



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**JACQUELINE PEIXOTO MIRANDA**

**MATERIAL PARTICULADO INORGÂNICO  
ATMOSFÉRICO TOTAL E FRACIONADO POR  
TAMANHO EM ÁREAS DE INFLUÊNCIA INDUSTRIAL  
NO RECÔNCAVO BAIANO**

**SALVADOR - BAHIA**

**JULHO/2011**

JACQUELINE PEIXOTO MIRANDA

MATERIAL PARTICULADO INORGÂNICO  
ATMOSFÉRICO TOTAL E FRACIONADO POR TAMANHO  
EM ÁREAS DE INFLUÊNCIA INDUSTRIAL NO  
RECÔNCAVO BAIANO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Vânia Palmeira Campos

SALVADOR - BAHIA

JULHO/2011

**MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO**  
**FRACIONADO POR TAMANHO NA ÁREA DE**  
**INFLUÊNCIA DO PÓLO INDUSTRIAL DE CAMAÇARI**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química,  
Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito  
para obtenção do grau de Mestre em Química.

Comissão Examinadora

Prof<sup>a</sup>. Dra. Vânia Palmeira Campos (Orientadora)

---

IQ/UFBA

Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira

---

Depto. CET/UNEB

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria das Graças Andrade Korn

---

IQ/UFBA

SALVADOR - BAHIA

JULHO/2011

## DEDICATÓRIA

A Deus, por ter me dado saúde, força e por ter me ajudado a alcançar mais um  
objetivo da minha vida.

Aos meus pais, Jackson e Maria do Carmo, por todo apoio, força, carinho e  
incentivo.

E pela educação, o maior legado que eles me deram.

Ao meu noivo, Herivelton, que esteve ao meu lado o tempo todo me  
incentivando e tranquilizando, e pelo seu amor e compreensão pelos  
momentos de ausência.

A todos os meus familiares e amigos que estiveram presentes nas horas de  
alegria e nos momentos difíceis que passei.

A minha orientadora, Vânia, que aceitou me orientar me defendendo com  
garras e dentes e que acreditou no meu potencial.

A minha “co- orientadora” e amiga, Lícia, uma pessoa muito especial que  
contribuiu intensamente para a concretização desse trabalho.

“Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo.  
Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta.”

***Chico Xavier***

“Não desista enquanto você ainda for capaz de fazer um esforço a mais. É  
nesse algo a mais que está a sua vitória.”

***Roberto Shinyashiki***

## **AGRADECIMENTOS**

A minha orientadora, Vânia, que se fez presente me auxiliando e contribuindo da melhor maneira possível para a construção e enriquecimento deste trabalho.

A Lícia que me ajudou muito não somente na construção deste trabalho, mas também na minha reconstrução pessoal.

Aos meus queridos amigos, Tadeu, Juliana, Aline, Jacqueline “chará”, Joilma, Lidiane e Jomar que me deram uma enorme força nas coletas e que estiveram sempre presentes nos momentos mais difíceis dando aquela grande força na realização deste trabalho. Agradeço a Deus por ter conhecido vocês.

O meu sincero muito obrigada a Jorge, técnico de apoio do LAQUAM, por toda a ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada pela sua paciência e apoio nas coletas em campo e por sua vontade em ajudar ao próximo sempre.

Aos colegas do LAQUAM, Milena, Marcela, Diego, Franciele, Rafaela, Camila, Carolina, Sidney, Marco Aurélio, Elizabeth, Fernando Mota, Angela e Sara pelo acolhimento, troca de experiências e de energia e pelo auxílio de forma direta ou indireta.

A Prof<sup>a</sup>. Maria das Graças Korn e aos colegas membros do GPQA Fernanda, Geysa, Isa Milena e Daniel pelo auxílio para a realização desse trabalho.

A todos os professores do curso de Graduação em Química da UFBA que contribuíram na minha formação que serviu de base para a realização deste trabalho.

Aos professores do curso de Pós-graduação em Química da UFBA pelo fortalecimento do conhecimento e pela atenção comigo.

Aos meus familiares pelo exemplo de vida que me deram e que contribuíram com a formação da pessoa que sou hoje.

À FAPESB pela concessão da bolsa de estudo.

A todos os meus colegas da UFBA.

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização química do aerossol atmosférico da área de influência do Pólo Industrial de Camaçari, Bahia, e avaliação das interações dos principais íons inorgânicos solúveis em água no material particulado fracionado por tamanho e material particulado total em suspensão. A coleta foi feita utilizando um Impactador em cascata tipo Berner, de seis estágios de tamanho de partícula: 0,06  $\mu\text{m}$ , 0,18  $\mu\text{m}$ , 0,55  $\mu\text{m}$ , 1,7  $\mu\text{m}$  (fração fina), 4,9  $\mu\text{m}$  e > 15  $\mu\text{m}$  (fração grossa) em cinco estações de amostragem localizadas tanto a montante quanto a jusante das principais atividades antropogênicas em São Francisco do Conde, Candeias, Madre de Deus, Lamarão do Passé e em Barra do Jacuípe, no litoral norte, como estação de referência. Foi utilizado um porta filtro com membrana Nuclepore a fluxo de cerca de 80 L h<sup>-1</sup> para o material particulado total em suspensão. A determinação dos ânions nas amostras foi realizada por cromatografia iônica e espectrofotometria de absorção molecular visível para amônio. Os níveis de concentração atmosférica de cloreto, nitrato, sulfato e amônio encontrados no material particulado total estão na faixa de 1023 a 2164 ng m<sup>-3</sup> Cl<sup>-</sup>, 277 a 477 ng m<sup>-3</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 617 a 918 ng m<sup>-3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 44,9 a 119 ng m<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. No material particulado fracionado por tamanho verifica-se a predominância de cloreto como partículas de diâmetro acima de 1,7  $\mu\text{m}$ , com níveis mais altos em São Francisco do Conde, Madre de Deus e Barra do Jacuípe, destacando-se a influência do spray marinho; **nitrato** se apresenta em partículas com distribuição de tamanho semelhante para todas as estações e com um máximo entre 1,7 e 5,0  $\mu\text{m}$ , provavelmente associado à superfície das partículas incluídas na moda grossa do material particulado atmosférico no Recôncavo Baiano. **Sulfato** se distribui bimodalmente, predominando como partículas muito finas (0,18  $\mu\text{m}$ ), mas contribuindo também para a moda grossa do aerossol atmosférico do local, quando predomina sob forma de partículas entre 5 e 15  $\mu\text{m}$ . A distribuição de tamanho de partículas de **amônio** predomina entre 0,06 e 0,55  $\mu\text{m}$  indicando transformações gás-partícula além de reações em fase gasosa produzindo seus sais. Em Lamarão do Passé e São Francisco do Conde a concentração de partículas totais em suspensão na atmosfera ultrapassou o limite legislado brasileiro em diferentes períodos amostrais, o que pode indicar a necessidade de maior atenção com relação a este parâmetro de qualidade do ar naquelas localidades.

Palavras-chave: Material particulado atmosférico; MP fracionado por tamanho; Recôncavo Baiano.

## ABSTRACT

This work aimed to do the chemistry characterization of the atmospheric aerosol from the influence area of the Industrial Complex of Camaçari, Bahia, and to evaluate the interactions of major ions in water-soluble inorganic particulate material fractionated by size and total suspended particulate material. The sampling was done using a Berner cascade impactor, with six particle size stages: 0.06  $\mu\text{m}$ , 0.18  $\mu\text{m}$ , 0.55  $\mu\text{m}$ , 1.7  $\mu\text{m}$  (fine mode), 4.9  $\mu\text{m}$  e  $> 15 \mu\text{m}$  (grob mode) in five sampling stations located both upstream and downstream of the main anthropogenic activities in São Francisco do Conde, Candeias, Madre de Deus, Lamarão do Passé and in Barra do Jacuípe, on the north coast, as a reference station. It used a filter support with membrane Nuclepore with a air flow about of 80 L h<sup>-1</sup> for total suspended particulate material. Analysis of anions in the samples was performed by ion chromatography and molecular spectrophotometry visible for ammonia. The atmospheric concentration levels of chloride, nitrate, sulfate and ammonium in the total particulate material were found in the following ranges: 1023 a 2164 ng m<sup>-3</sup> Cl<sup>-</sup>, 277 a 477 ng m<sup>-3</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 617 a 918 ng m<sup>-3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 44,9 a 119 ng m<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. In the particulate material fractionated by size there is a predominance of chloride as particles of diameter above 1.7  $\mu\text{m}$ , with higher levels in São Francisco do Conde, Madre de Deus and Barra do Jacuípe, confirming the influence of sea spray; nitrate shows in particles with size distribution similar for all stations, with a maximum between 1.7 and 5.0  $\mu\text{m}$ , probably associated with the surface of the particles included in the grob mode of the atmospheric particulate material in the Recôncavo Baiano. Sulfate is distributed in bimodal form, predominantly as very fine particles (0.18  $\mu\text{m}$ ) but also contributing to the grob mode of the local atmospheric aerosol, when is predominant as particles between 5 and 15  $\mu\text{m}$ . The particle size distribution of ammonium predominates between 0.06 and 0.55  $\mu\text{m}$  indicating gas-particle transformations in addition of reactions in the gas phase producing corresponding salts. In Lamarão do Passé and São Francisco do Conde the concentration of total suspended particles in the atmosphere exceeded the brazilian legislated limit in differents sampling periods, which may indicate the need for greater attention with regard to this air quality parameter in those locations.

Keywords: atmospheric particulated material; MP fracionated by size; Recôncavo Baiano.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de Distribuição de tamanho de partículas do aerossol atmosférico mostrando as três modas, fontes e processos.....	29
Figura 2 - Representação esquemática de processos envolvendo S ambiental, com indicadores de tempo de residência médio de cada composto na baixa atmosfera.....	38
Figura 3 - O ciclo global do nitrogênio.....	43
Figura 4 - Ilustração demonstrando os locais potenciais de deposição do material particulado no trato respiratório humano.....	50
Figura 5 - Mapa do Recôncavo Baiano mostrando as estações de amostragem deste estudo.....	56
Figura 6 – Impactador em cascata Berner.....	59
Figura 7 – Impactador em cascata Berner desmontado mostrando estágios com membranas amostradas.....	60
Figura 8 – Impactador em cascata tipo Berner e Porta filtro na estação de amostragem de Lamarão do Passé.....	61
Figura 9 – Foto do Cromatógrafo Iônico utilizado.....	64
Figura 10 - Curva analítica de calibração para determinação de $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ por $\text{Cl}^-$ .....	67
Figura 11 – Curva analítica de calibração típica utilizada na determinação de $\text{NH}_4^+$ por espectrofotometria molecular UV-Vis.....	69
Figura 12 – Concentração média de $\text{Cl}^-$ na atmosfera de áreas com influência industrial e área controle do Recôncavo Baiano Fracionado por tamanho de Partícula. (Out/2010).....	80

Figura 13 – Concentração média de $\text{NO}_3^-$ na atmosfera de áreas com influência industrial e área controle do Recôncavo Baiano Fracionado por tamanho de Partícula. (Out/2010).....	80
Figura 14 – Concentração média de $\text{SO}_4^{2-}$ na atmosfera de áreas com influência industrial e área controle do Recôncavo Baiano Fracionado por tamanho de Partícula. (Out/2010).....	81
Figura 15 – Concentração média de $\text{NH}_4^+$ na atmosfera de áreas com influência industrial e área controle do Recôncavo Baiano Fracionado por tamanho de Partícula. (Out/2010).....	81
Figura 16 – Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação São Francisco do Conde. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. (b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).....	86
Figura 17 - Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação Lamarão do Passé. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. (b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).....	86
Figura 18 - Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação Madre de Deus. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. (b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).....	87
Figura 19 - Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação Candeias. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).....	87
Figura 20 - Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação Barra do Jacuípe. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).....	88
Figura 21 - Distribuição Espacial Percentual de cloreto, nitrato, sulfato e amônio no Recôncavo Baiano (Out/ 2010).....	89

- Figura 22 - PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 0,06  $\mu\text{m}$ . A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendograma.....97
- Figura 23 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 0,18  $\mu\text{m}$ . A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendograma.....98
- Figura 24 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 0,55  $\mu\text{m}$ . A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendograma.....99
- Figura 25 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 1,7  $\mu\text{m}$ . A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendograma.....100
- Figura 26 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 5,0  $\mu\text{m}$ . A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendograma.....101
- Figura 25 - PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro > 14,9  $\mu\text{m}$ . A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) dendograma.....102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de padrões da qualidade do ar nacional e da EPA para alguns dos principais poluentes urbanos.....	22
Tabela 2 – Terminologia básica.....	25
Tabela 3 - Elementos traçadores de material particulado e fontes associadas.....	36
Tabela 4 - Estações de amostragem e principais fontes de emissões atmosféricas com influência no local.....	57
Tabela 5 – Técnicas analíticas utilizadas e respectivos limites de detecção, quantificação e faixa linear.....	63
Tabela 6 – Determinação de Cloreto, Nitrato e Sulfato em Filtros: Condições Operacionais.....	64
Tabela 7 – Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração em microtubo de reação para determinação de $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ por Cromatografia Iônica.....	66
Tabela 8 - Preparo dos padrões da curva padrão analítica de calibração e das amostras para determinação de $\text{NH}_4^+$ por espectrofotometria molecular UV-Vível.....	70
Tabela 9– Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Estação: São Francisco do Conde, Recôncavo.....	75
Tabela 10 - Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Estação: Lamarão do Passé, Recôncavo Baiano.....	76
Tabela 11 – Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Estação: Madre de Deus, Recôncavo Baiano.....	77
Tabela 12 – Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Estação: Candeias, Recôncavo Baiano.....	78

Tabela 13 - Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho. Estação: Barra do Jacuípe.....	79
Tabela 14 – Valores médios dos principais íons inorgânicos no aerossol atmosférico de vários locais do mundo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).....	82
Tabela 15 - Material Particulado Total em Suspensão na Atmosfera. Recôncavo baiano(Out/2010).....	84
Tabela 16 – Identificação das amostras do MP atmosférico fracionado por tamanho para análise multivariada e concentrações ( $\text{ng m}^{-3}$ ) dos analitos nas cinco estações de amostragem deste estudo.....	91
Tabela 17 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{Cl}^-$ tamanho de partícula $0,06 \mu\text{m}$ .....	103
Tabela 18 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{Cl}^-$ tamanho de partícula $0,18 \mu\text{m}$ .....	103
Tabela 19 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{Cl}^-$ tamanho de partícula $0,55 \mu\text{m}$ .....	104
Tabela 20 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{Cl}^-$ tamanho de partícula $1,7 \mu\text{m}$ .....	104
Tabela 21 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{Cl}^-$ tamanho de partícula $5,0 \mu\text{m}$ .....	104
Tabela 22 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{Cl}^-$ tamanho de partícula $> 14,9 \mu\text{m}$ .....	105
Tabela 23 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NO}_3^-$ tamanho de partícula $0,06 \mu\text{m}$ .....	105
Tabela 24 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NO}_3^-$ tamanho de partícula $0,18 \mu\text{m}$ .....	106
Tabela 25 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NO}_3^-$ tamanho de partícula $0,55 \mu\text{m}$ .....	106
Tabela 26 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NO}_3^-$ tamanho de partícula $1,7 \mu\text{m}$ .....	106
Tabela 27 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NO}_3^-$ tamanho de partícula $5,0 \mu\text{m}$ .....	107

Tabela 28 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NO}_3^-$ tamanho de partícula > 14,9 $\mu\text{m}$ .....	107
Tabela 29 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{SO}_4^{2-}$ tamanho de partícula 0,06 $\mu\text{m}$ .....	108
Tabela 30 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{SO}_4^{2-}$ tamanho de partícula 0,18 $\mu\text{m}$ .....	108
Tabela 31 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{SO}_4^{2-}$ tamanho de partícula 0,55 $\mu\text{m}$ .....	108
Tabela 32 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{SO}_4^{2-}$ tamanho de partícula 1,7 $\mu\text{m}$ .....	109
Tabela 33 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{SO}_4^{2-}$ tamanho de partícula 5,0 $\mu\text{m}$ .....	109
Tabela 34 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{SO}_4^{2-}$ tamanho de partícula > 14,9 $\mu\text{m}$ .....	109
Tabela 35 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NH}_4^+$ tamanho de partícula 0,06 $\mu\text{m}$ .....	110
Tabela 36 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NH}_4^+$ tamanho de partícula 0,18 $\mu\text{m}$ .....	110
Tabela 37 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NH}_4^+$ tamanho de partícula 0,55 $\mu\text{m}$ .....	111
Tabela 38 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NH}_4^+$ tamanho de partícula 1,7 $\mu\text{m}$ .....	111
Tabela 39 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NH}_4^+$ tamanho de partícula 5,0 $\mu\text{m}$ .....	111
Tabela 40 - Resultados ANOVA fator único – determinação de $\text{NH}_4^+$ tamanho de partícula > 14,9 $\mu\text{m}$ .....	112

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AIP	Área de Influência do Pólo Industrial de Camaçari
ANOVA	Análise de Variância
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CI	Cromatografia Iônica
CONAMA	Conselho Nacional para Meio Ambiente
EPA	Environmental Protection Agency
GPQA	Grupo de Pesquisa em Química Analítica
HCA	Análise de componente Hierárquica
ICP MS	Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental
MRC	Material de referência certificado
MP	Material Particulado
PCA	Análise de Componente Principal
RLAM	Refinaria Landulfo Alves
UV-Vis	Ultravioleta - Visível
VOC's	Compostos Orgânicos Voláteis
WHO	World Health Organization

# SUMÁRIO

1. JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO.....	18
2. OBJETIVO GERAL.....	19
2.1 Objetivos específicos.....	19
3. INTRODUÇÃO.....	20
3.1 Poluição atmosférica.....	20
3.2 Aerossol atmosférico.....	23
3.3 Terminologia básica.....	24
3.4 Distribuição do tamanho de partícula.....	26
3.5 Propriedades do MP incorporado ao aerossol atmosférico.....	30
3.6 Composição química do MP incorporado ao aerossol atmosférico.....	31
3.7 Fontes de material particulado atmosférico.....	33
3.8 Reações na atmosfera .....	37
3.8.1 Química do SO <sub>2</sub> atmosférico.....	39
3.8.2 Química dos compostos de nitrogênio na atmosfera.....	42
3.9 Transporte do material particulado na atmosfera.....	46
3.10 Principais processos de remoção do Material Particulado da atmosfera.....	47
3.10.1 Deposição seca como remoção de Material Particulado atmosférico.....	47
3.10.2 Deposição úmida como remoção de Material Particulado atmosférico.....	47
3.11 Principais efeitos da poluição atmosférica.....	48
3.11.1 Efeitos da poluição atmosférica na saúde.....	48
3.11.2 Outros efeitos provocados pela poluição atmosférica.....	51
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	54
4.1 Caracterização da área de estudo.....	54
4.2 Perfil demográfico do Recôncavo Baiano e descrição das	

estações de amostragem.....	55
4.3 Descrição do amostrador utilizado – Impactador em cascata tipo Berner.....	58
4.4 Metodologia de Amostragem.....	59
4.4.1 Metodologia de coleta do material particulado fracionado por tamanho.....	59
4.4.2 Metodologia de coleta de material particulado total em suspensão.....	61
4.5 Metodologia Analítica.....	62
4.5.1 Determinação dos Ânions por Cromatografia Iônica.....	63
4.5.1.1 Preparo das amostras e da curva de calibração.....	65
4.5.2 Determinação de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> por Espectrofotometria Molecular UV-Vis.....	67
4.5.2.1 Reagentes e vidraria para análise de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> por Espectrofotometria Molecular.....	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
5.1 Material particulado fracionado por tamanho na atmosfera.....	71
5.2 Material Particulado total em suspensão na atmosfera.....	83
5.3 Distribuição dos íons no Material Particulado atmosférico total no Recôncavo Baiano.....	85
5.4 Análise Multivariada de Dados.....	90
5.5 Teste ANOVA.....	103
6. CONCLUSÕES.....	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
ANEXO A .....	139
ANEXO B.....	140
ANEXO C.....	143

## 1. JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

O Pólo Industrial de Camaçari é o primeiro complexo petroquímico planejado do país e iniciou suas operações em 1978 (COFIC, 2011). Localizado no município de Camaçari, a 50 quilômetros de Salvador, capital do Estado da Bahia, o maior complexo industrial integrado do Hemisfério Sul, composto por mais de 90 empresas (nos ramos de química básica, petroquímica, indústria automotiva, de celulose, metalurgia do cobre, têxtil, bebidas entre outros) é uma fonte contínua de emissão de poluentes, principalmente gasosos para a atmosfera. Esses poluentes podem ser transportados e sofrer contínuas transformações (influenciadas por fatores físicos, químicos, meteorológicos e topográficos) dando origem a outros compostos caracterizados como poluentes secundários.

As principais emissões das empresas do Pólo são compostas de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> (NO e NO<sub>2</sub>), CO, hidrocarbonetos, amônia, compostos reduzidos de enxofre (CRE), material particulado (MP), etc. As principais fontes de SO<sub>2</sub> são a queima de óleo combustível em caldeiras, emissões de incineradores de resíduos perigosos e metalurgias. As emissões de NO<sub>x</sub> são provenientes de processos de combustão e produção de matérias-primas para fertilizantes. Todos esses compostos podem se transformar na atmosfera em outros gases e/ou partículas, por processos químicos ou físicos. Além disso, e principalmente, existem as emissões diretas de material particulado para a atmosfera por metalurgias e outras fontes existentes no Pólo Industrial de Camaçari.

Apesar de já existirem hoje ações sistemáticas de avaliação da qualidade do ar em áreas de influência do complexo industrial, por parte das empresas, visando o controle das fontes poluidoras, ainda continuam sendo insipientes, devido à complexidade da atmosfera receptora daquelas emissões, sendo este um dos maiores problemas ambientais a ser melhor elucidado. Isso ocorre principalmente com relação ao MP que não está ainda bem caracterizado em termos de distribuição de tamanho, importante para que se possam inferir os efeitos sobre a saúde da população local.

## **2. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar o MP atmosférico inorgânico fracionado por tamanho no Recôncavo Baiano, visando colaborar no entendimento da situação da qualidade do ar da região.

### **2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1) Caracterizar o material particulado atmosférico em relação aos compostos inorgânicos de S, N e Cl;
- 2) Avaliar a distribuição do material particulado inorgânico por tamanho de partícula;
- 3) Comparar os resultados com recomendações/padrões de qualidade do ar quando estabelecidos e com dados levantados em outros períodos e locais do Brasil e do mundo.

### 3. INTRODUÇÃO

#### 3.1. Poluição Atmosférica

A atmosfera é um complexo sistema constituído por gases, partículas líquidas, sólidas e heterogêneas que mantêm entre si um processo de interação física e química constante. Em áreas urbanas e com influência industrial, como a região em estudo, além da emissão por fontes naturais têm-se fontes antropogênicas adicionais de emissão de poluentes que contribuem de maneira significativa para a deterioração da qualidade do ar (CASTANHO, 1999).

O crescimento populacional e dos níveis de industrialização das cidades tem provocado um aumento significativo das emissões atmosféricas. Dentre os diversos poluentes originados pelas fontes antropogênicas, destacam-se as emissões de particulados em que as partículas mais finas são reconhecidas por causarem mais efeitos sobre a saúde da população.

Em geral, as partículas são classificadas pelas suas propriedades aerodinâmicas, uma vez que essas propriedades são determinantes nos processos de transporte e remoção do ar, penetração e deposição no trato respiratório. O diâmetro aerodinâmico de uma partícula é definido como o diâmetro de uma esfera de densidade unitária que possui a mesma velocidade de sedimentação da partícula de interesse (CETESB<sup>a</sup>, 2008).

São vários os fatores que regulam a evolução dos processos físico-químicos dos poluentes na atmosfera. Para melhor avaliar a composição química e os níveis de concentração desses poluentes são necessários conhecimentos interdisciplinares nos campos da meteorologia, química e física do aerossol além de biologia, geologia e informações sobre as fontes de emissão. A aplicação e integração destes conhecimentos às substâncias atmosféricas leva ao entendimento sobre sua dispersão, transporte na atmosfera, transformação química e deposição.

Um gás na atmosfera, se não houver processo de remoção rápido, difunde-se na mesma, tendo sua vida média variando segundo sua dinâmica e característica química. O processo de conversão gás-partícula, em conjunto com a remoção do

aerossol por deposição ou por lavagem pela chuva constitui-se o destino mais comum através do qual a atmosfera se libera de grande quantidade de espécies químicas gasosas. Nitrato e sulfato, assim como outros produtos de reações de foto oxidação ou catalíticas, são produtos finais podendo estar presentes na fase sólida, na fase líquida ou em sistemas heterogêneos.

Os poluentes provenientes da emissão veicular são a principal causa da má qualidade do ar nas grandes cidades do mundo, e mesmo com o uso de catalisadores, mudanças no combustível, desenho do motor e redução no tamanho dos veículos, a tendência ao aumento da frota aumenta conseqüentemente as emissões (NOGUEIRA, 2005; MAGE, 1996).

Estudos relacionados aos efeitos da poluição na saúde evidenciaram correlações entre a exposição ao material particulado fino com mortes prematuras, doenças mutagênicas e problemas respiratórios, pois é esta a fração que penetra mais facilmente no trato respiratório humano (nível alveolar), onde os mecanismos de expulsão destes poluentes não são eficientes. Já o particulado grosso pode acumular-se principalmente nas vias respiratórias superiores, agravando problemas respiratórios como o da asma. O perigo causado pela inalação de partículas depende não só da forma e tamanho das mesmas como também da composição química e do lugar no qual elas foram depositadas no sistema respiratório (HARRISON et al, 2008; DELAFINO, 2005).

Desse modo, na década de 60, os Estados Unidos estabeleceram após episódios agudos de poluição do ar em centros urbanos da Europa e Estados Unidos (BASCON et al., 1996; JUNIOR, D. 2008), padrões de qualidade do ar especificando seis poluentes atmosféricos prioritários que seriam controlados, quais sejam: material particulado total (PM), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>) e chumbo (Pb). Para promover esse controle, no dia 2 de dezembro de 1970, foi criada a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA).

No Brasil a lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981, da Política Nacional do Meio Ambiente cria o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA e lhe confere competências para estabelecer padrões e qualidade do ar (BRAGA, 2004 –

JUNIOR,D. 2008). No dia 28 de junho de 1990, foi criada a resolução do CONAMA de nº. 03 que apresentou novos padrões nacionais de qualidade do ar.

Foram estabelecidos nacional e internacionalmente dois padrões de qualidade do ar. O padrão primário estabelece o limite máximo tolerável para a saúde da população e o secundário, mais rigoroso, prevê um mínimo à população, fauna e flora, deterioração de materiais e comprometimento da visibilidade. Nas áreas urbanas, aplicam-se somente os padrões primários, os secundários são aplicados em áreas de preservação. A **tabela 1** expõe os valores dos padrões nacionais e da EPA que são o particulado total em suspensão, particulado inalável, particulado fino e gases: dióxidos de enxofre, dióxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e ozônio.

**Tabela 1. Dados de padrões da qualidade do ar nacional e da EPA para alguns dos principais poluentes urbanos**

Parâmetro	Método analítico	Tempo de Exposição	Padrão Nacional Primário (Secundário) $\mu\text{g m}^{-3}$	Padrão EPA Primário $\mu\text{g m}^{-3}$
Partículas Totais em Suspensão - (PTS)	Amostrador de grandes volumes	24 h MGA	240(150) 80(60)	- -
Partículas Inaláveis (PM-10)	Separação inercial - Filtração	24 h MAA	150 50	50 150
Partículas Finas (PM 2,5)	Separação inercial - Filtração	24 h MAA	- -	65 15
Fumaça	Refletância	24 h MAA	150-(100) 60-(40)	- -
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	Pararosanilina	24 h MAA	365(100) 80-(40)	365(140 ppb) 80(30 ppb)
Monóxido de carbono (CO)	Infravermelho não dispersivo	1 h 8 h	40.000 (35ppm) 10.000 (9 ppm)	40.000 (35ppm) 10.000 (9 ppm)
Dióxido de Nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	Quimioluminescência	1 hora MAA	320-(190) 100	- 100(53 ppb)
Ozônio (O <sub>3</sub> )	Quimioluminescência	1 h 8 h	160 -	235 (120 ppb) 157 (80 ppb)

Onde, as média de 24, 8 e 1 h não podem ser excedidas mais de uma vez em um ano.

MAA corresponde a média aritmética anual.

MGA corresponde a média geométrica anual.

**FONTES:** BRASIL, 1990.

US EPA, 1999.

Verifica-se uma equivalência entre os padrões nacionais e da agência americana (EPA) exceto a do controle particulado fino, ainda não incluído no padrão nacional.

Existe hoje uma grande discussão em torno dos valores estabelecidos como padrões de qualidade do ar. Durante os últimos anos, inúmeros estudos sobre a caracterização da poluição atmosférica em centros urbanos e os seus efeitos na saúde vêm se desenvolvendo e mostrando, de forma mais clara, quais são suas causas e os seus efeitos na saúde humana além do impacto ambiental na fauna e flora.

### **3.2 Aerossol Atmosférico**

O aerossol atmosférico é constituído por gases e partículas sólidas, líquidas e heterogêneas em suspensão na atmosfera, que variam de alguns nanômetros a dezenas de micrômetros (SEINFELD; PANDIS, 1998), compreendendo, o material particulado. Sua composição e tamanho dependem das fontes de emissão, dos processos de geração e de processos físicos e/ou químicos que ocorrem envolvendo o material na atmosfera.

As partículas de aerossóis podem ser classificadas de acordo com os processos de produção ou pelo tamanho. As partículas de origem primária são emitidas diretamente pelas fontes sejam elas naturais como erupções vulcânicas, incêndios em florestas, pólen transportado, spray marinho ou antropogênicas, tais como: emissão industrial, veicular e queima de biomassa. Particulados

secundários não são emitidos diretamente, e sim formados a partir da transformação dos gases e vapores (CETESB, 2008).

O material particulado atmosférico influencia o balanço de radiação da Terra diretamente pelo espalhamento e absorção da radiação solar e indiretamente através de partículas que atuam como núcleos de condensação de nuvens. Atualmente, define-se seu efeito semi-direto consistindo na mudança das características termodinâmicas na atmosfera, resultado da interação com a radiação solar (IPCC, 2007).

### **3.3. Terminologia básica**

A tabela 2 abaixo apresenta a diferenciação entre termos que aparecem constantemente na literatura que trata do comportamento de partículas atmosféricas.

Tabela 2 – Terminologia básica

TERMOS	DEFINIÇÃO
<b>AEROSSOL</b>	Sistema constituído de finas partículas sólidas, líquidas ou heterogêneas suspensas em uma matriz gasosa. Faixa de tamanho: $\sim 0,002 - \sim 100 \mu\text{m}$ (Cullis & Hirschler, 1980).
<b>MATERIAL PARTICULADO</b>	Termo geral usado para descrever material suspenso ou transportado pelo ar, sólido, líquido ou heterogêneos de todos os tamanhos até $100 \mu\text{m}$ .
<b>POEIRA</b>	Partículas, pequenas, secas e sólidas, geralmente formadas por processos de desintegração, tais como os encontrados em minas ou operações de redução de minério, ou por qualquer processo de atrito sobre material depositado e projetados no ar por forças naturais, como vento, p.ex. Faixa de tamanho: $1-100\mu\text{m}$ (Calvert, 1990).
<b>FUMOS</b>	Partículas sólidas, geralmente resultantes de reações químicas, como oxidação ou procesos de sublimação ou destilação seguido por condensação. Faixa de tamanho mais comumente encontrada (indústria metalúrgica) é de $0,01-< 1\mu\text{m}$ (Calvert, 1990).
<b>FUMAÇA</b>	Aerossol visível resultante da combustão incompleta de matéria orgânica, consistindo de carbono, produtos ricos em Carbono e partículas dispersas (Calvert, 1990). Faixa de tamanho, geralmente $\sim 0,5\mu\text{m}$ (Dennis, 1976).
<b>NEBLINA</b>	Termo geral aplicado a uma suspensão de gotículas em um gás. Em meteorologia, gotículas de água dispersas no ar que diminuem a visibilidade para menos de $1\text{Km}$ (Calvert, 1990). Faixa de tamanho: $5-40\mu\text{m}$ (Warneck, 1987).
<b>NÉVOA</b>	Também como neblina, consiste de gotículas líquidas, produzidas por processos de atomização ou condensação, embora ,maiores do que as que compõem a neblina ( $> 40\mu\text{m}$ ) (Dennis, 1976). Reduzem a visibilidade entre $1-2\text{Km}$ (Calvert, 1990).
<b>CINZAS VOLANTES</b>	Partículas de cinzas, finamente divididas, arrastadas em gases combustíveis resultantes da queima de combustível (Calvert, 1990).
<b>SMOG</b>	Termo derivado das palavras “smoke” e “fog”, originalmente referido à poluição londrina na década de 40-50 causada pela queima de carvão (ar cheio de fumaça, rico em $\text{SO}_2$ ) (Calvert, 1990).
<b>SMOG FOTOQUÍMICO</b>	Resultado da mistura de ozônio, nitrato de peroxiacetila, aldeídos e outros produtos de oxidação de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, etc., formados em atmosferas urbanas altamente poluídas, sob condições de estagnação e alta intensidade solar, em cidades como Los Angeles (Calvert, 1990).

FONTE: CAMPOS, 1995.

### 3.4 Distribuição do Tamanho de Partícula

As partículas incluídas no aerossol atmosférico possuem tamanhos que variam de nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros ( $\mu\text{m}$ ). O Material Particulado (MP) inalável em atmosferas urbanas pode ser classificado em três frações principais: partículas inaláveis ultrafinas com diâmetro aerodinâmico  $< 0,1 \mu\text{m}$  (100 nm); partículas inaláveis finas com diâmetros que variam entre 0,1 e 2,5  $\mu\text{m}$  e partículas inaláveis grossas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10  $\mu\text{m}$ . As frações de partículas em diferentes tamanhos possuem distintas propriedades físicas e químicas, foram geradas e podem ser removidas da atmosfera por variados tipos de processos.

A fração inalável da moda grossa ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ), geralmente é constituída por partículas formadas a partir de processos mecânicos, como ressuspensão de poeira de solo por ventos, spray marinho, cinzas de combustão, de atividades industriais, emissão de veículos e emissões biogênicas naturais. Apresenta composição química variada com predominância de partículas de origem mineral constituídas de Si, Al, K, Fe, Ca entre outros (CASTANHO, 1999; CETESB, 2008). Essas partículas são removidas facilmente por mecanismos como sedimentação e deposição úmida e tendem a ter tempo de residência<sup>1</sup> de poucas horas na atmosfera. Elas não coagulam entre si ou crescem facilmente, mas outras espécies podem se misturar a elas por meio de troca de massa com a fase gasosa. Em função de seu tamanho estas partículas grossas são rapidamente retiradas da atmosfera pelos processos de formação de nuvens e precipitação. Sua composição química reflete a sua origem, predominando os compostos inorgânicos como poeira e sal marinho. A maioria das partículas biológicas como esporos e pólen também tendem a se encontrar na moda grossa (Ynoue, 2004).

Segundo Queiroz (2007), as partículas inaláveis finas ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ) também denominadas de fração ou moda fina são constituídas por partículas primárias geradas por processos de combustão em indústrias e veículos, e partículas secundárias provenientes de interação gás-partícula ou partícula-partícula a partir da emissão de gases precursores como, a exemplo da formação de sulfatos a partir do  $\text{SO}_2$ . A fração fina pode conter em sua composição íons

1-Tempo de residência na atmosfera é definido como o tempo médio que uma molécula ou aerossol permanece na atmosfera após ser liberada ou gerada nela. É função não somente das taxas de emissão, mas das taxas de perdas por processos de remoção físicos e químicos (CALVERT, 1994).

como sulfatos, nitratos, hidrogênio, compostos orgânicos existentes na fuligem além de uma variedade de metais, que juntamente com as partículas de fuligem no material particulado suspenso (MPS), é de fundamental importância para a saúde pública, pois são espécies que, uma vez depositadas no trato respiratório humano, podem ocasionar severos danos à saúde. (SEINFELD; PANDIS, 1998; CETESB, 2008; CASTANHO, 1999; JUNIOR, D., 2008).

As partículas inaláveis finas compõem a moda mais estável da distribuição de tamanho, pois essas partículas depois de formadas não sofrem coagulação ou sedimentação rápida, e por essa razão contêm sempre a maioria da massa do aerossol (JUNIOR, L. 1981; BERNER; LURZER, 1980; BERNER, 1979; HARRISON E SMITH, 1992). As modas de nucleação e acumulação juntas são denominadas moda fina e seu limite superior está na faixa de 1 a 2  $\mu\text{m}$  (WILSON, 1996).

Partículas de tamanho submicrométrico podem ser produzidas pela condensação de metais ou compostos orgânicos que são vaporizados em processos de combustão sob altas temperaturas e pela condensação de gases que foram convertidos por reações químicas na atmosfera, a partir de substâncias de baixa pressão de vapor. Óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre, amônia e compostos orgânicos voláteis são os principais gases precursores. As concentrações de material particulado (MP) podem ser afetadas em função das concentrações atmosféricas desses gases. Por exemplo, o  $\text{SO}_2$  é oxidado na atmosfera para formar partículas de ácido sulfúrico ou por reações que ocorrem na fase gasosa, líquida ou na superfície de sólidos ou ainda na combinação das três fases. O  $\text{NO}_2$  é oxidado a ácido nítrico, que, por sua vez, pode reagir com amônia para formar nitrato de amônio. A fração fina, por essa razão, é composta tipicamente de nitrato, sulfato, amônio, carbono elementar, carbono orgânico constituído por um grande número de compostos orgânicos e traços de metais. Em geral, as partículas possuem um tempo de permanência na atmosfera de horas, dias a semanas, dependendo principalmente de seu tamanho. Os constituintes do particulado inalável grosso têm um tempo de permanência na atmosfera menor que os do material particulado fino, principalmente o secundário (CETESB<sup>b</sup>, 2008; WHO, 2005; MIRANDA, 2001).

A moda denominada de moda de nucleação, com diâmetro de partícula  $< 0,1 \mu\text{m}$ , é constituída por partículas menores existentes na atmosfera chamadas núcleos de Aitken, que são formados pela condensação da fase gasosa, desaparecendo num curto intervalo de tempo por coagulação umas com as outras e também com partículas um pouco maiores (JUNIOR, L.,1981; BERNER e LURZER,1980; BERNER, 1979; WILSON e SPENGLER,1996).

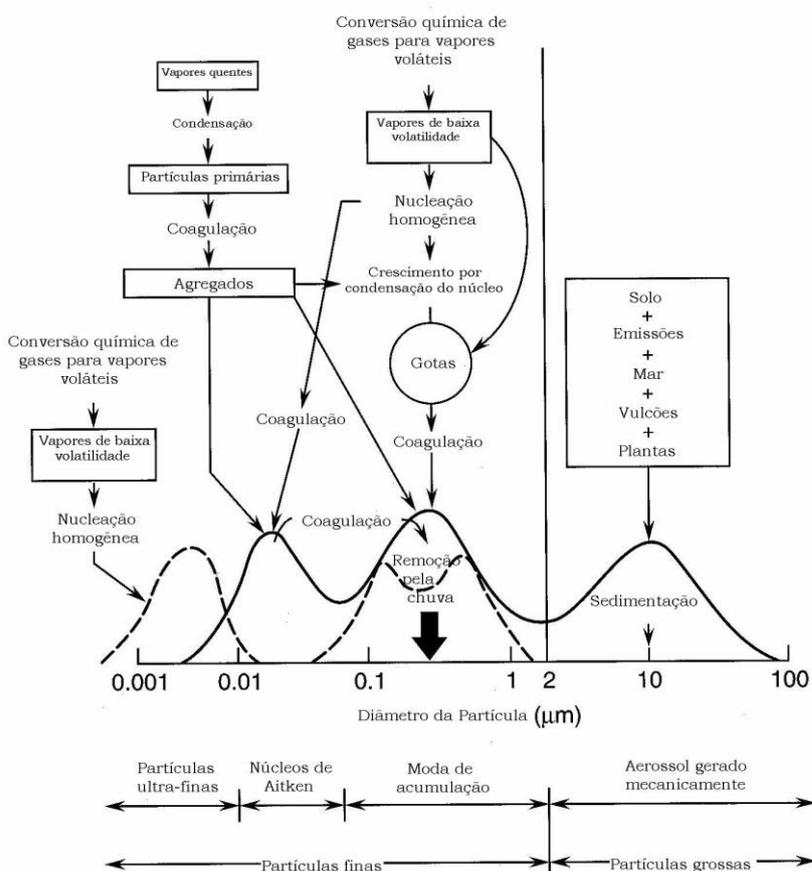
Materiais de baixa volatilidade e/ou originados a temperaturas altas (como a combustão) estão envolvidos na formação dos núcleos de Aitken (HARRISON; SMITH, 1992). Estudos feitos em Bombaim por Joshi (1989) mostraram que a principal causa de formação de núcleos de Aitken são tráfego veicular e emissão de dióxido de enxofre (SHARMA; PATIL, 1992). Estes materiais podem ser observados como moda separada somente em áreas limpas ou remotas, ou próximo a fontes de formação de novas partículas por nucleação (WILSON, 1996).

A distinção entre fração fina e grossa no ar é muito importante, já que essas duas frações são originadas, transformadas e removidas separadamente e usualmente apresentam conteúdo químico diferente (WHITBY, 1978), e por isto efeitos também diferentes.

Como o tamanho da partícula depende da fonte emissora e do processo de formação da mesma, a distribuição de tamanho do MP incorporado ao aerossol atmosférico pode auxiliar na identificação desta fonte. A contribuição para particulado fino é geralmente proveniente de aerossóis secundários de fontes regionais, e a do particulado grosso principalmente de fontes locais. Estudos anteriores explicaram a distribuição de tamanho do aerossol e sua variação no tempo, em termos de fontes locais, bem como do transporte de longa distância (SHARMA; PATIL, 1992).

Embora a distribuição de tamanho de partícula do aerossol atmosférico seja trimodal, como evidenciado na **figura 1**, não mais que duas modas distintas podem ser vistas (WHITBY, 1978; CAMPOS, 1995). Esta bimodalidade da distribuição de massa foi confirmada por vários autores, com a moda fina correspondendo principalmente a origem antrópica das fontes e a moda grossa

principalmente ao spray marinho ou emissões do solo/crosta terrestre (HARRISON; PIO, 1983b; KIM; RHO, 1986).



**Figura 1** – Esquema de Distribuição de tamanho de partículas do aerossol atmosférico mostrando as três modas, fontes e processos de inserção e remoção de massa para cada moda.

**FONTE:** PITTS & PITTS, 1986.

Dessa maneira o aerossol atmosférico como um todo é composto de duas populações distintas: substâncias formadas por condensação, com tamanho provável abaixo de 1-2  $\mu\text{m}$  e partículas produzidas por processos mecânicos, com tamanho modal acima de 1-2  $\mu\text{m}$ . Um mínimo na massa de partícula aparece aproximadamente de 1-2  $\mu\text{m}$ , servindo como ponto de separação das duas modas, mas devido à disponibilidade de equipamento para medir a

separação entre a moda fina e grossa, cientistas da EPA tomaram como ponto de corte para a separação entre estas duas faixas o tamanho 2,5  $\mu\text{m}$ . Entretanto, embora partículas menores que 2,5  $\mu\text{m}$  envolvam toda a moda fina será coletada nesta faixa uma pequena fração da moda grossa. As partículas pertencentes à moda grossa, geralmente produzidas por processos mecânicos, como mencionado anteriormente, possuem baixas concentrações em número e maiores diâmetros aerodinâmicos. Em função dessas condições, estas partículas primárias normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies podem se misturar a elas por meio de troca de massa com a fase gasosa. Em função de seu tamanho estas partículas grossas são rapidamente retiradas da atmosfera por processos de precipitação. Sua composição química reflete a sua origem, predominando os compostos inorgânicos como poeira e sal marinho. A maioria das partículas biológicas como esporos e pólen também tendem a se encontrar na moda grossa (OLIVEIRA, 2007).

### **3.5 Propriedades do MP incorporado ao Aerossol Atmosférico**

As propriedades do material particulado atmosférico variam geralmente com a composição e o tamanho da partícula e são propriedades químicas, de superfície, movimento e óticas (JUNIOR LODGE, 1981).

Como propriedades de superfície estão incluídas a adsorção, absorção, nucleação e adesão. A adsorção é o processo pelo qual moléculas de gases, substâncias dissolvidas ou líquidos, aderem à superfície de sólidos, através de forças físicas fracas (adsorção física) ou forças químicas fortes (adsorção química). Trata-se, portanto de um fenômeno de superfície, não acontecendo nada no interior do material. Na absorção, o material absorvido fica retido por outro. A substância absorvida se infiltra na substância que absorve e o fenômeno vai além da superfície. A nucleação ocorre quando a gotícula ou o cristal cresce por condensação no filme adsorvido, ou pode ocorrer quando vapores concentrados quentes são rapidamente resfriados em mistura com o ar ambiente, como no caso do ácido sulfúrico. Os núcleos resultantes podem crescer por condensação, exemplificado pela formação de nuvens e neblina na

atmosfera. A adesão é o fenômeno que ocorre com partículas sólidas de diâmetro menor que dois  $\mu\text{m}$  e partículas líquidas, que colidem umas com as outras ou com partículas maiores aderindo à superfície. Esse processo é importante para o crescimento das partículas finas na atmosfera (FRIEDLANDER, 1973; JUNIOR LODGE, 1981).

O movimento é a segunda propriedade comum a todas as partículas, cuja ocorrência independe do tamanho e composição. A colisão das partículas com moléculas gasosas transfere energia cinética às partículas, e para aquelas com diâmetro menor que 0,1  $\mu\text{m}$  o movimento browniano é grande, ocorrendo maior colisão e aglutinação entre elas. Acima de diâmetro de 2,0  $\mu\text{m}$  as forças gravitacionais e a velocidade de deposição tornam-se mais importantes, e as partículas são removidas do ar mais facilmente por precipitação, sedimentação ou devido à brusca mudança de direção do ar soprando-as contra um anteparo. Na faixa intermediária a esses dois limites, o movimento browniano diminui e a coagulação decresce, mas também a sedimentação decresce e as partículas tendem a permanecer em suspensão por longos períodos de tempo (dias a semanas) (JUNIOR LODGE, 1981; ODABASI e BAGIROZ, 2002).

As propriedades óticas das partículas são importantes para o espalhamento de luz e os efeitos na visibilidade. As partículas de tamanho entre 0,1 a 2,0  $\mu\text{m}$  causam a maioria dos efeitos óticos atribuídos ao material particulado, pois estas partículas têm dimensão da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação visível, e o efeito na visibilidade será maior (JUNIOR LODGE, 1981).

### **3.6 Composição química do MP incorporado ao aerossol atmosférico**

Além do entendimento das propriedades do MP atmosférico, a determinação da sua composição química é importante, pois influencia os efeitos causados sobre a saúde e o meio ambiente, sendo esta uma avaliação complicada, uma vez que as partículas estão distribuídas não uniformemente na atmosfera da Terra, e são compostas por uma variedade de espécies químicas, cuja abundância varia com o tamanho da partícula, localização e tempo. Cada ambiente urbano e industrial

tem sua própria característica, mas alguns compostos são aceitos como predominantes na composição do aerossol atmosférico (NOGUEIRA, 2005).

De acordo com Seinfeld e Pandis (1998), as partículas no aerossol atmosférico contêm sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), material orgânico, espécies representativas da crosta terrestre, sal marinho, íons hidrogênio e água. Destas espécies, o sulfato, amônio, carbono orgânico e elementar, e certos metais de transição são predominantemente encontrados no grupo das partículas finas. Materiais da crosta, incluindo silício, cálcio, magnésio, alumínio, ferro, e partículas orgânicas biogênicas (como pólen, esporos, fragmentos de plantas) estão geralmente presentes na fração grossa do aerossol. O nitrato pode ser encontrado em ambas as modas fina e grossa. O nitrato fino é geralmente resultado da reação do ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) com a amônia para a formação do nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), enquanto o nitrato grosso é produzido com a reação do ácido nítrico com as próprias partículas grossas, geralmente condensando-se sobre essas.

Os aerossóis de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) são geralmente produzidos por reações químicas na atmosfera a partir de precursores gasosos. Os principais precursores são o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), emitido principalmente por fontes antropogênicas (queima de combustível fóssil), e o dimetil sulfeto (DMS,  $\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$ ) emitido por fontes biogênicas (especialmente pelo plâncton marinho). A formação de sulfato particulado se dá pela oxidação do  $\text{SO}_2$ . Esta oxidação pode ocorrer tanto na fase gasosa quanto na fase aquosa. O DMS é o principal precursor do  $\text{SO}_2$  em áreas marinhas remotas. A oxidação do DMS para  $\text{SO}_2$  é feita na atmosfera por radicais livres que contêm oxigênio (como os radicais nitrato,  $\bullet\text{NO}_3$ , e hidroxila,  $\bullet\text{OH}$ ). Para neutralizar os ânions sulfato, são necessários íons positivamente carregados no aerossol. Desta forma, o sulfato estará presente como ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), ou compostos intermediários, dependendo da disponibilidade de amônia ( $\text{NH}_3$ ) na fase gasosa para neutralizar o ácido sulfúrico formado da oxidação do  $\text{SO}_2$  (JUNIOR DEVANIR, 2008).

Partículas de spray marinho são compostas principalmente por cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . São partículas higroscópicas, importantes como núcleos de condensação de nuvens.

Já as partículas de poeira, geralmente não são solúveis e, portanto, não atuam como núcleos de condensação de nuvens. São compostas principalmente por silício, alumínio e ferro (SEINFELD; PANDIS, 1998).

Para a área rural, Mehlmann e Warneck (1995), encontraram como principais íons durante o verão e atmosfera quase sem poluição: nitrato, sulfato, amônio e sódio, e em menor concentração cloreto, potássio, cálcio e magnésio. Harrison e Pio (1983a;1983b), identificaram também, em área rural da Inglaterra, distante 10 Km do mar, cloreto, sulfato e nitrato associados a amônio, sódio, magnésio e cálcio na fração inorgânica solúvel em água, correspondendo a cerca de 60% da massa total amostrada.

Outros autores também mostraram que o material particulado atmosférico pode conter espécies inorgânicas solúveis em água como o sulfato, nitrato e amônio, carbono elementar e poeira mineral (WALDMAN,1991; KIM, 2005; KULSHRESTHA, 2003; KERMINEN, 2001; QUEROL, 2001; PARK; KIM, 2004; YE, 2003; MARCAZZAN, 2001; FUNASAKA, 2003).

### **3.7 Fontes de material particulado atmosférico**

Material particulado e outros componentes da atmosfera podem ter origem primária ou secundária, quando são emitidos diretamente da fonte ou são formados na atmosfera por reações químicas e/ou transformações físicas. As fontes podem ser naturais ou antrópicas, estas últimas produzidas por atividades humanas. As principais fontes naturais primárias são o spray marinho, material da crosta terrestre, poeira de estradas ressuspensa pelo vento, vapores orgânicos de plantas, gás sulfídrico e amônia. As principais fontes de material particulado antrópico são as industriais e veiculares, englobando: transporte (exaustão, poeira de pneus, abrasão das estradas), emissões industriais (metalurgia, refinaria, celulose), incineração industrial, atividades de construção e atividades agrícolas. (WILSON; SPENGLER, 1996; WARNECK, 1996; PILINIS, 1995; HARLEY, 2001; KIM; SEINFELD, 1995).

A emissão de particulados de fontes naturais excede a de fontes antrópicas, já que ondas injetam continuamente sal marinho no ar, tempestades de areia no Sahara produzem nuvens de poeira e cruzam o oceano Atlântico, erupções vulcânicas injetam plumas de cinzas na atmosfera, ventos nas montanhas lentamente causam erosão das rochas, queimadas naturais de florestas podem espalhar fumaça sobre uma grande fração do continente (MAGE, 1996; ARTAXO, 1999).

Em áreas urbanas, as principais fontes de particulado fino são aquelas relativas a transporte veicular, aquecimento doméstico (em países frios), geração de energia, queima de resíduos. Nos EUA e Europa, no inverno, a principal contribuição provém da queima de combustível para aquecimento doméstico e transporte, sendo a combustão de combustíveis e geração de energia causadores de grandes emissões de particulados e  $\text{SO}_2$ . Em Londres, foi estimado que em 1990, 86% da emissão de  $\text{PM}_{10}$  foi proveniente do tráfego rodoviário, sendo que no Reino Unido como um todo, 25% do material particulado primário é proveniente do transporte rodoviário e 24% de processos de combustão, construções, mineração, extração e processos industriais. Em Bombay, Índia, mais que 50% da poluição total de todas as fontes vem da exaustão veicular (CHOWDHURY, 2004). Em Berlim, cerca de 50% da concentração de  $\text{PM}_{10}$  background urbana é devida ao transporte de média/longa distância na atmosfera de aerossóis secundários como nitrato de amônio e sulfato de amônio (LENSCHOW, 2001). Em Beijing, China, as principais fontes de material particulado suspenso total são: partículas finas provenientes de emissão de automóveis, processos industriais e queimadas, e partículas grossas originárias principalmente do tráfego, locais de construção e pulverização mecânica (NING, 1996).

Veículos a diesel têm emissão de material particulado e fuligem maior do que os carros à gasolina, mas menor emissão de gases estufa como o dióxido de carbono, metano e monóxido de nitrogênio. Então, nas cidades onde a frota é composta por veículos a diesel, o maior problema ambiental atmosférico é a fuligem e maior emissão de particulados (MAGE, 1996).

No ambiente urbano do Recôncavo Baiano, precursores de material particulado como o dióxido de enxofre e os óxidos de nitrogênio, são provenientes principalmente de caminhões e ônibus (movidos à diesel) e veículos a álcool e gasolina. Também pequenas caldeiras produzem esses dois compostos (NOGUEIRA, 1992; TAVARES, 1993).

As cidades industrializadas, com alto índice populacional, são grandes fontes de sulfato antropogênico. Áreas costeiras, onde existe influência do sulfato do spray marinho e também em regiões onde os depósitos de sulfato mineral são expostos ao desgaste eólico, ele aparece na faixa de tamanho de partículas grossas. No Japão, o sulfato em excesso (sulfato que não é do spray marinho) apresenta maiores valores para as cidades mais industrializadas como Tokyo e Osaka ou Nagoshima (MINAMI, 1990).

Na Índia, a concentração de sulfato no aerossol atmosférico, em locais urbanos e não urbanos, é máxima no verão, diferentemente do dióxido de enxofre, e indica maior taxa de oxidação, provavelmente como resultado da ação fotoquímica. Já o solo é rico em componentes como cálcio e potássio, e é o principal contribuinte para os altos níveis destes metais no material particulado na atmosfera. Mesmo em localidades distantes do mar, o spray marinho e o degelo de grandes blocos de água do mar, ocasionam a presença de cloreto de sódio particulado (HARRISON; YIN, 2000; TEINILA, 2004; PARMAR, 2001).

Técnicas de modelos receptores baseadas em análises de medidas de partículas e seus componentes químicos têm sido usadas para identificar os principais contribuintes para o PM<sub>10</sub> no ar urbano. Os resultados indicam que a emissão da exaustão do tráfego rodoviário junto com particulado secundário dominam a fração PM<sub>2.5</sub>, que compreende a maior parte da concentração elevada do PM<sub>10</sub> e é potencialmente mais importante para o efeito na saúde. Neste conceito, pode ser estimada a contribuição de vários tipos de fontes usando-se o balanço químico de massa. Esse modelo, porém, não prevê os componentes secundários ou seja, as transformações químicas que ocorrem entre a fonte e o receptor. Outro método utilizado é o da análise fatorial, que examina a covariância dos vários componentes da amostra de aerossol com base em cerca de 50 amostras

ou mais, e não requer conhecimento prévio da composição da fonte (MAGE, 1996; BARI, 2003; DUENAS, 2002; STREETS; WALDHOFF, 2000; HAZI, 2003).

Certos elementos traçadores estão freqüentemente associados com fontes particulares e podem ser usados como indicadores das mesmas. A **tabela 3** mostra esses elementos e as fontes a que eles são associados (VAN VALIN, 1981; HARRISON e SMITH, 1992; WALDMAN, 1991).

**Tabela 3** – Elementos traçadores de material particulado e fontes associadas

<b>Elementos Traçadores</b>	<b>Fontes</b>
Vanádio e Níquel	Combustão de óleo
Arsênio	Combustão de carvão
Selênio	Combustão de carvão
Zinco	Refugo de incineração
Chumbo e Bromo	Combustão de gasolina aditivada com Pb
Chumbo e Zinco	Incineradores
Sódio	Aerossol marinho
Berílio, Cobalto, Cromo, Manganês, Níquel, Alumínio, Ferro, Cálcio, Escândio	Material da crosta/ solo
Ferro	Solo (importante na moda grossa)
Antimônio	Extração de metal

**FONTES:** CASTANHO; ARTAXO, 2001.

VAN VALIN, *et al.*, 1981.

HARRISON; SMITH, 1992.

### 3.8 Reações na Atmosfera

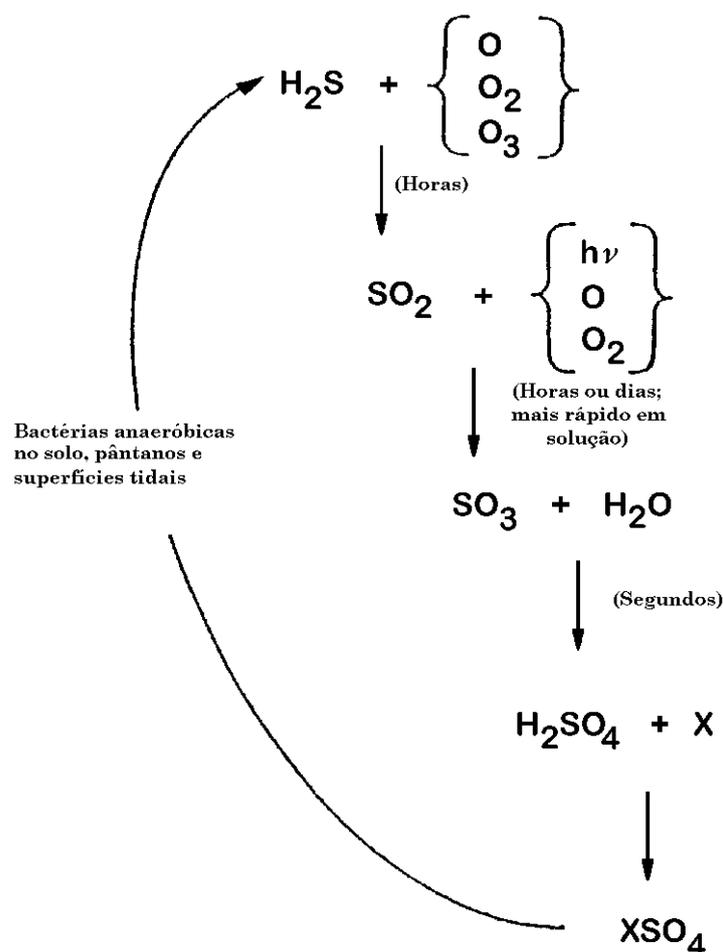
A oxidação do dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio a sulfato e nitrato requer a presença de oxidantes, que nos grandes centros urbanos, acredita-se sejam derivados de olefinas e óxidos de nitrogênio de origem veicular. Estes oxidantes são dióxido de nitrogênio, ozônio, radical hidroxila, água oxigenada e nitrato de peroxiacetila. A formação desse aerossol de nitrato e sulfato ocorre por diferentes caminhos químicos aquosos ou gasosos, e a relação entre o produto final e seus precursores depende da cinética química desses caminhos.

Grande parte da oxidação do  $\text{SO}_2$  para ácido sulfúrico ocorre em meio aquoso e não em fase gasosa, devido à rapidez daquele processo. Em atmosferas poluídas, os processos de oxidação predominantes envolvem o ozônio e o peróxido de hidrogênio, resultantes das reações induzidas pela radiação solar (“smog” fotoquímico). Nesses casos, a velocidade de oxidação do  $\text{SO}_2$  é ainda maior (BAIRD, 2002; PITTS & PITTS, 2000).

A acidez do sulfato depende da disponibilidade dos agentes neutralizantes, principalmente a amônia devido à sua relativa abundância na atmosfera. Sulfatos ácidos podem reagir com amônia para formar sais de amônio parcial ou totalmente neutralizados. Com umidade relativa perto de 80% e associada ao spray marinho, a presença de amônia aumenta a conversão de dióxido de enxofre a sulfato particulado. Essa conversão depende de vários fatores, e a umidade relativa é o mais importante, pois a reação ocorre nas gotículas de água contendo dióxido de enxofre e outros poluentes absorvidos (WHO, 1979). A concentração relativa de dióxido de enxofre, ácido sulfúrico e sulfato de amônio é dependente da taxa de oxidação do dióxido de enxofre e da disponibilidade de amônia e dos oxidantes (Liu, 1996). Outros autores também verificaram a influência do pH e da umidade relativa na taxa de oxidação em fase aquosa do dióxido de enxofre. Dependendo do pH, a oxidação pode ocorrer via água oxigenada ou através do  $\text{O}_3$ . Sulfato pode ser formado pela reação do S(IV) com o PAN, mas como esta cinética decresce com a diminuição do pH, esse não é o principal caminho para a formação do sulfato (Seigneur e Saxena, 1984). Em geral, partículas de ácido sulfúrico são encontradas em pequenas quantidades

no ar em vários locais no mundo, possivelmente devido às altas concentrações de amônia presentes, suficiente para formar sulfatos amoniacais. No episódio de smog de Londres em 1962, segundo Apsimon e outros (1987) e Leh e Chan (1973), o principal composto encontrado foi ácido sulfúrico, pois o nível de amônia não foi suficiente para neutralizar este ácido e formar sulfato de amônio. Isto mostra a importância do conhecimento dos componentes e reações na atmosfera para entendimento dos efeitos.

Compostos de enxofre dispersos na atmosfera eventualmente retornam ao nível do solo e oceanos, não transformados ou convertidos a sulfatos. A **figura 2** mostra uma representação esquemática de um ciclo natural de enxofre e processos químicos envolvidos.

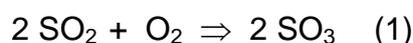


**FIGURA 2:** Representação esquemática de processos envolvendo S ambiental, com indicadores de tempo de residência médio de cada composto na baixa atmosfera.

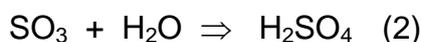
FONTE: WHO (1979).

### 3.8.1 Química do SO<sub>2</sub> atmosférico

Do ponto de vista termodinâmico, SO<sub>2</sub> tem uma forte tendência a reagir com o oxigênio do ar,



Entretanto, a velocidade da reação é tão lenta se não for catalisada, em fase gasosa, que pode ser totalmente negligenciada como uma fonte de SO<sub>3</sub>. Se formado, SO<sub>3</sub> reage rapidamente com vapor de água para formar ácido sulfúrico:



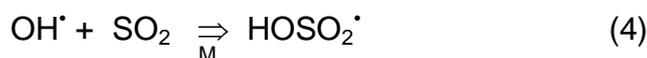
Para explicar a oxidação atmosférica observada de SO<sub>2</sub>, deve-se pensar em outras reações que não a oxidação direta não catalisada. SO<sub>2</sub> absorve luz na região UV da radiação solar incidente na troposfera, tornando-se uma molécula excitada (Calvert, 1982).



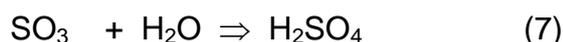
Somente quanta de luz com comprimentos de onda abaixo de 218 nm, os quais não penetram na troposfera, poderiam fornecer suficiente energia para ocorrer fotodissociação de SO<sub>2</sub> (SEINFELD, 1986). Se todas as moléculas de SO<sub>2</sub> fotoexcitadas fossem oxidadas por O<sub>2</sub> ou outras espécies, o tempo de residência do SO<sub>2</sub> na troposfera, com intensidade solar, seria de 52 minutos. Sabe-se, entretanto que o tempo de residência de SO<sub>2</sub> é muito maior do que isso, alcançando horas ou mesmo dias (**Figura 2**). As reações de moléculas excitadas de SO<sub>2</sub> com outras espécies atmosféricas foram estudadas extensivamente por Calvert et al. (1978) e o processo dominante que afeta as moléculas de SO<sub>2</sub><sup>\*</sup> é *quenching*<sup>2</sup> por gases atmosféricos. Assim, conclui-se que a fotooxidação não é um caminho importante para a oxidação do SO<sub>2</sub>. Esses caminhos envolvem

2- *Quenching*- Redução da fluorescência por um processo desativante, resultante da interação específica com uma substância presente no sistema (Guilbault, 1990).

reações com outras espécies atmosféricas, como por exemplo  $O_2$  eletronicamente excitado,  $O_3$ , radicais livres como  $OH^\bullet$  e  $HO_2^\bullet$ , etc, sendo a mais importante:



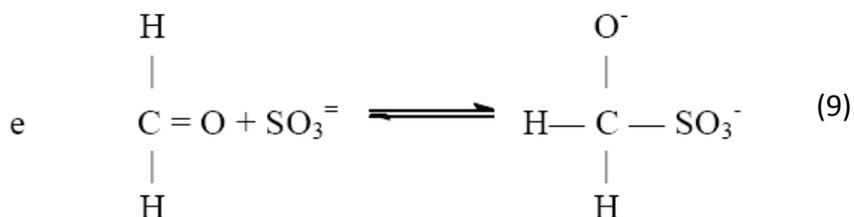
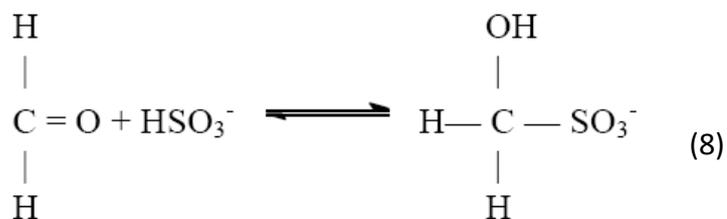
Em que M são elementos metálicos catalisadores. Cujo radical formado leva à formação de  $H_2SO_4$  (CALVERT, 1982), através do seguinte mecanismo:



As reações de oxidação do  $SO_2$  na atmosfera ocorrem em fase gasosa, em gotículas de neblina e nuvens e sobre a superfície de partículas do aerossol.

Na presença de nuvens e neblina, parte do  $SO_2$  dissolve na água, formando  $HSO_3^-$  e  $SO_3^{2-}$ . Estes íons estão sujeitos à oxidação por oxigênio, ozônio e radicais peroxilas. A reação direta com oxigênio é lenta, mas pode ser catalisada por íons metálicos, tais como ferro e manganês, os quais estão nas gotículas de nuvens e neblina como a fração mineral das partículas de aerossol que serviram como núcleos de condensação (WARNECK, 1996).

Gotículas de água na atmosfera, especialmente em atmosfera urbana e em sua proximidade, contém espécies como aldeídos, por exemplo, os quais formam complexos em solução com íons sulfito e bisulfito. De particular interesse são os hidroximetano sulfonatos (reações 8 e 9) formados pelas reações de formaldeído com aqueles íons (BOYCE; HOFFMANN, 1984):



Esta formação de complexos (e reações correspondentes com aldeídos maiores) é no mínimo responsável parcialmente pelas altas concentrações de S(IV) observadas em neblina e gotículas de nuvens, em cuja faixa típica de valores de pH aqueles íons são ácidos fracos e participam dos equilíbrios ácido-base. A cinética da formação de adutos de HCOH-S(IV) e dissociação na faixa de pH de 0 - 3,5 se mostra relativamente lenta segundo Boyce & Hoffman (1984), e embora estes adutos sejam estáveis com relação à oxidação, outros processos de oxidação de  $\text{HSO}_3^-$  ou  $\text{SO}_3^{2-}$  são muito mais rápidos em condições típicas de neblina e nuvem do que a formação dos adutos. Assim, ambos os processos podem ocorrer em paralelo, uma vez que S(IV) é continuamente abastecido na fase gasosa (FINLAYSON-PITTS, 1983; PITTS JR., 1986).

Uma reação de  $\text{SO}_2$  em fase gasosa que pode ser de importância ocorre em condições de altas concentrações de olefinas e ozônio. A reação entre estas espécies produz intermediários reativos capazes de oxidar rapidamente  $\text{SO}_2$  (COX; PENKETT, 1972). Estas reações podem produzir significantes quantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em áreas onde grandes concentrações particularmente de olefinas reativas naturais, tais como isopreno e terpenos estão presentes, além de ozônio em altas concentrações (Calvert, 1994).

Sulfato de sódio é geralmente proveniente do spray marinho, mas pode ser resultado da reação do cloreto de sódio do spray com ácido sulfúrico, como mostra a reação abaixo.

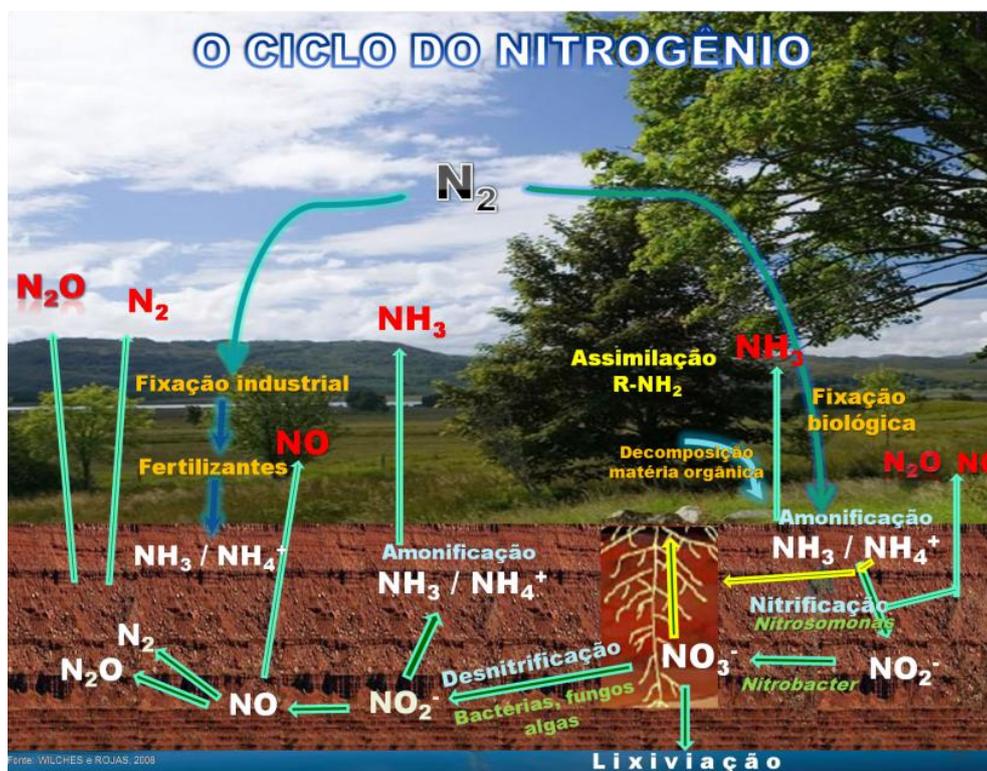


Essa reação é mais rápida para partículas menores que possuem alta taxa de coagulação, e junto com a oxidação de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre e deste último a ácido sulfúrico é um importante mecanismo heterogêneo para produção de excesso de sulfato (SIEVERING, 1996).

### 3.8.2 Química dos compostos de nitrogênio na atmosfera

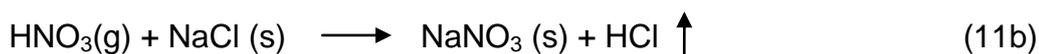
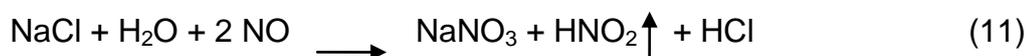
Os chamados compostos ativos de nitrogênio, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub> desempenham um papel central na química troposférica. Esses compostos são produzidos inicialmente na forma de NO e NO<sub>2</sub> por processos no solo e nos oceanos, por combustão e relâmpagos. Durante os últimos anos, verificou-se que o HNO<sub>3</sub> é um outro (além do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) importante contribuinte da acidez transportada pelo ar e precipitada. Entre outros importantes compostos de nitrogênio na atmosfera, destaca-se amônia, que é o principal gás básico e é originado de solos, liberado de fertilizantes e emissões industriais, além da importante contribuição de dejetos animais. A **figura 3** apresenta um diagrama esquemático de processos considerados importantes para o ciclo de compostos de nitrogênio.

A reação de absorção do dióxido de nitrogênio por partículas contendo sal marinho, com posterior formação de nitrato e desprendimento de cloreto se dá de acordo com a reação (11) (FRIEDLANDER, 1973), que pode ser desmembrada nas reações (11a) e (11b) (MAMANE E MEHLER, 1987).



**Figura 3** – O ciclo global do nitrogênio

FONTE: ARCINIEGAS, 2010.



A reação (11a) é favorecida por umidade relativa alta (> 75%). Segundo Junge, nos estudos e observações feitos em regiões costeiras próxima a áreas urbanas, a razão  $NO_3^-/Cl^-$  em alguns casos é cerca de 10 vezes maior que a encontrada no ar continental ou marinho puros, indicando reação do sal marinho e dióxido de nitrogênio (GREEN, 1972).

O nitrato encontrado em locais marinhos é formado principalmente pela reação (11b). Durante o verão, ácido nítrico é formado fotoquimicamente, e juntamente com partículas de cloreto de sódio da brisa marinha forma nitrato nessas

partículas na faixa micrométrica, liberando ácido clorídrico (MAMANE; MEHLER, 1987; HU, 2002).

A química envolvendo radical nitrato tem sido considerada importante somente durante a noite, já que esta espécie é fotolisada pela luz visível. Ela é responsável pela degradação de vários poluentes. Em ambientes urbanos a única fonte desse radical na atmosfera é a reação 12:



A diferença de produção do  $\bullet\text{NO}_3$  está associada à estação do ano. Na primavera e verão as concentrações são maiores que para as outras estações. Essa diferença é causada principalmente pelas maiores concentrações de  $\text{O}_3$  geralmente encontradas no verão e primavera. A reação que caracteriza a remoção de radical nitrato é a 13:



Então a química urbana do  $\bullet\text{NO}_3$  é dominada pela reação com o NO e a consequente formação de dióxido de nitrogênio. Ácido nítrico também pode ser formado a partir da reação (14)

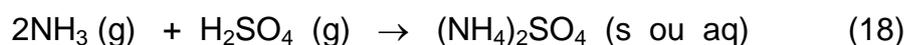
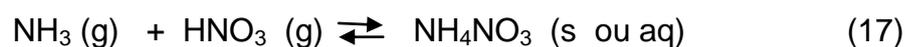


A adição de amônia atmosférica ao ácido nítrico aumenta a formação do nitrato de amônio particulado, segundo a reação (15). A reação direta é favorecida em áreas urbanas com altas concentrações de amônia, baixas temperaturas e altas umidades relativas (Harrison e Allen, 1990).



Kadowaki (1976) mostrou que o nitrato gerado pela reação (15) está contido principalmente na moda fina do particulado e pela reação (11), parte na moda fina e parte na moda grossa, resultado confirmado por diversos autores. Com altas temperaturas, o equilíbrio da reação (15) é deslocado para a esquerda e o ácido nítrico formado é volatilizado. A concentração de nitrato de amônia decresce, e o nitrato da moda fina também. Na moda grossa e em parte da fina, o nitrato particulado tende a aumentar, já que parte do ácido nítrico volatilizado é captado por partículas do sal marinho ou solo (reação 11) (JOHN, 1988; MATSUMOTO; TANAKA, 1996; MAMANE; MEHLER, 1987; BARI,2003).

Amônio é componente comum de partículas no aerossol atmosférico. A volatilidade das partículas de amônio, especialmente o cloreto de amônio e o nitrato de amônio, têm sido tema de interesse para os cientistas.



Stelson e Seinfeld (1979), mostraram que a constante de dissociação do nitrato de amônia(aq) decresceu quando sulfato de amônia coexistia na solução, então essa coexistência pode reduzir a quantidade de ácido nítrico na fase gasosa (MATSUMOTO; TANAKA, 1996).

Pun e Seigneur (2001), nos estudos realizados na Califórnia, observaram que em áreas rurais 60% do material particulado abaixo de 2,5  $\mu\text{m}$  é formado por nitrato de amônio contra 30% nas áreas urbanas. Identificaram também que o fator limitante para a formação do nitrato de amônio é a disponibilidade do ácido nítrico, já que amônia é geralmente abundante na atmosfera. O máximo da concentração do nitrato de amônio é obtido à noite, justamente no horário de maior produção de ácido nítrico.

### 3.9. Transporte do material particulado na Atmosfera

Devido ao seu potencial para serem transportados a longas distâncias, os particulados gerados por fontes urbanas e industriais, podem ocasionar problemas ambientais mesmo em locais remotos. Partículas de tamanho intermediário da moda de acumulação podem permanecer na atmosfera por 10 dias ou mais e serem transportadas pelo vento por longas distâncias na atmosfera. Nas modas de nucleação e grossa, o tempo de residência das partículas é pequeno e existe pouca influência no transporte à longa distância. O sistema de ventos locais pode ser um dos fatores mais importantes para determinar a quantidade da deposição (VAN VALIN, 1981; MINAMI, 1990).

Partículas acima da altura de inversão (altura acima do nível do solo onde existe uma mudança de direção na temperatura) podem viajar distâncias maiores que a prevista pelos modelos de transporte a longa distância. Um estudo da distribuição em relação à altura da amostragem (BERNER, 1980) mostrou que a moda de acumulação em termos de massa é quase independente da altura de coleta, já as modas grossa e de nucleação decrescem consideravelmente com a altura. Então, a maioria do material da moda de acumulação não é proveniente de fontes locais, mas já está contido nas massas de ar transportadas para o local amostrado. Então, maiores frações secundárias de aerossol indicam maior contribuição de fontes distantes. As partículas maiores têm tempo de residência menor na atmosfera, tornando sua influência a nível local grande, e a nível regional menor (VAN VALIN, 1981; LODGE, 1981; SOLOMON, 1989; CHEN, 1997; MINAMI, 1990; ISRAEL, 1984; VAN VALIN, 1981; SONG; CARMICHAEL, 1999).

Episódios de alta concentração atmosférica de sulfato ocorridos em cidades do Norte dos EUA e leste da Inglaterra foram ocasionados principalmente pelo seu transporte em escala regional (LIU, 1996).

### **3.10. Principais Processos de Remoção do Material Particulado da atmosfera**

Em termos gerais, os processos de remoção principais para a limpeza da atmosfera são deposição seca e deposição úmida.

#### **3.10.1 Deposição seca como remoção de MP atmosférico**

A deposição seca é um importante caminho para a transferência de espécies químicas da atmosfera para superfícies e consiste no transporte de gases ou partículas da atmosfera para determinada superfície (água, solo, vegetação, edificações). Em locais com alta concentração de material particulado suspenso total, onde há muita suspensão de poeira do solo devido à turbulência e cobertura pobre de florestas, ela parece desempenhar um papel importante na química da precipitação (CHEN, 1997; BERNER, 1979; WHO, 1979; CAMPOS, 1995).

#### **3.10.2 Deposição úmida como remoção de MP atmosférico**

A deposição úmida compreende uma série de processos pelos quais os particulados e/ou gases são incorporados em nuvem, neblina, chuva e depois transferidos para uma superfície por precipitação. A precipitação (deposição) úmida envolve dois mecanismos: “rainout” e “washout”. No mecanismo de “rainout”, os gases e partículas são incorporados nas gotículas das nuvens antes da formação de gotas de chuva dentro dela, e, no mecanismo de “washout”, as gotas de chuva enquanto caem (abaixo da nuvem), incorporam o material particulado e os gases (CAMPOS, 1995).

Após remoção para uma superfície, a partícula pode permanecer ali ou entrar novamente na atmosfera, dependendo da natureza da superfície das partículas e de fatores meteorológicos. A chuva remove as partículas com apreciável eficiência, mas se a chuva for esparsa aumentará a poeira por partículas do solo no ar. A deposição na superfície da água tende a ser irreversível, já a deposição

seca em superfícies sólida lisa, pode ser revertida por ventos fortes e só é considerada irreversível após absorção da espécie pela superfície. Essas partículas podem ser removidas também pela vegetação através do mecanismo de separação inercial, ou seja, caso não tenham inércia suficiente para se manter onde foram depositadas, após sofrerem ação de um determinado fluxo de ar (LODGE ,1981; WHO, 1979).

### **3.11 Principais efeitos da poluição atmosférica**

Os efeitos dos particulados abrangem redução da visibilidade, deteriorização de materiais, mudanças climáticas e danos à vegetação (acidez e toxicidade) e à saúde humana (carcinogenicidade e toxicidade).

#### **3.11.1 . Efeitos da poluição atmosférica na saúde**

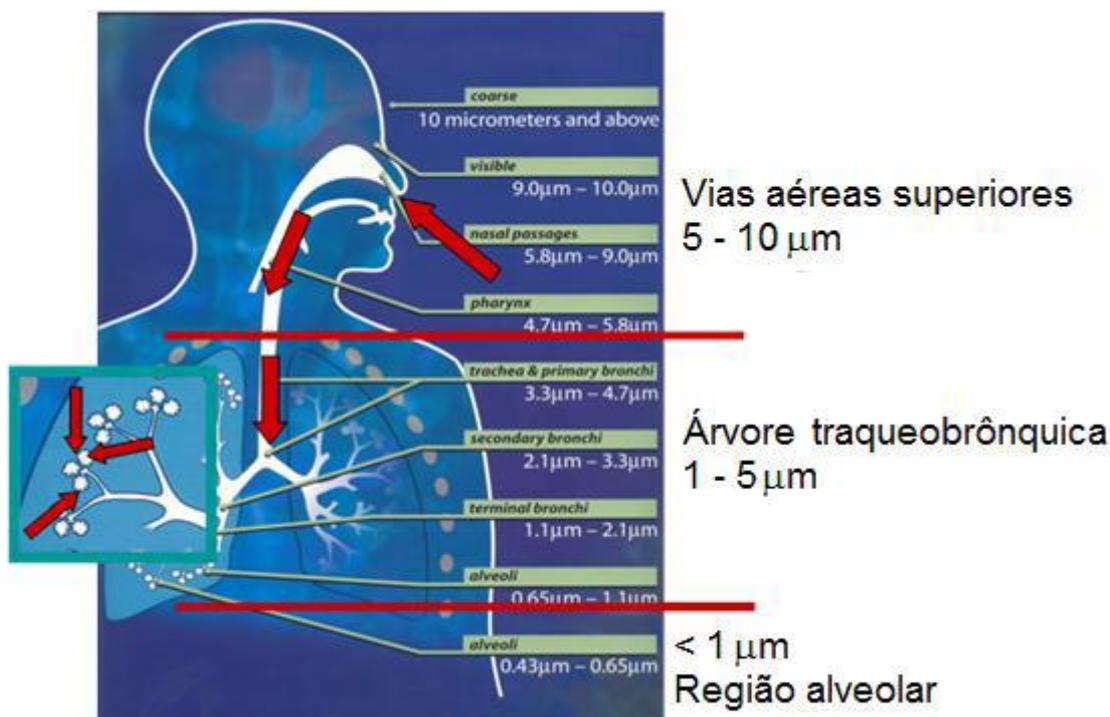
Efeitos na saúde devido à inalação de aerossóis dependem não somente da sua concentração total no ambiente, mas também da sua distribuição de tamanho e a sua composição. Exposição a altos níveis de PM10/PM2,5, pode ocasionar o desenvolvimento de vários tipos de doenças respiratórias incluindo asma, bronquite, pneumonia e enfisema. A WHO confirmou que PM10/PM2,5 pode agravar sintomas de asmáticos, aumentar admissões hospitalares por problemas respiratórios e aumentar as taxas de mortalidade (WILSON; SPENGLER,1996; HARRISON; YIN, 2000; XIU, 2004 ).

Historicamente, as doenças dos pulmões têm sido o maior problema de saúde do mundo através dos tempos, sendo a concentração de particulado fino que ocorre em muitos centros urbanos, suficientemente alta para aumentar a deficiência pulmonar e cardiovascular, mortalidade, morbidade e efeitos neurocomportamentais. A cada ano, milhares de pessoas podem morrer prematuramente de causas cardio pulmonares, ligadas à poluição do ar por particulado, de acordo com análise feita pelo *National Research Development*

*Countries* (NRDC). Nos EUA, doença pulmonar é a terceira causa de mortalidade, atribuindo-se ao MP em áreas altamente poluídas, a responsabilidade por 25% do excesso de mortes e diminuição do tempo de vida em cerca de 1 a 2 anos. Existe aceitação entre peritos em poluição do ar e saúde, que os 3 poluentes em termos de longa e curta duração que trazem maior risco à saúde respiratória são: dióxido de nitrogênio, ozônio e particulados inaláveis, embora o grande perigo de qualquer poluente seja seu impacto em grupos vulneráveis como asmáticos, idosos, cardíacos, crianças e pessoas com doenças respiratórias.

Nos EUA atribui-se ao particulado fino 10 entre 100 mortes a cada ano, já que quanto menor a partícula, mais profundamente é depositada no aparelho respiratório. O material particulado maior que 10  $\mu\text{m}$  quando inalado será coletado na garganta ou nariz e será eliminado pela tosse, assoar do nariz, espirro ou pelo sistema digestivo, não chegando aos pulmões. Já a fração fina, pode permanecer no ar por dias ou semanas e ir até os pulmões, sendo coletada pelos alvéolos onde o oxigênio entra na corrente sanguínea, podendo causar dificuldades respiratórias e em alguns casos danos permanentes aos pulmões.

Segundo Braga (2007), o MP apresenta efeitos deletérios que variam muito conforme o diâmetro das partículas devido aos processos de deposição no trato respiratório. Por esse processo, até 95% das partículas maiores que 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro são filtradas pelo nariz durante a respiração em repouso. Partículas intermediárias (entre 1 e 5  $\mu\text{m}$ ) sofrem um processo de deposição gradual chamado sedimentação, que ocorre nas vias aéreas inferiores, incluindo os bronquíolos terminais e respiratórios. É nesse nível que se dá a lesão de bronquite crônica. Finalmente, as partículas menores que 1  $\mu\text{m}$  sofrem um processo de deposição por difusão que é o movimento aleatório das partículas como resultado do seu bombardeamento pelas moléculas de gás, fazendo a deposição ocorrer principalmente nas pequenas vias aéreas e alvéolos (**figura 4**). Nos alvéolos as partículas são fagocitadas por células de defesa que tentam eliminá-las. Quando a inalação destes poluentes é muito alta, esse processo leva a fibrose do pulmão.



**Figura 4** – Ilustração demonstrando os locais potenciais de deposição de material particulado no trato respiratório.

Fonte: Westech Instrument Service e Publicity Folder. Ilustração disponível em <http://www.westechinstruments.com/index.asp>.

A toxicidade das partículas retidas no pulmão varia com a composição química.

Os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) são gases corrosivos que causam a inflamação das mucosas dos olhos, trato respiratório superior e mucosa brônquica. A exposição em curto prazo a altas concentrações causa edema pulmonar enquanto a exposição em longo prazo a baixas concentrações resulta em bronquite crônica em animais de laboratório. Ainda segundo Gomes (2002), o  $\text{SO}_2$  tem efeitos tóxicos acrescidos nos doentes com doenças respiratórias e cardiovasculares pré-existentes e a exposição a longo prazo provoca tosse e expectoração.

Os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ ) causam inflamações nos olhos e no trato respiratório. Durante condições de *smog*, o efeito se agrava provocando concentrações mais elevadas que podem causar traqueíte aguda, bronquite aguda e edema pulmonar. O seu efeito tóxico é mais acentuado em

crianças, prolongando a duração das queixas respiratórias e efeitos sobre a função pulmonar (Gomes, 2002).

A inalação crônica de gases como NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, ácido acético e ácido fórmico pode causar por via sistêmica lesões de vários órgãos e sistemas, principalmente fígado e medula óssea (Gomes, 2002).

Particulados da combustão da madeira residual, por exemplo, que são tóxicos e carcinogênicos, têm diâmetros de partículas < 3,5 µm e são respiráveis. As partículas também podem agir como carreadores de poluentes gasosos e causar efeitos sinérgicos. Mesmo os particulados provenientes da crosta, que são relativamente inertes, potencializam nos pulmões a toxicidade de partículas antropogênicas. Pessoas que vivem em cidades com exposição à MPST com média anual de 150 a 225 µg m<sup>-3</sup> mostram maiores incidências de sintomas respiratórios (Neuberger, 2002; Parekh, 2001; Wilson e Spengler, 1996).

É importante lembrar que quando se estima a contribuição de poluentes urbanos e fontes específicas para o risco de câncer, estipula-se somente os riscos dos componentes emitidos diretamente para a atmosfera, não sendo focalizado o papel dos produtos das reações fotoquímicas, que ocorrem na atmosfera. Por exemplo, os compostos orgânicos voláteis (VOC's) contribuem para o aparecimento de câncer, o ácido sulfúrico produzido na atmosfera causa danos ao sistema respiratório. Então, em qualquer programa de fontes de poluentes urbanos, deveriam ser consideradas as transformações na atmosfera, que podem levar a riscos à saúde pública (TAVARES, 1990; SHARMA; PATIL, 1992; HAZI, 2003).

### **3.11.2. Outros efeitos provocados pela poluição atmosférica**

Outro efeito marcante é a degradação da visibilidade atmosférica que é principalmente regulada por partículas na faixa de tamanho de 0,1 a 1 µm. O padrão de visibilidade aceito corresponde à concentração média (em três horas) de 260 µg m<sup>-3</sup> de partículas de diâmetro < 2 µm medidos em sítios de amostragem com distância de até 16 Km de um aeroporto. Com concentrações

de material particulado de  $150 \mu\text{g m}^{-3}$  a visibilidade é reduzida para 5 milhas (NOGUEIRA, 2005).

A elevação da acidez na chuva ou neve e na deposição ácida, causam efeitos adversos na vegetação e na população, podendo influenciar regiões vizinhas. A formação de ácido sulfúrico abaixa o pH da água e alguns peixes não sobrevivem. Com valores de pH abaixo de 4 muitos organismos são mortos. A deposição de nitrato por processos secos e úmidos também aumenta a acidificação de lagos e provoca outros efeitos adversos ao solo, vegetação e materiais (MINAMI, 1990; SEIGNEUR E SAXENA, 1984).

A formação de sulfato particulado fino pela conversão do dióxido de enxofre em áreas urbanas é um dos fatores que contribuem para a diminuição na visibilidade, com formação de neblinas, produzindo efeito irritante em maior grau do que o do dióxido de enxofre. Com concentrações de MP de 100 a  $130 \mu\text{g m}^{-3}$  e altas concentrações de dióxido de enxofre, aumenta o número de mortes em relação ao número normal.

Outro poluente importante para a deterioração da visibilidade é a amônia, pois pode formar nitrato aerossol em altas concentrações. Embora a fuligem seja boa absorvedora de luz, a presença de nitrato e sulfato favorece seu espalhamento, principalmente com umidade relativa alta. Como o sol é a principal fonte de energia, qualquer alteração na refletividade total ou difusa do sistema superfície-atmosfera, irá alterar a temperatura da superfície e provavelmente terá efeitos secundários na cobertura média das nuvens, no percentual de gelo e neve e em outras condições climáticas. Vários modelos já foram desenvolvidos para calcular o aquecimento e resfriamento da Terra devido à introdução de películas de aerossol na atmosfera (VAN VALIN, 1981; LODGE, 1981; SHARMA; PATIL, 1992; MAGE, 1996; WHO, 1995). Nos materiais, principalmente rochas e/ou minerais, e tintas, o material particulado pode causar: alteração de algumas propriedades como, por exemplo, da dureza, causando degradação da aparência, perda ou dano das funções e diminuição da vida útil. Como exemplos podemos citar: a presença de sulfato em material particulado suspenso acelera a corrosão do aço; juntos, dióxido de enxofre, umidade e poeira causam danos a obras de arte e monumentos e edifícios históricos; esculturas de bronze na

Europa, próximas ao centro de cidades com níveis de poluição altos, apresentaram sérios sulcos causados pelos depósitos de poeira e fuligem; janelas de vidro pintadas estão sujeitas aos danos causados pelos poluentes particulados; em tecidos pode ocorrer deterioração sob a ação abrasiva de partículas sopradas pelo vento e pela interação química dos compostos com as fibras; fuligem ácida ataca e degrada o nylon e ácido sulfúrico é suspeito de provocar perda da textura das fibras (LODGE JR., 1981).

Também metais tóxicos são importantes do ponto de vista da inalação de partículas, já que os mesmos possuem grande fração em partículas de diâmetro abaixo de  $0,7 \mu\text{m}$ , e podem passar diretamente aos alvéolos (TAVARES, 1990; SHARMA; PATIL, 1991).

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Caracterização da área de estudo

O Recôncavo Baiano compreende a Baía de Todos os Santos (BTS) (a maior do Brasil com área total de 1.052 Km<sup>2</sup>) e as terras ao seu redor, situadas entre os paralelos 12°33' - 13°10'S e os meridianos 38°00' – 39°00' W. A área de estudo engloba municípios do Recôncavo Baiano (CAMPOS, 1995).

Desde a década de 60, o Recôncavo Baiano tem sido cenário de uma grande expansão industrial com a implantação de um expressivo número de indústrias dos mais diversificados ramos (metalurgia, produtos manufaturados, celulose, cobre, refinaria de petróleo, entre outros), tornando-se assim a maior receptora da carga poluidora atmosférica das atividades antropogênicas do Recôncavo uma vez que os ventos predominantes vêm principalmente do quadrante leste. No padrão típico de circulação atmosférica do Recôncavo os períodos de calma ocorrem geralmente durante a madrugada quando os poluentes emitidos praticamente não se dispersam, permanecendo na área das próprias fontes emissoras. Já no início da manhã os ventos amenos que são provenientes principalmente do leste e do nordeste começam a soprar, transportando a carga emitida na madrugada pelo Pólo Industrial de Camaçari e Complexo Industrial de Aratu (CIA), para a BTS e para o norte do Recôncavo. Durante o dia, quando os componentes eólicos do sudeste, também sopram, os poluentes aéreos de Salvador, inclusive os resultantes do tráfego veicular, são carregados também para a baía. Desse modo, os poluentes atmosféricos que são emitidos ao norte são levados pelos ventos para as cidades e vilas localizadas na porção noroeste da baía, com São Sebastião do Passé e Iamarão do Passé e acabam por serem

captados pelas bacias do Subaé e Paraguaçu, sendo então drenados para a BTS seu destino final (CAMPOS, 1995; TAVARES; ROCHA, 1991).

Estudos anteriores desenvolvidos (COSTA, 2009; BERETTA, 2000; CAMPOS, 1995; TAVARES, 1993) pelo LAQUAM/UFBA desde 1985 vêm constatando a elevação dos níveis de diversos poluentes á jusante das áreas de atividades antropogênicas mais intensas, sobretudo industriais. As maiores apreensões recaem sobre os metais pesados no entorno de metalurgias, os compostos orgânicos voláteis na área de influência de indústrias de petróleo e petroquímica, além de áreas de estocagem, como o Porto de Aratu.

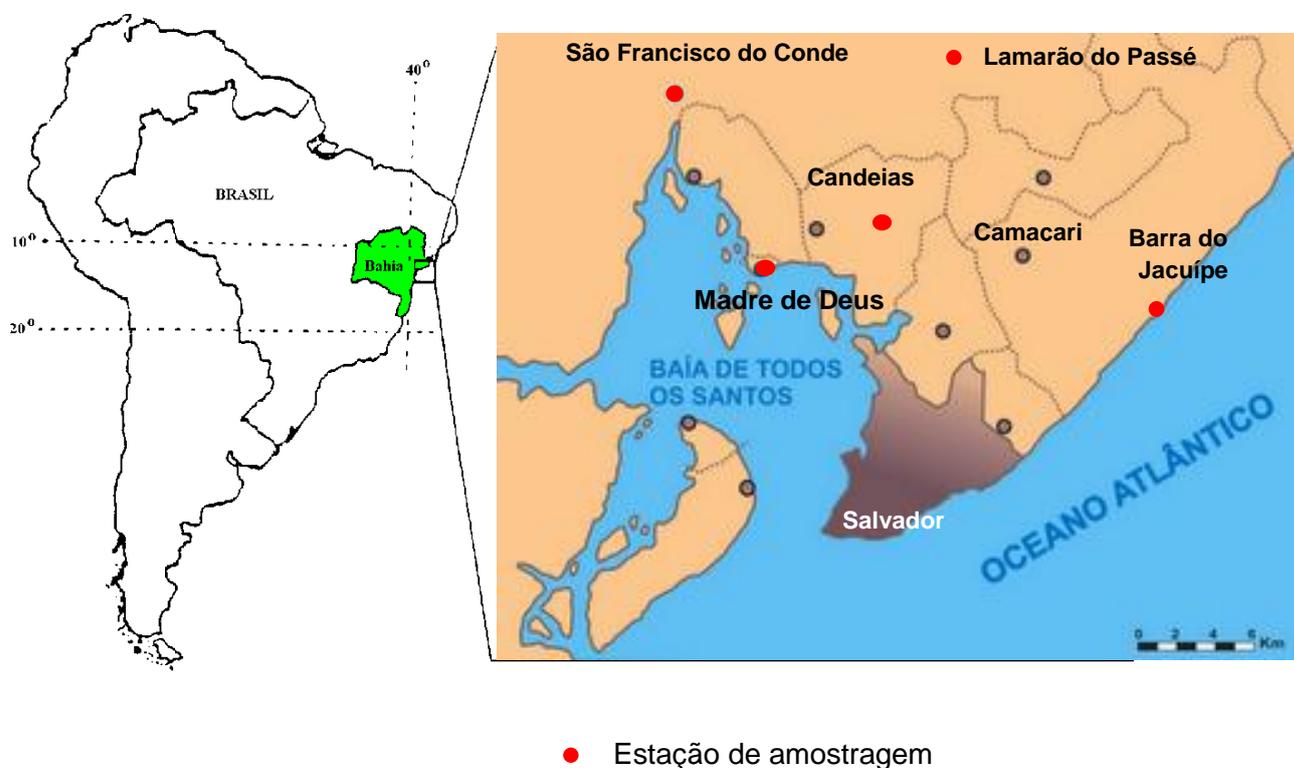
#### **4.2 Perfil demográfico do Recôncavo Baiano e descrição das estações de amostragem**

Estão delimitados no entorno da Baía de Todos os Santos quinze municípios: Salvador, Simões Filho, Madre de Deus, Candeias, São Francisco do Conde, Santo Amaro, Saubara, Cachoeira, São Félix, Muritiba, Maragogipe, Salinas da Margarida, Itaparica, Vera Cruz e Jaguaripe. Esta área engloba grande parte da Região Metropolitana de Salvador (RMS), que corresponde a maior concentração demográfica e industrial do Estado da Bahia com aproximadamente três milhões de habitantes.

As coletas de material particulado atmosférico fracionado por tamanho e total foram realizadas em Madre de Deus, Candeias, Lamarão do Passé e São

Francisco do Conde, municípios que compõem a área de influência do Pólo Industrial de Camaçari, além de um ponto controle em Barra do Jacuípe.

A **figura 5** mostra o mapa dos locais amostrados evidenciando a localização das estações de amostragem e sua localização em relação à cidade de Salvador. As informações sobre as estações e os respectivos períodos de amostragem estão descritos na **tabela 4**.



**Figura 5** - Mapa do Recôncavo Baiano mostrando as estações de amostragem deste estudo.

Fonte: Campos, 1995 (adaptado).

**Tabela 4** - Estações de amostragem e principais fontes de emissões atmosféricas com influência no local

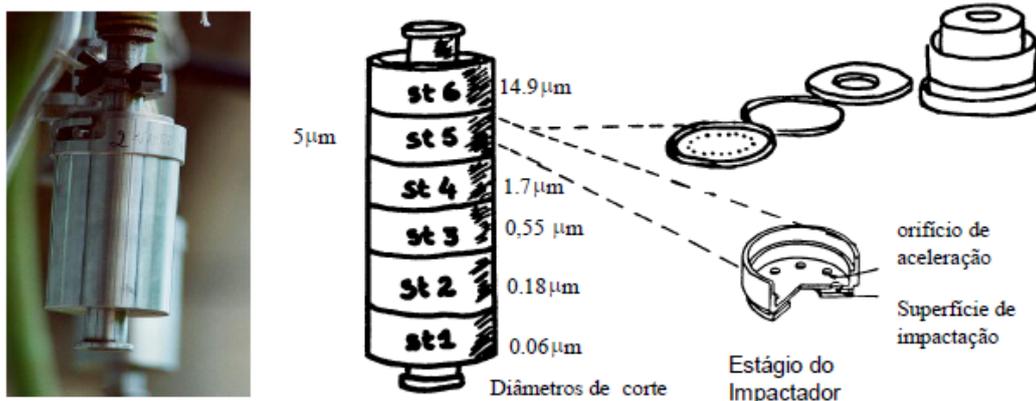
Estação de Amostragem	Ponto de Amostragem	Período de Amostragem	Principais fontes de poluentes atmosféricos
S. Francisco do Conde	Latitude: 12°37'19" Sul Longitude: 38°40'35" Oeste Altitude: 35 m	18-23/10/2010	Atividades da RLAM, fábrica asfalto, atividades da PETROBRÁS em Candeias e planta de carbonos coloidais
Madre de Deus	Latitude: 12°44'30" Sul Longitude: 38°36'49" Oeste Altitude: 13 m	23-26/10/2010	Fábrica de asfalto, RLAM, planta de carbonos coloidais, atividades urbanas, evaporação de derrames (inclusive portuários).
Candeias	Latitude: 12°40'52" Sul Longitude: 38°32'42" Oeste Altitude: 152 m	23-26/10/2010	Atividades da RLAM, em menor escala Pólo Industrial de Camaçari (vento leste).
Lamarão do Passé	Latitude: 12°36'10" Sul Longitude: 38°33'13" Oeste	26-29/10/2010	Pólo Industrial de Camaçari
Barra do Jacuípe	Latitude: 12°42'45" Sul Longitude: 38°08'46" Oeste	18-23/10/2010	Atividades turísticas

### **4.3. Descrição do amostrador utilizado - Impactador em cascata tipo Berner**

Em estudos relativos à saúde e comportamento do transporte de partículas do aerossol é necessário que o material particulado seja coletado em frações por tamanho. A técnica mais usada com esta finalidade é a remoção de partículas do fluxo de ar por impactação sobre um disco. O fluxo de ar passa através de uma fenda ou um orifício estreito existente sobre uma superfície oposta fazendo-o inclinar abruptamente. Partículas no fluxo de ar estão sujeitas à forças opostas, a viscosidade do gás carreador e a “compulsão” inercial para se moverem no fluxo. Se a velocidade do ar e a distância orifício-disco são adequadamente ajustadas, as partículas acima de um certo diâmetro, com suficiente inércia, impactam sobre o disco, enquanto as partículas pequenas permanecem no fluxo. Se um arranjo com vários discos, com diâmetros de orifícios e distâncias orifício-disco decrescente é disposto em série, uma sequência de partículas de faixa de tamanho sucessivamente menores, vai deixando o fluxo de ar e permanecendo sobre um dos discos, sendo coletadas até a dimensão submicrométrica. Tais dispositivos são denominados de impactadores em cascata (CAMPOS, 1995).

Existem vários modelos/ fabricantes de impactadores em cascata, como por exemplo, o tipo Berner, usado neste trabalho. Outros bastante conhecidos são o Impactador Andersen de 12 estágios, fabricado pela Andersen Samplers Incorp. (Andersen Samplers Incorp., 1982) e o Impactador em cascata com deposição uniforme (MOUDI) (CASTANHO; ARTAXO, 2001; CASTANHO, 1999).

O impactador em cascata tipo Berner de 6 estágios, utilizado neste trabalho possui diâmetros de corte de 0,06, 0,18, 0,55, 1,7, 5,0 e > 14,9  $\mu\text{m}$  (WANG; JOHN, 1988; BERNER, LÜRZER, 1980) fabricado pela HAUKE, (figura 6). O impactador mede parte da moda grossa e toda a moda de acumulação.



**Figura 6** – Impactador em cascata Berner.  
Fonte: Wang and John (1988).

#### 4.4. Metodologia de Amostragem

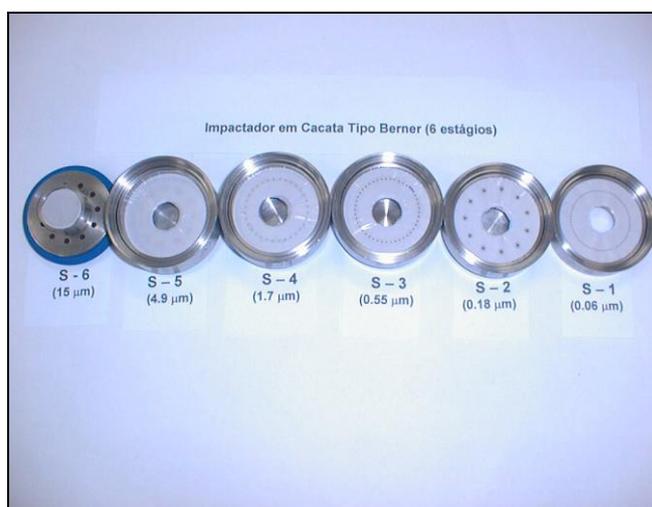
Medições de poluentes atmosféricos permitem a descrição, previsão e reações dos compostos na atmosfera, e são necessárias para identificação da dimensão de um problema, sua resolução e controle e para avaliação da atmosfera local, regional e global.

Para obter uma amostra representativa e real, é necessário ter um sistema de amostragem eficiente e medir com exatidão o volume do ar amostrado. Uma investigação de compostos presentes na atmosfera, serve para identificar os contaminantes principais, determinar sua concentração, identificar fontes locais ou regionais, identificar processos de remoção, dentre outros aspectos.

##### 4.4.1. Metodologia de coleta do material particulado fracionado por tamanho

O material particulado em suspensão na atmosfera fracionado por tamanho foi coletado em impactador em cascata tipo Berner de seis estágios. O meio coletor utilizado foi membrana Nuclepore de 0,2 µm de diâmetro de poro e 47 mm de diâmetro. Estes filtros foram analisados para cloreto, nitrato, sulfato e amônio.

O impactador foi desmontado em campo diariamente, todos os estágios, anéis e cilindros laterais limpos com lenço de papel, recarregado com nova membrana, montado e afixado para amostragem, conforme esquema na **figura 7**. Na coleta, o impactador sempre foi utilizado suspenso em local alto, o mais distante de anteparos possíveis e geralmente acima de dois metros do solo por cerca de 24 horas. O fluxo de ar no impactador foi verificado e o fluxo médio foi de  $1100 \text{ L h}^{-1}$  no início e final de cada período de amostragem, com rotâmetro calibrado, adquirido comercialmente com a curva de calibração. Esta curva é conferida periodicamente em função da escala em mm do rotâmetro e o fluxo de ar, mantendo-se constante a calibração original. Cada membrana coletada foi transferida com uma pinça em placas de Petri de plástico, devidamente rotuladas com data e nome da estação de amostragem. As placas foram lacradas com Parafilm, levadas para o laboratório e estocadas em geladeira a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para cada dia de coleta, um formulário era preenchido na própria estação de amostragem com dados de temperatura, umidade do ar, fluxos de amostragem inicial e final, horário inicial e final da coleta e outras observações relevantes (**anexo A**) (CAMPOS, 1995; NOGUEIRA, 2005).



**Figura 7** – Impactador em cascata Berner desmontado mostrando estágios com membranas amostradas

Também são medidas paralelamente as condições meteorológicas como direção e velocidade do vento, temperatura, umidade relativa e radiação. Os dados meteorológicos são utilizados para estimar as trajetórias dos ventos e as histórias das massas de ar. (CAMPOS, 1995; NOGUEIRA, 2005; COUTO, 2011).

#### 4.4.2. Metodologia de coleta do material particulado total em suspensão

A amostragem do material particulado total em suspensão foi feita utilizando-se um porta filtro (**figura 8**) com membranas Nuclepore de 0,2  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro e 37 mm de diâmetro.



**Figura 8** - Impactador em cascata tipo Berner e Porta filtro na estação de amostragem de Lamarão do Passé.

Os filtros foram pesados, antes e após a coleta de 24 h, em balança analítica Sartorius BP211D com sensibilidade de 0,00001 gramas, em condições de umidade e temperatura controladas. Um branco para cada filtro foi feito a cada 4

dias, e este passou pelas mesmas etapas do filtro coletado. Não foi observada nenhuma variação na pesagem dos filtros usados como brancos antes e após a coleta, e o valor do filtro coletado não necessitou de ajuste. A diferença entre as pesagens antes e após a amostragem indica o valor da massa de material depositado no filtro durante a coleta. As membranas foram transportadas em placas de petri para evitar dobras e alteração da massa das mesmas. Na estação de coleta, o fluxo de ar ( $\approx 100\text{L h}^{-1}$ ) foi verificado no início e final de cada período de amostragem, e as membranas amostradas foram acondicionadas em placas de petri, lacradas com parafilm e estocadas em geladeira a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para cada dia de coleta, foi preenchido um formulário na própria estação de amostragem com dados de temperatura, umidade do ar, fluxos de amostragem inicial e final, horário inicial e final da coleta e outras observações relevantes (**anexo B**) (CASTANHO, 2001; OLIVEIRA, 2007).

#### 4.5. Metodologia Analítica

Cada filtro amostrado, tanto com o MP fracionado por tamanho e total em suspensão, foi cortado em dois pedaços de tamanhos iguais com auxílio de tesoura e pinças de aço inoxidável. Uma metade do filtro foi acondicionada em microtubos de reação para análise imediata de íons inorgânicos. Todo o material utilizado nesta etapa foi limpo com álcool etílico antes e após o corte dos filtros de cada dia de amostragem. As pinças foram recobertas com teflon e foi feita a troca do mesmo quando se iniciava o corte de uma nova amostra.

As análises das amostras de material particulado foram realizadas no LAQUAM utilizando a cromatografia iônica ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e a espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis ( $\text{NH}_4^+$ ). A **tabela 5** disposta abaixo apresenta um resumo das técnicas utilizadas e os respectivos limites de detecção e

quantificação, que foram determinados com base em  $3\sigma$  e  $10\sigma$  da determinação desses ânions em dez brancos (SKOOG, *et al*, 2006).

**Tabela 5** – Técnicas analíticas utilizadas e respectivos limites de detecção, quantificação e faixa linear

Espécie	Técnica Analítica	Limite de Detecção	Limite de Quantificação	Faixa Linear
		$\mu\text{g m}^{-3}$		
$\text{Cl}^-$	Cromatografia Iônica	0,0040	0,013	0,0040 - 0,6250
$\text{NO}_3^-$	Cromatografia Iônica	0,0081	0,027	0,0081 - 0,5000
$\text{SO}_4^{2-}$	Cromatografia Iônica	0,0044	0,015	0,0044 - 0,5000
$\text{NH}_4^+$	Espectrofotometria	0,0005	0,0016	0,0005 - 0,0908

#### 4.5.1. Determinação dos Ânions por Cromatografia Iônica

A determinação dos ânions cloreto, nitrato e sulfato nos filtros amostrados tanto com o MP fracionado por tamanho e total foi feita empregando um Cromatógrafo Iônico com detector de condutividade modelo 650 Altech, auto supressora DS-Plus Altech, amostrador automático modelo 410 Pro Star Varian e Bomba Prostar Solvent Delivery Module (**figura 9**). Foi realizado um estudo do fluxo para melhorar a separação das espécies por cromatografia iônica. As condições operacionais otimizadas são apresentadas na **tabela 6**.

Como sistemática de controle de qualidade, foi utilizada em todas as análises uma amostra padrão de referência de chuva (RAIN-97 lote 407) contendo todas as espécies determinadas no material particulado suspenso fracionado por tamanho e total. A amostra é um padrão de referência internacional, produzida nos laboratórios da agência ambiental canadense, utilizada para essa aplicação analítica e foi submetida ao mesmo tratamento adotado com as amostras reais.



**Figura 9** – Foto do cromatógrafo iônico utilizado

**Tabela 6** - Determinação de Cloreto, Nitrato e Sulfato em Filtros: Condições Operacionais

Condições Operacionais Cromatógrafo Iônico	
Coluna	AS 14 (4x250mm) Dionex Ionpac
Eluente	3,5 mmol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1,0 mmol L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>
Fluxo	1,0 mL min <sup>-1</sup>

#### 4.5.1.1 – Preparo das amostras e da curva de calibração

Em microtubo de reação com capacidade de 1,5 mL contendo meia membrana adicionou-se 1500  $\mu\text{L}$  de água deionizada. O mesmo foi fechado com parafilm e feita a extração por 15 min em banho de ultrassom Bransonic 3210 R-MT sem aquecimento seguido de centrifugação por 5 min em micro centrífuga a 13500 rpm. Em trabalho anterior, (CAMPOS, 1995), foi verificado que um tempo maior de extração não interfere nos resultados. Após a centrifugação, foram tomadas alíquotas de 450  $\mu\text{L}$  do sobrenadante das amostras e adicionou-se 50  $\mu\text{L}$  de solução tampão, com concentração dez vezes maior em relação ao eluente utilizado. Não foi possível fazer réplicas em função do reduzido volume das amostras. Foram utilizadas soluções padrões estoque de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  para a preparação de soluções de 100 e 10  $\text{mg L}^{-1}$  das quais se preparou a curva de calibração conforme apresentado na **tabela 7**.

**Tabela 7** – Preparo dos padrões para a curva analítica de calibração em microtubo de reação para determinação de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  por cromatografia iônica

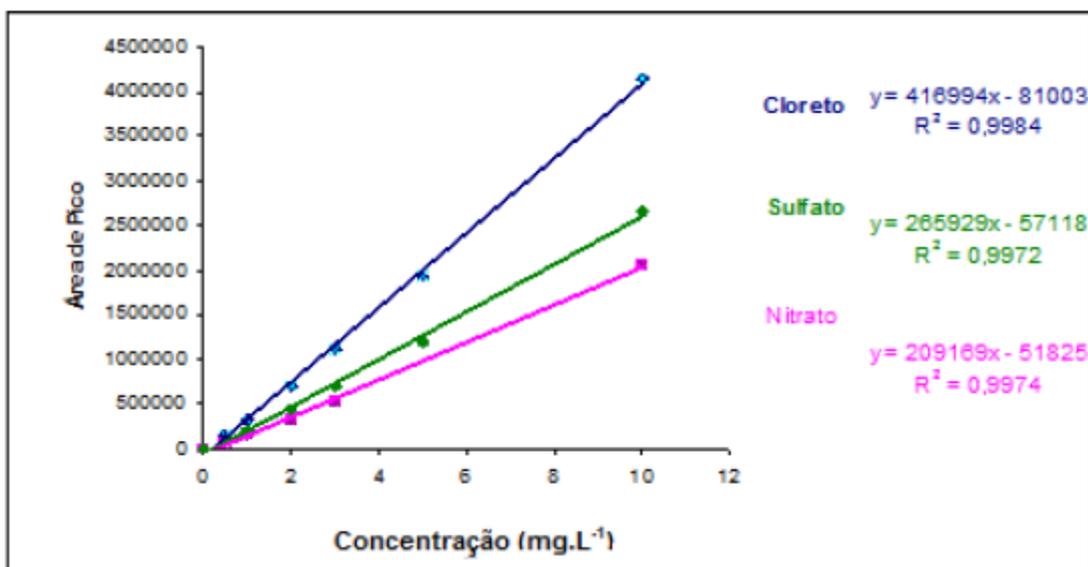
Solução preparada [ $\mu\text{g Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-} \text{ mL}^{-1}$ ]	Volumes [ $\mu\text{L}$ ]			Faixa de Trabalho [ $\mu\text{S}$ ]
	A partir da solução 10 $\mu\text{g}$ $\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-} \text{ mL}^{-1}$	Sol. Tampão $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 35 $\text{mmol L}^{-1}$ $\text{NaHCO}_3$ 10 $\text{mmol L}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}$ Deioni- zada	
<b>B</b>	—	100	900	1 - 10
<b>P-0,4</b>	40	100	860	1 - 10
<b>P-0,8</b>	80	100	820	1 - 10
<b>P-1,5</b>	150	100	850	1 - 10
<b>P-2,0</b>	200	100	700	10 - 100
<b>P-3,0</b>	300	100	600	10 - 100
<b>P-5,0</b>	500	100	400	10 - 100
<b>P-7,0</b>	700	100	200	10 - 100
<b>P-8,0</b>	800	100	100	10 - 100
<b>P-10,0*</b>	100	100	800	10 - 100
<b>Amostras de MP e amostra padrão de referência</b>	450 $\mu\text{L}$ da amostra	50	—	1,10 e/ou 100

B = Branco

P = Solução de referência (o número ao lado da letra P, corresponde à concentração em  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de cada ânion na solução).

\* Solução de referência preparada a partir da solução estoque de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .

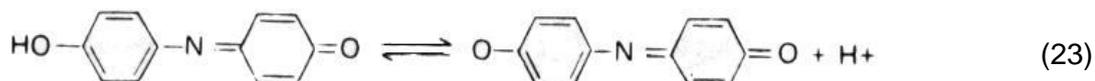
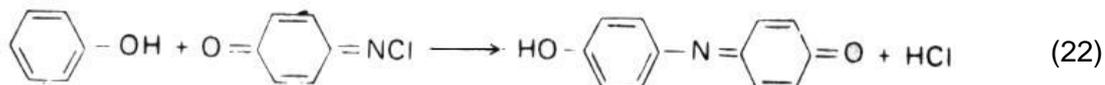
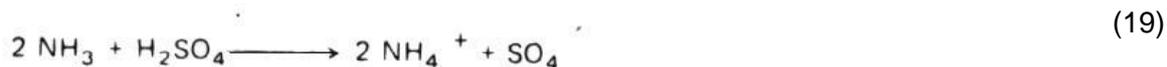
Uma curva de calibração típica de cloretos, nitratos e sulfatos nas amostras de material particulado é apresentada na **figura 10**, descrita a seguir:



**Figura 10** - Curva analítica de calibração para determinação de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  por CL

#### 4.5.2. Determinação de $\text{NH}_4^+$ por Espectrofotometria Molecular UV-Vis

O íon amônio foi determinado por Espectrofotometria Molecular UV-Vis pelo método do azul de indofenol. O método baseia-se na reação do íon amônio eluído com fenol e hipoclorito, em meio alcalino, levando à formação de um complexo de coloração azul intensa (eq. 19- 23) (COUTO, 2011; NOGUEIRA, 2005). Este complexo é medido em absorvância no comprimento de onda de 630 nm. Foi empregado um espectrofotômetro Varian Modelo Cary 50 CONC nas seguintes condições: cubeta de 1 cm, largura de fenda 1 e comprimento de onda 630 nm. O Limite de detecção encontrado para o método foi de  $0,0005 \mu\text{g m}^{-3}$ .



Os cálculos foram feitos através da regressão linear da curva de calibração, como descrito abaixo:

$$y = ax + b$$

$$\begin{array}{cc} \Downarrow & \Downarrow \\ A & C \end{array}$$

$$C = \frac{A-b}{a}, \text{ onde:}$$

C = Concentração em mg at N/L  
 A = Absorvância lida  
 b = Coeficiente linear da reta  
 a = Coeficiente angular da reta

Para amostras de material particulado,

$$\begin{array}{l} \text{mg at N} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1000 \text{ mL} \\ x \quad \quad \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1,5 \text{ mL (volume total de solução no microtubo de reação)} \end{array}$$

$$x = \frac{1,5 \text{ mL} \times C \text{ mg at N}}{1000 \text{ mL}} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 0,63 \text{ mL (volume da alíquota da amostra de MP)}$$

$$y \quad \underline{\hspace{4cm}} \quad 1000 \text{ mL}$$

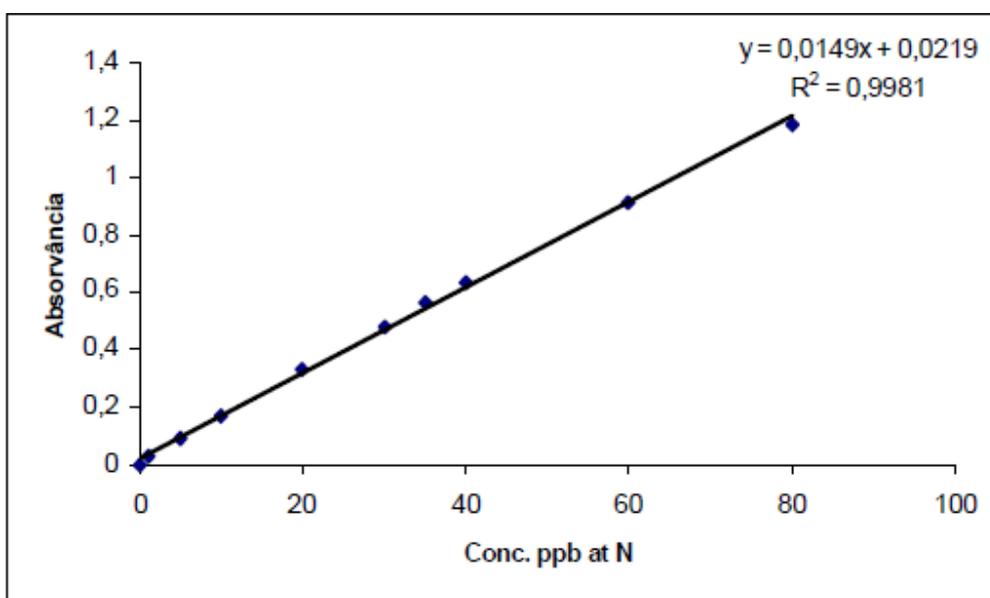
$$y = \frac{1,5 \text{ mL} \times 1000 \text{ mL} \times C \text{ mg at N}}{1000 \times 0,63} = \text{mg at N} \times \frac{1,5}{0,63} = \text{mg at N} \times 2,38$$

↓  
C

$$\text{mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1} = C \times 2,38 \times 18,004$$

↓  
Mol de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Uma curva de calibração típica utilizada na determinação de amônio por espectrofotometria molecular UV-Vis é apresentada na **figura 11**.



**Figura 11** - Curva analítica de calibração típica utilizada na determinação de  $\text{NH}_4^+$  por espectrofotometria molecular UV-Vis

Para preparar a curva analítica e as amostras, a ordem dos reagentes adicionados é muito importante nesse método. Isso garante maior sensibilidade e reprodutibilidade das medidas, onde o procedimento está descrito abaixo:

- 1º) Reagente Feno I → 60  $\mu\text{L}$
- 2º)  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada (para os pontos da curva) ou amostra → 600  $\mu\text{L}$
- 3º) Solução Padrão  $\text{NH}_4\text{Cl} \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , no caso da preparação da curva de calibração → volume variável.
- 4º) Reagente Oxidante → 180  $\mu\text{L}$
- 5º)  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada (para completar 1500  $\mu\text{L}$ )

O volume total corresponde a 1500  $\mu\text{L}$  (adaptado para tubo de reação Eppendorf).

A **tabela 8** apresenta os volumes usados de cada reagente e a ordem de adição na preparação dos padrões da curva analítica de calibração e amostras, em tubos de reação Eppendorf (1500  $\mu\text{L}$ ), para determinação de  $\text{NH}_4^+$  por espectrofotometria de absorção molecular.

**Tabela 8** - Preparo dos padrões da curva analítica de calibração e das amostras para determinação de  $\text{NH}_4^+$  por espectrofotometria molecular UV-Vis

Solução Padrão	Ordem de Adição dos Reagentes						
	Volumes em $\mu\text{L}$						
	Fenol	H <sub>2</sub> O deionizada	NH <sub>4</sub> Cl 10 <sup>-4</sup> M	Solução Oxidante	H <sub>2</sub> O deionizada	$\mu\text{g at N/L}$	$\mu\text{g N/L}$
Branco	60	600	-	180	660	0,0	0,0
1	60	600	15	180	645	1,0	14
2	60	600	75	180	585	5,0	70
3	60	600	150	180	510	10	140
4	60	600	300	180	360	20	280
5	60	600	450	180	210	30	420
6	60	600	525	180	135	35	490
7	60	600	600	180	60	40	560
8	60	300	900	180	60	60	630
9	60	-	1200	180	60	80	700
Amostra	60	630 amostra	-	180	630 amostra	-	-

#### 4.5.2.1 Reagentes e vidraria para determinação de $\text{NH}_4^+$ por Espectrofotometria Molecular

A vidraria usada nesta análise foi previamente lavada com Extran 2% e com água deionizada. Em seguida, a vidraria era colocada para descontaminação com HCl 10 %. Quando da realização das análises, a vidraria descontaminada era lavada várias vezes com água recém deionizada. Todo cuidado deve ser tomado com o ambiente do laboratório onde está sendo feita a análise, para evitar problemas de contaminação das amostras e brancos, durante adição dos reagentes; a água deve ser deionizada no mesmo dia e nenhum composto de amônia deve ser manuseado no ambiente. Os procedimentos utilizados para o preparo das soluções visando à determinação do íon amônio são apresentados no **anexo C**.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Material particulado fracionado por tamanho na atmosfera

Poluentes emitidos para a atmosfera na forma gasosa ou particulada podem sofrer uma série de transformações que levam à formação de poluentes secundários. Para o entendimento das interações entre esses gases e particulados na atmosfera, deve-se conhecer a composição do aerossol.

Parte importante do ciclo do aerossol formando gases traços através das nuvens foi sugerido por Warneck (1996), indicando a formação de agrupamentos, embriões e partículas, por processos químicos e físicos, a partir de moléculas. Os processos físicos incluem a condensação homogênea e heterogênea, a evaporação e a coagulação. A transformação química de gases em partículas, influi tanto no ciclo de vida dos gases traços na atmosfera, como na distribuição de tamanho do MP do aerossol atmosférico. Alguns mecanismos podem controlar a conversão gás-partícula: reações na fase gasosa, seguida por nucleação homogênea ou condensação em outros núcleos. Espécies reativas podem também difundir nas partículas existentes, onde as reações podem ocorrer na superfície.

A moda grossa tende a conter poucos produtos de reações ocorrendo após sua emissão para a atmosfera (JUNIOR LODGE, 1981), mas é possível que estas ocorram na superfície de partículas da crosta ou do spray marinho, quando as condições são favoráveis.

Durante o transporte na atmosfera, mudanças na composição dos poluentes causadas pelas conversões químicas durante a passagem de regiões fontes para as estações de coleta. Então a composição do aerossol nos dá indicação de sua origem (ISRAEL, 1984).

As tabelas de 9 a 13 apresentam os resultados de cloreto, nitrato, sulfato e amônio no material particulado atmosférico fracionado por tamanho, em São Francisco do Conde (SFC), Lamarão do Passé (LAM), Madre de Deus (MDD), Candeias (CAN) e Barra do Jacuípe (JAC), respectivamente, por dia de

amostragem e média do período. As figuras de 12 a 15 mostram a distribuição de tamanho para cada um dos íons nos cinco locais de amostragem. Pelas tabelas, observam-se concentrações médias de cloreto na faixa de 1023 a 2164  $\text{ng m}^{-3}$  na atmosfera da área do estudo e pela figura 12 observa-se sua predominância como partículas de diâmetro acima de 1,7  $\mu\text{m}$ , com níveis mais altos em SFC, MDD e JAC, onde se destaca a influência do spray marinho. Em locais próximos ao mar, a composição das partículas grossas, maiores que 2,5  $\mu\text{m}$ , é basicamente composta de sódio e cloreto do spray marinho. Sulfato, nitrato e amônio são componentes típicos de aerossol secundário gerados de fontes antrópicas (WILSON; SPENGLER, 1996; HARRISON; YIN, 2000).

O nitrato (de 277  $\text{ng m}^{-3}$  em CAN a 477  $\text{ng m}^{-3}$  em LAM) apresenta distribuição de tamanho de partícula semelhante para todas as estações e com um máximo entre 1,7 e 5,0  $\mu\text{m}$  (Figura 12). Essa distribuição de nitrato no aerossol marinho vem sendo reportada por outros autores: Campos (1995) assumiu por comprovação de dados que o nitrato está associado à superfície das partículas na moda grossa do material particulado atmosférico no Recôncavo Baiano, indicando conversão gás ( $\text{HNO}_3$ ) – partícula (spray marinho). O sulfato (de 617  $\text{ng m}^{-3}$  em JAC e 918  $\text{ng m}^{-3}$  em MDD) se distribui bimodalmente, predominando como partículas muito finas (0,18  $\mu\text{m}$ ), mas contribuindo, também, para a moda grossa do aerossol atmosférico do local, com partículas entre 5 e 14,9  $\mu\text{m}$  (Figura 14). A moda grossa indica uma fonte primária, correspondente ao spray marinho e a moda fina indica transformações gás-partícula, provavelmente decorrentes também de emissões naturais de compostos reduzidos de enxofre: DMS, sulfeto de dimetila do oceano ou  $\text{H}_2\text{S}$ , sulfeto de hidrogênio e/ou outros compostos reduzidos de áreas de manguezais na proximidade da região, além daquelas antropogênicas, principalmente provenientes das emissões de  $\text{SO}_2$  de queima de combustíveis fósseis.

Pelas tabelas de 9 a 13, observa-se que o íon amônio encontra-se em termos de concentração média cerca de três vezes mais alto em LAM, a 10 Km à jusante do Polo industrial de Camaçari com relação à estação de referência, JAC (118 e 45  $\text{ng m}^{-3}$ , respectivamente). Sua distribuição de tamanho de partícula (Figura 15) entre 0,06 e 0,55  $\mu\text{m}$  também indica transformações gás-partícula (reações

atmosféricas, por exemplo, de  $\text{NH}_3$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e reações em fase gasosa ( $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$  com  $\text{NH}_3$ ).

Pode-se observar que nitrato e sulfato são produtos de oxidação final de gases como óxidos de nitrogênio e enxofre, e amônio são formados pela reação de ácidos fortes como o nítrico e sulfúrico com a amônia gasosa. As quantidades relativas desses compostos variam de um local para outro, mas sua soma é próxima da massa das partículas na faixa de 0,1 a 2  $\mu\text{m}$ . Na maioria das cidades, o aerossol predominante que dificulta a visibilidade é uma mistura de sulfato de amônio, ácido sulfúrico e muitos compostos intermediários, todos na faixa do particulado fino (CAMPOS,1995; WILSON e SPENGLER,1996; HARRISON e PIO1983A; B).

Muller (1997), em trabalho realizado em centros urbanos na Alemanha encontrou que  $\frac{1}{4}$  da massa do material particulado na atmosfera era constituída principalmente pelos íons fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato, sendo que o sulfato se encontrava quase que totalmente na moda fina, enquanto que cloreto era distribuído entre as modas fina e grossa do aerossol urbano. Wexler e Seinfeld (1990) encontraram sais de amônio como responsáveis por 10 a 30 % da massa do MP fino, e sais inorgânicos totais por 25 a 50 % da massa do aerossol fino de ambientes urbanos poluídos. Solomon e outros (1989) identificaram em Los Angeles como os cinco principais componentes do aerossol: material carbonáceo, nitrato, sulfato, amônio e material relacionado ao solo, sendo responsáveis por mais de 80% da massa do  $\text{PM}_{10}$ , dos quais 30% corresponderiam a orgânicos e 14,5 % a íons nitrato. Segundo Butler (1979), o MP formado por nitrato, sulfato, amônio e terpenos correspondem a cerca de 47% da emissão de fontes naturais para a atmosfera, sendo o spray marinho o principal contribuinte, correspondendo a aproximadamente 44% dessa emissão. Também Pilinis, Pandis e Seinfeld (1995), encontraram a nível global os íons amônio, sulfato, nitrato, sódio e cloreto como responsáveis por cerca de 25 a 50 % da massa do aerossol atmosférico sem água. Amônio, cloreto, nitrato e água são as principais espécies não voláteis ativas no aerossol atmosférico. Elas podem reagir entre si e com outras espécies não voláteis como o sódio e o sulfato para formar sais de amônio e sódio.

Segundo diversos autores, o particulado fino encontrado nas massas de ar poluído, é composto principalmente por sulfato de amônio, nitrato de amônio, cloreto de amônio e orgânicos, e o particulado grosso por cloreto de sódio e carbonato de cálcio, sendo o aerossol quando as condições favorecem, já altamente neutralizado (KULSHRESTHA, 2003; HO, 2003; PATHAK, 2003; XIAOXIU, 2003; QIN; ODUYEMI, 2003; KANEYASU, 1999; WALDMAN, 1991; PUN; SEIGNEUR, 2001).

No *smog* químico de Berlim, a maior parte da fração particulada secundária foi formada por produtos de conversão de dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio (nitratos e sulfatos), bem como produtos de sua parcial neutralização por amônia. O valor médio do material particulado suspenso secundário corresponde a cerca de 30% do total, e em episódios de *smog* fotoquímico varia de 23 a 65% (ISRAEL, 1984).

Através da tabela 14 que apresenta os valores médios dos íons inorgânicos em várias localidades no mundo em  $\mu\text{g m}^{-3}$  verificou-se que neste trabalho os valores encontrados para esses íons foram similares em relação aos encontrados por outros autores em distintos locais do mundo em locais residenciais e rurais, com influência marinha e abaixo de locais com influência industrial.



Tabela 9 – Concentração (ng m<sup>-3</sup>) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho.

Estação: São Francisco do Conde, Recôncavo Baiano

Estg. [um]	Data 18-19/10/2010				Data 19-21/10/2010				Data 21-22/10/2010				Data 22-23/10/2010				Média do Período			
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
S-1 [0,06]	22,38	1,95	8,51	18,47	10,84	0,13	8,77	7,69	6,13	0,32	6,77	8,54	10,09	2,30	8,43	0,00025	12,36	1,18	8,12	8,68
S-2 [0,18]	8,67	0,0003	27,16	9,78	10,02	2,28	31,60	9,04	48,29	5,94	44,58	8,51	5,98	2,56	24,78	0,00025	18,24	2,70	32,03	6,83
S-3 [0,55]	78,11	40,16	452,80	79,65	59,69	42,78	402,08	73,63	18,55	25,67	242,53	78,83	4,38	17,51	261,35	51,04	40,18	31,53	339,69	70,79
S-4 [1,7]	1285,04	325,67	262,76	11,34	1085,46	410,01	262,92	13,67	786,27	265,46	149,12	11,63	627,92	341,16	141,97	6,20	946,17	335,57	204,19	10,71
S-5 [4,9]	618,75	85,45	116,36	10,63	589,24	77,28	151,20	19,05	516,03	77,54	83,74	11,43	483,23	93,97	88,65	5,36	551,81	83,56	109,99	11,62
S-6 [14,9]	270,85	11,58	41,48	8,66	785,04	49,65	105,48	8,00	237,05	17,58	44,47	0,0003	213,54	10,57	30,89	0,00025	376,62	22,35	55,58	4,17
Total	2283,80	464,80	909,07	138,53	2540,31	582,13	962,05	131,07	1612,32	392,51	571,21	118,95	1335,04	465,78	547,63	62,61	1945,39	476,88	749,60	112,79

Tabela 10 - Concentração (ng m<sup>-3</sup>) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico Total e Fracionado por Tamanho.

Estação: Lamarão do Passé, Recôncavo Baiano

Data 26-27/10/2010					Data 27-28/10/2010				Data 28-29/10/2010				Média do Período			
Estg. [um]	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
S-1 [0,06]	15,95	1,81	69,57	0,0078	14,33	0,06	54,59	68,36	21,01	0,0041	57,82	4,84	17,10	0,62	60,66	24,40
S-2 [0,18]	19,32	4,48	272,97	0,0030	14,76	0,81	328,72	91,46	13,77	0,60	185,85	74,67	15,95	1,97	262,51	55,38
S-3 [0,55]	87,66	52,42	248,60	0,0027	97,12	74,74	256,59	3,13	96,14	44,03	160,45	30,65	93,64	57,06	221,88	11,26
S-4 [1,7]	717,91	258,86	216,64	0,0045	1079,30	422,12	247,32	7,02	849,14	189,36	245,15	25,87	882,12	290,11	236,37	10,96
S-5 [4,9]	457,86	77,54	95,73	0,0017	673,91	108,26	119,31	3,26	433,77	40,32	85,16	14,44	521,85	75,37	100,06	5,90
S-6 [14,9]	288,52	11,50	55,03	0,0005	190,13	8,89	38,20	0,0003	63,29	0,70	15,43	2,69	180,65	7,03	36,22	0,90
Total	1587,22	406,61	958,54	0,0202	2069,55	614,88	1044,72	173,23	1477,13	275,01	749,86	153,16	1711,30	432,17	917,71	108,80

## Total e Fracionado por Tamanho. Estação: Madre de Deus, Recôncavo Baiano

Data 26-27/10/2010					Data 27-28/10/2010				Data 28-29/10/2010				Média do Período			
Estg. [um]	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
S-1 [0,06]	17,20	0,00	31,72	1,38	35,99	0,00	25,83	0,94	14,42	0,71	57,78	3,98	22,54	0,24	38,45	2,10
S-2 [0,18]	76,42	30,39	361,15	1,75	64,57	57,64	566,99	139,13	51,82	69,93	691,71	152,57	64,27	52,66	539,95	97,81
S-3 [0,55]	17,82	0,0003	11,08	0,18	26,21	0,00	12,63	5,46	12,63	0,0041	11,99	0,0003	18,89	0,00	11,90	1,88
S-4 [1,7]	579,63	213,96	135,89	2,33	503,59	356,73	139,54	10,99	356,94	368,28	151,02	19,32	480,05	312,99	142,15	10,88
S-5 [4,9]	343,53	64,58	69,14	0,91	181,85	75,73	45,04	12,01	215,83	142,73	71,65	5,89	247,07	94,34	61,94	6,27
S-6 [14,9]	260,59	6,21	59,31	0,00	57,44	2,49	26,68	0,00	254,96	40,80	73,41	0,0003	191,00	16,50	53,13	0,00
Total	1295,19	315,14	668,31	6,54	869,67	492,60	816,71	168,52	906,60	622,45	1057,56	181,76	1023,82	476,73	847,52	118,94

Tabela 12 – Concentração (ng m<sup>-3</sup>) de Cloreto, Nitrato, Sulfato e Amônio no Material Particulado Atmosférico

Total e Fracionado por Tamanho. Estação: Candeias, Recôncavo Baiano

Data 23-24/10/2010					Data 24-25/10/2010				Data 25-26/10/2010				Média do Período			
Estg. [um]	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
S-1 [0,06]	16,81	14,31	45,54	4,83	11,02	11,44	51,98	1,43	19,62	10,65	29,60	0,0003	15,82	12,14	42,37	2,09
S-2 [0,18]	34,53	54,01	375,51	102,97	26,37	51,87	526,81	110,01	17,78	19,40	271,42	77,99	26,23	41,76	391,25	96,99
S-3 [0,55]	15,98	12,62	17,81	4,68	11,96	11,08	16,20	1,62	15,91	14,31	18,22	4,57	14,62	12,67	17,41	3,63
S-4 [1,7]	202,51	84,54	83,33	0,25	189,11	161,28	90,11	1,60	405,60	143,39	134,93	5,08	265,74	129,73	102,79	2,31
S-5 [4,9]	179,39	37,98	54,82	0,0003	172,33	61,38	57,02	0,58	177,20	40,48	50,78	0,07	176,30	46,61	54,21	0,22
S-6 [14,9]	1124,71	44,38	195,59	1,26	533,76	39,21	110,71	0,23	69,42	17,71	35,77	0,0003	575,96	33,77	114,02	0,50
Total	1573,93	247,84	772,60	114,00	944,54	336,27	852,84	115,47	705,53	245,94	540,72	87,71	1074,67	276,68	722,06	105,73

## Total e Fracionado por Tamanho. Estação: Barra do Jacuípe

Data 18-21/10/2010					Data 21-22/10/2010				Data 22-23/10/2010				Média do Período			
Estg.	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
[um]																
S-1 [0,06]	6,49	4,89	18,27	2,88	12,05	9,91	41,32	10,69	17,61	13,03	42,19	7,24	12,05	9,28	33,93	6,94
S-2 [0,18]	71,28	21,26	288,19	19,36	73,99	28,01	34,38	45,17	14,63	25,90	156,19	19,59	53,30	25,06	159,59	28,04
S-3 [0,55]	5,33	3,18	9,91	0,76	13,37	10,90	13,49	13,16	15,61	14,26	19,16	2,93	11,44	9,45	14,19	5,61
S-4 [1,7]	342,47	164,94	214,41	0,72	1190,33	186,26	184,11	0,93	766,00	69,84	106,96	2,33	766,27	140,35	168,49	1,33
S-5 [4,9]	4,11	3,18	3,24	0,35	1415,52	81,10	195,66	6,90	718,31	154,90	130,54	0,22	712,65	79,73	109,81	2,49
S-6 [14,9]	493,89	14,98	65,52	0,001	844,51	44,22	264,10	1,31	487,79	15,16	63,86	0,05	608,73	24,79	131,16	0,45
Total	923,58	212,42	599,54	24,06	3549,77	360,40	733,06	78,16	2019,95	293,10	518,90	32,36	2164,43	288,64	617,17	44,86

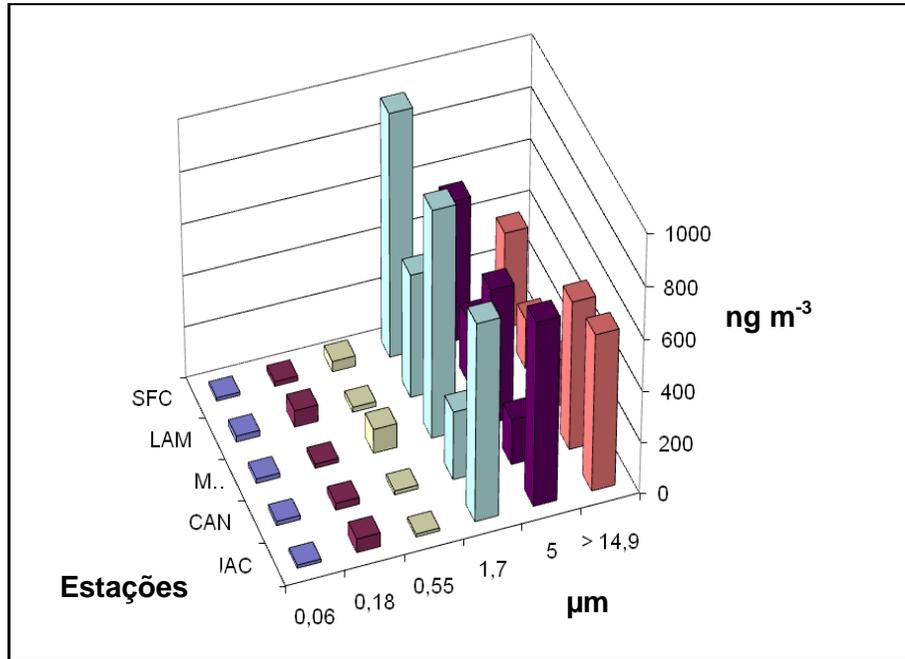


Figura 12 – Concentração média de  $\text{Cl}^-$  na atmosfera de áreas com influência industrial e área controle do Recôncavo Baiano Fracionado por tamanho de Partícula. (Out/2010).

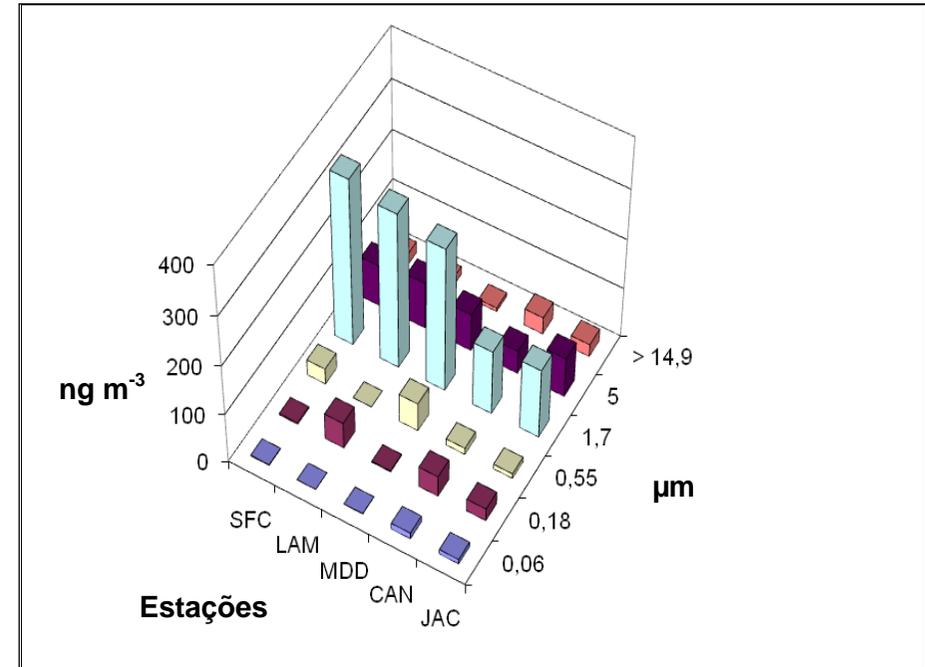
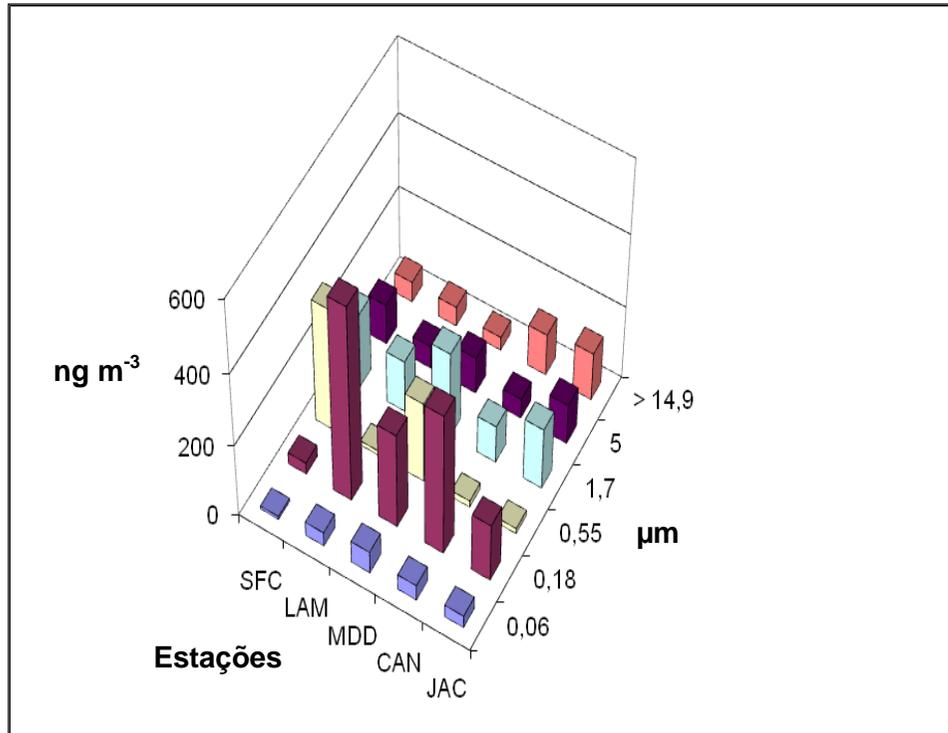
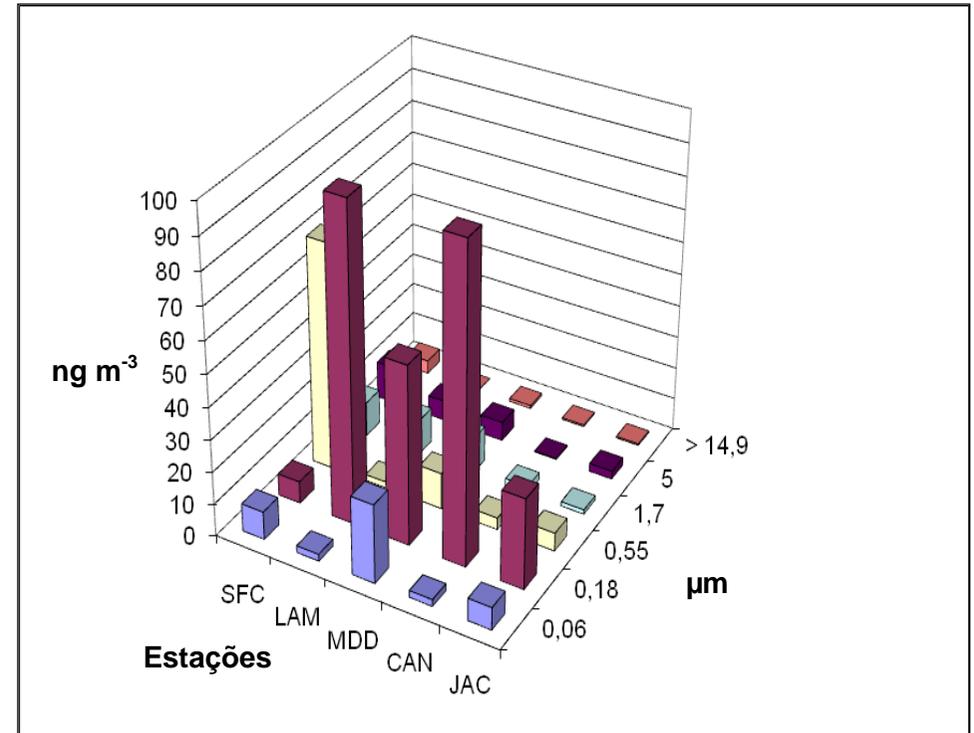


Figura 13 – Concentração média de  $\text{NO}_3^-$  na atmosfera de áreas com influência industrial e área controle do Recôncavo Baiano Fracionado por tamanho de Partícula. (Out/2010).



**Figura 14 – Concentração média de  $\text{SO}_4^{2-}$  na atmosfera de áreas com influência industrial e área controle do Recôncavo Baiano Fracionado por tamanho de Partícula. (Out/2010).**



**Figura 15 – Concentração média de  $\text{NH}_4^+$  na atmosfera de áreas com influência industrial e área controle do Recôncavo Baiano Fracionado por tamanho de Partícula. (Out/2010).**

**Tabela 14 – Valores médios dos principais íons inorgânicos no aerossol atmosférico de vários locais do mundo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).**

Local / Tipo de área	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Dp	Autor, ano
Suíça / Urbano, Rural	0,048 – 0,145 0,061 – 0,769	0,0006 – 0,035 0,0008 – 0,0047	0,0023 – 0,0041 0,0020 – 0,0042	0,0008 – 0,0021 0,0008 – 0,0026	PM2,5 PM10	Hueglin et al, 2005
Itália / Urbano, Rural	0,1 0,4 – 3,4	16,5 1,9 – 20,2	10,9 3,1 – 11,4		PM2,5 PM10	Gilli et al, 2007
Dundee, UK/ urbano	0,079 – 2,9	0 – 7,7	0,422 – 7,5	0,080 – 3,1	PM10	Qin et al, 2003
Hong Kong/ urbano	0,43	1,5	8,9	2,6	PM2,5	Pathak et al, 2003
Coréia/ urbano	1,5 – 2,9	4,4 – 9,3	5,9 - 6,6	4,4 – 5,9	PM2,5	Park, S.S. e Kim, Y. J., 2004
Agra rural	0,32	1,1	1,2	1,6	PM10.9	Parmar et al, 2001
Londrina – PR/ Urbano Rural	0,04 – 0,29 0,05 – 0,15	0,09 – 0,28 0,11 – 0,26	0,18 – 0,33 0,01 – 0,03		PM10	Freitas e Solci, 2009
Itacimirim –BA/ Remota, marítima	0,227 – 10,8	0,0357 – 0,247	0,880 – 1,05	<0,0317 – 0,0483		Campos, 1995
CIBEB –BA/ Industrial	<1,36 -2,69	<0,135 - <1,416	0,852 – 1,55	0,108 – 0,335		
S. Sebastião do Passé –BA/ Industrial	1,29 -1,48	0,248 - 0,542	0,467 – 1,01	0,0339 – 0,120	MPT	
CEPLAC –BA/ Rural	0,261 - 6,53	<0,0531 – 1,004	0,114 – 1,83	<0,00245 – 0,311		
Pedra do Cavalo–BA/ Rural	1,50 - 1,54	0,652 – 0,717	0,896 – 1,15	0,110 – 0,223		
Feira de Santana –BA Muchila/ industrial	2,36 – 2,63	0,694 – 0,695	1,29 – 1,38	0,216 – 0,217	MPT	Nogueira, 2007
Antares / urbano	0,734 – 2,72	0,676 – 0,38	1,21 – 1,37	0,168 – 0,354		
Rio Vermelho –BA / urbano	1,8 – 7,8	0,12 – 0,79	0,83 – 3,1			Tavares, T. et al, 1993
Campo Grande - BA/ urbano	1,5 – 7,6	0,17 – 1,1	1,0 – 3,0		MPT	
Lamarão do Passé– BA/ industrial	0,49 – 5,1	0,12 – 1,4	0,75 – 4,6			
São F. do Conde –BA/ Urbano	0,0124 –0,3766	0,00118 – 0,3356	0,00812 – 0,340	0,00683 – 0,0708		Este trabalho
Lam. do Passé -BA/ industrial	0,0171 – 0,8821	0,00062 – 0,290	0,0362 – 0,263	0,00090 – 0,0554		
Madre de Deus - BA/ industrial	0,0189 – 0,4801	0 – 0,313	0,0119 – 0,540	0 – 0,0978	MPT	
Candeias –BA/ industrial	0,0262 – 0,5760	0,0121 – 0,130	0,0174 – 0,391	0,00022–0,09670		
Barra do Jacuípe –BA/ Remota marítima	0,0114 – 0,7663	0,00928 – 0,140	0,0142 – 0,169	0,00045 – 0,0280		

## 5.2 Material Particulado total em suspensão na atmosfera

A **tabela 15** apresenta o material particulado total em suspensão na atmosfera das cinco estações de amostragem usadas no Recôncavo baiano. Comparando aqueles com o padrão de qualidade determinado pela legislação vigente brasileira (Resolução CONAMA 03/90) pode-se observar que em duas estações, Lamarão do Passé e São Francisco do Conde, a concentração de partículas totais em suspensão na atmosfera ultrapassou esse limite em diferentes períodos amostrais em 30,20 e 17,32  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Também em Candeias, houve um período que apresentou valor muito próximo ao limite legislado. Esses resultados podem indicar a necessidade de maior atenção com relação a este parâmetro de qualidade do ar naquelas localidades.

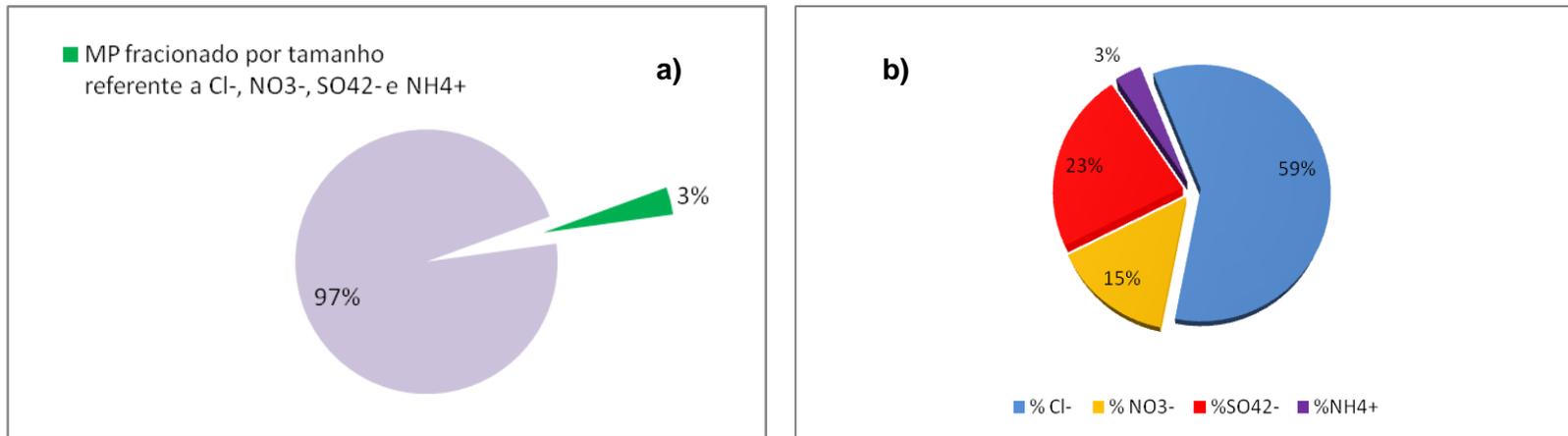
**Tabela 15 - Material Particulado Total em Suspensão na Atmosfera. Recôncavo baiano (Out/2010).**

Estação	SFC	LAM	MDD	CAN	JAC
Período	Concentração [ $\mu\text{g m}^{-3}$ ]				
18-19/10/2010	167,32	-	-		37,33
19-21/10/2010	111,01	-	-		47,85
21-22/10/2010	42,28	-	-		37,89
22-23/10/2010	70,85	-	-		-
23-24/10/2010	-	-	65,57	42,03	-
24-25/10/2010	-	-	36,56	141,5	-
25-26/10/2010	-	-	31,21	52,02	-
26-27/10/2010	-	100,9	-	-	-
27-28/10/2010	-	180,2	-	-	-
28-29/10/2010	-	117,8	-	-	-
<b>MÉDIA</b>	<b>97,87</b>	<b>132,9</b>	<b>44,45</b>	<b>78,51</b>	<b>41,02</b>
Resolução CONAMA 03/90	150				

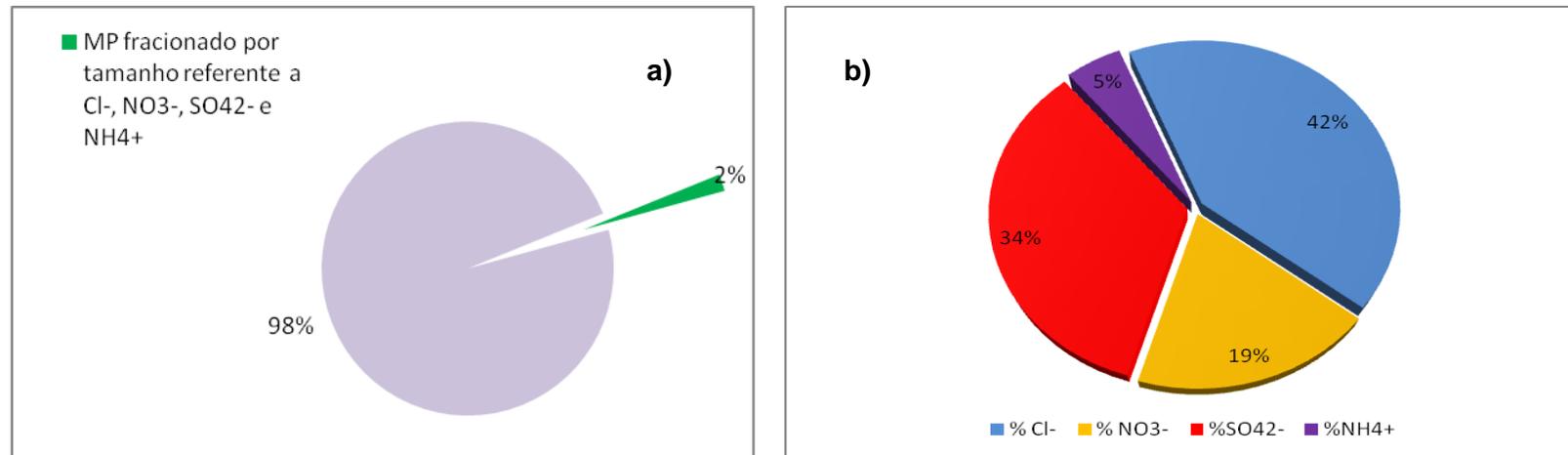
### 5.3 Distribuição dos íons no Material Particulado atmosférico total no Recôncavo Baiano

As **figuras 16 a 20** apresentam os percentuais dos íons determinados no material particulado atmosférico nos cinco locais de amostragem no Recôncavo baiano, sendo que as figuras representam (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total e (b) distribuição percentual de cada íon, para cada estação de amostragem. Estas figuras indicam o cloreto como íon predominante em todas as estações, representando a influência do aerossol marinho por toda a região, seguido por sulfato, nitrato e amônio.

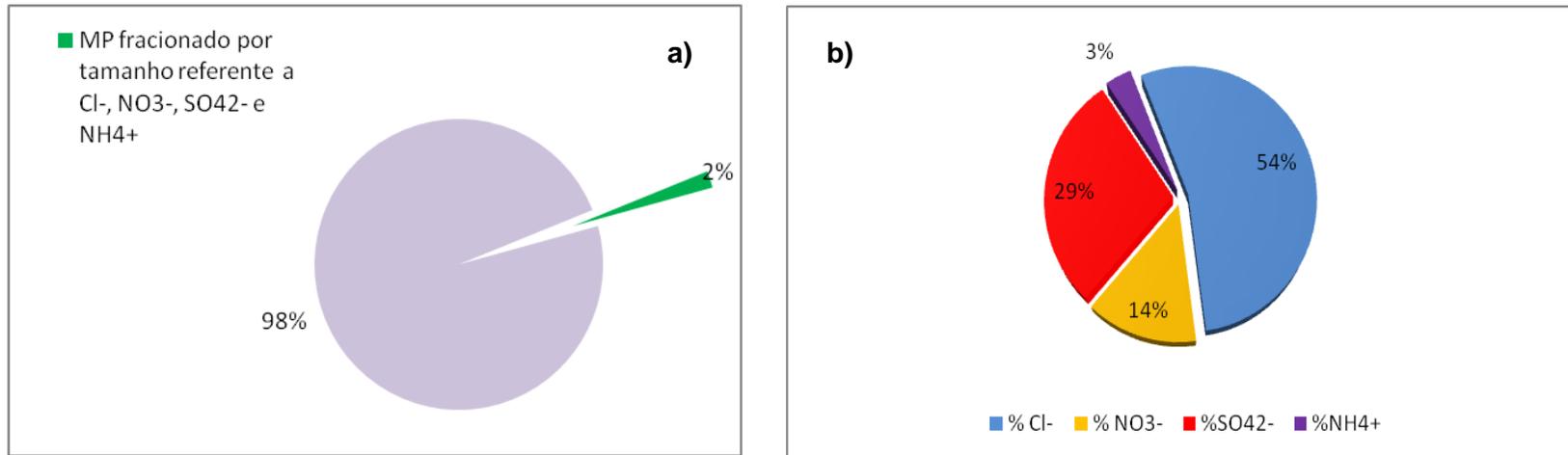
A **figura 21** mostra a distribuição espacial daqueles íons no material particulado atmosférico total por estação de amostragem, concordando com o material fracionado por tamanho (tabelas 9 a 13 e figuras 12 a 15), indica  $\text{Cl}^-$  predominando em Barra do Jacuípe e  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  predominando em Lamarão do Passé, os quais tem origem principalmente em atividades antropogênicas.



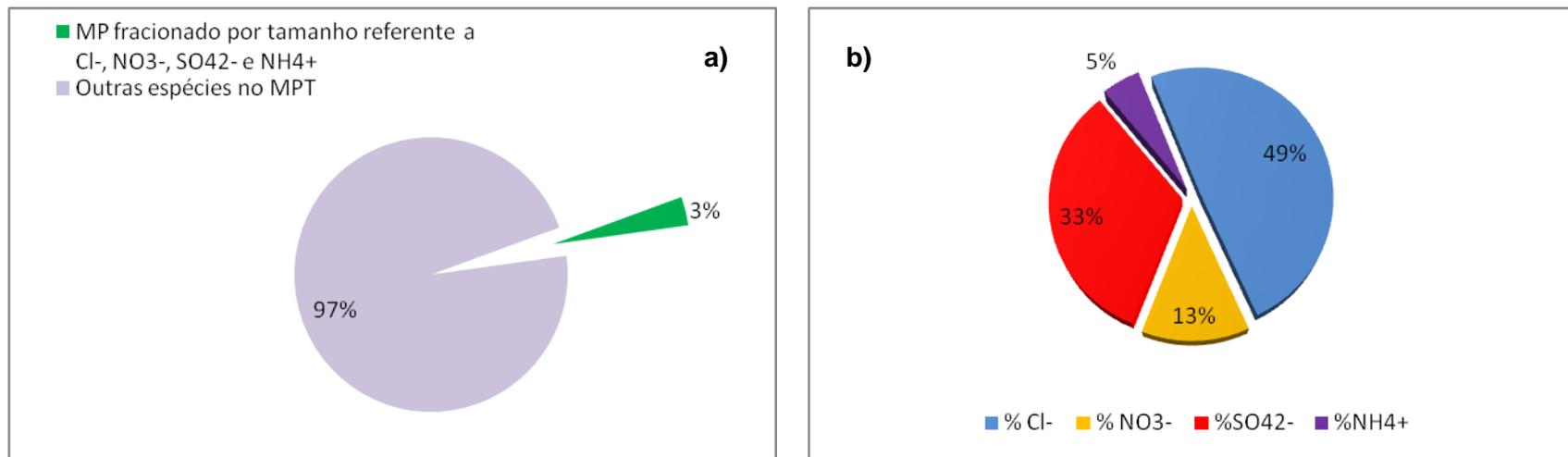
**Figura 16 - Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação São Francisco do Conde. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. (b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).**



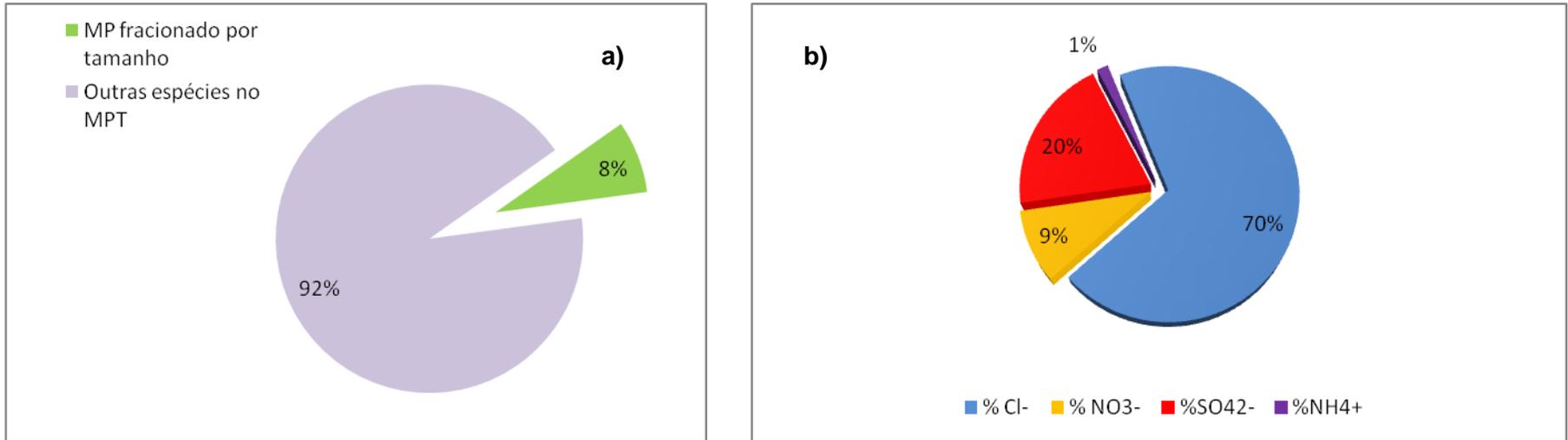
**Figura 17 - Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação Lamarão do Passé. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. (b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).**



**Figura 18- Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação Madre de Deus. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. (b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).**



**Figura 19 - Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação Candeias. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. (b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).**



**Figura 20 - Percentuais dos principais íons no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano. Estação Barra do Jacuípe. (a) Fração dos íons determinados em relação ao material particulado total. b) Distribuição % de cada íon. (Out/ 2010).**

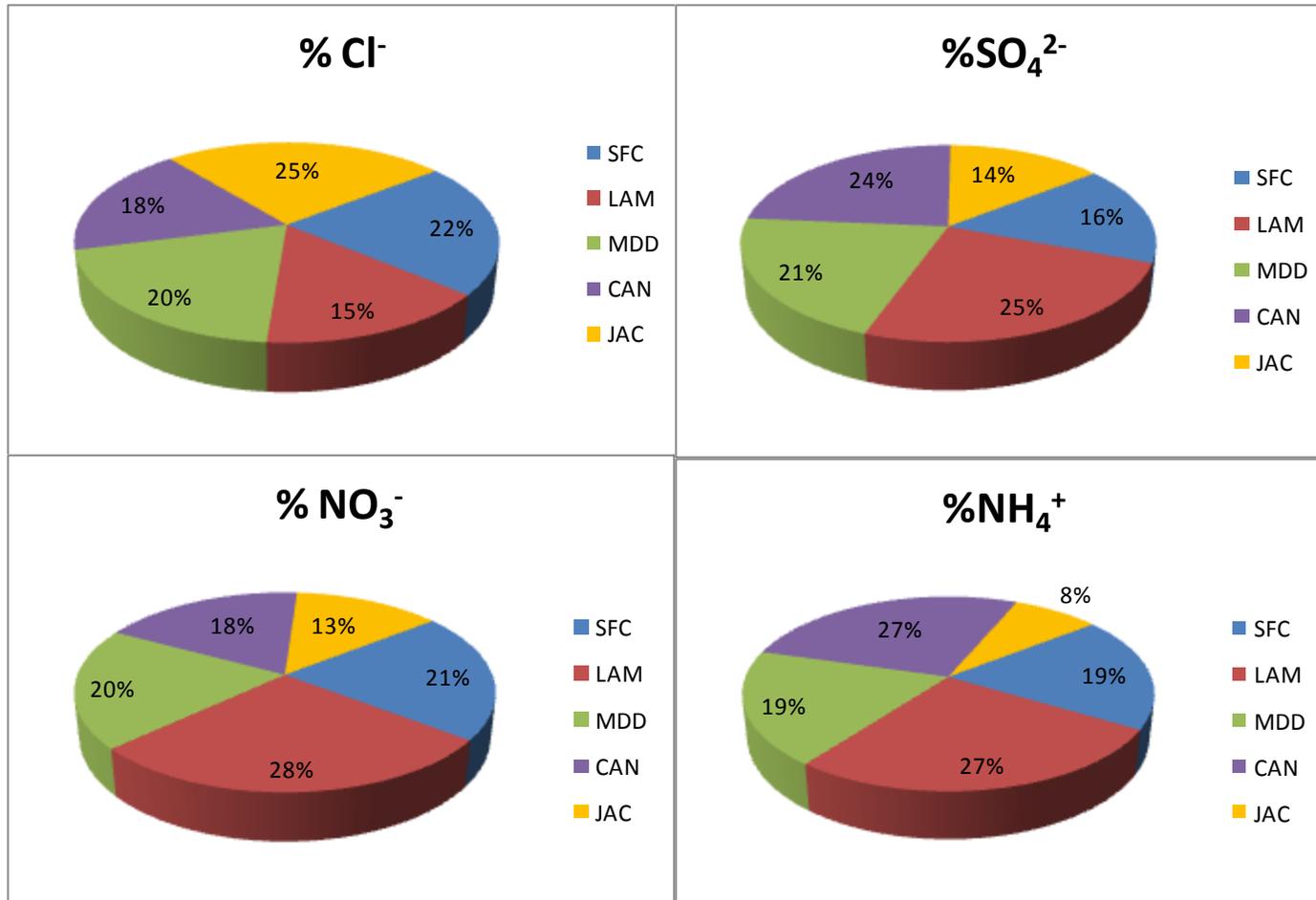


Figura 21 – Distribuição Espacial Percentual de cloreto, nitrato, sulfato e amônio no Recôncavo Baiano (Out/ 2010).

#### 5.4 Análise Multivariada de Dados

As técnicas de análise de componentes principais (PCA) e a análise hierárquica de agrupamentos (HCA) foram aplicadas aos dados gerados visando caracterizar os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  nas amostras de material particulado fracionado por tamanho nas cinco estações de amostragem usadas neste estudo. As amostras foram identificadas por um código que identifica a estação, o dia inicial da amostragem e o estágio em que as partículas foram coletadas (estágio 1 a 6) correspondendo aos diâmetros de partículas de 0,06 a  $> 14,9 \mu\text{m}$ , como é apresentado na **tabela 16**.

Às matrizes de dados geradas, representando o número de resultados x número de analitos (24x4 para a estação SFC e 18x4 para as demais estações), foram aplicadas a análise de componentes principais (PCA) e a análise hierárquica de agrupamentos (HCA) utilizando o programa Statistic 6.0. O pré-processamento usado foi auto-escalamento, onde os dados são centrados na média, subtraindo-a de cada valor e dividindo pelo desvio-padrão, de forma que todas as amostras passam a ter o mesmo peso. Este método de pré-processamento é aplicado ao longo das colunas da matriz (variáveis) e é indicado pelo fato de se ocorrerem resultados com ordens de grandeza muito diferentes. Obtêm-se, assim, os *scores* dos dados, os *loadings* e os dendogramas tornando as características mais aparentes no novo espaço, facilitando a interpretação dos mesmos. Os *scores* e os *loadings* são construídos em ordem decrescente de quantidade de variância que os descrevem.

**Tabela 16 – Identificação das amostras do MP atmosférico fracionado por tamanho para a análise multivariada e concentrações (ng m<sup>-3</sup>) dos analitos nas cinco estações de amostragem deste estudo**

continua

	Analitos	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Período	Amostras	ng m <sup>-3</sup>			
18-19/10/2010	SF181	22,38	1,946	8,510	18,47
	SF182	8,671	0,008	27,16	9,775
	SF183	78,11	40,16	452,8	79,65
	SF184	1285	325,7	262,8	11,34
	SF185	618,7	85,45	116,4	10,63
	SF186	270,8	11,58	41,48	8,664
19-21/10/2010	SF191	10,84	0,1345	8,769	7,695
	SF192	10,02	2,282	31,60	9,036
	SF193	59,69	42,78	402,1	73,63
	SF194	1085	410,0	262,9	13,67
	SF195	589,2	77,28	151,2	19,05
	SF196	785,0	49,65	105,5	7,999
21-22/10/2010	SF211	6,128	0,3155	6,770	8,543
	SF212	48,29	5,936	44,58	8,508
	SF213	18,55	25,67	242,5	78,83
	SF214	786,3	265,5	149,1	11,63
	SF215	516,0	77,54	83,74	11,43
	SF216	237,0	17,58	44,47	0,0003
22-23/10/2010	SF221	10,09	2,304	8,434	0,0003
	SF222	5,982	2,564	24,78	0,0003
	SF223	4,3799	17,51	261,4	51,04
	SF224	627,9	341,2	142,0	6,203
	SF225	483,2	93,97	88,65	5,363
	SF226	213,5	10,57	30,89	0,0003
26-27/10/2010	LA261	17,20	0,0041	31,72	1,385
	LA262	76,42	30,39	361,2	1,745
	LA263	17,82	0,0041	11,08	0,1756
	LA264	579,6	213,96	135,9	2,327
	LA265	343,5	64,58	69,14	0,9074
	LA266	260,6	6,206	59,31	0,0003
27-28/10/2010	LA271	35,99	0,0041	25,83	0,9373
	LA272	64,57	57,64	567,0	139,1
	LA273	26,21	0,0041	12,63	5,459
	LA274	503,6	356,7	139,5	10,99
	LA275	181,9	75,73	45,04	12,01
	LA276	57,44	2,492	26,68	0,0003
28-29/10/2010	LA281	14,42	0,7081	57,78	3,980
	LA282	51,82	69,93	691,7	152,6
	LA283	12,63	0,0041	11,99	0,0003
	LA284	356,9	368,3	151,0	19,33
	LA285	215,8	142,7	71,65	5,886
	LA286	255,0	40,80	73,41	0,0002
24-25/10/2010	MD241	15,95	1,811	69,57	0,0078
	MD242	19,32	4,485	273,0	0,0030
	MD243	87,66	52,42	248,6	0,0027
	MD244	717,9	258,9	216,6	0,0045
	MD245	457,9	77,54	95,73	0,0017
	MD246	288,5	11,50	55,03	0,0005

## conclusão

25-26/10/2010	MD251	14,3	0,0552	54,59	68,36
	MD252	14,8	0,8147	328,72	91,46
	MD253	97,1	74,74	256,6	3,130
	MD254	1079	422,1	247,3	7,016
	MD255	673,9	108,3	119,3	3,262
	MD256	190,1	8,889	38,20	0,0003
29-30/10/2010	MD291	21,01	0,0041	57,82	4,840
	MD292	13,77	0,6020	185,85	74,67
	MD293	96,14	44,03	160,45	30,65
	MD294	849,1	189,4	245,1	25,87
	MD295	433,8	40,32	85,16	14,44
	MD296	63,29	0,6994	15,43	2,693
23-24/10/2010	CA231	16,81	14,31	45,54	4,834
	CA232	34,53	54,01	375,51	103,0
	CA233	15,98	12,62	17,81	4,685
	CA234	202,5	84,54	83,33	0,2462
	CA235	179,4	37,98	54,82	0,0003
	CA236	1125	44,38	195,6	1,260
24-25/10/2010	CA241	11,02	11,44	51,98	1,435
	CA242	26,37	51,87	526,8	110,0
	CA243	11,96	11,08	16,20	1,618
	CA244	189,1	161,3	90,11	1,604
	CA245	172,3	61,38	57,02	0,5800
	CA246	533,8	39,21	110,7	0,2283
25-26/10/2010	CA251	19,62	10,65	29,60	0,0003
	CA252	17,78	19,40	271,4	77,99
	CA253	15,91	14,31	18,22	4,574
	CA254	405,6	143,4	134,9	5,080
	CA255	177,2	40,48	50,78	0,0663
	CA256	69,42	17,71	35,77	0,0003
18-21/10/2010	JA181	6,494	4,888	18,27	2,881
	JA182	71,28	21,26	288,2	19,36
	JA183	5,326	3,179	9,909	0,7579
	JA184	342,5	164,9	214,4	0,7169
	JA185	4,115	3,179	3,245	0,3473
	JA186	493,9	14,98	65,52	0,0011
21-22/10/2010	JA211	12,05	9,912	41,32	10,69
	JA212	73,99	28,01	34,38	45,17
	JA213	13,37	10,90	13,49	13,16
	JA214	1190	186,3	184,1	0,9346
	JA215	1416	81,10	195,7	6,905
	JA216	844,5	44,22	264,1	1,308
22-23/10/2010	JA221	17,61	13,03	42,19	7,245
	JA222	14,63	25,90	156,2	19,59
	JA223	15,61	14,26	19,16	2,92542
	JA224	766,0	69,84	107,0	2,329
	JA225	718,3	154,9	130,5	0,2172
	JA226	487,8	15,16	63,86	0,0549

Os gráficos de *scores* e *loadings* utilizando duas componentes principais para explicar os resultados que estão associados à cada variável ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) para cada diâmetro de partícula (0,06, 0,18, 0,55, 1,7, 5,0 e  $>14,9 \mu\text{m}$ ) além dos resultados dos dendogramas são mostrados nas **Figuras 22 a 27**.

Na **figura 22**, que corresponde às amostras de todas as estações com partículas de menor diâmetro ( $0,06 \mu\text{m}$ ), amostradas no estágio 1 do impactador, a PCA mostrou que o primeiro componente principal explica 30,44% da variância total e o segundo componente principal 29,36%, indicando similaridade entre os teores encontrados, uma vez que a soma desses valores foi bem inferior a 100%. A exceção da amostra MDD de 25-26/10/2010 (MD251) que foi classificada separadamente das demais por apresentar alto teor de  $\text{NH}_4^+$  e baixo teor de  $\text{NO}_3^-$ . O primeiro componente principal (CP) está relacionado principalmente aos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , enquanto o segundo componente principal está relacionado aos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ . O íon  $\text{NO}_3^-$  relaciona com a CP1 com peso positivo e  $\text{NH}_4^+$  de forma negativa, como pode ser observado na figura. Os sinais opostos dessas espécies na CP1 mostram uma anti-correlação entre as duas variáveis neste tamanho de partícula ( $0,06 \mu\text{m}$ ). Pelos gráficos de *scores* e *loadings* observa-se que as amostras estão separadas em três grandes grupos. Na primeira CP as amostras de SFC foram separadas das demais por apresentarem no gráfico de *scores* baixos teores de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ . As amostras de CAN e JAC foram separadas por apresentarem concentrações mais altas de  $\text{NO}_3^-$  sob a forma de partículas muito finas em relação às outras estações. As amostras de LAM e MDD foram separadas por apresentarem “scores” próximo a zero e altos teores de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ . Observa-se nesse dendograma, figura 22(C), a formação de dois grandes grupos. O menor grupo é formado por dois subgrupos que agrupam as amostras de SFC. O grupo maior é subdividido em três grupos que englobam as demais amostras sem agrupar por estação.

A **figura 23**, correspondente às amostras de todas as estações de amostragem com partículas de diâmetro de  $0,18 \mu\text{m}$ , o PCA mostrou que o primeiro componente principal explica 69,05% da variância total e o segundo componente principal 22,47%. O primeiro componente principal (CP) está relacionado aos quatro íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ , enquanto o segundo

componente principal está relacionado ao íon  $\text{Cl}^-$ . Pelos gráficos de *scores* e *loadings* observa-se quatro grupos com amostras de diferentes estações, indicando que estas não sofrem discriminação, embora as amostras de SFC pareçam formar um pequeno sub-grupo com baixos teores de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  em partículas com diâmetro de  $0,18 \mu\text{m}$ . A primeira componente separou o grupo das amostras CA252, MD252 e MD292 por estas apresentarem baixo teor de  $\text{Cl}^-$ , do grupo com as amostras LA262, JA182 e JA212 por apresentarem altos teores de  $\text{Cl}^-$ . A PC2 separou o grupo de amostras ricas em todos os analitos (LA282, LA272, CA242 e CA 232) do grupo de amostras com baixos teores de todos os analitos (SF182, SF192, SF212, SF222, JA222 e MD242). Observou-se nesse dendograma, figura 23(C), a formação de dois grandes grupos. O menor grupo é formado por dois subgrupos que agrupam as amostras de SFC. O grupo maior é subdividido em três grupos que englobam as demais amostras sem agrupar por estação.

Na **figura 24**, que corresponde às amostras de todas as estações de amostragem com partículas de diâmetro de  $0,55 \mu\text{m}$ , a PCA mostrou que o primeiro componente principal explica 71,10% da variância total e o segundo componente principal 24,92%. O primeiro componente principal (CP) está relacionado a todos os quatro íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ , enquanto o segundo componente principal está relacionado ao íon  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Os quatro íons se relacionam com a CP1 com peso positivo o que mostra uma boa correlação entre essas variáveis ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ). Pelos gráficos de *scores* e *loadings* observa-se que as amostras estão separadas em três grandes grupos. Na primeira CP as amostras de SFC foram separadas das demais por apresentarem baixos teores de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  e altos teores de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ . Na segunda CP o grupo das amostras de MDD foi separado do grupo de amostras de LAM, CAN e JAC pelas primeiras apresentarem maiores teores de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  e baixos teores de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  enquanto que o último grupo apresenta valores de “scores” próximos a zero e baixos teores de todos os analitos. Observou-se no dendograma, figura 24(C), a formação de dois grandes grupos. O menor grupo é formado por três subgrupos, dois dos quais agrupam as amostras de SFC. O grupo maior é subdividido em três grupos que englobam as demais amostras sem agrupar por estação.

Na **figura 25**, que corresponde às amostras de todas as estações de amostragem com partículas de diâmetro de 1,7  $\mu\text{m}$ , a PCA mostrou que o primeiro componente principal explica 60,43% da variância total e o segundo componente principal 20,80%. O primeiro componente principal (CP) está relacionado a todos os quatro íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ , enquanto o segundo componente principal está relacionado ao íon  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Os quatro íons se relacionam com a CP1 com peso positivo o que mostra uma boa correlação entre essas variáveis ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ). Pelos gráficos de *scores* e *loadings* observa-se que as amostras estão separadas em quatro grupos com amostras de diferentes estações, o que indica que estas não sofrem discriminação, embora as amostras de CAN parecem formar um pequeno sub-grupo apresentando valores de *scores* próximos a zero e baixos teores de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ . A PC1 separou o grupo de amostras (LA 274, LA284, MD294, SF214, SF224) ricas em  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  e baixos teores de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  do grupo de amostras com altos teores de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e baixo teor de  $\text{NH}_4^+$  (MD244 e JA214). A PC2 separou o grupo de amostras ricas em  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (SF184, SF194 e MD254) do grupo das amostras de CAN e as amostras de LA264, JA184 e JA224 com baixos teores de todos os analitos.

No dendograma, figura 25(C), observou-se a formação de dois grandes grupos não discriminando as amostras por estação.

Na **figura 26**, que corresponde às amostras de todas as estações de amostragem com partículas de diâmetro de 5,0  $\mu\text{m}$ , a PCA mostrou que o primeiro componente principal explica 60,19% da variância total e o segundo componente principal 23,78%. O primeiro componente principal (CP) está relacionado aos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , enquanto o segundo componente principal está relacionado aos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ . Os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  se relacionam com a CP1 com peso positivo assim como  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  se relacionam com CP2, o que mostra uma boa correlação entre essas variáveis. Pelos gráficos de *scores* e *loadings* observa-se que as amostras estão separadas em dois grupos com amostras de diferentes estações, o que indica que estas não sofrem discriminação, embora as amostras de CAN parecem formar um pequeno sub-grupo, apresentando valores de *scores* próximos a zero e baixos teores de  $\text{NH}_4^+$ . Verifica-se a separação em dois grupos por CP1:

Um grupo com scores positivos com amostras ricas em  $\text{NH}_4^+$  e baixos teores de  $\text{NO}_3^-$  (SF185, SF195, SF215, LA275, MD295) e outro grupo com scores próximos a zero com amostras ricas em  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e baixos teores de  $\text{NH}_4^+$ . As amostras de JAC não foram classificadas em nenhum grupo. JA185 e JA215 foram separadas da amostra JA225 por CP1 sendo que a primeira apresenta baixos teores de todos os analitos, a segunda é rica em  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e a terceira, JA225, é rica em  $\text{NO}_3^-$ . No dendograma, figura 26(C), observou-se a formação de dois grupos. Um subgrupo do maior grupo agrupa as amostras de CAN.

Na **figura 27**, correspondente às amostras de todas as estações de amostragem com partículas de maior diâmetro ( $>14,9 \mu\text{m}$ ), a PCA mostrou que o primeiro componente principal explica 66,95% da variância total e o segundo componente principal 24,19%. O primeiro componente principal (CP) está relacionado principalmente aos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , enquanto o segundo componente principal está relacionado principalmente ao íon  $\text{NH}_4^+$ . Os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  se relacionam com a CP1 com peso positivo o que mostra uma boa correlação entre essas variáveis. Pelos gráficos de *scores* e *loadings* observa-se que a maior parte das amostras estão agrupadas em um grande grupo por CP1, o que indica similaridade entre os teores de analitos para essas amostras que apresentam baixos teores de  $\text{NH}_4^+$ . Foi observado que a amostra de SFC de 18-19 e 19-21/10/2010 (SF186 e SF196) foram separadas por CP1 por apresentarem altos teores de  $\text{NH}_4^+$  e as amostras de CAN de 24-25/10/2010 (CA246) e JAC 21-22/10/2010 (JA 216) foram separadas das demais por CP2 por apresentarem altos teores de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e baixos teores de  $\text{NH}_4^+$ . A amostra MD296 foi separada por CP2 e apresenta baixos teores de todos os analitos. No dendograma, figura 27(C), foram formados dois grupos que não agrupam as amostras por estação.

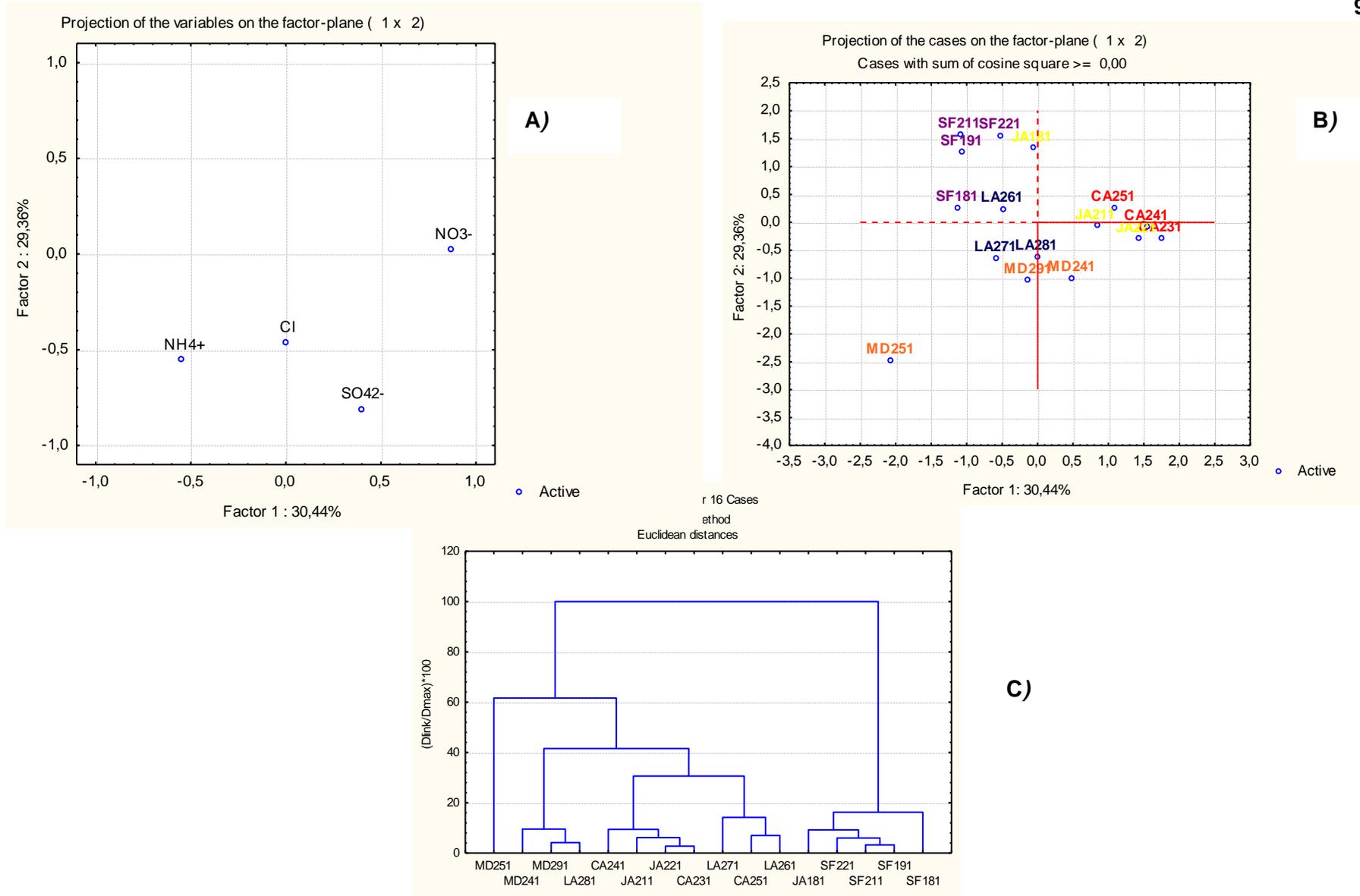


Figura 22 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 0,06 µm. A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendrograma

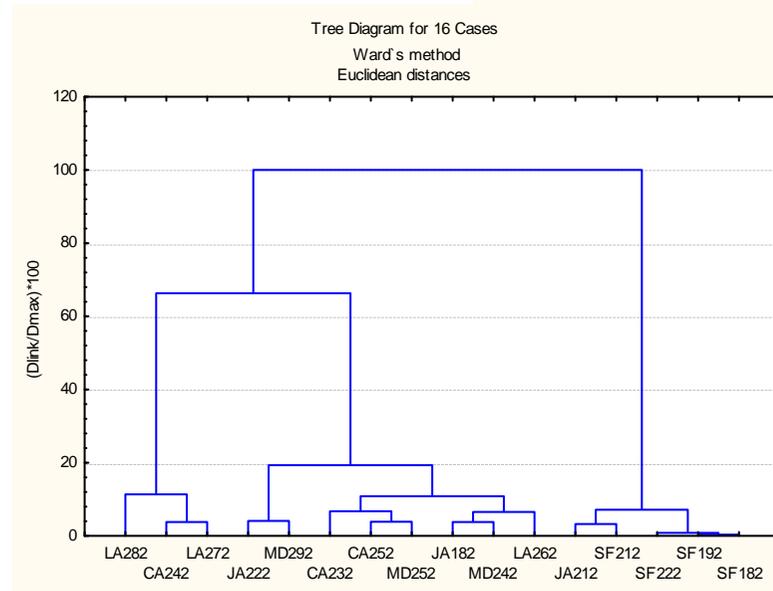
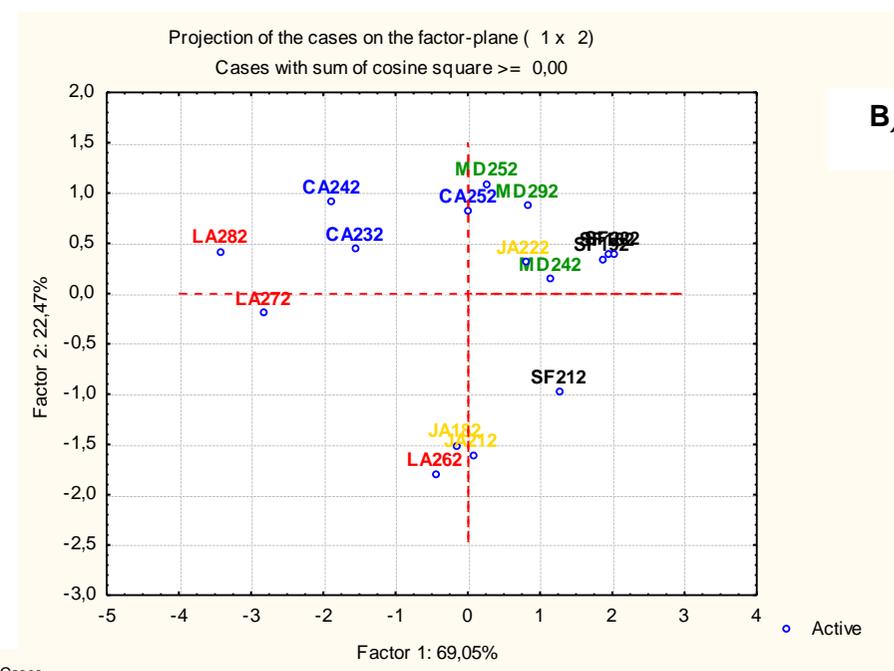
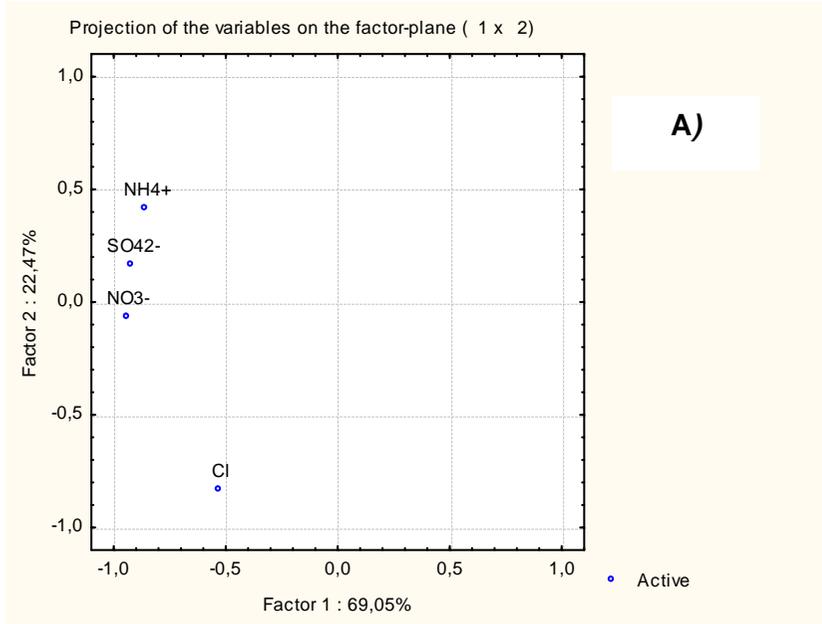


Figura 23 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 0,18 µm. A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendrograma

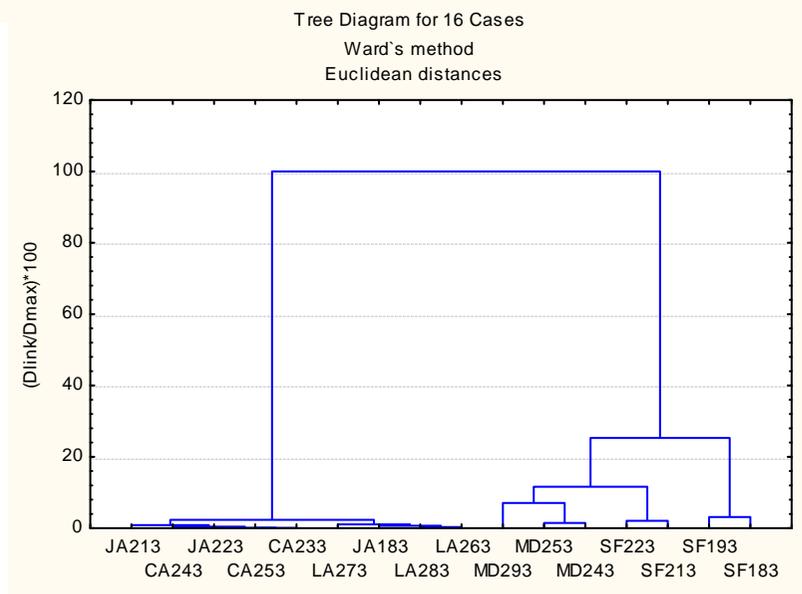
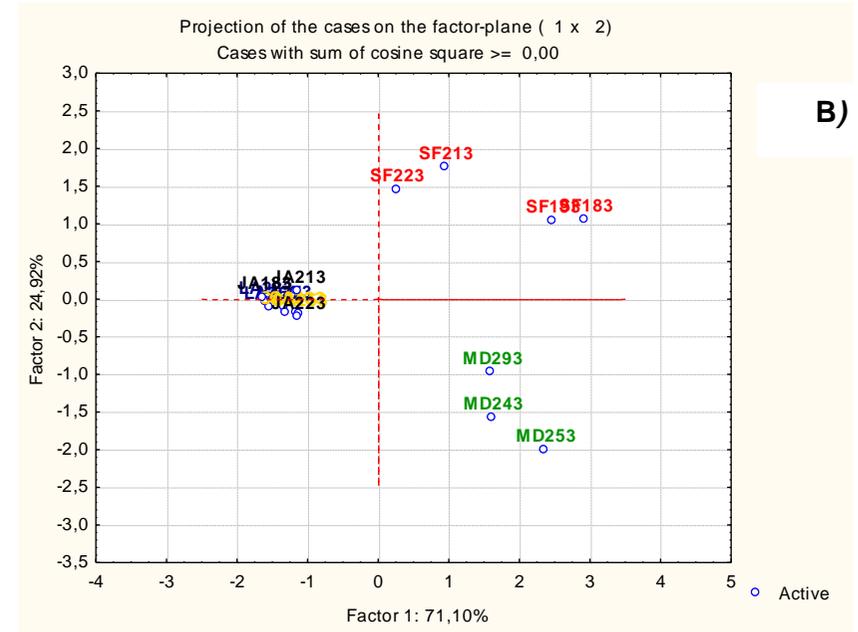
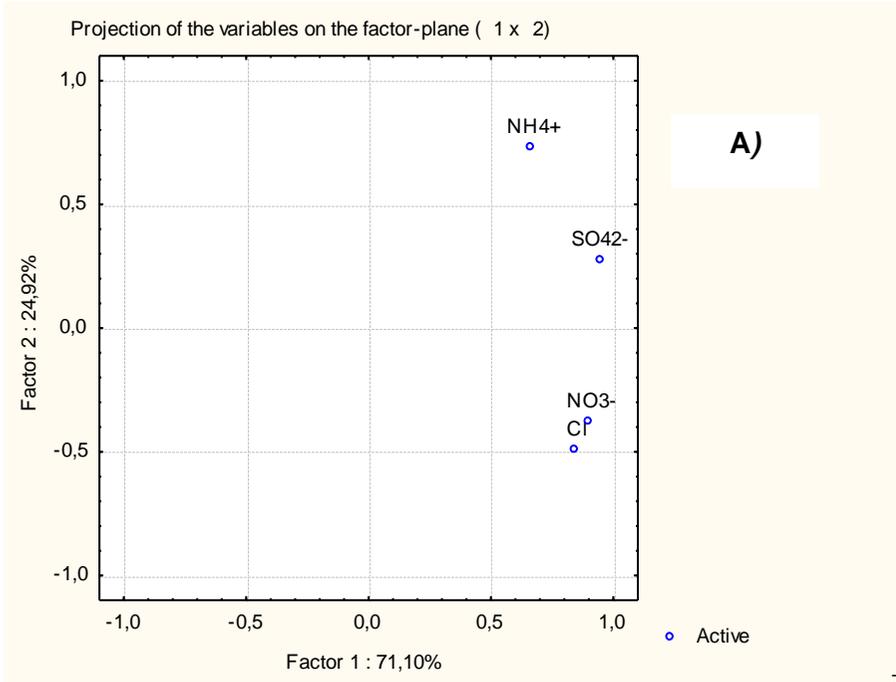


Figura 24 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 0,55 µm. A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendograma

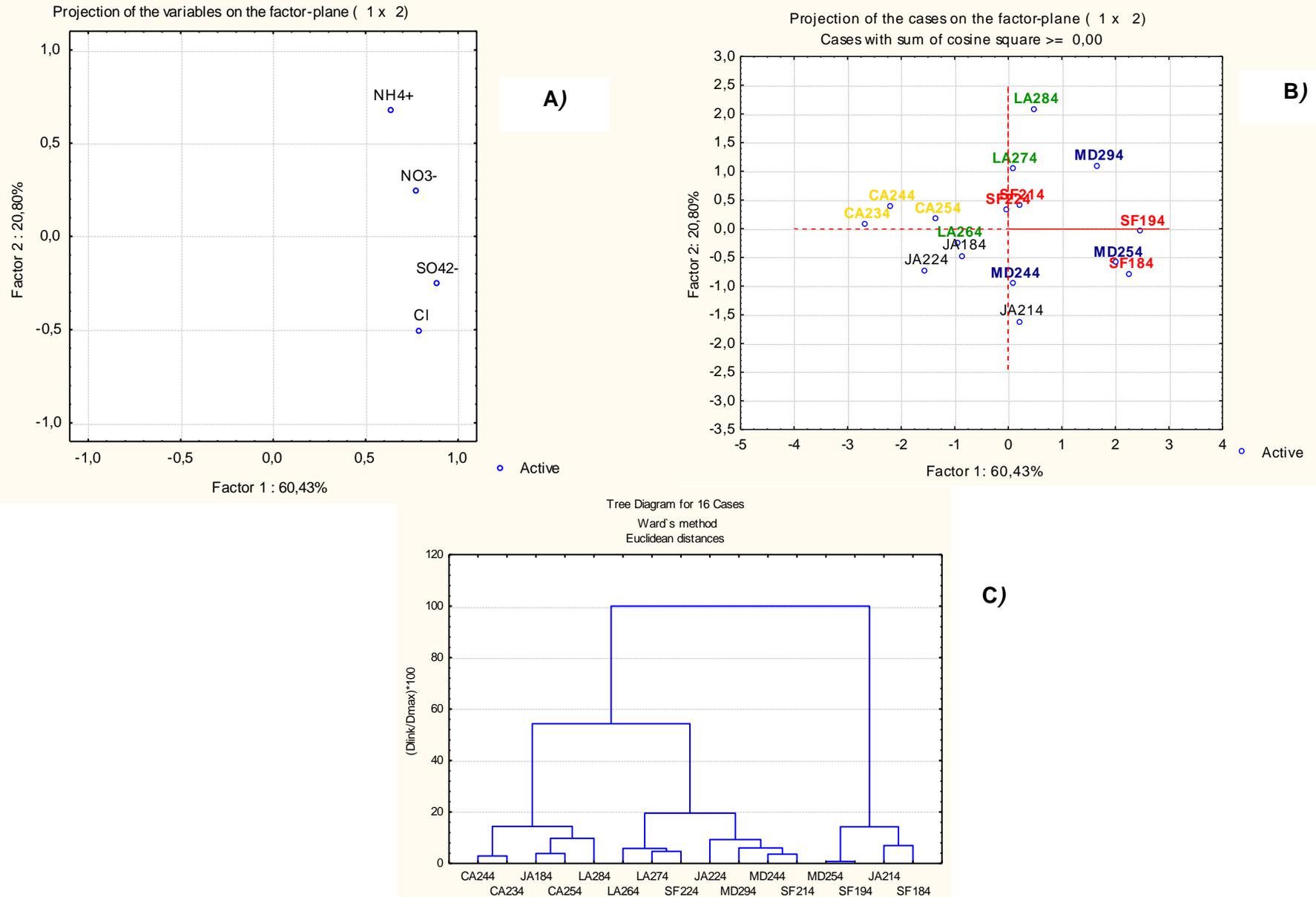


Figura 25 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 1,7 µm. A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendrograma

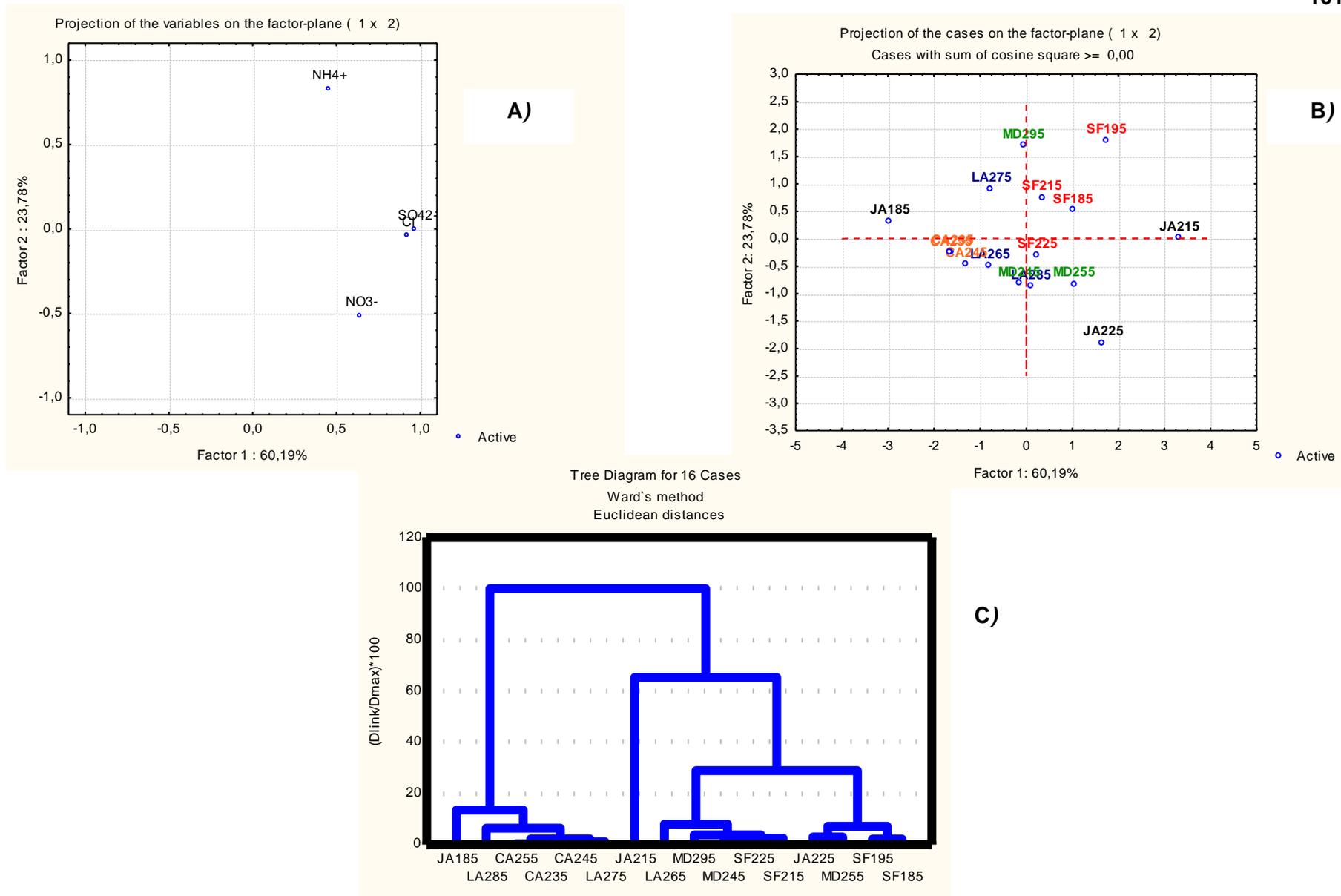
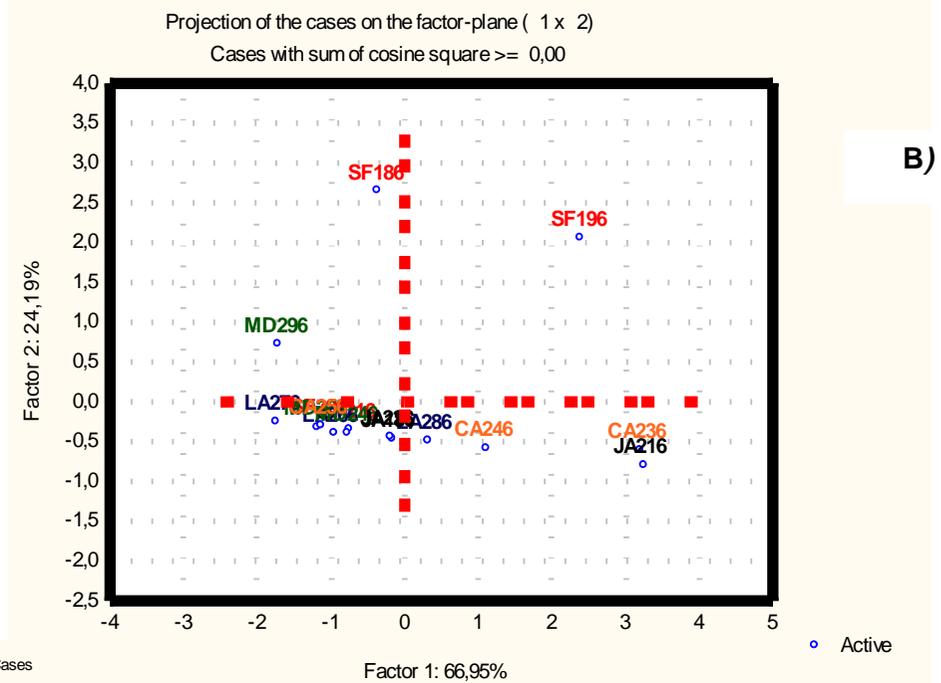
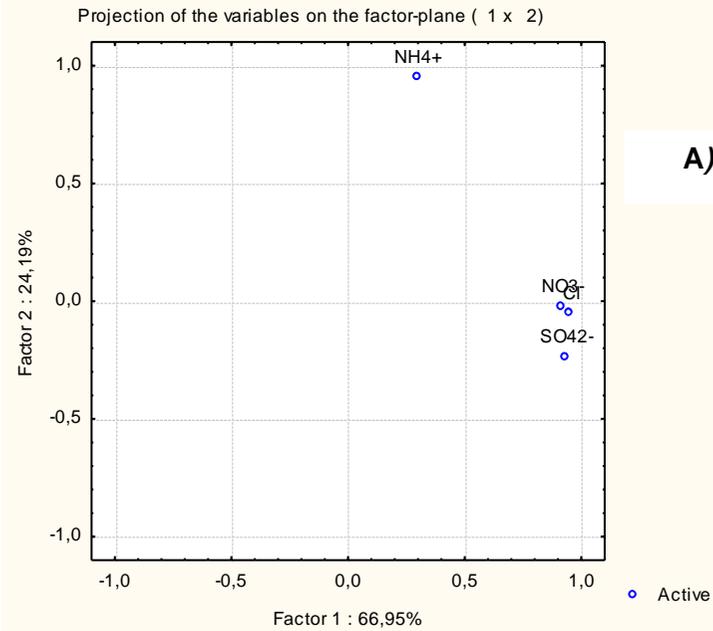


Figura 26 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de 5,0  $\mu\text{m}$ . A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendrograma



Tree Diagram for 16 Cases  
Ward's method  
Euclidean distances

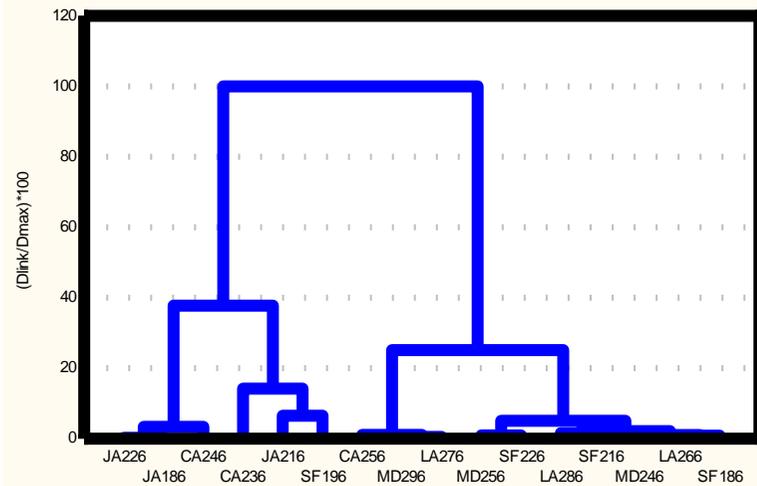


Figura 27 – PCA e HCA para as amostras de material particulado fracionado por tamanho na atmosfera. Partículas com diâmetro de > 14,9 µm. A) Gráfico de “loadings”. B) Gráfico de “scores”. C) Dendrograma

## 5.5 Teste ANOVA

O Teste ANOVA fator único foi aplicado a um nível de significância de 5% à matriz de dados real, por ser uma técnica estatística que revela as diferenças significativas entre as médias dos dados.

Os resultados da análise de variâncias do íon cloreto (Cl<sup>-</sup>) nos seis estágios do impactador estão apresentados nas tabelas 17 a 22 em função dos diferentes tamanhos de partícula.

**Tabela 17 - Resultados ANOVA fator único – determinação de Cl<sup>-</sup> tamanho de partícula 0,06 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	49,43272	12,35818	48,91587		
LAM	3	67,61838	22,53946	137,6467		
MDD	3	51,30113	17,10038	12,14958		
CAN	3	47,44923	15,81641	19,23489		
JAC	3	36,15876	12,05292	30,88818		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	230,797	4	57,69924	1,161192	0,37937	3,35669
Dentro dos grupos	546,5864	11	49,68967			
Total	777,3834	15				

**Tabela 18 - Resultados ANOVA fator único – determinação de Cl<sup>-</sup> tamanho de partícula 0,18 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	72,97207	18,24302	404,2065		
LAM	3	192,816	64,27201	151,31		
MDD	3	47,85726	15,95242	8,757089		
CAN	3	78,67991	26,22664	70,16441		
JAC	3	159,8924	53,29746	1123,323		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6013,69	4	1503,422	4,21908	0,026021	3,35669
Dentro dos grupos	3919,728	11	356,3389			
Total	9933,418	15				

**Tabela 19 - Resultados ANOVA fator único – determinação de Cl<sup>-</sup> tamanho de partícula 0,55 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	160,725	40,18124	1189,571		
LAM	3	56,66044	18,88681	46,97637		
MDD	3	280,9211	93,64038	27,02685		
CAN	3	43,84674	14,61558	5,304643		
JAC	3	34,30809	11,43603	29,26091		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	14097,79	4	3524,447	10,24047	0,001044	3,35669
Dentro dos grupos	3785,852	11	344,1683			
Total	17883,64	15				

**Tabela 20 - Resultados ANOVA fator único – determinação de Cl<sup>-</sup> tamanho de partícula 1,7 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	3784,694	946,1735	87030,53		
LAM	3	1440,159	480,053	12813,49		
MDD	3	2646,345	882,1151	33467,91		
CAN	3	797,2112	265,7371	14715,76		
JAC	3	2298,802	766,2675	179719		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1062573	4	265643,3	3,93533	0,032009	3,35669
Dentro dos grupos	742524	11	67502,18			
Total	1805097	15				

**Tabela 21 - Resultados ANOVA fator único – determinação de Cl<sup>-</sup> tamanho de partícula 5,0 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	2207,25	551,8124	3955,236		
LAM	3	741,2086	247,0695	7266,955		
MDD	3	1565,541	521,8469	17486,89		
CAN	3	528,9149	176,305	13,07744		
JAC	3	2137,943	712,6477	498039,5		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	612146,7	4	153036,7	1,591903	0,244677	3,35669
Dentro dos grupos	1057479	11	96134,42			
Total	1669625	15				

**Tabela 22 - Resultados ANOVA fator único – determinação de Cl<sup>-</sup> tamanho de partícula > 14,9 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	1506,475	376,6188	74691,7		
LAM	3	573,001	191,0003	13385,98		
MDD	3	541,9422	180,6474	12748,58		
CAN	3	1727,893	575,9644	279740,8		
JAC	3	1826,193	608,7309	41701,49		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	498022,4	4	124505,6	1,489903	0,271107	3,35669
Dentro dos grupos	919228,8	11	83566,25			
Total	1417251	15				

O teste ANOVA enuncia que quando o valor calculado de F for menor do que o valor crítico, e o valor de p for superior a 0,05 não existe diferença significativa entre as concentrações da espécie determinada num grupo de amostras, ao nível de confiança aplicado (95%).

Desse modo, verificou-se que não existe diferença significativa ao nível de 5% entre as partículas do íon cloreto determinado nas diferentes estações nas frações do MP de diâmetro de 0,06 , 5,0 e >14,9 µm nas amostras da atmosfera medida nesse estudo.

Os resultados da análise de variâncias do íon nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) estão apresentados nas tabelas 23 a 28 em função dos diferentes tamanhos de partícula.

**Tabela 23 - Resultados ANOVA fator único – determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tamanho de partícula 0,06 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	4,700646	1,175162	1,230527		
LAM	3	0,716182	0,238727	0,16522		
MDD	3	0,818543	0,272848	2,07707		
CAN	3	36,40579	12,13526	3,711405		
JAC	3	27,83307	9,277691	16,88994		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	395,5252	4	98,8813	22,02754	3,3E-05	3,35669
Dentro dos grupos	49,37884	11	4,488986			
Total	444,904	15				

**Tabela 24 - Resultados ANOVA fator único – determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tamanho de partícula 0,18 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	10,78504	2,696261	5,977425			
LAM	3	157,9655	52,65517	409,5087			
MDD	3	5,901309	1,967103	4,764745			
CAN	3	125,2782	41,7594	376,153			
JAC	3	75,17134	25,05711	11,91516			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	6679,691	4	1669,923	11,32071	0,000684	3,35669	
Dentro dos grupos	1622,615	11	147,5105				
Total	8302,307	15					

**Tabela 25 - Resultados ANOVA fator único – determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tamanho de partícula 0,55 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	126,1133	31,52832	143,9154			
LAM	3	0,01215	0,00405	0			
MDD	3	171,1845	57,06151	251,9411			
CAN	3	38,02118	12,67373	2,612482			
JAC	3	28,34276	9,447585	32,3039			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	6227,659	4	1556,915	17,03305	0,000111	3,35669	
Dentro dos grupos	1005,461	11	91,40555				
Total	7233,12	15					

**Tabela 26 - Resultados ANOVA fator único – determinação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tamanho de partícula 1,7 µm**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	1342,296	335,5741	3528,296			
LAM	3	938,976	312,992	7389,153			
MDD	3	870,3352	290,1117	14277,28			
CAN	3	389,2038	129,7346	1612,232			
JAC	3	421,0358	140,3453	3842,151			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	125395,3	4	31348,84	5,319385	0,012413	3,35669	
Dentro dos grupos	64826,52	11	5893,32				
Total	190221,9	15					

**Tabela 27 - Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{NO}_3^-$  tamanho de partícula 5,0  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	334,2402	83,56006	62,48741			
LAM	3	283,0321	94,34404	1786,759			
MDD	3	226,1217	75,3739	1157,584			
CAN	3	139,8352	46,61172	165,0384			
JAC	3	239,1819	79,72728	5756,359			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	3869,428	4	967,357	0,593837	0,674426	3,35669	
Dentro dos grupos	17918,94	11	1628,995				
Total	21788,37	15					

**Tabela 28 - Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{NO}_3^-$  tamanho de partícula > 14,9  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	89,39065	22,34766	340,8563			
LAM	3	49,49757	16,49919	446,3378			
MDD	3	21,09337	7,031124	31,77847			
CAN	3	101,3025	33,76749	200,1608			
JAC	3	74,36109	24,78703	283,1364			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	1185,469	4	296,3672	1,106825	0,401247	3,35669	
Dentro dos grupos	2945,396	11	267,7633				
Total	4130,864	15					

Verificou-se que não existe diferença significativa ao nível de 5% entre as partículas do íon nitrato determinado nas diferentes estações nas frações do MP de diâmetro de 5,0 e >14,9  $\mu\text{m}$  nas amostras da atmosfera medida neste estudo, uma vez que esses dados apresentaram  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ , e o  $p\text{-valor} > 0,05$ .

Os resultados da análise de variâncias do íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) estão apresentados nas tabelas 29 a 34 em função dos diferentes tamanhos de partícula.

**Tabela 29: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  tamanho de partícula 0,06  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	32,48317	8,120793	0,831075		
LAM	3	115,3375	38,44582	289,1543		
MDD	3	181,982	60,66066	62,17322		
CAN	3	127,1188	42,37294	132,7619		
JAC	3	101,7839	33,92797	183,9717		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5067,421	4	1266,855	10,41032	0,000974	3,35669
Dentro dos grupos	1338,615	11	121,6923			
Total	6406,036	15				

**Tabela 30: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  tamanho de partícula 0,18  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	128,1161	32,02902	78,00404		
LAM	3	1619,854	539,9514	27865,28		
MDD	3	787,5273	262,5091	5184,861		
CAN	3	1173,752	391,2505	16491,86		
JAC	3	478,7609	159,587	16112,79		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	524899,7	4	131224,9	10,97335	0,000781	3,35669
Dentro dos grupos	131543,6	11	11958,51			
Total	656443,3	15				

**Tabela 31: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  tamanho de partícula 0,55  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
SFC	4	1358,761	339,6901	10754,52		
LAM	3	35,70862	11,90287	0,605803		
MDD	3	665,6464	221,8821	2846,077		
CAN	3	52,22488	17,40829	1,146127		
JAC	3	42,55632	14,18544	21,74499		
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	320966,7	4	80241,68	23,2262	2,56E-05	3,35669
Dentro dos grupos	38002,71	11	3454,792			
Total	358969,4	15				

**Tabela 32: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  tamanho de partícula 1,7  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	816,7724	204,1931	4594,589			
LAM	3	426,4507	142,1502	62,34751			
MDD	3	709,1068	236,3689	293,0824			
CAN	3	308,3713	102,7904	786,1399			
JAC	3	505,4809	168,4936	3069,117			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	33642,89	4	8410,722	4,16651	0,027024	3,35669	
Dentro dos grupos	22205,14	11	2018,649				
Total	55848,03	15					

**Tabela 33: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  tamanho de partícula 5,0  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	439,9443	109,9861	960,9832			
LAM	3	185,8282	61,94272	215,8665			
MDD	3	300,1944	100,0648	305,6645			
CAN	3	162,6262	54,20874	10,01283			
JAC	3	329,4427	109,8142	9577,772			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	9254,007	4	2313,502	1,101592	0,40342	3,35669	
Dentro dos grupos	23101,58	11	2100,144				
Total	32355,59	15					

**Tabela 34: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{SO}_4^{2-}$  tamanho de partícula > 14,9  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	222,3188	55,57969	1140,847			
LAM	3	159,3944	53,13148	574,5127			
MDD	3	108,659	36,21967	395,0206			
CAN	3	342,0731	114,0244	6394,392			
JAC	3	393,4842	131,1614	13255,61			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	21444,02	4	5361,006	1,320397	0,322121	3,35669	
Dentro dos grupos	44661,62	11	4060,147				
Total	66105,64	15					

Verificou-se que não existe diferença significativa ao nível de 5% entre as partículas do íon sulfato determinado nas diferentes estações nas frações do MP de diâmetro de 5,0 e >14,9  $\mu\text{m}$  nas amostras da atmosfera medida neste estudo, uma vez que esses dados apresentaram  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ , e o  $p\text{-valor} > 0,05$ .

Os resultados da análise de variâncias do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) estão apresentados nas tabelas 35 a 40 em função dos diferentes tamanhos de partícula.

**Tabela 35: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{NH}_4^+$  tamanho de partícula 0,06  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	34,70918	8,677294	57,39721			
LAM	3	6,30192	2,10064	2,698864			
MDD	3	73,20651	24,40217	1454,975			
CAN	3	6,271147	2,090382	6,158012			
JAC	3	20,81265	6,937551	15,30554			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	1010,435	4	252,6087	0,88763	0,502838	3,35669	
Dentro dos grupos	3130,466	11	284,5878				
Total	4140,901	15					

**Tabela 36: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{NH}_4^+$  tamanho de partícula 0,18  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	25,80163	6,450408	18,73183			
LAM	3	277,1403	92,3801	6214,487			
MDD	3	156,9055	52,30183	2114,229			
CAN	3	290,9688	96,98958	283,147			
JAC	3	84,12075	28,04025	220,0776			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	20984,85	4	5246,213	3,256664	0,054193	3,35669	
Dentro dos grupos	17720,08	11	1610,916				
Total	38704,93	15					

**Tabela 37: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{NH}_4^+$  tamanho de partícula 0,55  $\mu\text{m}$** 

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	267,4259	66,85648	160,9262			
LAM	3	5,324348	1,774783	8,58113			
MDD	3	31,90181	10,63394	253,5892			
CAN	3	10,87583	3,625276	3,026417			
JAC	3	16,84339	5,614462	43,87688			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	11457,42	4	2864,356	28,61947	9,23E-06	3,35669	
Dentro dos grupos	1100,926	11	100,0842				
Total	12558,35	15					

**Tabela 38: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{NH}_4^+$  tamanho de partícula 1,7  $\mu\text{m}$** 

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	40,45726	10,11432	9,008685			
LAM	3	30,82509	10,27503	64,43852			
MDD	3	31,06528	10,35509	159,6451			
CAN	3	6,930186	2,310062	6,215413			
JAC	3	3,980586	1,326862	0,765271			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	267,1843	4	66,79608	1,502095	0,267789	3,35669	
Dentro dos grupos	489,1547	11	44,46861				
Total	756,3391	15					

**Tabela 39: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{NH}_4^+$  tamanho de partícula 5,0  $\mu\text{m}$** 

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
SFC	4	43,89324	10,97331	28,34307			
LAM	3	17,75854	5,919513	27,58348			
MDD	3	16,71832	5,572774	51,13354			
CAN	3	0,64888	0,216293	0,10025			
JAC	3	7,46944	2,489813	14,62377			
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>Gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	231,1659	4	57,79147	2,337917	0,119619	3,35669	
Dentro dos grupos	271,9113	11	24,71921				
Total	503,0772	15					

**Tabela 40: Resultados ANOVA fator único – determinação de  $\text{NH}_4^+$  tamanho de partícula > 14,9  $\mu\text{m}$**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
SFC	4	15,73736	3,93434	20,70193
LAM	3	0,00075	0,00025	0
MDD	3	2,544038	0,848013	2,155425
CAN	3	1,488923	0,496308	0,450885
JAC	3	1,364221	0,45474	0,54698

<i>Fonte da vari- ação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	37,51405	4	9,378513	1,507968	0,266207	3,35669
Dentro dos grupos	68,41236	11	6,219305			
Total	105,9264	15				

Verificou-se que não existe diferença significativa ao nível de 5% entre as partículas do íon amônio determinado nas diferentes estações nas frações do MP de diâmetro de 0,06 , 0,18 , 1,7 ,5,0 e >14,9  $\mu\text{m}$  nas amostras da atmosfera medida neste estudo, uma vez que esses dados apresentaram  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ , e o  $p\text{-valor} > 0,05$ . No entanto, a exclusão de um estágio isolado de tamanho de partícula (0,55  $\mu\text{m}$ ) neste comportamento do MP atmosférico não pode ser explicada.

## 6. CONCLUSÕES

- O estudo do material particulado inorgânico atmosférico total e fracionado por tamanho em áreas de influência industrial no Recôncavo Baiano realizado em Outubro de 2010, mostrou que São Francisco do Conde, Madre de Deus e Barra do Jacuípe, sofrem significativa influência do spray marinho com predominância de íons cloreto como partículas de diâmetro acima de 1,7  $\mu\text{m}$ .
  
- Os íons  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ , que têm origem principalmente em atividades antropogênicas, predominam na fração fina (< 1,7  $\mu\text{m}$ ) do material particulado fracionado por tamanho;  $\text{Cl}^-$ , íon mais abundante, se distribui na fração grossa entre 1,7 e > 14,9  $\mu\text{m}$ , a depender do local de amostragem, representando a influência do aerossol marinho por toda a região.
  
- Nitrato apresenta distribuição de tamanho de partícula semelhante para todas as estações e com um máximo entre 1,7 e 5,0  $\mu\text{m}$ , provavelmente associado à superfície das partículas incluídas na moda grossa do material particulado atmosférico no Recôncavo Baiano, indicando conversão gás ( $\text{HNO}_3$ ) – partícula (spray marinho).
  
- Sulfato se distribui bimodalmente, predominando como partículas muito finas (0,18  $\mu\text{m}$ ), mas contribuindo também para a moda grossa do aerossol atmosférico do local, quando predomina sob forma de partículas entre 5 e 15  $\mu\text{m}$ .

- A distribuição de tamanho de partículas de amônio predomina entre 0,06 e 0,55  $\mu\text{m}$  indicando transformações gás-partícula além de reações em fase gasosa produzindo seus sais.
  
- Verificou-se que os valores encontrados para os íons, nesse estudo, foram similares em relação aos encontrados por outros autores em distintos locais do mundo em locais residenciais e rurais, com influência marinha e abaixo de locais com influência industrial.
  
- A concentração de partículas totais em suspensão na atmosfera de duas estações (Lamarão do Passé e São Francisco do Conde) ultrapassou o limite determinado pela legislação brasileira vigente (Resolução CONAMA 03/90) em diferentes períodos amostrais. Também em Candeias, houve um período que apresentou valor muito próximo ao limite legislado, indicando a necessidade de maior atenção com relação a este parâmetro de qualidade do ar nessas localidades.
  
- O teste ANOVA mostrou que para a maioria dos grupos de amostras não há diferença significativa ao nível de 5% entre as partículas das espécies determinadas. São exceções na moda fina:  $\text{Cl}^-$  (partículas de 0,18 a 1,7  $\mu\text{m}$ ),  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (partículas de 0,06 a 1,7  $\mu\text{m}$ ). Isso pode indicar fontes comuns do MP atmosférico da região com relação a partículas grossas.
  
- A análise multivariada (PCA e HCA) forneceu informações importantes sobre as amostras de MP das cinco estações de amostragem nesse estudo.

Na maioria das análises não ocorreu agrupamento das amostras de acordo com as suas estações de coleta e as espécies determinadas em função do tamanho de partícula, o que evidencia o caráter excepcional do estudo em se tratando de atmosfera, compartimento ambiental dinâmico que envolve uma série de transformações e reações em distintas fases.

- Em relação à primeira Componente Principal (CP) que explicou a maior parte da variância dos resultados, verificou-se que os íons determinados se correlacionam em todos os estágios em todas as estações, o que pode significar que represente quimicamente o mesmo tipo de partículas, exceto com relação a  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  sob a forma de partículas de diâmetro  $0,06 \mu\text{m}$  e novamente  $\text{NH}_4^+$  em partículas  $> 14,9 \mu\text{m}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAPITO,R.; ALVES, S.; CAPELO, J.J.; GONÇALVES, M. L.; MOTA, A. M. Sample treatment with focused ultrasound and bath sonication as a powerful tool for the evaluation of cadmium pollution in estuarine Waters. **Marine Chemistry**, v. 98, p. 286-294, 2006.

ALLEN, A.G.; NEMITZ, E.; SHI, J. P.; HARRISON, R.M.; GREENWOOD, J. C. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom, **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4581-4591, 2001.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, Fontes, Processos químicos de formação e Composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.

AMERICAN THORACIC SOCIETY. Publicações disponíveis em <http://ajrccm.atsjournals.org/>.

AMORIM, W. B. **Monitoramento da concentração e caracterização do material particulado suspenso na atmosfera**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

ANDERSEN SAMPLERS INCORPORATED, Manual,Georgia, 1982.

ANEJA, V.P. *et al.* Measurements and analysis of criteria pollutants in New Delhi, India. **Environment International**, 27, p. 35-42, 2001.

ANEJA, V.P.; ROELLE, P.A.; MURRAY, G.C.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J.W.; FOWLER, D.; ASMAN, W.A.H.; PATNI, N. Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment, **Atmospheric Environment**, 35, p. 1903-1911, 2001.

APSIMON, H. M. *et al.* Ammonia emissions and their role in acid deposition, **Atmospheric Environment**, vol. 21, nº 9, p. 1939-1946, 1987.

ARCINIEGAS, C. L. W. **Metodologias de especiação química dos compostos de nitrogênio na atmosfera**. 2010. Exame de Qualificação (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

ARTAXO, P. ; OYOLA, P.; MARTINEZ, R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B , n. 150, p. 409-416, 1999.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2a Ed., Porto Alegre: Bookman, 2002, 107-191.

BAKER, A.R.; JICKELLIS, T.D.; WITT, M.; LINGE, K.L. Trends in solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean. **Marine Chemistry**, v. 98, p. 43-58, 2006.

BARI, A. *et al.* Regional Sources of particulate sulfate, SO<sub>2</sub> , PM<sub>2,5</sub>, HCl, and HNO<sub>3</sub> in New York, NY, **AE International – North America, Atmospheric Environment**, 37, p. 2837-2844, 2003.

BASCON,R.; BROMBERG, P.A.; COSTA, D.; DEVLIN, R.; DOCKERY, D. W.; FRAMPTON, M. W.; LAMBERT, W.; SAMET, J. M.; SPEIZER, F. E.; UTELL, M. Health effects of outdoor air pollution. **Am. J. Respir. Crit. Care Med.**, n. 153, p 3-50, Jan. 1996.

BERETTA,M. **Adequação de protocolo analítico para Hidrocarbonetos petrogênicos na atmosfera do Recôncavo Baiano**. 2000. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

BERNER, A., LÜRZER, C. Mass size distributions of traffic aerosols at Viena, **Journal of Physical Chemistry**, 84, p. 2079-2083, 1980.

BERNER, A. *et al.* The size distribution of the urban aerosol in Vienna, **The Science of the Total Environment**, 13, p. 245-26, 1979.

BIRMILI, W.; ALLEN, A. G.; BARY, F.; HARRISON, R. M. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 1144-1183, 2006.

BISWAS, S., et al. Oxidative potential of semi-volatile and non volatile particulate matter (PM) from heavy-duty vehicles retrofitted with emission control technologies. **Environ. Sci. Technol.**, v. 43, p. 3905-3912, 2009.

BOEVSKI, I.; DASKALOVA, N.; HAVEZOV, I. Determination of barium, chromium, cadmium, manganese, lead and zinc in atmospheric particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP – AES), **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 1643-1657, 2000.

BOYCE, S.D.; HOFFMANN, M.R. Kinetics and Mechanism of the Formation of Hydroxymethanesulfonic Acid at low pH. **J. Phys. Chem.**, v. 88, p. 4740, 1984.

BRAGA, D.M. **Caracterização e associação com sintomas respiratórios do material particulado suspenso no ar: o caso de Colombo – Paraná.** 2007. **Tese (Mestrado)** – Centro Universitário Positivo – UNICENP, Paraná.

BRAGA, C.F.; TEIXEIRA, E.C.; ALVES, R.C.M. Estudo de aerossóis atmosféricos e aplicação de modelos numéricos. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 567-576, 2004.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, jun. 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>.

BUTLER, J.D. **Air Pollution Chemistry**, Academic Press, London, 1979.

CALVERT, J. G. **The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change**. London: Blackwell Scientific Publications. 297-361, 1994.

CALVERT, J.G.; PITTS Jr., J.N. **Photochemistry**, Wiley, N.Y., 1966.

CALVERT, J.G.; SU, F.; BOTTENHEIM, J.W.; STRAUSZ, O.P. Mechanism of the Homogenous Oxidation of Sulfur Dioxide in the Troposphere. **Atmos. Environ.**, v.12, p. 197-226, 1978.

CALVERT, J.G. IUPAC - **Commission on Atmospheric Chemistry**. Glossary of Atmospheric Chemistry Terms, jun. 1990.

CALVERT, J.G. The Chemistry of the Polluted Troposphere. In:GEORGII, H.M.; JAESCHKE, W. (Ed.). **Chemistry of The Unpolluted and Polluted Troposphere**, Reidel Publishing Company, p.425-456, 1982.

CAMPA, A.M.S. et al. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near thr Doñana National Park (SW Spain). **Environmental Research**, v. 109, p. 671-681, 2009.

CAMPOS, V. P. **Especiação Inorgânica de Enxofre, Nitrogênio e Cloro na Precipitação Seca e Úmida no Recôncavo Baiano**. 1995. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

CANCIO, J.L.; CASTELLANO, A.V.; HERNÁNDEZ, M.C.; BITTENCOURT, R.G.; ORTEGA, E. M. Metallic species in atmospheric particulates matter in Las Palmas de Gran Canaria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 521-5, 2008.

CASTANHO, A.D.A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

CASTANHO, A. D. A. **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**. 1999. Tese (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo.

CETESB<sup>a</sup> - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo**, São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/relatorios.asp>.

CETESB<sup>b</sup> - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Material particulado inalável fino (MP2,5) e Grosso (MP2,5-10) na atmosfera da região metropolitana de São Paulo (2000-2006)**, São Paulo, 2008.

CHEN, S. *et al.* Dry Deposition and Particle Size Distributions of Nitrate and Sulfate in Ambient Air, **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 62, p. 49-64, 1997.

CHEN, K.S.; LIN, C.F.; CHOU, Y.M. Determination of source contributions to ambient PM<sub>2,5</sub> in Kaohsiung, Taiwan, Using a receptor model, **J. Air & Waste Manage. Assoc.**, 51, p. 489-498, 2001.

CHOWDHURY, M. Z. Characterization of fine particle air pollution in the Indian subcontinent. **Tese (Doutorado em Química Atmosférica)** – Georgia Institute of Technology, USA. 201 f., 2004.

COFIC – Comitê de Fomento Industrial de Camaçari. <http://www.coficpolo.com.br/>, acesso em abril de 2011.

CORONAS, M. V., et al. Mutagenic activity of airborne particulate matter in a petrochemical industrial area. **Mutation Research**, v. 650, p. 196-201, 2008.

COSTA, A. C. J. **Medidas de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) individuais em partículas fracionadas por tamanho na atmosfera do Recôncavo Baiano e os riscos associados à saúde humana**. 2009. Tese (Mestrado), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

COUTO, E. R. **Transformações de SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub> na atmosfera da área de influência do Pólo Industrial de Camaçari**. 2011. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

COUTO, E. R. **Medidas de ácidos fortes e seus sais em uma área do Complexo Petroquímico de Camaçari – Incinerador de resíduos líquidos da CETREL**. 1996. Tese (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

COX, R. A. Particle formation from homogenous reactions of sulphur dioxide and nitrogen dioxide, **Tellus**, XXVI, 1-2, p. 235-240, 1974.

COX, R.A.; PENKETT, S.A. Aerosol formation from Sulphur dioxide in the presence of ozone and olefinic hydrocarbons. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, 68, 1735, 1972.

CULLIS, C. F. & HISCHELER, M.M. Atmospheric Sulphur: Natural and Man-Made Sources. **Atmos. Environ.**, v.14, p.1263, 1980.

DELAFINO, R. J.; SIOUTAS, C.; MAILIK, S. Potential Role of Ultrafine Particles in Associations between Airborne Particle Mass and Cardiovascular Health. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 8, p. 934-946, 2005.

DENNIS, R. (Ed.). **Handbook on Aerosols**. Technical Informationa Center - Energy Research and Development Administration.1976.

DETRAN – Departamento estadual de Trânsito da Bahia, Fevereiro de 2011. Disponível em: [www.detran.ba.gov.br](http://www.detran.ba.gov.br). Acesso em março de 2011.

DOMEÑO, C.; BIASCO, M.; SÁNCHEZ, C.; NÉRIN, C. A fast extraction technique for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from lichens samples used as biomonitors of air pollution: Dynamic sonication versus other methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 569, p. 103-112, 2006.

DUCATTI, A.; VARGAS, V.M.F. Mutagenic activity of airborne particulate matter as an indicative measure of atmospheric pollution. **Mutation Research**, v. 540, p. 67-77, 2003.

DUENAS, C. *et al.* Assessment of ozone variation and meteorological effects in an urban areain the Mediterranean Coast. **The Science of the Total Environment**, 299, p. 97-113, 2002.

FANG, G. et al. Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan. **The Science of the Total Environment**, v. 234, p. 203-212, 1999.

FELIX, F.S.; LICHTIG, J.; SANTOS, L.B.O.; MASINI, J.C. Determination of Cd, Pb and Ni by square wave stripping voltammetry in particulate matter collected in workplace atmosphere of some Brazilian industrial foundries. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, n. 4, p. 801-807, 2005.

FINLAYSON-PITTS, B. J. The Reaction of NO<sub>2</sub> with NaCl and Atmospheric Implications of NOCl Formations. **Nature**, 306, 676, 1983.

FREITAS, A.M.; SOLCI, M.C. Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1750-1754, 2009.

FRIEDLANDER, S.K. Chemical element balances and identification of air pollution sources, **Environmental Science and Technology**, vol. 7, number 3, p. 235-240, 1973.

FUNASAKA, K. *et al.* Size distributions and characteristics of atmospheric inorganic particles by regional comparative study in Urban Osaka, Japan, **Atmospheric Environment International – Asia**, 37, p. 4597 – 4605, 2003.

GILLI, G.; TRAVERSI, D.; ROVERE, R.; PIGNATA, C.; SCHILIRO, T. Airborne particulate matter: Ionic species role in different Italian sites. **Environmental Research**, v. 103, p. 1-8, 2007.

GIODA, A., *et al.* Evaluation of air quality in Volta Redonda, the main metallurgical industrial city in Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 15, n. 6, p. 856-864, 2004.

GREEN, W., Maritime and mixed maritime- continental aerosols along the coast of southern Califórnia, **Journal of Geophysical Research**, v. 77, n. 27, p.20, 1972.

GOMES, M.J.M. Ambiente e pulmão, **J. Pneumol**, n. 28., 2002.

GUILBAULT, G. G. **Practical Fluorescence**, 2<sup>a</sup> edição. Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1990.

HARLEY, M.D. *et al.* Organic aerosol formation during the atmospheric degradation of toluene, **Environ. Sci. Technol.**, 35, p. 1358-1366, 2001.

HARPER, S.L.; WALLING, J.F.; HOLLANDA, O.M.; PRANGER, L. J. Simplex optimization of multielement ultrasonic extraction of atmospheric particulates. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 1553-1557, 1983.

HARRISON, R.M.; STEDMAN, J.; DERWENT, D.; New Directions: Why are PM<sub>10</sub> concentrations in Europe not falling. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 8, p. 603-606, 2008.

HARRISON, R.M., YIN, J. Particulate Matter in the atmosphere : wich particle properties are important for its effects on health?. **The Science of Total Environment**, 249, p. 85 – 101, 2000.

HARRISON, R.M., SMITH, D. J. T., The chemical composition of atmospheric aerosols: What can it tell us, **Journal of Aerosol Science**, v. 23, suppl. 1, p. 5853-5856, 1992.

HARRISON, R.M., PIO, C.A. Major ion composition and chemical associations of inorganic atmospheric aerosols, **Environmental Science and Technology**, 17, p. 169-174, 1983.

HARRISON, R. M., PIO, C. A. Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin, **Atmospheric Environment**, v. 17, n. 9, p. 1733-1738, 1983.

HAYS, M.D.; CHO, S.; BALDAUF, R.; SCHAUER, J.J.; SHAFER, M. Particle size distributions of metal and non-metal elements in a urban near-highway environment, **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 925-934, 2011.

HARRISON, R.M., ALLEN, A.G. Measurements of Atmospheric HNO<sub>3</sub>, HCl and Associated Species on a Small Network in Eastern England. **Atmospheric Environment**, v. 24A, n. 02, p.369-376, 1990.

HAZI, Y., HEIKKINEN, M.S.A, COHEN, B.S. Size distribution of acidic sulfate ions in fine ambient particulate matter and assessment of source region effect, **Atmospheric Environment**, 37, p. 5403 – 5413, 2003.

HE, Z. *et al.* Characteristics of PM<sub>2.5</sub> species and long-range transport of air masses at Tae'an background station, South Korea, **AE International- Asia, Atmospheric Environment**, 37, p. 219- 230, 2003.

HELLER-ZEISLER, S. F.; ONDOV, J.; ZEISLER, R. Collection and characterization of a bulk PM<sub>2.5</sub> air particulate matter material for use in reference materials. **Biological Trace Element Research**, v. 71-72, p. 195-202, 1999.

HEYDER, J. Factors influencing Total deposition of ultrafine aerosol particles in the human respiratory Tract. **J.Aerosol Particles**, v.17, n.3, p. 328-332, 1986.

HINDS, W.C. **Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles**. John Wiley & Sons, NY., 1982.

HO, K.F., *et al.* Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong Kong, **Atmospheric Environment International – Asia**, v. 37 , p. 31-39, 2003.

HU, M. *et al.* Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China, **Atmospheric Environment**, 36, p. 5853-5859, 2002.

HUEGLIN, C. ; GEHRIG, R.; BALTENSPERGER, U.; GYSEL, M.; MONN, C. ; VONMONT, H. Chemical characterization of PM 2.5, PM 10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland, **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 637-651, 2005.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Censo 2010. Disponível em: <http://www.censo2010.ibge.gov.br>. Acesso em março de 2011.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007. Fourth Assessment Report (AR4). Technical Summary of the working group I report. 2007. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/>.

ISRAEL, G.W. *et al.* The Berlin smog project-description and summary of results, **Atmospheric Environment**, v. 18, n. 10, p. 2071-2088, 1984.

JANSSEN, N. A. H., *et al.* Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 8, p. 1185-1193, 1997.

JENG, H. A. Chemical composition of ambient particulate matter and redox activity. **Environ. Monit. Asses.**, v. 168, p. 597-606, 2010.

JOHN, W. *et al.* A new method for nitric acid and nitrate aerosol measurement using the dichotomous sampler , **Atmospheric Environment** , v. 22 , n. 8 , p. 1627 – 1635, 1988.

JOSHI, S. D., PANDYA, G. H., PHADKE, K. M., TAJNE, D. S., JAIN, A. K., GAJRANI, C. P. & YENNAWAR, P. K. An investigation into the Acid Content of Aerosols in the Ambient Air at the Taj Mahal, Agra. **Environ. Poll.**, v.58, p.87-96, 1989.

JR. LODGE, J. P. *et al.* Non health effects of airborne particulate matter, **Atmospheric Environment**, v. 15, p. 431-482, 1981.

JUNIOR, D. A. Qualidade do ar em escolas de Curitiba. **Dissertação (Mestrado)**, Universidade Positivo, Curitiba, Paraná, p. 1 - 130, 2008.

JUNGE, C. E. **Air Chemistry and Radioactivity**, Academic Press, N.Y., 1963.

KADOWAKI, S. Size distribution of atmospheric total aerosols, sulfate, ammonium and nitrate particulates in the Nagoya area, **Atmospheric Environment**, v. 10, issue 1, p. 39-43, 1976.

KANEYASU, N. *et al.* Chemical forms and sources of extremely high nitrate and chloride in winter aerosol pollution in the Kanto plain of Japan, **Atmospheric Environment**, 33, p. 1745 – 1756, 1999.

KARANASIOU, A.A. ; THOMAIDIS, N.S. ; ELEFThERIADIS, K.; SISKOS, P.A. Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry, **Talanta**, v. 65, p. 1196-1202, 2005.

KENDALL, M.; PALA, K.; UCAKLI, S.; GUCER, S. Airborne particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) and associated metals in urban Turkey. **Air Qual. Atmos. Health**, 2011.

KERMINEN, V.M. *et al.* Ion Balances of size-resolved tropospheric aerosol samples : implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols, **Atmospheric Environment**, 35 , p. 5255-5265, 2001.

KLOCKOW, D. *et al.* Critical Review of Sampling Techniques and Determination Methods for Atmospheric Strong Acids, **6th Session European Summer-School on Environmental Analysis**, KFA/FRG, May 28 – June, 8, 1979.

KIM, E., HOPKE, P.K., KENSKI, D.M., KOERBER, M. Sources of fine particles in a rural midwestern U.S. area. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 4953-4960, 2005.

KIM, Y.P., SEINFELD, J.H. Atmospheric Gas- aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> , and Mg<sup>2+</sup>, **Aerosol Science and Technology**, v. 22, p. 93–110, 1995.

KIM, P., RHO, C. Size Distributions of Atmospheric Aerosols in Seoul, **Atmospheric Environment**, v. 20, n. 10, p. 1837 – 1845, 1986.

KNAAPEN, A. M.; SHI, T.; BORM, P. J. A.; SCHINS, R. P. F. Soluble metals as well as the insoluble particle fraction are involved cellular DNA damage induced

by particulate matter. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 234/235, p. 317-326, 2002.

KOK, T. M. C. M.; DRIECE, H. A. L.; HOGERVORST, J.G. F.; BRIEDÉ, J. J. Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter. A review of recent studies. **Mutation Research**, v. 613, p. 103-122, 2006.

KULSHRESTHA, M. J. *et al.* Estimation of  $\text{SO}_4^{2-}$  contribution by dry deposition of  $\text{SO}_2$  onto the dust particles in India, **Atmospheric Environment International – Asia**, v. 37, p. 3057-3063, 2003.

LAURENT, J.; CASELLAS, M.; DAGOT, C. Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 652-660, 2009.

LEH, F., CHAN, K. M. Sulfur compounds- Pollution, health effects, and biological function, **Journal of Chemical Education**, v. 50, n. 4, p. 246-247, 1973.

LENSCHOW, P. *et al.* Some ideas about the sources of  $\text{PM}_{10}$ , **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 23-33, 2001.

LIMA, D. C. **Aplicação de técnicas de análise multivariada na caracterização de parâmetros avaliados durante o desenvolvimento de material de referência – certificação de amostra de farinha de trigo.** 2009. Tese (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

LIU, L. J. S. *et al.* Comparison of aerosol acidity in urban and semirural environments, **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 8, p. 1237-1245, 1996.

MAENHAUT, W.; CHI, X.; Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and West Europe: Implications for EU air pollution policies, **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 315-326, 2007.

MAGE, D. *et al.* Urban air pollution in megacities of the world, **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 5, p. 681-686, 1996.

MAMANE, Y., MEHLER, M. On the nature of nitrate particles in a coastal urban Area, **Atmospheric Environment**, v.. 21, n. 09, p. 1989-1994, 1987.

MARCAZZAN, G.M. *et al.* Characterization of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4639-4650, 2001.

MARIN, M. R. P.; GIL, E. P.; BLÁZQUEZ, L. C., MARTINEZ, J. L. Determination of trace metals and major elemental profiles in street dust samples by fast miniaturized ultrasonic probe extraction and ICP-MS. **Talanta**, 2011.

MATSUMOTO, K., TANAKA, H. Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride: an approach based on phase equilibrium, **Atmospheric Environment**, v.. 30, n. 4, p. 639 – 648, 1996.

MEHLMANN, A., WARNECK, P. Atmospheric gaseous HNO<sub>3</sub>, particulate nitrate and aerosol size distribution of major ionic species at a rural site in Western Germany, **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 17, p. 2359-2373, 1995.

MÉSZÁROS, A. On the size distribution of atmospheric aerosol particles of different composition, **Atmospheric Environment**, v. 11, p. 1075-1081, 1977.

MINAMI, Y. *et al.*, Deposition of sulfate, chloride and sodium at Japanese meteorological observatories and on the western North Pacific, **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 38, n. 4, p. 579-589, 1990.

MIRANDA, R.M. **Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo**. 2001. *Tese (Doutorado)*, Universidade de São Paulo.

MORENO, T., *et al.* Recreational atmospheric pollution episodes: Inhalable metalliferous particles from firework displays. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 913-922, 2007.

MULLER, K. Determination of aldehydes and ketones in the atmosphere – a comparative long time study at an urban and a rural site in eastern Germany, **Chemosphere**, v. 35, p. 2093-2106, 1997.

MURANSZKY, G., et al. Chemical Characterization of PM<sub>10</sub> fractions of urban aerosol. **Microchemical Journal**, v. 98, p. 1-10, 2011.

NEUBERGER, M., MOSHAMMER, H., KUNDI, M. Declining ambient air pollution and lung function improvement in Austrian children, **Atmospheric Environment**, 36, p. 1733-1736, 2002.

NIESSNER, R., KLOCKOW, D. Sampling and Analysis of Air Constituents: A Survey. **Atmospheric Pollution**, Ed. E.E. Picket, Hemisphere Publishing Corporation, p. 191 – 213, 1986.

NING, D. T., ZHONG, L. X., CHUNG, Y. S. Aerosol size distribution and elemental composition in urban areas of northern China, **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 13, p. 2355-2362, 1996.

NOGUEIRA, E. M. **Estudo e caracterização de espécies químicas na atmosfera da cidade de Feira de Santana, Bahia**. 2005. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

NOGUEIRA, EDNA MADEIRA. **Determinação de Cloreto, Nitrato e Sulfato no Material Particulado Atmosférico Fracionado por Tamanho no Recôncavo Baiano**. 1992. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

ODABASI, M. , BAGIROZ, H. O. Sulfate dry deposition fluxes and overall deposition velocities measured with a surrogate surface, **The Science of the Total Environment**, 297, p. 193-201, 2002.

OLIVEIRA, C.; ALVES, C.; PIO, C. A. Aerosol particle size distributions at a traffic exposed site and in a urban background location in Oporto, Portugal. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 928-933, 2009.

OLIVEIRA, M. G. L. **Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências Atmosféricas), Universidade de São Paulo, São Paulo.

OYAMA, B. S. **Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo**. 2010. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo.

PAREKH, P.P. *et al.* Ambient air quality of two metropolitan cities of Pakistan and its health implications, **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 52971-5978, 2001.

PARK, S.S., KIM, Y.J. PM<sub>2.5</sub> particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, **Atmospheric Environment International – Asia**, 38, 1459-1471, 2004.

PARMAR, R.S. *et al.* Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra, **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 693-702, 2001.

PATHAK, R.K. *et al.* Acidity and concentrations of ionic species of PM<sub>2.5</sub> in Hong Kong, AE-International, **Atmospheric Environment**, 27, p. 1113 – 1124, 2003

PÉREZ, C., *et al.* Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of As, Bi, Se(IV) and Te(IV) in aqua regia extracts from atmospheric particulate matter using multivariate optimization. **Analytica Chimica Acta**, v. 526, p. 185-192, 2004.

PILINIS, C.; PANDIS, S. N., SEINFELD, J. H. Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosols size and composition, **Journal of Geophysical Research**, v. 100, n. D9, p. 18739-18754, 1995.

PITTS, B, J, F.; PITTS, J, N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications**. San Diego, USA: Academic Press, 265-288, 2000.

PITTS, B. J., PITTS, J.N. Tropospheric air pollution : ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles, **Science**, v. 276, p. 1045, 1997.

PITTS, B.J.F. & PITTS Jr., J.N. **Atmospheric Chemistry - Fundamentals and Experimental Techniques**. John Wiley & Sons, New York, 1986.

PRAKASA, P. S. *et al.* Measurements of wet and dry deposition at an urban location in India, **Atmospheric Environment**, v. 26B, n. 1, p. 73-78, 1992.

PUN, B.K., SEIGNEUR, C. Sensitivity of Particulate Matter nitrate formation to precursor Emissions in the California San Joaquin Valley, **Environment Sci. Technol**, v. 35, p. 2979 – 2987, 2001.

QUEIROZ, P.G. M.; JACOMINO, V.M.F.; MENEZES, M. A. B. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1233-1239, 2007.

QUEROL, X., *et al.* PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain, **Atmospheric Environment**, 35, p. 6407 – 6419, 2001.

QIN, Y., ODUYEMI, K. Chemical composition of atmospheric aerosol in Dundee, UK, **Atmospheric Environment International – Europe**, 37, p. 93-104, 2003.

RYÑO, M., *et al.* Comparison of pressurized fluid extraction, Soxhlet extraction and sonication for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air and diesel particulate matter. **J. Environ. Monit.**, v. 8, p. 488-493, 2006.

RIFFO-MORALES, J.J.; RICHTER, P. Rapid determination of inorganic elements in airborne particulate matter by using acidified subcritical-water

extraction and inductively-coupled plasma-optical-emission spectrometry, **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 380, p. 129-134, 2004.

RUYZ, A., et al. Characterization and in vitro biological effects of concentrated particulate matter from Mexico City. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 583-592, 2006.

SALSABIL, M. R.; PROROT, A.; CASELLAS, M.; DAGOT, C. Pre-treatment of activated sludge: Effect of sonication on aerobic and anaerobic digestibility. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 327-338, 2009.

SALMON, L. *et al.* Retrospective Trend Analysis of the Content of UK Air particulate Material 1957 - 1974, **The Science of The Total Environment** , 9 , p. 161 – 200, 1978.

SANDRONI, V.;SMITH, C. M. M.; DONOVAN, A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. **Talanta**, v. 60, p. 715-723, 2003.

SEIGNEUR, C., SAXENA, P. A study of atmospheric acid formation in different environments, **Atmospheric Environment**, v. 18, n. 10, p. 2109-2124, 1984.

SEINFELD, J.; PANDIS, S, P. **Atmospheric Chemistry and Physics**. New York: John Wiley & Sons, 1998, 49-162.

SHARMA, Y. K., PATIL, R. S. Size distribution of atmospheric aerosols and their source identification using factor analysis in Bombay, India, **Atmospheric Environment**, v. 26B, n. 1, p. 135-140, 1992.

SHAW, M. J.; HADDAD, P. R. The determination of trace metal pollutants in environmental matrices using on chromatography. **Environment International**, v. 30, p. 403-431, 2004.

SIEVERING, H. *et al.* Nitric Acid, particulate nitrate and Ammonium in the Continental free Troposphere: Nitrogen Deposition to an Alpine Tundra Ecosystem, **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 14, p. 2527 – 2537, 1996.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Pioneira, São Paulo. 2006.

SOLOMON, P. A. *et al.* Chemical characteristics of PM10 aerosols collected in the Los Angeles area, **JAPCA**, 39, p. 154-163, 1989.

SONG, C.H., CARMICHAEL, G.R. The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport, **Atmospheric Environment**, 33, p. 2203-2218, 1999.

SPOKES, L.; JICKELLS, T.; JARVIS, K. Atmospheric inputs of trace metals to the northeast Atlantic Ocean: the importance of southeasterly flow, **Marine Chemistry**, v. 76, p. 319-330, 2001.

STREETS D.G., WALDHOFF, S.T. Present and future emissions of air pollutants in China: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and CO, **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 363-374, 2000.

TAVARES, T. M. *et al.* The influence of seaspray on the atmospheric chemistry of the Reconcavo of Bahia, Brazil, **Revista Internacional de Contaminacion Ambiental**, v.9, suplemento 2, p. 50-66, 1993.

TAVARES, T.M. & ROCHA, V.C. **Poluição Atmosférica na Baía de Todos os Santos: Estudos de Caso**. Análise e Dados, Salvador, v. 1, n. 2, p. 51-57, set. 1991.

TAVARES, T. M. **Avaliação de efeitos das emissões de Cádmio e Chumbo em Santo Amaro, Bahia**. 1990. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo.

TEINILA, K. *et al.* Chemistry and modal parameters of major ionic aerosol components during the NICE campaigns at two altitudes, **Atmospheric Environment**, 38, p. 1481-1490, 2004.

TURLINGTON, J. M.; OLSON, D. A.; STOCKBURGER, L.; MCDOW, S. R. Trueness, precision and detectability for sampling and analysis of organic

species in airborne particulate matter. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 397, p. 2451-2463, 2010.

US EPA - United States Environmental Protection, **Review of National Ambient Air Quality Standards for Ozone: Assessment of Scientific and Technical Information**. OAQPS Staff Paper, EPA 452/R-96-007 Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, 1996.

US EPA - United States Environmental Protection, **Source Apportionment Study Literature Review**, EPA Contract No 68-D-98-006, March 18, 1999.

US EPA - United States Environmental Protection, **National Air Quality and Emissions Trend Report**, 1998, EPA 454/R-00-003, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, 2000.

VALAVANIDIS, A., et al. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). **Chemosphere**, v. 65, p. 760-778, 2006.

VALAVANIDIS, A.; SALIKA, A.; THEODOROPULOLOU, A. Generation of hydroxyl radicals by urban suspended particulate air matter. The role of iron ions. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2379-2386, 2000.

VAN VALIN, C. C. *et al.* Aerosol formation, transformation and effects in Denver's emissions plume, *Journal of Geophysical Research*, v. 86, n. C8, p. 7463-7470, 20, 1981.

VIANA, M., et al. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. **Aerosol Science**, v. 39, p. 827-849, 2008.

VIANA, M.; MAENHAUT, W.; CHI, X.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and West Europe: Implications for EU air pollution policies, **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 315-326, 2007.

VOUTSA, D.; SAMARA, C.; KOUIMTZIS, T.; OCHSENKÜHN, K. Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 4453-4462, 2002.

W.VAN LOON G.; DUFFY, S. **Environmental chemistry: A global perspective**. New York:, Oxford University Press, 2<sup>a</sup> ed., 2005, 125-162.

WALDMAN, J. M. *et al.* Wintertime measurements of aerosol acidity and trace elements in Wuhan, a city in central China, **Atmospheric Environment**, v. 25B, n. 01, 1991.

WANG, H.; JOHN, W. Characteristics of the Berner impactor for sampling inorganic ions. **Aerosol Science and Technology**, v. 8, n. 2, p. 157-172, 1988.

WANG, C. F. ; MIAU, T.T.; PERNG, J.Y.;YEH, S.J.; CHIANG, P. C.; TSAIT,H. T.; YANG, M. H. Multi-element analysis of airborne particulate matter by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, **Analyst**, v. 114, p. 1067-1070, 1989.

WANG, C. F. ; CHEN, W. H. ; YANG, M. H. ; CHIANG, P. C. Microwave decomposition for airborne particulate matter for the determination of trace elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, **Analyst**, v. 120, p. 1681-1686, 1995.

WANG, C. F. ; CHINN, C. J. ; CHIANG, P. C. Multielement analysis of suspended particles collected with a Beta-Gauge monitoring system by ICP Atomic Emission Spectrometry and Mass Spectrometry, **Analytical Sciences**, v. 14, p. 763-768, 1998.

WANG, C. X.; ZHU, W.; PENG, A.; GUICHREIT, R. Comparative studies on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing, China, and in Delft, the Neterlands, **Environment International**, v. 26, p. 309-313, 2001.

WANG, Y. *et al.* The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing, **Atmospheric Environment**, 39, p. 3771-3784, 2005.

WARNECK, P. Sources of aerosol particles in the atmosphere, Comunicação pessoal in **Instrumentation and Measurement Methodologies in Atmospheric Chemistry Research**, UFBA, Salvador, 1996.

WARNECK, P. **Chemistry of the Natural Atmosphere**. Academic Press, Inc. New York, 1988.

Westech Instrument Service e Publicity Folder. Ilustração disponível em <http://www.westechinstruments.com/index.asp>.

WEXLER, A S., SEINFELD, J. H. The distribution of ammonium salts among a size and composition dispersed aerosol, **Atmospheric Environment**, v. 24 A, n. 5, p. 1231 – 1246, 1990.

WHITBY *et al.* **Journal of Colloidal Interface Science**, 39, p. 177, 1972.

WHITBY, K.T. The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols, **Atmospheric Environment**, v. 12, p. 135 – 159, 1978.

WILSON, R., SPENGLER, J.D. ED. **Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects**, Harvard University Press, 259, USA, 1996.

WITT, M.; MEHERAN, N.; MATHER, T. A.; HOOG, J. C. M.; PYLE, D. M. Aerosol trace metals, particle morphology and total gaseous mercury in the atmosphere of Oxford, UK, **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 1524-1538, 2010.

WITT, M.; BAKER, A.R.; JICKELLIS, T. D. Atmospheric trace metals over the Atlantic South Indian Oceans: Investigation of metal concentrations and lead isotope ratios in coastal and remote marine aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5435-5451, 2006.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air Quality Guidelines – Global Update, 2005.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Selected Methods of Measuring Air Pollutants**, 112, Geneva, 1976.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Sulfur oxides and suspended particulate matter; Environmental Health Criteria 8**, Geneva, 1979.

XIAOXIU, L. *et al.* Size fractionated speciation of sulfate and nitrate in airborne particulates in Beijing, China, **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 2581-2588, 2003.

XIU, G. *et al.* Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matter in Shanghai campus ambient, **Atmospheric Environment International – Asia**, v. 38, p. 227-236, 2004.

YANG, H.; HSIEH, L.; CHENG, S. Determination of atmospheric nitrate particulate size distribution and dry deposition velocity for three distinct areas, **Chemosphere**, v. 60, p.1447-1453, 2005.

YAO, X., FANG, M., CHAN, C. K. The size dependence of chloride depletion in fine and coarse sea-salt particles, **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 743 – 751, 2003.

YAO, X. *et al.* Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1 – inorganic ions, **Atmospheric Environment International- Asia**, v. 37, p. 2991-3000, 2003.

YAO, X. *et al.* The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China, **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 4223-4234, 2002.

YE, B. *et al.* Concentration and chemical composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai for 1 – year period, **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 499 – 510, 2003.

YIN, J., et al. Major component composition of urban PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Ireland. **Atmospheric Research**, v. 78, p. 149-165, 2005.

YNOUE, R. **Modelagem Numérica da Formação, Crescimento e Transporte das Partículas Inorgânicas Secundárias Constituintes do Aerossol Urbano na Região Metropolitana de São Paulo**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo.

**FORMULÁRIO DE COLETA DE MATERIAL PARTICULADO FRACIONADO POR TAMANHO****INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA – LAQUAM**

ESTAÇÃO: \_\_\_\_\_ ROTÂMETRO: \_\_\_\_\_

INÍCIO COLETA: \_\_\_\_\_ FIM COLETA: \_\_\_\_\_

HORA INÍCIO: \_\_\_\_\_ HORA FIM: \_\_\_\_\_

FLUXO INICIAL: \_\_\_\_\_ FLUXO FINAL: \_\_\_\_\_

TEMPERATURA INICIAL: \_\_\_\_\_ TEMPERATURA FINAL: \_\_\_\_\_

OBS. \_\_\_\_\_

**FORMULÁRIO DE COLETA DE MATERIAL PARTICULADO FRACIONADO POR TAMANHO****INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA - LAQUAM**

ESTAÇÃO: \_\_\_\_\_ ROTÂMETRO: \_\_\_\_\_

INÍCIO COLETA: \_\_\_\_\_ FIM COLETA: \_\_\_\_\_

HORA INÍCIO: \_\_\_\_\_ HORA FIM: \_\_\_\_\_

FLUXO INICIAL: \_\_\_\_\_ FLUXO FINAL: \_\_\_\_\_

TEMPERATURA INICIAL: \_\_\_\_\_ TEMPERATURA FINAL: \_\_\_\_\_

OBS. \_\_\_\_\_

**FORMULÁRIO DE COLETA DE MATERIAL PARTICULADO TOTAL****INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA – LAQUAM**

ESTAÇÃO: \_\_\_\_\_ ROTÂMETRO: \_\_\_\_\_

INÍCIO COLETA: \_\_\_\_\_ FIM COLETA: \_\_\_\_\_

HORA INÍCIO: \_\_\_\_\_ HORA FIM: \_\_\_\_\_

FLUXO INICIAL: \_\_\_\_\_ FLUXO FINAL: \_\_\_\_\_

TEMPERATURA INICIAL: \_\_\_\_\_ TEMPERATURA FINAL: \_\_\_\_\_

MASSA INICIAL: \_\_\_\_\_ MASSA FINAL: \_\_\_\_\_

FILTRO 37mm: \_\_\_\_\_ OBS. \_\_\_\_\_

---

**FORMULÁRIO DE COLETA DE MATERIAL PARTICULADO TOTAL****INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA - LAQUAM**

ESTAÇÃO: \_\_\_\_\_ ROTÂMETRO: \_\_\_\_\_

INÍCIO COLETA: \_\_\_\_\_ FIM COLETA: \_\_\_\_\_

HORA INÍCIO: \_\_\_\_\_ HORA FIM: \_\_\_\_\_

FLUXO INICIAL: \_\_\_\_\_ FLUXO FINAL: \_\_\_\_\_

TEMPERATURA INICIAL: \_\_\_\_\_ TEMPERATURA FINAL: \_\_\_\_\_

MASSA INICIAL: \_\_\_\_\_ MASSA FINAL: \_\_\_\_\_

FILTRO 37mm: \_\_\_\_\_ OBS. \_\_\_\_\_

## ANEXO C

Preparo das soluções para determinação do íon amônio.

*Reagente Fenol  $\cong 0,6 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )*

Dissolve-se separadamente 27,6 g de fenol p.a. e 100 mg de nitroprussiato p.a. em água recentemente deionizada. Transfere-se ambos para o balão volumétrico de 500 mL, completa-se o volume com água deionizada e homogeneiza-se por inversão, no mínimo de 12 vezes. Estoca-se em frasco escuro, na geladeira, onde a solução permanece estável por um mês.

*Solução Alcalina  $\cong 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{NaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ )*

Dissolve-se 120 g de citrato trisódico p.a. e 5 g de hidróxido de sódio p.a. em cerca de 200 mL de água recentemente deionizada, aquece-se até a ebulição para dissolver o citrato e eliminar a amônia. Resfria-se e transfere-se para balão volumétrico de 250 mL. A solução incolor é estocada em frasco escuro e é estável á temperatura ambiente.

*Solução Padrão Estoque ( $\text{NH}_4\text{Cl} \cong 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ )*

Seca-se o cloreto de amônia a 100°C por 2h. Dissolve-se 0,214 g em água deionizada, adiciona-se 1 gota de clorofórmio, para preservá-la, e transfere-se para balão

volumétrico de 200 mL. A solução deve ser guardada em geladeira, permanecendo assim estável por 1 mês.

*Solução Padrão Diluída ( $NH_4Cl$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = 0,1 \text{ } \mu\text{g at N/L} = 0,36 \text{ } \mu\text{g } NH_4^+/\text{L}$ )*

Dilui-se 1 mL da solução padrão estoque em balão volumétrico de 200 mL com água deionizada. Agita-se a solução por inversão. Esta solução deve ser preparada na hora de usar e não deve ser reaproveitada.

*Solução Oxidante: Hipoclorito de Sódio + Solução Alcalina*

Toma-se o volume adequado da solução de hipoclorito de sódio (determinado por titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e dilui-se com solução alcalina, de modo a conter 150 mg de cloro ativo em 100 mL da solução. Prepara-se na hora de usar, em proveta de 50 mL e não se reaproveita a solução. Um volume de 20 - 30 mL dessa solução é suficiente para preparo da curva de calibração (em duplicata) e análise de aproximadamente 100 amostras.

*Dosagem de Cloro Ativo no Hipoclorito de Sódio*

Dissolve-se aproximadamente 0,5 g de KI p.a. em 50 mL de  $H_2SO_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Adiciona-se 1 mL da solução de hipoclorito de sódio (pode ser água sanitária) e titula-se o iodo liberado com solução 0,05 M de tiosulfato de sódio, adicionando-se 0,5 mL de amido

saturado, até a solução azul que está sendo titulada se tornar amarelo pálido. Essa dosagem deve ser feita mensalmente ( $1,00 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0,05 \text{ mol L}^{-1} = 3,54 \text{ mg Cl ativo}$ ).

#### *Solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$*

Dissolve-se 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p.a. em água deionizada, adiciona-se 0,1 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e completa-se o volume em balão volumétrico de 1 L. Deixa-se em repouso por um dia, em recipiente escuro. Padroniza-se somente no dia seguinte.

#### *Padronização da Solução de Tiosulfato*

Pesa-se com exatidão 1,7835 g de  $\text{KIO}_3$  p.a., previamente seco a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, dissolve-se em água deionizada e transfere-se para balão volumétrico de 500 mL. A 25 mL dessa solução, adiciona-se aproximadamente 1 g de KI p.a. e 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$  (54 - 56 mL/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. 95 – 98 %). Titula-se com a solução de tiosulfato, sendo a viragem semelhante àquela da dosagem de cloro ativo na solução de hipoclorito.