemical-physical pollutants and airborne particulate mutagenicity: a long-term study (1990-1994) from a northern italian Town. **Chemosphere**, v. 30, p. 1829-1845, 1995.
66. RUCHIRAWAT, M.; NAVASUMRIT, P.; SETTACHAN, D.; TUNTAVIROON, J.; BUTHBUMRUNG, N.; SHARMA, S. Measurement of genotoxic air pollutant exposures in street vendors and school children in and near Bangkok. **Tox. Ap. Pharm.**, v. 206, p. 207-214, 2005.
67. SALDIVA, P. H. N.; CARVALHO-OLIVEIRA, R.; POZO, R.M. K.; LOBO, D. J. A.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; MARTINS-JR., H. A.; BUSTILHO, J. O. W. V.; SAIKI, M.; SATO, I. M. Diesel emissions significantly influence composition and mutagenicity of ambient particles: a case study in São Paulo, Brazil. **Environ. Res.**, v. 98, p. 1-7, 2005.
68. SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R. AND 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.
69. SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; DIAS, P. L. S.; ANDRADE, M. F.; FREITAS, S. R. Determination of O₃, CO and PM₁₀ – transport in the metropolitan area of São Paulo, Brazil through synoptic-scale analysis of back trajectories. **Meteor. Atmos. Phys.**, v. 92, p. 83-93, 2006.
70. 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.
71. SCHAUER, J.J. AND CASS, G. R. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 1821-1832, 2000.
72. SCHNELLE-KREIS, J.; GEBEFÜGI, I.; WELZEL, G.; JAENSCH, T.; KETTRUP, A. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. **Atmos. Environ.**, v. 35 (1), p. S71-S81, 2001.
73. SEADE (SP) – Fundação Sistema Estadual De Análise De Dados. Disponível em: <<http://www.seade.gov.br>>. Acesso em: 16 jan. 2006.
74. SICRE, M.A.; SALIOT, A.; APARICIO, X.; GRIMALT, J.; ALBAIGES, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the

-
- Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmos. Environ.*, v. 21, p. 2247-2259, 1987.
75. SIERGMANN, K. AND SATTler, K. Aerosol from hot cooking oil, a possible health hazard. *J. Aerosol Sci.*, v. 27, p. S493-S494, 1996.
76. SIMONEIT, B.R.T. Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. *Atmos. Environm.*, v. 18, p. 51-67, 1984.
77. SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.*, v. 17, p. 129-162, 2002.
78. STATSOFT, Inc., *Statistics 6.0*, 2300 E 14th St. Tulsa, OK, USA.
79. TOUATY, M. AND BONSANG, B. Hydrocarbons emissions in a highway tunnel in the Paris area. *Atmos. Environ.*, v. 34, p. 985-996, 2000.
80. TSAI, P.–J.; SHIH, T.–S.; CHEN, H.–L.; LEE, W.–J.; LAI, C.–H.; LIOU, S.–H. Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers. *Atmos. Environ.*, v. 38, p. 333-343, 2004.
81. TSAPAKIS, M.; STEPHANOU, E. G. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environ. Poll.*, v. 133, p. 147-156, 2005.
82. VASCONCELLOS, P. C. ***Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em amterial particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos , suburbanos e florestais.*** 1996. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
83. VASCONCELLOS, P. C.; CICCIOli, P.; ARTAXO P.; BRANCALEONI E.; CECINATO A.; FRATONI M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos na atmosfera Amazônica. *Química Nova*, v. 21(4), p. 385-293, 1998.
84. VASCONCELLOS, P.C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M.A.; POOL, C.; CARVALHO, L.F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmos. Environ.*, v. 37, p. 3009-3018, 2003.

-
85. VASCONCELLOS, P.C.; POOL, C.; CARVALHO, L.F. Measurements of volatile organic compounds in tunnels of São Paulo City, Brazil. **JBCS**. no prelo, 2005.
86. VENKATARAMAN, C.; THOMAS, S.; KULKARNI, P. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons – gas/particle partitioning to urban aerosols. **J. Aerosol Sci.**, v. 30, p. 759-770, 1999.
87. WANG, Q.; ZHAO, Y.; YAN, D.; YANG, L.; LI, Z.; HUANG, B. Historical Records of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Analyzing Dated Corks of the Bark Pocket in a Longpetiole Beech Tree. **Environ. Sci. Technol.**, v. 38, p. 4739-4744, 2004.
88. WEY, M.-Y.; CHAO, C.-Y.; WEI, M.-C.; YU, L.-J.; LIU, Z.-S. The influence of heavy metals on partitioning of PAHs during incineration. **J. Haz. Mat.**, v. A77, 77-87, 2000.
89. WINGFORS, H.; SJÖDIN, Å.; HAGLUND, P.; BRORSTÖM-LUNDÉN, E. Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 6361-6369, 2001.
90. WISE, E. K. AND COMRIE, A. C. Meteorologically adjusted urban air quality trends in the Southwestern United States. **Atmos. Environ.**, v. 39, p. 2969-2980, 2005.
91. WU, S. P.; TAO, S.; LIU, W. X. Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China. **Chemosphere**, v. 62, p. 357-367, 2006.
92. YANG, H.-H.; LEE, W.-J.; CHEN, S.-J.; LAI, S.-O. PAH emission from various industrial stacks. **J. Haz. Mat.**, v. 60, p. 159-174, 1998.
93. YASSAA, N.; MEKLATI, Y. B.; CECINATO, A.; MARINO, F. Particulate n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 1843-1851, 2001.
94. YU, J. Z.; TUNG, J. W. T.; WU, A.W. M.; LAU, A. K. H.; LOUIE, P. K.-K.; FUNG, J. C. H. Abundance and seasonal characteristics of elemental and organic carbon in Hon Kong PM₁₀. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 1511-1521, 2004.
95. ZWOŹDZIAK, J.; JADCZYK, P.; KUCHARCZYK, J. Seasonal variability of the mutagenicity of airborne particles in the town center. **J. Aerosol Sci.**, v. 32, p. 409-423, 2001.