

KAREN CRISTINA ALMEIDA FRANCISCO

Avaliação da composição química e dos processos de transformação gás/partícula do aerossol atmosférico em uma região litorânea sob influência industrial no estado de São Paulo

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso  
Coorientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Angélica Martins Costa

Araraquara  
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

F818a Francisco, Karen Cristina Almeida  
Avaliação da composição química e dos processos de transformação gás/partícula do aerossol atmosférico em uma região litorânea sob influência industrial no estado de São Paulo / Karen Cristina Almeida Francisco. – Araraquara : [s.n.], 2017  
137 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Arnaldo Alves Cardoso

Coorientador: Maria Angélica Martins Costa

1. Química atmosférica. 2. Aerossóis. 3. Gases. 4. Química ambiental. 5. Mudanças climáticas. I. Título.

KAREN CRISTINA ALMEIDA FRANCISCO

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química, Universidade Estadual Paulista,  
como parte dos requisitos para obtenção do  
título de Mestra em Química.

Araraquara, 22 de fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso (Orientador)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP

  
Dr. Andrew George Allen  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP

  
Profª Drª Maria Lúcia Arruda de Moura Campos  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras / USP / Ribeirão Preto - SP

## DADOS CURRICULARES

### IDENTIFICAÇÃO

**Nome:** Karen Cristina Almeida Francisco

**Nacionalidade:** brasileira

**Naturalidade:** Campinas - SP

**Nascimento:** 16/05/1991

### ENDEREÇO PROFISSIONAL

Laboratório Química Ambiental e Espectroanalítica  
Departamento de Química Analítica, Instituto de Química  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Rua Prof. Francisco Degni, nº55 – Araraquara – SP  
CEP: 14800-060

Telefone: 16 3301-9600 (ramal 9736)

**Endereço eletrônico:** karenfrancisco@hotmail.com

### FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

#### Graduação

Bacharelado em Química

Conclusão: 31 de janeiro de 2015

Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,  
Araraquara, Brasil

#### Iniciação científica

Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de sulfito livre em  
bebidas

Período: 2013-2015

Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP  
Orientador: Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso

### PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

#### Apresentação de trabalho

18º Encontro Nacional de Química Analítica, 19-21 de setembro de 2016,  
Florianópolis/SC – Brasil. Apresentação de pôster: Caracterização química do  
aerossol de Caraguatatuba como forma de avaliar impactos de atividades antrópicas  
na região litorânea.

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 25-28 de maio de 2015,  
Águas de Lindóia/SP – Brasil. Apresentação de pôster: Desenvolvimento de método  
analítico para determinação de sulfito livre em bebidas.

17º Encontro Nacional de Química Analítica, 6-9 de outubro de 2013, Belo  
Horizonte/MG – Brasil. Apresentação de pôster: Desenvolvimento de método  
simples utilizando scanner de mesa para determinação de sulfito em vinho branco.

XXV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 10-12 de novembro de 2013, Barra Bonita/SP – Brasil. Apresentação de pôster: Desenvolvimento de método simples utilizando scanner de mesa para determinação de sulfito em vinho branco.

## AGRADECIMENTOS

*À Deus por ter me dado saúde e força para alcançar mais um objetivo da minha vida.*

*Ao prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso pela oportunidade de aprendizagem, pela confiança e paciência e por sua orientação na construção e direcionamento desse trabalho.*

*À prof. Dr. Maria Angélica Martins Costa pelo envolvimento e dedicação na concretização desse trabalho, pela companhia nas horas de trabalho, diversão e aventuras na Serra do Mar.*

*Aos meus pais, Marcia e José Luis, pelo amor, apoio e dedicação para que pudesse chegar até aqui.*

*À minha família por todo incentivo, apoio e por sempre torcerem por mim.*

*À todos que estiveram presentes no grupo de Química Ambiental e Espectroanalítica durante esse período, Michele, Carol, Juliano, João, Pedro, Gabriela, Isabela e Joaquim, pela convivência, aprendizados e prontidão em sempre ajudar no que fosse possível.*

*Aos técnicos João e Luciana e ao prof. Dr. Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes pelo auxílio com o trabalho no cromatógrafo.*

*Aos colegas de laboratório de outros grupos, Saily, Hernan, Adriana pela agradável companhia.*

*Ao Instituto Florestal de São Paulo por ter permitido a realização das amostragens no Parque Estadual da Serra do Mar, núcleo de Caraguatatuba.*

*À equipe de funcionários do PESH, Miguel, Luiz Carlos, Camila, Gabi, Alvimar, seu Antônio, Caio, Tiago, Cris, Lourdes e Rosana por todo auxílio, prestatividade e pela ajuda com o trabalho de campo.*

*À dona Eliane, que foi uma “vizinha” durante o trabalho de campo, por toda atenção e generosidade.*

*À Pousada Alto da Serra por ter permitido a realização de amostragens no local, pela acomodação e por toda atenção e auxílio.*

*À Ana Flávia pela companhia no trabalho de campo e coragem nas horas de aventura.*

*À Prof. Dr. Elizabeth Alves Pereira e ao Dr. Luis Moreria Gonçalves pelas contribuições durante a banca de qualificação.*

*Ao Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas pela prontidão em fornecer os parâmetros meteorológicos.*

*Ao João Flávio e ao Maicon por terem ajudado com o material e na construção dos amostradores “filter pack”.*

*Aos amigos, principalmente, Erika, Max, Ale e Vitor, pelo carinho, paciência e compreensão nas horas difíceis e por alegrarem os momentos de descontração.*

*Aos funcionários da seção de pós-graduação e da biblioteca pelo atendimento, esclarecimentos e suporte técnico.*

*À CAPES pela bolsa de estudo.*

*Ao Instituto de Química.*

*À todos aqueles que estiveram envolvidos e de alguma maneira colaboraram para a realização desse trabalho.*

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém, leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos.”

*(Paulo Baleki)*

## RESUMO

Este estudo foi desenvolvido com o objetivo de avaliar possíveis impactos de fontes antropogênicas na composição da atmosfera no litoral norte do estado de São Paulo, município de Caraguatatuba. Desde a primeira década do século XXI, este local sofre forte impacto de mudanças nas atividades econômicas impulsionadas pelo projeto de extração de óleo e gás contidos em reservas do pré-sal, pois a região é um dos polos de recebimento e distribuição de petróleo e derivados. Espera-se que o contínuo aumento das instalações industriais, trânsito de veículos e embarcações e expansão da área urbana tenham continuidade ainda por muitos anos. Apesar dos possíveis efeitos que essas mudanças podem causar no ambiente não existe nenhum dado sobre composição da atmosfera local e este trabalho apresenta as primeiras medidas de gases ácidos e aerossol atmosférico. As amostragens foram feitas próximo aos limites da área urbana e, de forma concomitante, no alto da Serra do Mar e com isso buscou-se reconhecer possíveis alterações na composição química de gases e aerossol durante os processos de circulação de ar que usualmente ocorrem entre o continente e o oceano e que são influenciados também pelas emissões locais e reações fotoquímicas. Para avaliá-los foi feita caracterização química da atmosfera em relação aos componentes iônicos solúveis do aerossol, aos gases ácidos na fase gasosa e à amônia. Os aerossóis foram coletados por amostrador Hi-Vol, para distribuição do material particulado em seis faixas de tamanho, e por amostrador sequencial do tipo "filter pack". Este amostrador coleta aerossóis, fazendo sua separação em faixa  $> 3,5 \mu\text{m}$  (aerossol grosso) e  $< 3,5 \mu\text{m}$  (aerossol fino), gases ácidos e amônia. As determinações químicas das espécies coletadas foram realizadas pela técnica de cromatografia de íons. Como esperado, os processos de emissão por fontes naturais são de grande importância para a formação do aerossol local, destacando-se a abundância do aerossol marinho emitido de forma direta pelo oceano. Porém, o aerossol de origem marinha sofre transformações na atmosfera pela sua interação com espécies ácidas de origem antropogênica. As principais espécies componentes das frações mais grossas foram sódio, cloreto e nitrato, concentrando-se nas partículas com diâmetro entre  $3,0$  e  $7,2 \mu\text{m}$ . O aerossol mais fino possuía maior composição de amônio, sulfato e nitrato, sugerindo que sua formação ocorre, principalmente, como resultado de reações entre gases ácidos e básicos. Os ácidos HCl e  $\text{HNO}_3$  foram observados nos dois pontos de amostragem. Já o gás  $\text{SO}_2$  foi observado apenas próximo ao nível do mar. Observou-se também que a presença do sulfato de origem não marinha aumentou no aerossol, fato que sugere a incorporação no aerossol do enxofre presente originalmente na forma de  $\text{SO}_2$ , tanto no aerossol grosso como fino, durante o transporte para altitude mais elevada. Maior concentração para componentes químicos de origem secundária foram obtidas durante o dia, indicando a dependência de emissões antropogênicas e das reações fotoquímicas para a formação do aerossol. Porém, são necessários estudos complementares para entender como a intensificação de emissões antropogênicas poderá alterar a acidez atmosférica e o papel do aerossol de atuar como núcleo de condensação de nuvem e, conseqüentemente, afetar os padrões de precipitação da região, além de interferir nos ciclos biogênicos por conta da alteração da composição das espécies depositadas sobre o ecossistema.

**Palavras-chave:** Química atmosférica. Aerossol. Transformação gás/partícula. Região litorânea. Floresta tropical.

## ABSTRACT

This study was developed with the objective of evaluating the possible impacts of anthropic sources on the composition of the atmosphere of a littoral region (Caraguatatuba) located in the state of São Paulo (Brazil). This coastal region is under heavy impact from emissions of various compounds into the atmosphere. The site was chosen as a receiving center for oil and gas extraction products from deepwater reserves known as "pre-sal". The continued growth of industrial facilities, increased traffic of vehicles and ships, along with expansion of the urban area is expected to increase in the coming years. Despite the possible effects on the environment, there is no data on the composition of the local atmosphere. This work presents the first measurements made in the atmosphere of acid gases and aerosol. The samplings were made close to the urban limits of the city and concomitantly at a sampling point located high in the mountains. Possible changes in the chemical composition of gases and aerosols during air circulation processes, which usually occur between the continent and the ocean, have been studied. These processes are mainly influenced by local emissions, photochemical reactions and air circulation. Samples of formic acid, acetic acid, sulfur dioxide, hydrogen chloride and nitric acid were collected using sequential filtration with cellulose filters treated with sodium carbonate. Ammonia was collected with cellulose filter impregnated with oxalic acid. Samples of particulate matter were collected between in coarse  $> 3.5 \mu\text{m}$  and fine  $< 3.5 \mu\text{m}$  fractions and using a high-volume sampler operated at a flow rate of  $1140 \text{ L min}^{-1}$ , onto glass fiber filters. This sampler collected particulates matter using a six-stage (including backup filter) cascade impactor, with aerodynamic cutoffs for the individual stages of 7.2, 3.0, 1.5, 0.95, and  $0.49 \mu\text{m}$ . The soluble ionic components of the aerosol, acid gases and ammonia were quantified using the ion chromatography technique. Fine particles are typically composed of secondary species as nitrates, sulfates and ammonium species.  $\text{SO}_2$  gas was only observed near sea level. HCl and  $\text{HNO}_3$  acids were observed at the two sampling points. Higher concentrations of secondary species were obtained during the day, indicating the dependence of anthropic emissions and photochemical reactions. Changes in chemical composition and particle size during transport to higher altitudes have been observed, showing the important role of atmospheric aerosol in maintaining atmospheric neutrality. However, complementary studies are needed to understand how the intensification of anthropogenic emissions could alter atmospheric acidity and even changes in the role of the aerosol to act as a nucleus of cloud condensation and, consequently, affect the precipitation patterns of the region. Other important factor, which needs to be considered, is the role of the deposition of particulate matter on rain forest because increasing the deposition rate can affect the ecology of the forest.

**Keywords:** Atmospheric chemistry. Aerosol. Gas/particle transformation. Coastal region. Rain forest.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. ....	21
<b>Figura 2</b> - Reação de ozonólise de olefinas.....	33
<b>Figura 3</b> - Formação de ácidos carboxílicos pela oxidação de hidrocarbonetos aromáticos. ....	34
<b>Figura 4</b> - Mapa esquemático da disposição dos campos de extração da Bacia de Santos e dos gasodutos entre as reservas do pré-sal e o campo Mexilhão. ....	36
<b>Figura 5</b> - Limites territoriais do município de Caraguatatuba. ....	41
<b>Figura 6</b> - Relevo próximo ao município de Caraguatatuba, (ESC: 1: 1 000).....	42
<b>Figura 7</b> - Localização dos sítios amostrais no município de Caraguatatuba e da Unidade de Tratamento do Gás Monteiro Lobato (UTGCA), (ESC: 1: 200 000).....	43
<b>Figura 8</b> - a) Amostrador Hi-Vol modelo TE-5000; b) Adaptador para coleta de material particulado acoplado ao Hi-Vol. ....	46
<b>Figura 9</b> - Amostrador sequencial “filter pack”. ....	47
<b>Figura 10</b> - Imagem de satélite de parte do Estado de São Paulo com os principais aglomerados urbanos próximos ao local de amostragem (ESC: 1: 2 000 000).....	54
<b>Figura 11</b> - Distribuição percentual média das espécies iônicas presentes em cada faixa de tamanho do material particulado amostrado no SPESM (novembro e dezembro de 2015 e fevereiro e março de 2016).....	56
<b>Figura 12</b> - Distribuição da concentração ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) dos cátions a) sódio, b) potássio e c) cálcio coletadas por amostrador de grande volume ao longo das seis faixas de tamanho. ....	58
<b>Figura 13</b> - Distribuição da concentração ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) dos ânions a) cloreto, b) nitrato e c) sulfato coletadas por amostrador de grande volume ao longo das seis faixas de tamanho.....	59
<b>Figura 14</b> - Variação da porcentagem de sulfato não associado à composição do sal marinho coletado pelo Hi-Vol nas análises realizadas mensalmente no SPESM.....	64
<b>Figura 15</b> - Porcentagem de desprendimento de cloreto nas frações coletadas pelo Hi-Vol.....	65

<b>Figura 16</b> - Distribuição percentual média da concentração das espécies iônicas presentes no material particulado coletado por “filter pack” no SPESM a) fração fina e b) fração grossa.....	67
<b>Figura 17</b> - Porcentagem de nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> no material particulado coletado pelo “filter pack”.....	68
<b>Figura 18</b> - Porcentagem de desprendimento de cloreto nas frações finas e grossas. ....	69
<b>Figura 19</b> - Razão entre a $\sum$ cátions/ $\sum$ ânions das partículas coletadas a) pelo Hi-Vol e b) pelo “filter pack”.....	72
<b>Figura 20</b> - Comparação entre os resultados obtidos pelos dois tipos de amostradores utilizados para os cátions a) sódio, b) cálcio, c) potássio e d) amônio presentes no material particulado, em nmol m <sup>-3</sup> , agrupadas em finas e grossas. ....	75
<b>Figura 21</b> - Comparação entre os resultados obtidos pelos dois tipos de amostradores utilizados para os cátions a) cloreto, b) nitrato e c) sulfato presentes no material particulado, em nmol m <sup>-3</sup> , agrupadas em finas e grossas.....	76
<b>Figura 22</b> - Concentrações atmosféricas das espécies gasosas em ppbv na sede do Parque Estadual da Serra do Mar (SPESM). ....	78
<b>Figura 23</b> - Material particulado fino coletado por amostrador de baixo volume de ar no ponto mais alto da Serra (PAS), sendo a) período diurno e b) período noturno. ....	81
<b>Figura 24</b> - Material particulado fino coletado por amostrador de baixo volume de ar no ponto mais baixo da Serra (SPESM), sendo a) período diurno e b) período noturno. ....	82
<b>Figura 25</b> - Material particulado grosso coletado por amostrador de baixo volume de ar no ponto mais alto da Serra (PAS), sendo a) período diurno e b) período noturno. ....	84
<b>Figura 26</b> - Material particulado grosso coletado por amostrador de baixo volume de ar no ponto de mais baixa altitude da Serra do Mar (SPESM), sendo a) período diurno e b) período noturno. ....	85
<b>Figura 27</b> - Variação da fase gasosa inorgânica nos locais de amostragem: a) PAS e b) SPESM.....	86

<b>Figura 28</b> - Variação da fase gasosa em relação às espécies orgânica analisadas nos locais de amostragem.....	89
<b>Figura 29</b> - Variação da concentração das espécies químicas no material particulado fino nos dois pontos de amostragem, a) PAS e b) SPESM. ....	91
<b>Figura 30</b> - Variação da concentração das espécies químicas no material particulado grosso nos dois pontos de amostragem, a) PAS e b) SPESM. ....	92
<b>Figura 31</b> - Razão entre fração grossa/fração fina, a) PAS e b) SPESM. ....	96
<b>Figura 32</b> - Variações das espécies gasosas inorgânicas, sendo a) PAS e b) SPESM. ....	99
<b>Figura 33</b> - Emissões de poluentes atmosféricos por diferentes fontes.....	99
<b>Figura 34</b> - Interação entre gases e partículas grossas no a) PAS e b) SPESM. ...	101
<b>Figura 35</b> - Interação entre gases e partículas finas no a) PAS e b) SPESM. ....	102
<b>Figura 36</b> - Desprendimento de cloreto por volatilização nas amostras coletadas pelo “filter pack” .....	103
<b>Figura 37</b> - Razão de envelhecimento do aerossol marinho.....	104
<b>Figura 38</b> - Porcentagem de sulfato não associado ao sal marinho nos dois locais de amostragem. ....	105
<b>Figura 39</b> - Razão $\sum$ cátions/ $\sum$ ânions MP coletado no “filter pack” .....	107
<b>Figura 40</b> - Composição química do material particulado distribuído por tamanho de partícula a) período diurno e b) período noturno. ....	108
<b>Figura 41</b> - Distribuição dos íons a) sódio, b) cloreto e c) sulfato por faixa de tamanho (nmol m <sup>-3</sup> ). ....	109
<b>Figura 42</b> - Distribuição de nitrato por faixa de tamanho (nmol m <sup>-3</sup> ). ....	110
<b>Figura 43</b> - Porcentagem de desprendimento de cloreto no material particulado coletado pelo Hi-Vol no PAS. ....	111
<b>Figura 44</b> - Porcentagem de sulfato não associado à composição do sal marinho em cada faixa de tamanho. ....	112
<b>Figura 45</b> - Esquema dos principais componentes químicos e transformações que ocorrem no aerossol em Caraguatatuba. ....	114

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Padrões de qualidade do ar estabelecido por órgãos mundiais e brasileiros.....	39
<b>Tabela 2</b> - Esquematização das amostragens. ....	45
<b>Tabela 3</b> - Programa de eluição utilizado nas análises de cátions e ânions. ....	49
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros de mérito analítico obtidos para os cátions. ....	51
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros de mérito analítico obtidos para os ânions. ....	52
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros meteorológicos do período de realização das amostragens.	53
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros meteorológicos referentes ao período de realização da campanha no mês de julho.....	54
<b>Tabela 8</b> - Valores de média ( $\text{mg L}^{-1}$ ), desvio padrão e desvio padrão relativo para ânions e cátions encontrados nos brancos dos filtros de fibra de vidro ( $n=20$ ).....	55
<b>Tabela 9</b> - Balanço iônico das frações do material particulado em cada estágio do Hi-Vol (unidades em $n_{\text{eq}} \text{ m}^{-3}$ ). ....	71
<b>Tabela 10</b> - Balanço iônico médio do material particulado atmosférico em cada faixa de tamanho e período de amostragem.....	113

## LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
<b>CIAGRO</b>	Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas
<b>CLC</b>	Camada Limite Convectiva
<b>CLE</b>	Camada Limite Estável
<b>CLP</b>	Camada Limite Planetária
<b>COVs</b>	Compostos Orgânicos Voláteis
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>DMS</b>	Dimetilsulfeto
<b>ESC</b>	Escala
<b>Hi-Vol</b>	High Volume Sampler
<b>MP</b>	Material Particulado
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	Material Particulado com diâmetro inferior à 2,5µm
<b>MP<sub>10</sub></b>	Material Particulado com diâmetro inferior à 10µm
<b>MPT</b>	Material Particulado Total
<b>MAS</b>	Ácido metanosulfônico
<b>NCN</b>	Núcleo de Condensação de Nuvem
<b>nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Sulfato não associado ao sal marinho
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>PAS</b>	Pousada Alto da Serra
<b>SPESM</b>	Sede do Parque Estadual da Serra do Mar
<b>UTGCA</b>	Unidade de Tratamento de Gás Monteiro Lobato – Caraguatatuba

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>1.1</b>	<b>Fontes de aerossóis e gases na atmosfera</b> .....	19
<b>1.2</b>	<b>Distribuição de tamanho e composição do aerossol</b> .....	20
<b>1.3</b>	<b>Efeitos do aerossol no clima</b> .....	23
<b>1.4</b>	<b>Efeitos do aerossol no meio ambiente</b> .....	24
<b>1.5</b>	<b>Efeitos do aerossol à saúde</b> .....	26
<b>1.6</b>	<b>Química atmosférica dos compostos de enxofre</b> .....	26
<b>1.7</b>	<b>Compostos de nitrogênio reativo na atmosfera</b> .....	28
1.7.1	Considerações sobre os óxidos de nitrogênio .....	29
1.7.2	Considerações sobre a amônia .....	31
<b>1.8</b>	<b>Ácidos carboxílicos na atmosfera</b> .....	32
<b>1.9</b>	<b>Problemática ambiental envolvendo a região litorânea</b> .....	35
<b>1.10</b>	<b>Legislação e monitoramento de poluentes atmosféricos</b> .....	38
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	40
<b>2.1</b>	<b>Objetivos Gerais</b> .....	40
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	40
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	41
<b>3.1</b>	<b>Caracterização da área de estudo</b> .....	41
<b>3.2</b>	<b>Localização do sítio amostral</b> .....	42
<b>3.3</b>	<b>Dados meteorológicos</b> .....	44
<b>3.4</b>	<b>Coleta do material atmosférico</b> .....	44
3.4.1	Amostragem por coletor de grande volume de ar .....	45
3.4.2	Amostragem por coletor de baixo volume de ar .....	46
<b>3.5</b>	<b>Tratamento das amostras</b> .....	48
<b>3.6</b>	<b>Condições cromatográficas de análise</b> .....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	53
<b>4.1</b>	<b>Condições meteorológicas</b> .....	53
<b>4.2</b>	<b>Resultados preliminares na análise dos filtros</b> .....	55
<b>4.3</b>	<b>Análise do aerossol coletado mensalmente no ponto de baixa altitude (SPESM)</b> .....	56
4.3.1	Composição química do material particulado distribuído por faixa de tamanho .....	56
4.3.2	Composição química do material particulado amostrado pelo “filter pack” ...	66

4.3.3	Grau de acidez do material particulado .....	69
4.3.4	Comparações entre os resultados obtidos para composição do MP coletado pelos dois métodos de amostragem .....	73
4.3.5	Fase gasosa .....	76
<b>4.4</b>	<b>Comparação entre os dois sítios amostrais durante a campanha de curta duração</b> .....	<b>79</b>
4.4.1	Composição das partículas finas nos dois locais de amostragem .....	79
4.4.2	Composição das partículas grossas nos dois locais de amostragem .....	83
4.4.3	Caracterização da atmosfera em relação à fase gasosa .....	85
4.4.4	Variação temporal das espécies químicas do aerossol .....	89
4.4.5	Contribuições das espécies gasosas para a formação de partículas .....	100
4.4.6	Grau de acidez do material particulado .....	105
<b>4.5</b>	<b>Variação do material particulado distribuído por faixas de tamanho coletado no ponto de maior altitude (PAS)</b> .....	<b>107</b>
4.5.1	Grau de acidez do material particulado .....	112
<b>4.6</b>	<b>Modelo básico da atmosfera de Caraguatatuba</b> .....	<b>113</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>115</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>117</b>
	<b>ANEXO A</b> - Trajetória das massas de ar .....	<b>117</b>
	<b>ANEXO B</b> – Rosa dos ventos .....	<b>132</b>
	<b>ANEXO C</b> – Amostradores em operação na sede do Parque Estadual da Serra do Mar .....	<b>134</b>
	<b>ANEXO D</b> – Cálculos para tratamento dos dados .....	<b>135</b>
	<b>ANEXO E</b> – Exemplos de cromatogramas das amostras .....	<b>136</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O campo da química atmosférica tem se tornado de intenso interesse público e científico devido aos efeitos deletérios que os poluentes atmosféricos podem provocar na qualidade de vida, na saúde humana e no meio ambiente.

A atmosfera terrestre é composta principalmente pelos gases nitrogênio (78%), oxigênio (21%), argônio (1%) e gás carbônico (0,04%) além de conter vapor de água (0,02 à 4%), gases minoritários e material particulado (D'ALMEIDA; KOEPKE; SHETTLE, 1991). As partículas atmosféricas são uma complexa mistura de espécies químicas originadas de uma variedade de fontes e com diferentes distribuições granulométricas (COLBECK; LAZARIDIS, 2010; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Na linguagem das ciências atmosféricas, partículas sólidas ou líquidas dispersas em um gás, excluindo nuvens e gotas de chuva, são definidas como aerossóis (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). A composição química, microfísica e propriedades ópticas do aerossol governam um grande número de impactos sobre a saúde, o clima e os ecossistemas que incluem formação de chuvas ácidas, efeitos na visibilidade e danos à materiais de construção. As fontes naturais e antropogênicas que liberam material particulado para a atmosfera são numerosas e variadas e determinam as características físicas do aerossol e sua composição química (CALVO et al., 2013).

De uma forma geral, a composição da atmosfera é produto da interação de um complexo conjunto de fatores, dentre os quais destacam-se a magnitude das emissões, o transporte dos poluentes, as transformações químicas e físicas à que estão sujeitos, sua deposição (seca e úmida), a topografia da região e as condições meteorológicas, que podem ser favoráveis ou não à dispersão dos poluentes. (ANDREAE, 2007; CALVO et al., 2013). A composição de gases e materiais particulados na atmosfera é constantemente modificada pelas atividades naturais existentes na superfície do planeta, porém as atividades antropogênicas causaram alterações abruptas na concentração de poluentes nos últimos anos e grandes impactos à sua composição (ROCKSTRÖM et al., 2009).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) divulgou em 2016 que 92% da população mundial vive atualmente em áreas onde os níveis de qualidade do ar ultrapassam os limites mínimos estabelecidos pela entidade. Estima-se que cerca de

3 milhões de mortes ao ano estão relacionadas à exposição dos indivíduos à poluição externa do ar, e chega-se à 6,5 milhões quando soma-se também a poluição interna à esse número. Ainda segundo a Organização, quase 94% dessas mortes ocorrem em decorrência de doenças cardiovasculares, acidente vascular cerebral (AVC), doenças pulmonares obstrutivas crônicas e cânceres de pulmão e 90% são registradas em países de baixa e média renda (WORLD..., 2016).

As partículas de aerossol influenciam o clima pelas mudanças que produzem no balanço radiativo da atmosfera e também pela sua influência nos processos de formação de nuvens e nos padrões de precipitação (ANDREAE, 2007). As consequências dessas modificações são bastante complexas e podem alcançar proporções globais (ROCKSTRÖM, 2009). Mudanças climáticas como o aquecimento global tem destaque entre essas consequências e, segundo relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, a intervenção humana é a principal responsável por esse fenômeno, que deve ser acelerado nos próximos anos como resultado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis para obtenção de energia (KERR, 2007).

Em regiões onde diferentes atividades industriais e urbanas são implantadas é importante que exista um acompanhamento e controle pelo poder público para entender os processos que ocorrem na atmosfera e a forma como a estão afetando para assim evitar impactos ao meio ambiente e à qualidade de vida e saúde da população. Mudanças significativas relacionadas à atividade humana estão ocorrendo no litoral do estado de São Paulo devido às descobertas de reservas petrolíferas na camada do pré-sal. Em 2011, a Petrobrás colocou em operação o gasoduto Lula-Mexilhão, localizado na bacia de Santos, e instalou na cidade de Caraguatatuba uma unidade de recebimento e tratamento do gás natural extraído das bacias (UTGCA). Empreendimentos como este costumam ser apresentados e discutidos como amplamente promissores sob o aspecto financeiro e econômico porém, o lado relacionado aos riscos ambientais são pouco mencionados (ALVES et al., 2010). No caso de atividades ligadas ao setor petroquímico existem riscos previsíveis e de consequências imediatas para o ambiente, como o vazamento de óleo durante a retirada do petróleo do fundo do mar e vazamento de gases em processos nas refinarias, porém, também é preciso prever que emissões contínuas de algumas espécies ocorrem durante a extração, transporte e distribuição do combustível e podem ter efeito nas concentrações de gases e partículas de aerossol

na região, podendo causar impactos ao ambiente a longo prazo e comprometer a vegetação local e a saúde da população, além de provocar danos de alto custo econômico.

### **1.1 Fontes de aerossóis e gases na atmosfera**

Entender a composição da atmosfera requer conhecer os processos relativos à emissão e produção de espécies químicas no ambiente envolvendo as fases gasosa e particulada (CALVO et al., 2013). Os aerossóis podem ter fontes de emissão naturais e antropogênicas e são classificados, quanto ao seu processo de formação, em primários e secundários (SEINFELD; PANDIS, 2006).

O aerossol de origem primária é aquele emitido diretamente da fonte para a atmosfera. As principais fontes naturais de emissão de aerossol primário são spray marinho, vegetação, vulcões e ressuspensões de poeira do solo (SEINFELD; PANDIS, 2006). Aerossol biogênico primário também inclui pólen, fungos, esporos, bactérias e vírus (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

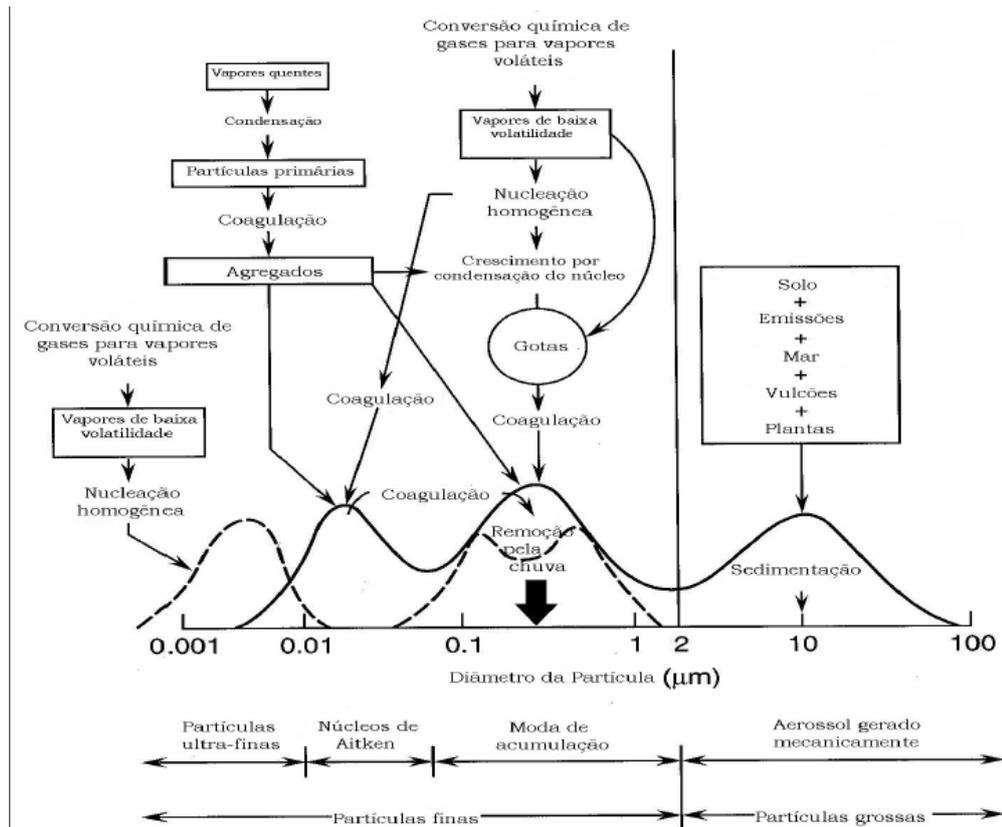
Dentre as fontes antropogênicas primárias, as principais emissões são provenientes de indústrias, veículos, atividades agrícolas e queima de biomassa (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). Atividades agrícolas que emitem aerossol incluem os processos de manejo da terra, aplicação de fertilizante, colheita e queima de resíduos. A queima de biomassa não possui efeito apenas regional pois massas de ar podem transportar os aerossóis para locais a milhares de quilômetros da fonte (CALVO et al., 2013). Processos de combustão industriais e veiculares também são uma importante fonte de gases e partículas para a atmosfera e veículos movidos à diesel emitem cerca de 30 a 70 vezes mais partículas primárias carbonáceas que os veículos movidos à gasolina e equipados com conversores catalíticos (RAVISHANKARA; RUDICH; PYLE, 2015).

Quando uma espécie é emitida para a atmosfera ela está sujeita à transporte, dispersão, transformações físicas, que envolvem mudanças entre fase gasosa e particulada, e à reações químicas (CALVO et al., 2013; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). Partículas secundárias são formadas no interior da atmosfera como resultado de reações entre moléculas de gases, condensação de vapores na superfície de partículas preexistentes ou reações envolvendo a absorção de gases para o interior de gotas líquidas (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Em regiões com grande extensão de vegetação, uma ampla variedade de compostos orgânicos voláteis (COVs) é emitida pela biomassa e sua oxidação na atmosfera pode levar a formação de aerossol orgânico secundário (KEENE; GALLOWAY, 1988). A maior parte do aerossol de origem marinha é primário, mas na superfície de mares e oceanos também podem ser encontrados diversos compostos orgânicos emitidos pelo fitoplâncton, entre eles o dimetilsulfeto (DMS), que são importantes precursores para a formação de sulfato na material particulado em regiões oceânicas (SAVOIE, 1989). A produção de energia a partir de combustíveis fósseis é outra importante fonte de compostos que atuam como precursores de aerossóis secundários (CALVO et al., 2013). Tráfego aéreo e marinho contribuem para a emissão tanto de material particulado quanto de seus precursores gasosos para a atmosfera, embarcações marítimas além de fontes de  $\text{NO}_x$  e compostos carbonáceos particulados (DIMITRIOU, 2015) também foram estimadas como responsáveis por 16% das emissões globais de enxofre e de 54% do total de sulfato na composição do material particulado do Mediterrâneo (CALVO et al., 2013; MARMER; LANGMANN, 2005).

## **1.2 Distribuição de tamanho e composição do aerossol**

A diferenciação pelo diâmetro aerodinâmico é uma das mais importantes formas de classificação do material particulado atmosférico pois auxilia na identificação das fontes emissoras e dos processos envolvidos na sua formação. (CALVO et al., 2013; COLBECK; LAZARIDIS, 2010). Os aerossóis podem ter diâmetros que variam de nanômetros a dezenas de micrômetros e recebem uma classificação modal de acordo com a faixa de tamanho em que se encontram (Figura 1) (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; SEINFELD; PANDIS, 2006). Na prática os limites de cada faixa de tamanho variam de autor para autor, mas a diferenciação dos aerossóis em fino e grosso é a forma mais conhecida em virtude das propriedades características de cada uma delas, que determinarão seus efeitos na saúde, papel na química e física da atmosfera e tempo de permanência, uma vez que possuem processos de emissão, transformação e deposição semelhantes (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; SEINFELD; PANDIS, 2006).



**Figura 1** - Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico.

**Fonte:** adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts (2000).

No geral, partículas com diâmetro superior à 2,5  $\mu\text{m}$  são denominadas de grossas e partículas com diâmetro inferior à 2,5  $\mu\text{m}$  são denominadas de finas. As partículas finas ainda podem ser subdivididas em outros três grupos. Partículas ultrafinas, com diâmetro inferior à 0,01  $\mu\text{m}$ , compõe a moda de nucleação pois são formadas por processos de nucleação homogênea, que envolve reações em fase gasosa. Essas partículas tem um curto intervalo de tempo na atmosfera pois rapidamente coagulam e formam partículas de diâmetros maiores, denominada de núcleo de Aitken. Os núcleos de Aitken compreendem a faixa de tamanho de 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$  e também podem ser formados por processos envolvendo condensação de vapores quentes na superfície de partículas (FARMER; CAPPÀ; KREIDENWEIS, 2015; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). Quando uma partícula está incluída no processo de crescimento o processo é dito heterogêneo (HOLMES, 2007). Processos de nucleação homogênea aumentam a concentração numérica de aerossóis, enquanto que os processos heterogêneos diminuem o número de partículas, mas aumentam sua massa e podem alterar a composição química das

partículas preexistentes (COLBECK; LAZARIDIS, 2010; HOLMES, 2007). Partículas com diâmetro entre 0,1 e 2,5  $\mu\text{m}$  são classificadas como moda de acumulação e são resultantes de condensação de fase gasosa, ou condensação de materiais originados a altas temperaturas, na superfície de partículas, emitidas de forma direta da fonte para a atmosfera ou provenientes dos processos de crescimento e coagulação da faixa de nucleação (COLBECK; LAZARIDIS, 2010; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Por ter forte relação com processos antropogênicos de emissão, na composição de partículas finas são encontrados como constituintes majoritários carbono elementar, hidrocarbonetos, compostos oxigenados e espécies inorgânicas como sulfatos, nitratos além de outros elementos traços (ALVES, 2005; CALVO et al., 2013; COLBECK; LAZARIDIS, 2010). Podem ter um longo tempo de residência na atmosfera e, por conta disso, estão sujeitas a serem transportadas para regiões distantes da fonte de emissão (SEINFELD; PANDIS, 2006).

As partículas mais grossas são geradas por processos mecânicos como vento e erosão e sua composição química reflete sua origem. Poeira mineral, spray marinho, cobertura vegetal e vulcões são algumas das fontes dessas partículas. Predominam em sua composição íons de compostos inorgânicos, como sódio, cloreto, cálcio e potássio, e alguns elementos metálicos, como ferro, silício e alumínio (ALVES, 2005). Partículas dessa moda normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies podem ser incorporadas à ela por meio de troca de massa com a fase gasosa (COLBECK; LAZARIDIS, 2010). Em função de seu tamanho estão sujeitas a ação gravitacional e são removidas por mecanismos de deposição seca e úmida, com tendência a ter um curto tempo de permanência na atmosfera. Partículas biológicas como grão de pólen e fungos também estão entre os componentes da fração grossa e contribuem com 10 a 30% na distribuição numérica das partículas (ALVES, 2005), valor que pode variar devido à ação de fontes locais que atuam com intensidade diferente para cada região (COLBECK; LAZARIDIS, 2010). Grãos de pólen são normalmente maiores que 10  $\mu\text{m}$  e esporos de fungos maiores que 5  $\mu\text{m}$ , entretanto desintegrações mecânicas podem produzir partículas menores que 1  $\mu\text{m}$  (MATTHIAS-MASER; JAENICKE, 1995).

### 1.3 Efeitos do aerossol no clima

A composição química e o tamanho das partículas podem impactar o clima de forma regional ou global por conta das propriedades diretas e indiretas do aerossol no balanço de radiação da Terra (ANDREAE, 2007; ROCKSTRÖM et al., 2009; TAI; MICKLEY; JACOB, 2010).

Efeitos diretos dos aerossóis estão relacionado a sua propriedade de dispersar ou absorver a radiação solar e interferir no balanço radiativo da Terra. Alguns gases possuem a propriedade de absorver radiação na faixa do infravermelho e apresentam comportamento de gás estufa, como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O (SEINFELD; PANDIS, 2006). Os aerossóis, no geral, contribuem negativamente para a forçante radiativa. Por terem dimensões comparáveis ao comprimento de onda da radiação solar, as partículas também podem alterar propriedades ópticas da atmosfera e causar redução na visibilidade (CHE et al., 2015; SEINFELD; PANDIS, 2006).

O aerossol serve como superfície para a condensação de vapores e dependendo de sua composição química e tamanho pode atuar, em graus diferentes, como núcleo de condensação de nuvem (NCN) e interferir, de forma indireta, no clima, uma vez que o efeito albedo das nuvens possui papel fundamental no balanço de radiação (COLBECK; LAZARIDIS, 2010; DUSEK et al., 2006; PÖSCHL; SHIRAIWA, 2015). À medida que o número de NCN aumentam, cada novo núcleo compete pelo vapor de água presente na atmosfera e limita o crescimento da gota de nuvem, resultando em um aumento no tempo de vida da nuvem e em uma redução da precipitação (FARMER; CAPPA; KREIDENWEIS, 2015). A supressão inicial da precipitação pode posteriormente resultar em chuvas mais intensas, por conta do acúmulo de maior quantidade de água na atmosfera (ROSENFELD et al., 2008).

NCN podem ser compostos por íons de origem marinha, por sulfatos e nitratos formados por reações atmosféricas envolvendo espécies gasosas, por compostos orgânicos voláteis oxidados na atmosfera, entre outras espécies químicas (ROSENFELD et al., 2008). A atmosfera precisa estar úmida o suficiente para promover as condições necessárias à formação de NCN (CAETANO-SILVA et al., 2014). A eficiência com que moléculas de vapor de água são absorvidas pelo aerossol é um fator que depende da composição solúvel da partícula e é conhecido

como higroscopicidade (CHE et al., 2015; PÖSCHL, 2011). Compostos altamente higroscópicos aceleram o processo de formação e crescimento dos NCN enquanto os compostos com baixa higroscopicidade aumentam o tempo requerido para a formação da nuvem. Em alguns casos a absorção de vapor de água resulta em completa solubilização dos componentes presentes, processo chamado de deliquescência (CHAMEIDES; STELSON, 1992). Taxas para a deliquescência de alguns sais indicaram uma diminuição na ordem:  $\text{CaCl} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{NaNO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{KCl} > \text{KNO}_3 > \text{CaCO}_3$  (CAETANO-SILVA et al., 2014). A formação de nuvens pode também ser suprimida quando o aerossol contém elevada concentração de material absorvente de luz, como carbono elementar, e atua como uma fonte de calor que dificulta a condensação de vapor de água na superfície da partícula (KOREN et al., 2004).

#### **1.4 Efeitos do aerossol no meio ambiente**

Os efeitos da poluição atmosférica no meio ambiente podem ser sentidos pela deposição úmida e seca dos aerossóis. Esses termos designam a forma como as espécies são transportadas para a superfície e fornecem um caminho chave para que nutrientes essenciais atinjam os ecossistemas terrestres e aquáticos (GRANTZ; GARNER; JOHNSON, 2003; JANHÄLL, 2015). Medições sistemáticas de deposição fornecem um caminho simples para avaliar a influência de atividades humanas na composição atmosférica além de melhorar o conhecimento de processos físico-químicos relacionados ao transporte atmosférico e à deposição de nutrientes e poluidores e suas eventuais consequências aos ecossistemas (JANHÄLL, 2015; SONG et al., 2015).

Deposição úmida resulta da incorporação de gases e partículas atmosféricas à gotas de nuvens e subsequente precipitação e representa um eficiente processo de remoção de poluentes (GRANTZ; GARNER; JOHNSON, 2003). Quando há, na atmosfera, a presença de compostos ácidos estes combinam-se com o vapor de água e causam acidez nas precipitações. Devido ao transporte das massas de ar os poluentes podem causar acidez também na precipitação de localidades diferentes de onde as emissões foram geradas. A chuva ácida é resultante de emissões atmosféricas de óxidos de nitrogênio e enxofre e causa danos à ecossistemas aquáticos e terrestres e degradação de construções e monumentos (QIAO et al.,

2015). A deposição ácida causa lixiviação de elementos metálicos existentes nas margens de rios e lagos, como alumínio, chumbo, cádmio e mercúrio, por aumentar a solubilidade deles devido à diminuição do pH da água. Esses elementos são tóxicos às espécies aquáticas e impedem que elas se reproduzam ou sobrevivam (GRANTZ; GARNER; JOHNSON, 2003).

A deposição seca é o transporte de espécies gasosas e particuladas da atmosfera à superfícies na ausência de precipitação, e também pode causar impactos nos ciclos biogeoquímicos. O fluxo de deposição é comumente descrito como uma função da “velocidade de deposição”. O tamanho da partícula é um importante parâmetro para a velocidade de deposição (ZHU et al., 2013). Partículas ultrafinas tem comportamento semelhante à moléculas gasosas e sofrem deposição através de processos de difusão enquanto a deposição de partículas mais grossas ocorre por sedimentação, por estarem mais sujeitas à ação gravitacional (JANHÄLL, 2015). A exposição à uma dada concentração de aerossol pode levar à diferentes respostas fitotóxicas da planta, que incluem necrose do tecido das folhas, caule e frutos, redução ou supressão da taxa de crescimento e interrupção do processo reprodutivo da planta. Os danos são causados pela penetração de poluentes através das raízes após deposição de partículas, ou dissolução de gases nos solos, e pela penetração de poluentes pelos estômatos, causando redução da penetração da luz e consequente redução da capacidade fotossintetizadora (GRANTZ; GARNER; JOHNSON, 2003).

Mesmo pequenas adições de um nutriente limitante podem levar a alterações marcantes no ambiente (FENN et al., 2003). Deposição de compostos nitrogenados interfere no ciclo desses nutrientes e são particularmente importantes em áreas protegidas, como parques nacionais e reservas naturais, pois nessas áreas os níveis máximos de exposição ao poluente sem efeito prejudicial significativo em elementos sensíveis do ambiente geralmente são baixos (ELLIS et al., 2013; FENN et al., 2003; QIAO et al., 2015). Estudos reportaram que os aumentos da concentração de nitrato na superfície e na parte subterrânea do solo aumentaram a lixiviação, diminuíram a capacidade de neutralização de acidez dos lagos e a diversidade das espécies (BOWMAN et al., 2006; WASIUTA; LAFRENIÈRE; NORMAN, 2015).

## 1.5 Efeitos do aerossol à saúde

Estudos relacionados aos efeitos dos poluentes atmosféricos na saúde humana mostram relação entre exposição ao material particulado e doenças respiratórias, cardiovasculares, aumento de internações hospitalares e mortes prematuras, principalmente em crianças, idosos e pessoas com problemas respiratórios, mesmo quando as concentrações dos poluentes na atmosfera não ultrapassam os padrões vigentes de qualidade do ar (GURJAR et al., 2010; POPE III; DOCKERY, 2006; STIEB; JUDEK; BURNETT, 2002).

A inalação das partículas causa efeitos deletérios diferentes à saúde dependendo de seu tamanho e composição química. O material particulado grosso ( $MP_{10}$ ) acumula-se principalmente nas vias respiratórias superiores, já as partículas mais finas ( $MP_{2,5}$ ) conseguem atravessar o trato respiratório humano e podem acumular-se nos pulmões ou entrar na corrente sanguínea (CHEN et al., 2016). A toxicidade do material particulado está associada aos seus constituintes, alguns elementos traços, como hidrocarbonetos, são suspeitos de atuarem como mutagênicos nos seres humanos (HUANG Y. et al., 2012). Compostos gasosos, como óxidos de enxofre e nitrogênio, também são tóxicos e podem causar inflamação nas mucosas dos olhos e no trato respiratório (GOMES, 2002).

## 1.6 Química atmosférica dos compostos de enxofre

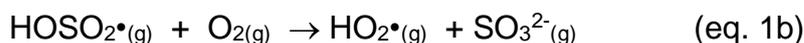
O interesse pelos compostos de enxofre presentes na atmosfera decorre dos efeitos do  $SO_2$  na acidez da chuva e na influência dos aerossóis de sulfato no clima, principalmente pela dispersão da radiação solar e de seus efeitos indiretos envolvendo a formação de nuvens (CALVO et al., 2013; ZHANG et al., 2015).

O dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) pode ser introduzido na atmosfera por fontes naturais e antropogênicas, porém estas últimas correspondem a mais de 70% de suas emissões, que ocorrem principalmente por queima de combustíveis, emissões de incineradores de resíduos e metalurgia do cobre (CALVO et al., 2013). Durante processos de combustão, mais de 90% do enxofre presente nos combustíveis é emitido para a atmosfera na forma de  $SO_2$  (FINLAYSON-PITTS; PITTS 2000). Fontes naturais incluem emissões vulcânicas e aerossol marinho. O ambiente marinho emite compostos nas formas reduzidas de enxofre, como dimetilsulfeto

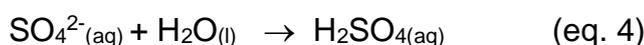
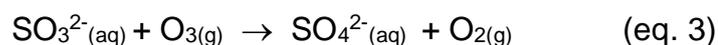
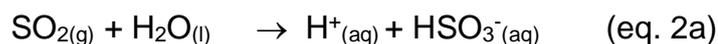
(DMS) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), que na atmosfera serão oxidados à SO<sub>2</sub> e transportados através das massas de ar para regiões distantes da fonte (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; QUINN et al., 2015).

Reações envolvendo SO<sub>2</sub> na atmosfera ocorrem por diversos mecanismos, e incluem reações em fase gasosa, em fase aquosa, com e sem a presença de catalisadores, e reações na superfície de partículas de aerossol.

Reações de maior importância em fase gasosa envolvem o radical HO· e formam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> através do mecanismo descrito pelas eq. 1, no entanto a velocidade dessa reação é lenta e pode ser negligenciada como fonte de SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

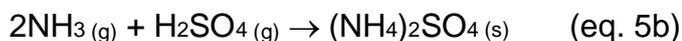


Reações em fase aquosa envolvendo o SO<sub>2</sub> ocorrem dentro de gotas de nuvem e na superfície de partículas que contém água em sua composição. O SO<sub>2</sub> se dissolve na água e forma as espécies HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (eq. 2). O pH influencia a solubilidade do SO<sub>2</sub> nas diferentes formas e irá determinar a espécie predominante em solução. Gotas atmosféricas tem pH na faixa de 2 a 6, nessas condições a maior parte do SO<sub>2</sub> dissolvido está na forma de HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A formação de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> envolve a oxidação dessas espécies por oxigênio, ozônio ou peróxidos (eq. 3). A reação direta com oxigênio é lenta, mas pode ser catalisada por íons metálicos. O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formado colabora para a acidificação das precipitações (eq. 4) (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).



Sob condições normais de atmosfera, gotículas contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> podem ser parcialmente ou totalmente neutralizadas por absorção de NH<sub>3</sub> e esse processo

forma partículas finas contendo o bissulfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) e sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) (eq. 5).



A formação de sulfato particulado também pode ocorrer com a absorção do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na superfície de partículas que possuem caráter alcalino e água em sua composição, como aerossol marinho que contém em sua composição, principalmente,  $\text{NaCl}$  (eq 6) (ZHUANG et al., 1999).



A maior parte do sulfato presente no aerossol atmosférico é formado por processos secundários envolvendo a oxidação de precursores gasosos, como  $\text{SO}_2$  e dimetilsulfeto (DMS). Aerossóis contendo sulfato essencialmente dispersam a radiação solar, mas tem um pequeno grau de absorção no infravermelho próximo, e depois dos gases do efeito estufa eles representam a mais importante espécie antropogênica na forçante climática (CALVO et al., 2013). Essas partículas são também núcleos de condensação de nuvens muito eficientes e os mais abundantes em áreas oceânicas (ZHANG et al., 2015).

## 1.7 Compostos de nitrogênio reativo na atmosfera

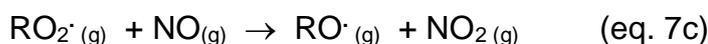
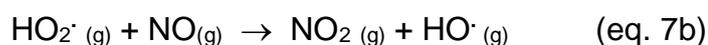
A atmosfera é o principal reservatório de nitrogênio (sob a forma de  $\text{N}_2$ ) no entanto, apenas uma pequena parte está disponível para ser utilizada pelas plantas e animais. As espécies reativas de nitrogênio podem se formar através de processos de fixação biológica e atmosférica e são distribuídas para o ecossistema por processos físicos, químicos e biológicos. Essas espécies participam de importantes reações na atmosfera e tem potencial para modificar propriedades do ambiente e da biota. Dentre elas,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{NH}_3$  são as mais abundantes e podem interferir na interação do ciclo do nitrogênio com outros ciclos biogeoquímicos. Desde o final do século XIX, a intensificação de processos industriais e o aumento populacional,

relacionado à uma maior produção de alimentos e energia, aumentaram as emissões de compostos nitrogenados para o ambiente e os níveis de nitrogênio reativo na superfície terrestre (GARCIA; CARDOSO; SANTOS, 2013).

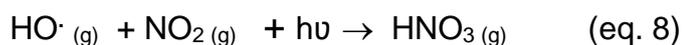
### 1.7.1 Considerações sobre os óxidos de nitrogênio

Emissões de  $\text{NO}_x$  são provenientes de processos de geração de energia e de combustão, como emissão veicular, atividades industriais e queima de biomassa. As fontes naturais incluem emissões do solo, incêndios florestais e descargas elétricas (CALVO et al., 2013).

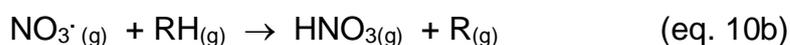
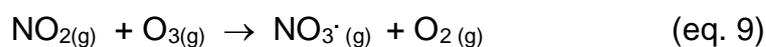
Os óxidos de nitrogênio participam de diversos tipos de reação. Reações envolvendo o óxido nítrico (NO) com oxigênio, compostos radicalares ou ozônio levam a formação de  $\text{NO}_2$ , como descrito pelas equações 7.



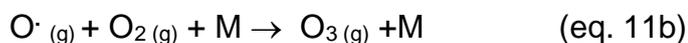
Radicais hidroxila reagem rapidamente com  $\text{NO}_2$  em presença de luz e formam  $\text{HNO}_3$  (eq. 8) (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).



$\text{NO}_2$  também reage com ozônio ( $\text{O}_3$ ), quando este estiver presente na atmosfera, produzindo nitrato radicalar (eq. 9). Esta espécie formada, por sua vez, pode reagir com outra molécula de  $\text{NO}_2$  e formar  $\text{N}_2\text{O}_5$  (eq. 10a), com hidrocarbonetos e produzir radicais alquila (eq. 10b), ou ainda com ácido nítrico ou NO e restituir o  $\text{NO}_2$  (eq. 10c) (GEORGE et al., 2015).



Os óxidos de nitrogênio também possuem um importante papel na formação de  $O_3$  e de espécies radicalares na troposfera (eq. 11) (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).



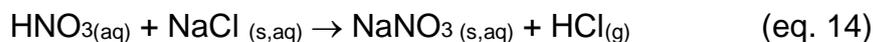
As reações de nitrogênio com espécies radicalares e com ozônio são dependentes da radiação solar incidente. Na ausência de luz, reações envolvendo as espécies de nitrogênio são governadas pelo  $N_2O_5$  e originam  $HNO_3$  quando absorvido pela água (eq. 12). O  $HNO_3$  pode ser removido do ambiente por precipitação úmida, porém quando isso ocorre ele aumenta a acidez da chuva.



A acidez atmosférica provocada pelo  $HNO_3$  pode ser neutralizada quando há também  $NH_3$  em quantidades suficientes na atmosfera. A reação entre essas duas espécies forma sais de nitrato de amônio e por serem formados por processos de nucleação irão compor a fração fina do material particulado (eq. 13). Esse caminho de formação é favorecido por alta umidade e baixa temperatura (CALVO et al., 2013).



A formação de nitrato na forma particulada também pode ocorrer por processo de absorção de  $HNO_3$  na superfície de partículas. Em regiões litorâneas é comum que ocorram reações envolvendo aerossol marinho e a alta umidade relativa e alcalinidade inicial da partícula favorecem a absorção do  $HNO_3$  (eq. 14). Esse caminho de reação é o principal responsável pela presença de nitrato nas frações mais grossas das partículas (ZHANG et al., 2015).

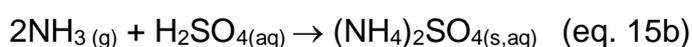


A absorção direta de NO e NO<sub>2</sub> na fase aquosa, quando incorporados a nuvens ou neblinas, e sua subsequente oxidação para formação das espécies nitrito e nitrato, não representa um caminho significativo para a formação da fase particulada. A razão para isso decorre de que esses gases não são muito solúveis em água e a cinética da reação é muito lenta (CALVO et al., 2013).

### 1.7.2 Considerações sobre a amônia

A amônia é um composto de elevada volatilidade, com ponto de ebulição em -33,35°C, e é a principal espécie gasosa com propriedade alcalinas na composição da atmosfera (BEHERA et al., 2013). Emissões naturais de amônia ocorrem de forma direta pela vegetação e, principalmente, a partir de atividades biológicas do solo, por meio da decomposição de matéria orgânica provocada por microorganismos (BEHERA et al., 2013). Dentre as fontes antropogênicas, as principais responsáveis pela emissão de amônia são atividades agrícolas e industriais, principalmente relacionadas à produção de fertilizantes, pecuária e queima de biomassa (FELIX; CARDOSO, 2004). Emissões por combustíveis veiculares podem também ser uma importante fonte de amônia para a atmosfera, pois nos catalisadores empregados no sistema de exaustão há uma fase onde ocorre redução de gases NO<sub>x</sub> à NH<sub>3</sub> e, conseqüentemente, pode haver um aumento de NH<sub>3</sub> em ambientes próximos de rodovias com intensa movimentação de veículos (BEHERA et al., 2013; CARSLAW; RHYS-TYLER, 2013).

A acidez atmosférica provocada por gases e partículas pode ser neutralizada pela amônia. Como é um composto com elevada solubilidade em água, amônia dissolve-se em gotículas formadoras de nuvem e promove, por meio de processos de nucleação homogênea (O'DOWD et al., 2002), a conversão de espécies ácidas gasosas, como SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e HCl, em aerossóis de sulfato, nitrato e cloreto (eq. 15), compondo a fração fina do material particulado atmosférico (FELIX; CARDOSO, 2004).



Quando os produtos formados em reações de neutralização envolvem os sais cloreto ou nitrato de amônio pode ocorrer regeneração dos reagentes, dependendo das condições ambientais de umidade e temperatura, devido à alta volatilidade desses sais (BEHERA et al., 2013).

Os mecanismos que envolvem a formação de partículas são o principal processo de remoção de  $\text{NH}_3$  da atmosfera e assim, apesar de atenuar a acidez, a presença de  $\text{NH}_3$  pode aumentar a concentração de partículas. O material particulado formado pela neutralização da amônia tem maior tempo de residência em comparação à  $\text{NH}_3(g)$ , como consequência, amônia em fase gasosa é encontrada próxima à fontes de emissão enquanto partículas contendo sais de amônio constituem um dos principais mecanismos do transporte dessa espécie nitrogenada à longas distâncias (BEHERA et al., 2013).

## 1.8 Ácidos carboxílicos na atmosfera

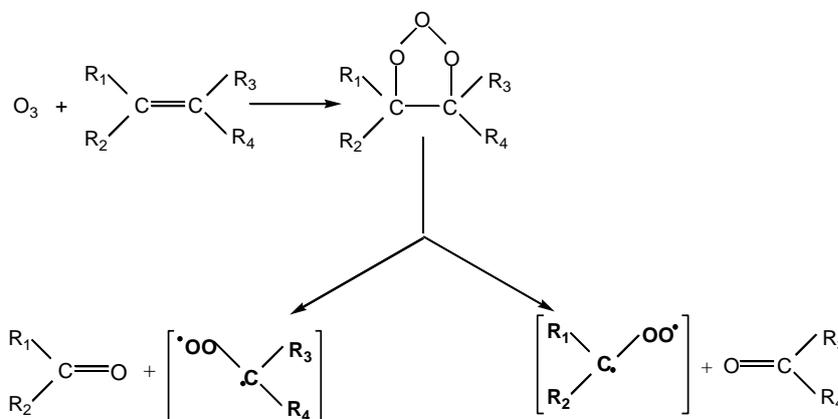
Os ácidos carboxílicos são a classe dominante entre os compostos orgânicos encontrados na atmosfera, sendo que os ácidos fórmico e acético são os mais abundantes na troposfera de diversas áreas urbanas e remotas do mundo (BABOUKAS; KANAKIDOU; MIHALOPOULOS, 2000; CHEBBI; CARLIER, 1996; KAWAMURA et al., 2013; KHARE et al., 1999; TSAI; KUO, 2013). Os ácidos propiônico, cítrico, oxálico, dentre outros, são alguns dos compostos orgânicos encontrados em concentrações minoritárias na fase gasosa (CHEBBI; CARLIER, 1996; KHARE et al., 1999).

Os ácidos acético e fórmico tem importante papel na química das nuvens e podem contribuir significativamente para a acidificação de precipitações, em algumas regiões chegam a ser responsáveis por mais de 64% da acidez das chuvas (KEENE; GALLOWAY, 1988; KHARE et al., 1999).

A presença de ácidos carboxílicos na atmosfera é resultado de emissões primárias e de processos fotoquímicos que ocorrem a partir de precursores em fases gasosa, aquosa ou particulada (KHARE et al., 1999). As emissões primárias podem ocorrer por fontes antropogênicas e naturais. Fontes antropogênicas incluem fumaça de tabaco, emissões industriais e veiculares e queima de biomassa. Ácidos orgânicos, principalmente fórmico e acético, são emitidos pelos veículos como produto da combustão incompleta dos combustíveis e também pelo uso de aditivos

em automóveis. (CHEBBIE; CARLIER, 1996). Já entre as fontes naturais a emissão ocorre principalmente pela vegetação e, em menor escala, pelo solo, por formigas e por metabolismo bacteriano (CHEBBI; CARLIER, 1996; KEENE; GALLOWAY, 1988; KHARE et al., 1999; SANHUEZA; ANDREA, 1991).

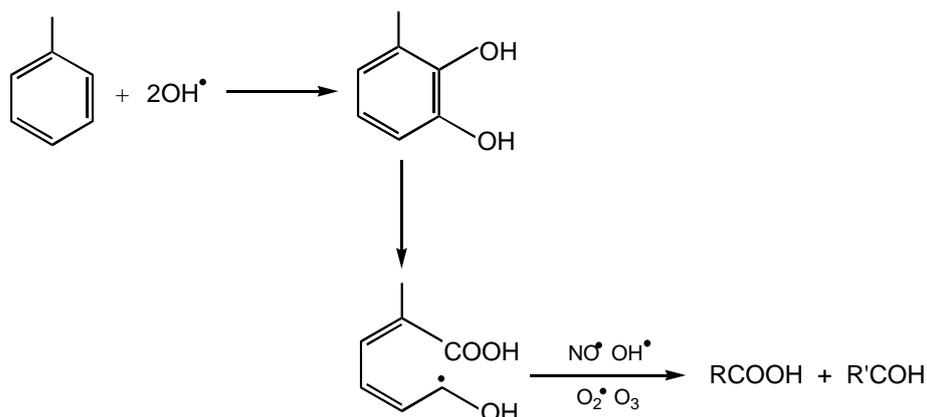
Transformações fotoquímicas atmosféricas de compostos orgânicos são uma fonte secundária de ácidos carboxílicos e a ozonólise de olefinas representa o principal caminho de formação por esse processo (KHARE et al., 1999). Olefinas são hidrocarbonetos que podem ser emitidos pela vegetação, solo, superfície do mar e por processos industriais. Mecanismos completos para essa reação ainda não estão completamente elucidados, mas tem esquemas gerais bem estabelecidos (Figura 2), que consistem na adição eletrofílica de ozônio a uma ligação insaturada carbono-carbono, com formação de um produto altamente energético rapidamente decomposto em um birradical de Criegee. A espécie radicalar formada pode isomerizar ou reagir com vapor de água e formar ácidos carboxílicos (CHEBBI; CARLIER, 1996; KEENE; GALLOWAY, 1988).



**Figura 2** - Reação de ozonólise de olefinas.

**Fonte:** Khare et al. (1999).

Outro caminho de reação importante para a formação de ácidos carboxílicos na atmosfera ocorre pela oxidação de hidrocarbonetos aromáticos através da adição de radicais  $\text{OH}\cdot$  (Figura 3) (KHARE et al., 1999). Essa reação produz vários compostos intermediários que também participam de reações com  $\text{O}_3$  e  $\text{OH}\cdot$  e geram outros compostos orgânicos secundários (CHEBBI; CARLIER, 1996).



**Figura 3** - Formação de ácidos carboxílicos pela oxidação de hidrocarbonetos aromáticos.

**Fonte:** Chebbi; Carlie (1996).

Oxidação de compostos carbonílicos com  $\text{O}_3$  e radicais livres não contribui diretamente para a formação dos ácidos orgânicos, mas gera precursores importantes que colaboram para sua posterior formação (KEENE; GALLOWAY, 1988).

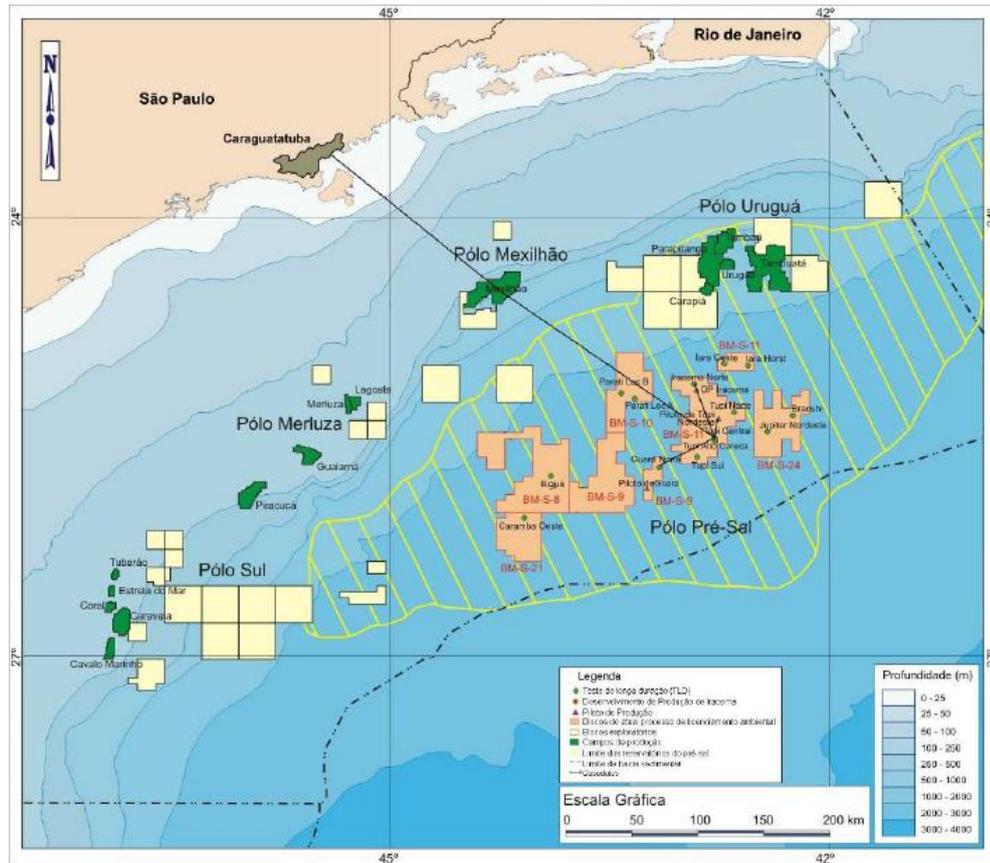
Tempos de residência efetivos para ácidos carboxílicos não estão bem estabelecidos, mas estimativas variam de algumas horas a mais de uma semana, e são fortemente controlados pelos eventos de precipitação. O principal processo de remoção dessas espécies é a deposição, que pode ocorrer por via seca ou por via úmida. A deposição úmida depende da partição do ácido entre as fases líquida e gasosa e da frequência das precipitações, então sua importância se altera com as taxas de pluviosidade de uma região e ao longo das estações do ano (CHEBBI; CARLIER, 1996). Foi observada grande variação sazonal nas concentrações de ácido acético e ácido fórmico na atmosfera, com a concentração na estação seca sendo cerca de quatro vezes maior do que a concentração na estação úmida (KHARE et al., 1999). O transporte de ácidos carboxílicos para regiões troposféricas mais altas promove um tempo de residência ainda maior para essas espécies, pois o principal processo de remoção depende então da reação com radicais  $\text{OH}^\bullet$ , que tem cinética lenta. Em regiões de altitude mais elevada predominam ventos horizontais e, dessa forma, essas espécies podem ser transportados para regiões distantes do local de emissão (CHEBBIE; CARLIER, 1996).

## 1.9 Problemática ambiental envolvendo a região litorânea

Em setembro de 2011, a Petrobrás colocou em operação o gasoduto Lula-Mexilhão, localizado na Bacia de Santos (Figura 4). Neste projeto foi instalada, em Caraguatatuba, a UTGCA (Unidade de Tratamento de Gás Monteiro Lobato – Caraguatatuba) para receber e tratar o gás natural retirado do Campo Mexilhão. Após extraído do Campo de Mexilhão o gás é transportado para Caraguatatuba por meio de dutos de 145 km de extensão, localizados à 172 metros de profundidade. O gás transportado está misturado com parte do petróleo e é separado deste quando chega à UTGCA e então transportado para o alto da Serra do Mar em direção ao município de Taubaté, onde é direcionado ao gasoduto Campinas-Rio. Com capacidade para escoar até 10 milhões de m<sup>3</sup> por dia, o projeto foi estratégico para o desenvolvimento da produção do pré-sal da Bacia de Santos e para o aumento no suprimento de gás para a região sudeste. O principal impacto econômico e ambiental previsto para o futuro da região está relacionado ao funcionamento desse centro de operação. (CORÁ, 2013).

Gás natural é todo hidrocarboneto ou mistura de hidrocarbonetos que permanece no estado gasoso nas condições atmosféricas normais. Esse produto é extraído diretamente de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos e inclui gases úmidos, secos, residuais e gases raros. Os principais componentes do gás natural são metano, etano, propano e butano (AGÊNCIA..., 2016). O tratamento deste combustível fóssil deverá provocar a emissão atmosférica de diversos poluentes como óxidos de enxofre e nitrogênio, material particulado, monóxido e dióxido de carbono, além de diversos compostos orgânicos voláteis (CORÁ, 2013).

Nos últimos 10 anos, a produção de gás natural no Brasil teve um crescimento médio de 7,9% e acumulado de 98,5%. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), no ano de 2015 o Brasil ocupou a 36ª posição em relação aos países com reservas provadas de gás natural e a 30ª posição em relação aos maiores produtores mundiais desse combustível, com produção de 22,9 bilhões de m<sup>3</sup> (0,6% do total mundial) (AGÊNCIA..., 2016).



**Figura 4** - Mapa esquemático da disposição dos campos de extração da Bacia de Santos e dos gasodutos entre as reservas do pré-sal e o campo Mexilhão.

**Fonte:** PETROBRAS (2010) citado por Corá (2011).

De acordo com dados do censo demográfico de 2010 a região do litoral norte é a que mais cresce em termos populacionais no estado de São Paulo. A velocidade e intensidade dos processos de urbanização devem gerar aumento da concentração populacional e da demanda por infraestrutura de bens e serviço. Também é possível prever que indústrias ligadas direta ou indiretamente ao setor do pré-sal se instalem na região, provocando um impacto ainda maior no ambiente devido ao aumento no número de fontes e intensidade de emissões de espécies poluentes para a atmosfera. Importante que este processo deve ocorrer em uma área com geografia totalmente diferenciada de outras regiões do país que passaram por forte desenvolvimento. A faixa estreita de ocupação é limitada de um lado pelo oceano Atlântico e do outro pela Serra do Mar, que se eleva a uma altura de cerca de 850 metros e é ocupada pela vegetação natural da mata Atlântica. Essa faixa está, portanto, ameaçada pelo crescimento urbano e populacional e por possíveis

atividades relacionadas à exploração e distribuição do petróleo e gás natural (ALVES et al., 2010).

Problemas de ocupação de áreas associados com eventos ambientais extremos, como o aumento de chuvas e consequentes inundações e desestabilização das encostas, criam um risco em potencial de deslizamentos durante períodos de chuvas mais intensas, podendo afetar de maneira ainda pouco previsível esta região do litoral pontuada por áreas de grande vulnerabilidade (ALVES et al., 2010). Além disso, a percepção do dano não é restrita apenas à população e indústrias no entorno imediato, mas pode também ser observada em níveis regionais e até mesmo globais, pois a floresta da Serra do Mar serve como refúgio para uma enorme riqueza de espécies animais e vegetais e é um dos últimos prístinos de uma antiga grande faixa de floresta tropical ao longo da costa atlântica do Brasil, agora reduzida a 5% de sua extensão (MAYER et al., 2000).

Exemplo sobre ocupação de áreas com falta de planejamento sob o aspecto ambiental já ocorreu no litoral brasileiro. Na década de 80, processos de industrialização no município de Cubatão, localizado à aproximadamente 200 km de Caraguatatuba, tornaram a região conhecida como uma das mais poluídas do planeta. A concomitância de fatores como a forte emissão de poluentes, provenientes de indústrias de bases, pouco controle de agência ambiental e a proximidade da encosta da Serra do Mar, mantendo a atmosfera com poucas trocas, colaboraram para esse fato. A deposição de material particulado e gases causou danos à vegetação e a desestabilização de ecossistemas florestais, afetando a biodiversidade da Serra do Mar, e impactou também a qualidade de vida dos moradores da região (MAYER et al., 2000).

O número de trabalhos científicos acerca da caracterização da atmosfera da região próxima ao litoral do estado de São Paulo na área que será ocupada pelas atividades do pré-sal é quase inexistente (ALVES et al., 2010). Conhecer o padrão atual de emissão e a concentração atmosférica dos principais gases traços e aerossol da região enquanto ela ainda não foi profundamente modificada permitirá prever como o ambiente poderá ser alterado a longo prazo e comprometer a qualidade de vida da população local.

## 1.10 Legislação e monitoramento de poluentes atmosféricos

Os padrões de qualidade do ar adotados por diferentes instituições variam de acordo com a abordagem adotada para balancear os riscos à saúde, com a viabilidade técnica, com considerações econômicas, entre vários outros fatores políticos e sociais que, por sua vez, dependem do nível de desenvolvimento e da capacidade nacional de gerenciar a qualidade do ar (WORLD..., 2006). Padrões estabelecidos para os poluentes atmosféricos monitoradas pelos diferentes órgãos no Brasil e no mundo estão listados na Tabela 1.

O material particulado possui uma complexa composição que é resultado dos processos de emissão regionais e reações atmosféricas que ocorrem no aerossol e em seus precursores. Dessa forma, cada região apresenta um aerossol com características próprias e essa composição diversificada resulta em diferentes graus de toxicidade e de ação no ambiente e na saúde, porém os órgãos responsáveis pelo controle da poluição atmosférica no Brasil e em outros países utilizam a quantificação de material particulado total (MPT) para monitorar a qualidade do ar, mas não avaliam a sua composição química.

No Brasil os padrões de qualidade do ar foram estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 3 de 28 de junho de 1990, que define poluente atmosférico como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar:

- I - impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
- II - inconveniente ao bem-estar público;
- III - danoso aos materiais, à fauna e flora;
- IV - prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

De acordo com a Resolução CONAMA, o monitoramento da qualidade do ar é atribuição dos Estados. O Estado de São Paulo iniciou, em 2008, um processo de revisão dos padrões de qualidade do ar, baseando-se nas diretrizes estabelecidas pela OMS, com participação de representantes de diversos setores da sociedade. Este processo culminou na publicação do Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013. A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) é o órgão responsável, no estado de São Paulo, pelo monitoramento dos poluentes

atmosféricos e os parâmetros avaliados são: partículas totais e inaláveis, fumaça, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e CO.

**Tabela 1** - Padrões de qualidade do ar estabelecido por órgãos mundiais e brasileiros.

	<b>MP<sub>2.5</sub></b>		<b>MP<sub>10</sub></b>		<b>SO<sub>2</sub></b>		<b>NO<sub>2</sub></b>		<b>O<sub>3</sub></b>
	média	média	média	Média	média	média	média	média	média
	anual	24	anual	24	anual		anual	em 1	em 8
		horas		horas				hora	horas
<b>unidade</b>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>
<b>WHO<sup>1</sup></b>	10	25	20	50	-	20*	40	200	100
<b>EPA<sup>2</sup></b>	15	35	50	150	80	75**	100	-	157
<b>EC<sup>3</sup></b>	25	-	40	50	-	350**	40	200	120
<b>CONAMA</b>	-	-	50	150	40	100*	100	190	160**
<sup>4</sup>									
<b>CETESB<sup>5</sup></b>	20	60	40	120	40	60*	60	260	140

**Fonte:** próprio autor.

\*média em 24 horas

\*\*média em 1 hora

<sup>1</sup>World...(2006),

<sup>2</sup>United...(2016),

<sup>3</sup>European...(2016),

<sup>4</sup>Conselho...(2016),

<sup>5</sup>Companhia...(2016)

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivos Gerais

Determinar a composição química do material particulado atmosférico e a concentração de espécies em fase gasosa em uma região litorânea (norte do estado de São Paulo) e avaliar as interações gás/partícula ocorrendo na atmosfera, propor quais podem ser as principais fontes de emissão e as principais reações responsáveis por causar modificações no aerossol da região e prever, dessa forma, possíveis impactos de atividades antropogênicas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o material particulado atmosférico de diferentes faixas de tamanho em relação à sua composição e à concentração dos componentes iônicos solúveis.
- Avaliar a presença e a concentração de gases ácidos mais comuns (HCl, HNO<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>), ácidos orgânicos de baixa massa molecular e de NH<sub>3</sub> na fase gasosa da atmosfera
- Sugerir quais podem ser as principais fontes de emissão, naturais e antropogênicas, de gases e partículas assim como as possíveis transformações químicas e físicas que ocorrem no aerossol.
- Prover um modelo básico sobre a química atmosférica local capaz de reconhecer consequências de mudanças no perfil dos padrões de emissão de gases e partículas

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Caracterização da área de estudo

As coletas de gases e material particulado foram realizadas no município de Caraguatatuba, localizado no litoral norte do estado de São Paulo, que faz divisa com os municípios de Natividade da Serra ao norte, Ubatuba à nordeste, São Sebastião ao sul, Salesópolis à oeste e Paraibuna à noroeste e com o Oceano Atlântico à sudeste (Figura 5). O município possui área total de 485,097 km<sup>2</sup> e uma população de 100.840 habitantes (INSTITUTO..., 2016). O clima na região é o tropical úmido, ou tropical atlântico, caracterizado por temperaturas altas no verão e um pouco mais amenas no inverno, as médias anuais giram em torno de 18 a 20 °C. A elevada umidade é responsável por altas taxas de precipitação durante todo o ano, não há uma estação seca definida porém julho, historicamente, apresenta as menores taxas de precipitação do ano (SANTOS; GALVANI, 2016).

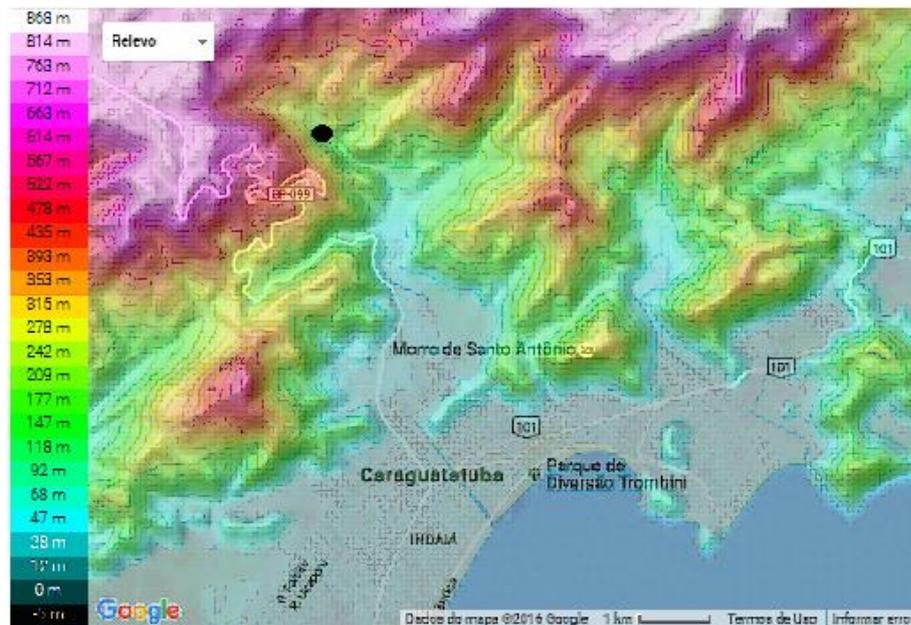


**Figura 5** - Limites territoriais do município de Caraguatatuba.

**Fonte:** Instituto...(2016).

A geografia local é de extrema importância para o regime pluviométrico e responsável pela ocorrência de chuvas orográficas na região. A cidade é limitada pelo oceano Atlântico de um lado e pela Serra do Mar do outro. A Serra do Mar é uma cadeia montanhosa cujos picos alcançam cerca de 800 metros no litoral do

estado de São Paulo (Figura 6). Essa formação geográfica cria uma barreira que dificulta a passagem dos ventos de origem marítima, quase saturados com vapor de água, que ao ascender os obstáculos se esfriam e causam a condensação do vapor e precipitação. Em alguns trechos ocorre no relevo o predomínio de escarpas festonadas, formação geográfica que possui como principal característica uma declividade superior a  $40^\circ$  e confere às encostas grande instabilidade e ocorrência de deslizamento (CASTRO; MELLO, 2012).



**Figura 6** - Relevo próximo ao município de Caraguatatuba, (ESC: 1: 1 000).

**Fonte:** Topographic-map (2016).

### 3.2 Localização do sítio amostral

As amostragens foram realizadas em dois sítios amostrais dentro do município de Caraguatatuba, a localização de cada um deles está representada pelos pontos vermelhos na Figura 7 (Pousada Alto da Serra e Rua Horto Florestal, onde está localizada a sede administrativa do Parque Estadual Serra do Mar), assim como a localização da Unidade de Tratamento de Gás Natural Monteiro Lobato da cidade (UTGCA).



**Figura 7** - Localização dos sítios amostrais no município de Caraguatatuba e da Unidade de Tratamento do Gás Monteiro Lobato (UTGCA), (ESC: 1: 200 000).

**Fonte:** Google maps (2017a).

A sede do Parque Estadual da Serra do Mar (SPESM) está situada no limite oeste da área urbana do município em uma altura de cerca de 60 metros em relação ao nível do mar e o trecho possui como coordenadas geográficas  $-23^{\circ}35'52''$  de latitude sul e  $-45^{\circ}25'57''$  de longitude oeste. Esse local de amostragem está situado à aproximadamente 5,0 km do oceano Atlântico e 9,0 km da estação de tratamento de gás UTGCA, localizada ao sul da sede do Parque.

O segundo sítio amostral estava localizado a uma altitude de cerca de 720 metros em relação ao nível do mar, em um trecho de coordenadas geográficas  $-23^{\circ}56'45''$  de latitude sul e  $-45^{\circ}46'04''$  de longitude oeste. Esse local funcionava em anos anteriores como pousada (Pousada Alto da Serra), porém durante a realização da campanha encontrava-se desativada para reestruturação, e está situado à aproximadamente 9,0 km do Oceano Atlântico e 11,0 km da UTGCA.

### 3.3 Dados meteorológicos

Parâmetros meteorológicos referentes ao período em que ocorreram as amostragens foram adquiridos através do site do Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas (CIIAGRO) (2016). A organização possui na cidade de Caraguatatuba uma estação meteorológica automática que fornece informações referentes à temperatura, pluviosidade, umidade relativa do ar, velocidade e direção dos ventos.

As trajetórias das massas de ar que chegavam ao local de coleta foram calculadas para um período de 24 horas usando o National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) HYSPLIT4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory 4) (2017). O ponto de chegada das trajetórias foi estipulado para alturas de 100, 500 e 900 metros acima do solo.

### 3.4 Coleta do material atmosférico

O trabalho de campo para coleta do aerossol e gases atmosféricos foi dividido em dois períodos e está esquematizado na Tabela 2. Entre os meses de novembro de 2015 e abril de 2016 as coletas de material particulado e gases foram feitas somente na parte baixa do Parque Estadual da Serra do Mar (SPESM). Durante essa temporada, as amostragens tiveram frequência mensal. O aerossol foi coletado por um período contínuo de aproximadamente 52 horas por meio de dois sistemas diferentes de amostragem ativa de ar. Um sistema consistiu em um amostrador de grande volume de ar, Hi-Vol (High Volume Sampler), para coleta de material particulado, e o outro em um conjunto de amostradores sequenciais do tipo “filter pack” para coleta de material particulado e espécies gasosas.

Em julho de 2016 foi realizada uma campanha intensiva de curta duração com amostragens simultâneas nos dois sítios amostrais, na parte baixa do Parque Estadual da Serra do Mar (SPESM) e no ponto de maior altitude da Serra (PAS). Nessa campanha foram utilizados amostradores “filter pack” nos dois sítios amostrais, para coleta de partículas e gases, e amostrador Hi-Vol no sítio amostral do ponto mais alto para coleta de material particulado. Nos dois pontos as amostragens foram feitas separadamente durante o dia e durante a noite.

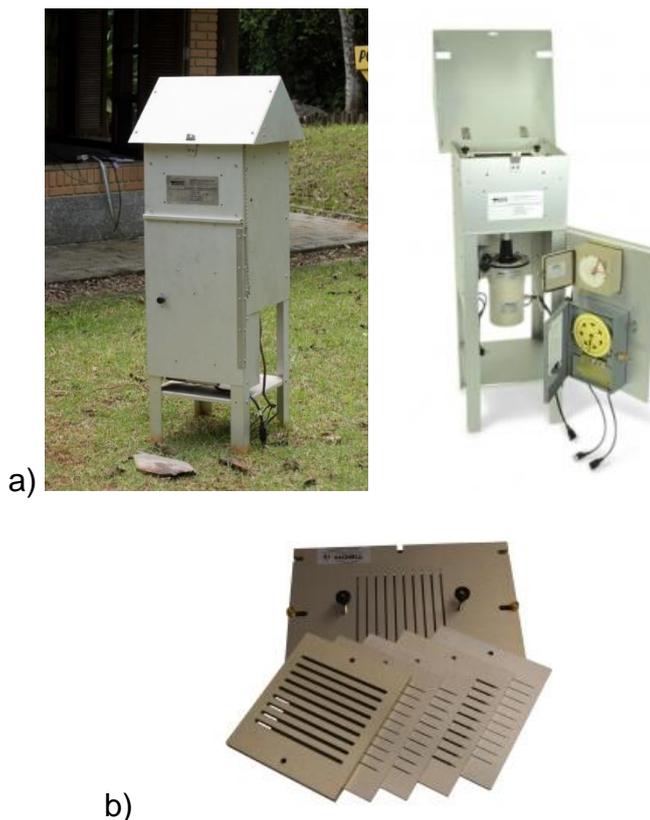
**Tabela 2** - Esquematização das amostragens.

	<b>Sítio amostral</b>	<b>Amostrador</b>	<b>Duração da amostragem</b>
<b>Coletas mensais (nov/15-abr/16)</b>	SPESM	Hi-Vol	52 horas
	SPESM	“filter-pack”	52 horas
<b>Campanha (jul/16)</b>	SPESM	“filter-pack”	12 horas
	PAS	“filter-pack”	12 horas
	PAS	Hi-Vol	12 horas

**Fonte:** próprio autor.

### 3.4.1 Amostragem por coletor de grande volume de ar

O Hi-Vol é um amostrador de alta vazão que aspira um grande volume de ar e é utilizado para coleta de material particulado atmosférico. No modelo utilizado, as partículas são coletadas por impactação sobre os filtros. O uso de dispositivos adicionais acoplados ao Hi-Vol permite que o material particulado seja fracionado em diferentes faixas de diâmetro de partícula. Nesse trabalho foi utilizado um equipamento da Tisch Environmental, modelo TE-5000 (Figura 8 a)) com adaptador para coleta em cascata, de mesma marca e modelo TE-235 (Figura 8 b)), cujos diâmetros de corte são: 7,2; 3,0; 1,5; 0,95 e 0,49  $\mu\text{m}$ . Os filtros utilizados foram de fibra de vidro (Tisch Environmental e filtro back-up Whatman, 25,2 x 20,2 cm). A vazão de coleta foi mantida em 1,3  $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$ . Após o período de amostragem os filtros foram manuseados com auxílio de pinça, armazenados em papel alumínio e mantidos refrigerados até o momento de análise.



**Figura 8** - a) Amostrador Hi-Vol modelo TE-5000; b) Adaptador para coleta de material particulado acoplado ao Hi-Vol.

**Fonte:** Tisch Environmental (2016).

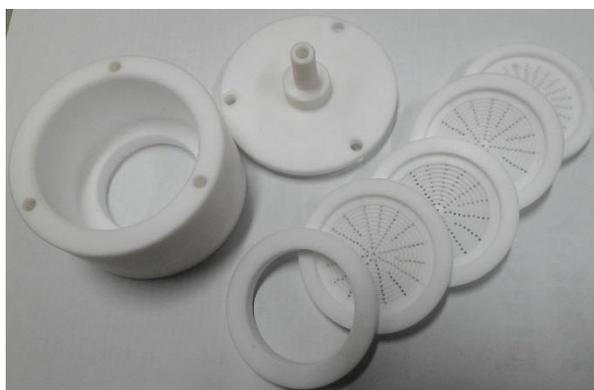
### 3.4.2 Amostragem por coletor de baixo volume de ar

O amostrador sequencial “filter pack” foi produzido em nosso laboratório utilizando tarugos de Teflon (Figura 9). O amostrador é composto por 4 estágios de filtros e coleta simultaneamente material particulado e gases. Nos estágio iniciais, que coletam as partículas do aerossol, foram utilizados, respectivamente, filtro de policarbonato de 47,0 mm e porosidade de 12,0  $\mu\text{m}$  (Millipore) e filtro de politetrafluoroetileno (Teflon) de 47,0 mm e porosidade de 1,0  $\mu\text{m}$  (Millipore). Nos estágios subsequentes foram utilizados filtros de celulose (Millipore) de 47,0 mm de diâmetro impregnados com reagentes para coleta de gases. No primeiro deles, o filtro de celulose foi impregnado com solução de carbonato de sódio 5% (m/v) e glicerol 2% (v/v), para reter as espécies gasosas de caráter ácido, e no último estágio o filtro de celulose foi impregnado com solução de ácido oxálico 5% (m/v) e glicerol 2% (v/v) para reter  $\text{NH}_3$ .

O “filter pack” é conectado a bombas de aspiração de ar por meio de tubulações de borracha e mantido a aproximadamente 1,5 metros acima do solo durante a amostragem. Uma proteção para água de chuva foi feita recortando a base de garrafas tipo PET de 2,0 L e utilizando a parte cônica resultante como um mini guarda-chuva para recobrir o amostrador. A vazão do ar foi medida no início e no final da amostragem para obter a vazão média e o volume total de ar aspirado durante o período de coleta. A vazão média de amostragem para o “filter pack” foi  $28,5 \text{ L min}^{-1}$ , para esse valor de vazão o diâmetro de corte para 50% das partículas é de  $3,5 \mu\text{m}$  no primeiro filtro (ALLEN et al., 2004; ROCHA, 2003).

Após o período de amostragem, os filtros foram retirados dos amostradores com auxílio de pinça para evitar possível contaminação, guardados em sacos de polietileno com fechamento tipo *zip* e armazenados refrigerados em temperatura próxima de  $-14^{\circ}\text{C}$ .

Um conjunto de filtros que não foram utilizados nas amostragens mas que foram transportados para o campo em condições similares aos utilizados para amostragem foram analisados como brancos de campo.



**Figura 9** - Amostrador sequencial “filter pack”.

**Fonte:** próprio autor.

#### 3.4.2.1 Preparação dos filtros utilizados na coleta de espécies gasosas

Os filtros de celuloses utilizados para a coleta das espécies gasosas foram previamente tratados antes de receberem o reagente de impregnação. Para isso foram mantidos em recipiente com água deionizada Milli-Q Millipore (resistividade  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) por um período de 72 horas, com troca de água realizada 3 vezes por dia. Após esse período, foram mergulhados nas soluções de impregnação onde

permaneceram por 4 horas. Para os filtro que seriam utilizados na coleta de espécies gasosas ácidas foi utilizada solução de impregnação de carbonato de sódio 5% (m/v) e glicerol 2% (v/v) e para os filtros que seriam utilizados na coleta de amônia foi utilizada solução de impregnação de ácido oxálico 5% (m/v) e glicerol 2% (v/v).

Após a impregnação, os filtros foram deixados em um dessecador até completa secagem e depois de secos foram embrulhados em papel qualitativo submetido ao mesmo tratamento, guardados em sacos de polietileno com fechamento tipo *zip* e armazenados refrigerados até o momento da amostragem.

### **3.5 Tratamento das amostras**

A determinação dos íons solúveis foi feita utilizando-se um extrato aquoso obtido pela solubilização dos íons presentes nos filtros. Para a extração dos íons solúveis contidos no material coletado foi feita a transferência dos filtros, com auxílio de pinça, para tubo Falcon de 50,0 mL e posterior adição de água deionizada Milli-Q Millipore (resistividade 18M $\Omega$  cm). A etapa de solubilização das espécies iônicas componentes do material particulado amostrado em filtros de teflon e policarbonato foi feita com 9,5 mL de água deionizada e 0,5 mL de isopropanol, para minimizar o caráter hidrofóbico dos filtros. Os filtros de celulose foram solubilizados em 10,0 mL de água deionizada. Dos filtros de fibra de vidro utilizados no Hi-Vol foram retiradas alíquotas em dimensões de 12,5 cm<sup>2</sup> para cada um dos estágios do amostrador e os íons contidos nestas alíquotas foram solubilizados em 10,0 mL de água deionizada.

Em todos os processos de extração, os tubos Falcon contendo as amostras foram mantidos sob agitação mecânica por 40 minutos em mesa agitadora à temperatura ambiente. As soluções resultantes foram filtradas com membrana hidrofílica Millex-HV com 0,45  $\mu$ m de porosidade (Millipore), para retirada de material com dimensões superiores às dos poros da membrana, e aproximadamente 1,5 mL do filtrado foi transferido para “vial” para análise cromatográfica.

### **3.6 Condições cromatográficas de análise**

Para o procedimento de análises químicas das espécies solúveis presente nos extratos aquosos foi utilizado um cromatógrafo de íons, modelo ICS 5000

analítico (Thermo Scientific). O cromatógrafo possui detector condutimétrico capilar e sistema de supressão ERS (*Electrolytically Regenerated Supressor*). As colunas utilizadas foram da marca Dionex, sendo para ânions a coluna guarda AG19 (2x50 mm) e coluna IonPac AS19 (2x250 mm) e para cátions coluna guarda CG12A (2x50 mm) e coluna IonPac CS12A (2x250 mm). O sistema de eluição foi o modo gradiente para cátions e ânions com fluxo do eluente mantido em  $0,250 \text{ mL min}^{-1}$ , utilizando o programa de eluição como descrito na Tabela 3. Na determinação de cátions foi utilizado o mesmo programa para análise das amostras de material particulado e gases e na determinação de ânions foram utilizados três programas diferentes, um para a análise das amostras de material particulado e outros dois para a determinação das espécies em fase gasosa, sendo um deles para determinação de sulfato e o outro para a determinação das demais espécies. Essa diferenciação foi realizada a fim de se aumentar a seletividade para os ânions analisados na fase gasosa, pois estes estavam se sobrepondo quando determinados pelo programa de menor duração.

**Tabela 3** - Programa de eluição utilizado nas análises de cátions e ânions.

Ânions		Ânions - gases		Ânions – gases (sulfato)		Cátions	
Tempo (min)	Concentração do eluente ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Tempo (min)	Concentração do eluente ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Tempo (min)	Concentração do eluente ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Tempo (min)	Concentração do eluente ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
0	10	0	2	0	10	0	2
10	20	13	7	10	20	10	10
15	25	35	25	15	25	15	20
20	30	36	40	20	30	20	30
25	30	45	40	22	10	28	2
28	10	45,1	2	25	10	30	2
30	10	48	2				

**Fonte:** próprio autor.

A primeira etapa do trabalho foi estabelecer uma curva analítica para cada espécie a ser determinada. As soluções padrões dos ânions foram preparadas com reagentes de grau analítico (J.T. Baker) a partir de sais solúveis contendo os respectivos íons:  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{HCOONa}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . As soluções padrões dos cátions foram preparadas de forma similar com

os sais de grau analítico (J.T. Baker): NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, KCl, MgCl<sub>2</sub> e CaCl<sub>2</sub>. As soluções estoque foram todas preparadas em concentrações de 1000,0 mg L<sup>-1</sup> e diluições posteriores foram feitas para obter a concentração da solução de trabalho.

A curva analítica para determinação simultânea dos cátions sódio (Na<sup>+</sup>), amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), potássio(K<sup>+</sup>), magnésio (Mg<sup>2+</sup>) e cálcio (Ca<sup>2+</sup>) foi construída utilizando como eluente solução de MSA (ácido metanossulfônico) em modo gradiente e com as concentrações de todos os cátions variando no intervalo de 0,2 a 3,0 mg L<sup>-1</sup>, contendo sete pontos em triplicata para cada um deles. Os parâmetros de mérito analíticos obtidos pela curva dos cátions estão apresentados na Tabela 4.

A curva analítica para determinação simultânea dos ânions acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), formiato (HCOO<sup>-</sup>), cloreto (Cl<sup>-</sup>), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), oxalato (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) foi construída utilizando como eluente solução de KOH em modo gradiente e com as concentrações de todos os ânions variando no intervalo de 0,2 a 3,0 mg L<sup>-1</sup>, contendo sete pontos em triplicata para cada um deles. Os parâmetros de mérito analíticos obtidos pela curva dos ânions estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 4** - Parâmetros de mérito analítico obtidos para os cátions.

<b>Cátions</b>	<b>Sódio</b>	<b>Amônio</b>	<b>Potássio</b>	<b>Magnésio</b>	<b>Cálcio</b>
<b>Faixa de trabalho (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,200-2,00	0,200-2,00	0,200-2,00	0,200-2,00	0,200-2,00
<b>Curva analítica</b>	y=2,40(±0,075)[Na <sup>+</sup> ] +0,106(±0,111)	y=1,02(±0,030)[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] +0,466(±0,044)	y=1,35(±0,023)[K <sup>+</sup> ] -0,116(±0,033)	y=3,86(±0,025)[Mg <sup>2+</sup> ] -0,257(±0,037)	y=2,09(±0,022)[Ca <sup>2+</sup> ] -0,149(±0,033)
<b>Desvio Padrão da Curva (RSD)</b>	0,322	0,127	0,096	0,108	0,095
<b>R<sup>2</sup></b>	0,982	0,984	0,995	0,999	0,998
<b>n</b>	21	21	21	21	21
<b>F</b>	1008	1165	3553	23122	8822
<b>LD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,303	0,125	0,128	0,002	0,004
<b>LQ (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,919	0,378	0,388	0,005	0,011

**Fonte:** próprio autor

**Tabela 5** - Parâmetros de mérito analítico obtidos para os ânions.

<b>Ânions</b>	<b>Acetato</b>	<b>Formiato</b>	<b>Cloreto</b>	<b>Nitrito</b>	<b>Nitrato</b>	<b>Sulfato</b>	<b>Oxalato</b>	<b>Fosfato</b>
<b>Faixa de trabalho (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,200-2,00	0,200-2,00	0,200-2,00	0,200-2,00	0,200-2,00	0,200-2,00	0,200-2,00	0,200-2,00
<b>Curva analítica</b>	y= 0,328(±0,021) [CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ]	y= 1,72(±0,012) [HCOO <sup>-</sup> ]	y= 2,32(±0,010) [Cl <sup>-</sup> ]	y= 1,58(±0,006) [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	y= 1,33(±0,007) [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	y= 1,71(±0,014) [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	y= 1,38(±0,015) [C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	y= 0,808(±0,004) [PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]
<b>Desvio Padrão da Curva (RSD)</b>	0,169(±0,031)	2,44(±0,018)	0,065(±0,015)	0,006(±0,008)	0,047(±0,010)	0,178(±0,020)	0,314(±0,022)	0,080(±0,005)
<b>R<sup>2</sup></b>	0,089	0,051	0,043	0,023	0,030	0,059	0,064	0,015
<b>n</b>	0,929	0,998	1,00	1,00	0,999	0,999	0,998	1,00
<b>F</b>	21	21	21	21	21	21	21	21
<b>LD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	248	7930	52664	82437	34985	15430	8442	50403
<b>LQ (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,188	0,019	0,081	0,060	0,017	0,006	0,003	0,008
	0,557	0,057	0,246	0,200	0,052	0,018	0,008	0,026

**Fonte:** próprio autor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Condições meteorológicas

Os parâmetros meteorológicos referentes aos períodos de amostragem foram obtidos pelo Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas (2016). Em anexo estão representadas a rosa dos ventos, indicando a direção predominante dos ventos nos dias em que as amostragens foram realizadas, e a trajetória das massas de ar que chegavam a região em diferentes altitudes.

Os dados referentes ao período em que amostragens foram realizadas mensalmente estão listados na Tabela 6. No mês de março foram registradas altas precipitações, o que leva à baixas concentrações de material particulado atmosférico em decorrência de deposições úmidas e tornou inviável a realização de amostragem nesse mês.

**Tabela 6** - Parâmetros meteorológicos do período de realização das amostragens.

	Temperatura (°C)		Umidade (%)		Precipi tação (mm)	Velocidade média do vento (m.s <sup>-1</sup> )	Direção predominante do vento
	mín - máx	média	mín - máx	média			
<b>nov/15</b>	19,13 - 36,83	26,54	38,23 - 100	81,12	14,73	2,54	nordeste
<b>dez/15</b>	21,14 - 35,72	26,14	51,27 - 100	83,32	1,78	1,95	nordeste
<b>jan/16</b>	20,11 - 32,41	25,26	60,19 - 100	86,51	3,04	0,76	sudeste
<b>fev/16</b>	21,4 - 32,52	26,13	57,91 - 100	83,74	4,82	0,60	sudeste
<b>abr/16</b>	19,87 - 31,81	26,44	63,05 - 100	83,04	0,51	0,77	leste

Fonte: próprio autor.

As temperaturas e umidades tiveram pouca variação ao longo do período analisado. Os ventos que chegaram ao sítio de amostragem tiveram direção predominante para o nordeste, no sentido de Ubatuba, e para o sudeste e leste, no sentido do oceano Atlântico, e foram mais fortes nos meses de novembro e dezembro no sentido nordeste.

Os parâmetros meteorológicos referentes a campanha realizada no mês de julho estão apresentados na Tabela 7. Pode-se observar que a temperatura

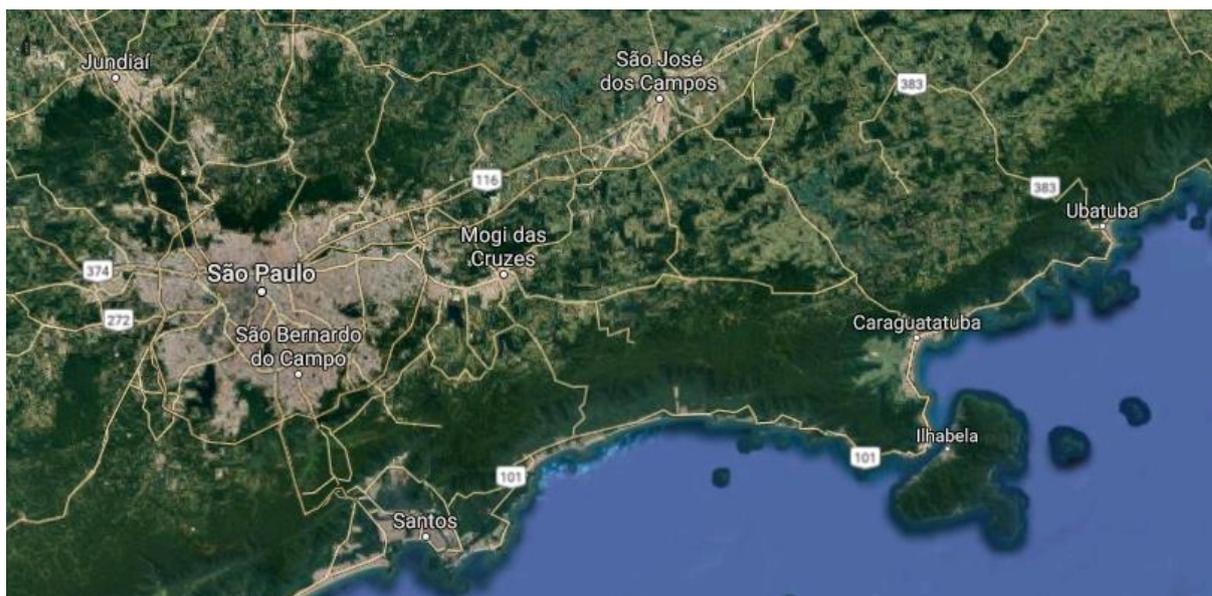
permanece maior durante o dia enquanto que a umidade relativa é maior durante a noite. Os ventos tiveram velocidades muito similares durante os dois períodos porém direções invertidas, com predomínio das direções norte, nordeste e noroeste durante o dia, e das direções sul, leste e sudeste durante a noite.

**Tabela 7** - Parâmetros meteorológicos referentes ao período de realização da campanha no mês de julho.

	Temperatura (°C)		Umidade (%)		Precipitação	Velocidade	Direção
	mín - máx	média	mín - máx	média	(mm)	média do vento (m.s <sup>-1</sup> )	predominante do vento
<b>dia</b>	17,4 – 27,4	20,4	35,4 – 82,4	72,9	14,7	3,54	Norte-nordeste
<b>noite</b>	12,6 – 20,0	17,0	62,9 – 98,1	83,3	1,78	3,64	sul-sudeste

**Fonte:** próprio autor.

De acordo com a trajetória traçada para as massas de ar (Anexo A), a região sofre influência de massas oceânicas e continentais, de origem principalmente de regiões localizadas à oeste e noroeste do local de estudo, e pode envolver passagem por alguns locais com intensas atividades industriais, como São José dos Campos e São Paulo (Figura 10).



**Figura 10** - Imagem de satélite de parte do Estado de São Paulo com os principais aglomerados urbanos próximos ao local de amostragem (ESC: 1: 2 000 000).

**Fonte:** Google maps (2017b).

## 4.2 Resultados preliminares na análise dos filtros

Analisando-se o branco dos filtros de fibra de vidro foi observada uma concentração relativamente elevada de algumas espécies iônicas, em especial sódio, cloreto e acetato. Em alguns casos também foram observados altos desvios entre as amostras, mostrando que pode haver uma alta variação na composição do filtro em relação à algumas espécies químicas (Tabela 8) e, dessa forma, a subtração dos valores médios encontrados no branco dos valores obtidos nas amostras resultou, em alguns casos, em valores negativos.

Por conter alguns íons solúveis em água em sua composição, filtros de fibra de vidro podem não ser ideais para todas as finalidades de análise, porém esse é um tipo de material que apresenta alguns requisitos necessários e desejáveis para amostragem de material particulado, como baixa resistência ao fluxo de ar, pouca afinidade por umidade e eficiente retenção de partículas (ALMEIDA, 1999; MEAD-HUNTER; KING; MULLINS, 2014).

**Tabela 8** - Valores de média ( $\text{mg L}^{-1}$ ), desvio padrão e desvio padrão relativo para ânions e cátions encontrados nos brancos dos filtros de fibra de vidro ( $n=20$ ).

	Média	Desvio padrão	Desvio padrão relativo
Acetato	0,871	0,236	27,1
Cloreto	1,38	0,32	23,4
Sódio	4,23	0,10	2,40
Amônio	0,196	0,047	24,1
Potássio	0,188	0,057	30,3
Cálcio	0,241	0,084	35,1

**Fonte:** próprio autor.

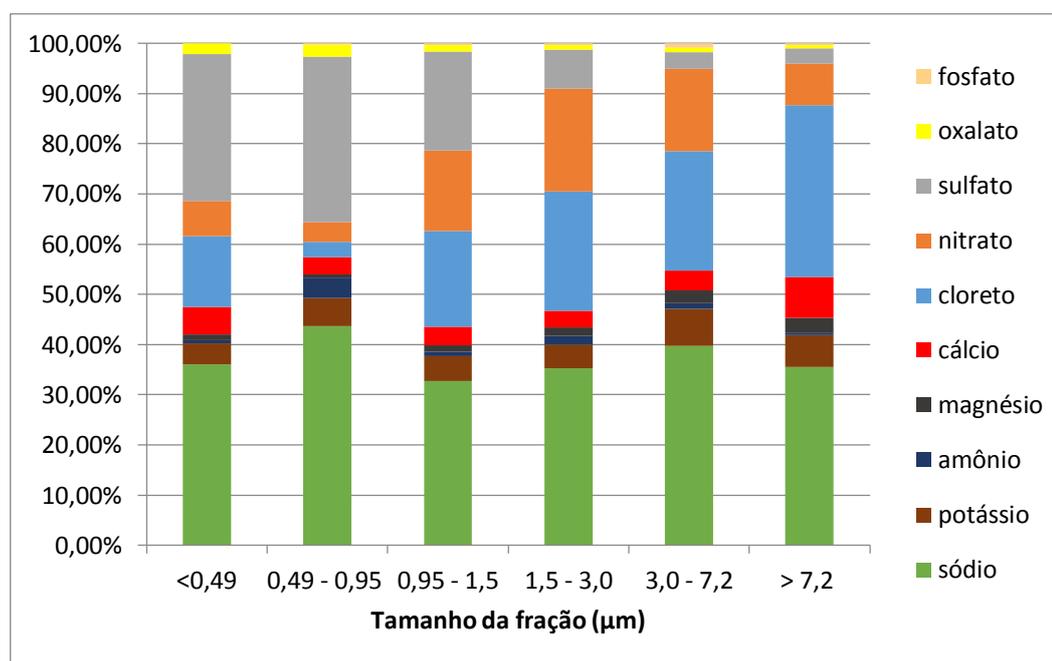
Devido aos altos valores relativos encontrados para a concentração de algumas espécies solúveis no filtro branco, os limites de detecção e quantificação calculados também foram altos e ficaram acima dos obtidos quando comparados ao branco dos filtros de Teflon e policarbonato. Como as curvas de calibração são feitas periodicamente as figuras de mérito analítico utilizadas para calcular esses limites sofreram algumas variações pois os coeficientes lineares, angulares e de determinação são específicos para cada curva e, portanto, foram analisados de forma independente para cada uma delas. Dentre os compostos iônicos analisados

alguns estiveram presentes em concentrações inferiores ao limite de detecção e foram desconsiderados dos cálculos.

### 4.3 Análise do aerossol coletado mensalmente no ponto de baixa altitude (SPESM)

#### 4.3.1 Composição química do material particulado distribuído por faixa de tamanho

Com os dados obtidos da análise química do material particulado coletado mensalmente (novembro e dezembro de 2015 e fevereiro e abril de 2016) na sede do Parque Estadual da Serra do Mar (SPESM) por amostrador de grande volume de ar, vazão e tempo das amostragens, foram calculadas as concentrações médias das espécies químicas ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) componentes do material particulado distribuídos por faixas de tamanho (Figura 11).

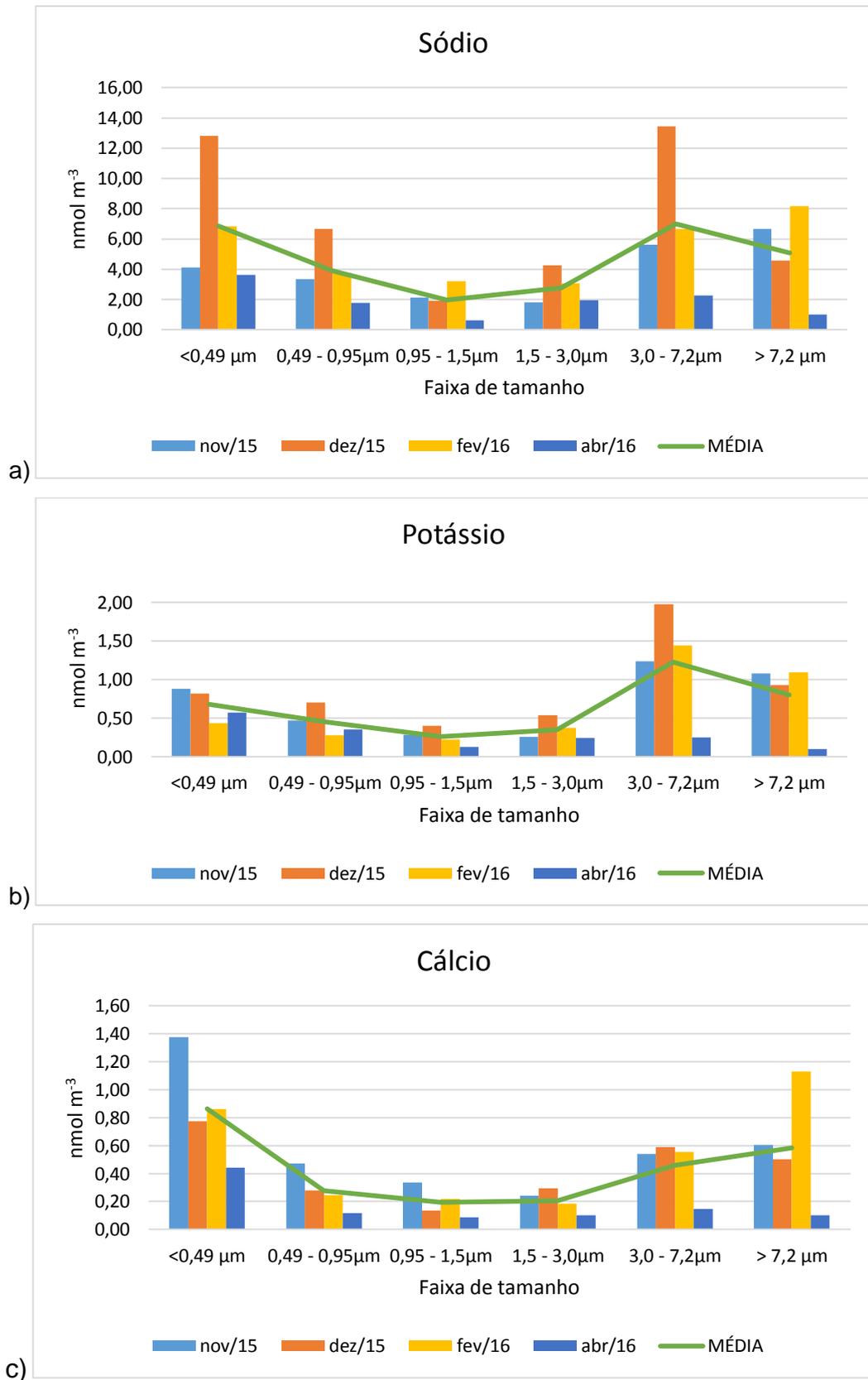


**Figura 11** - Distribuição percentual média das espécies iônicas presentes em cada faixa de tamanho do material particulado amostrado no SPESM (novembro e dezembro de 2015 e fevereiro e março de 2016).

**Fonte:** próprio autor.

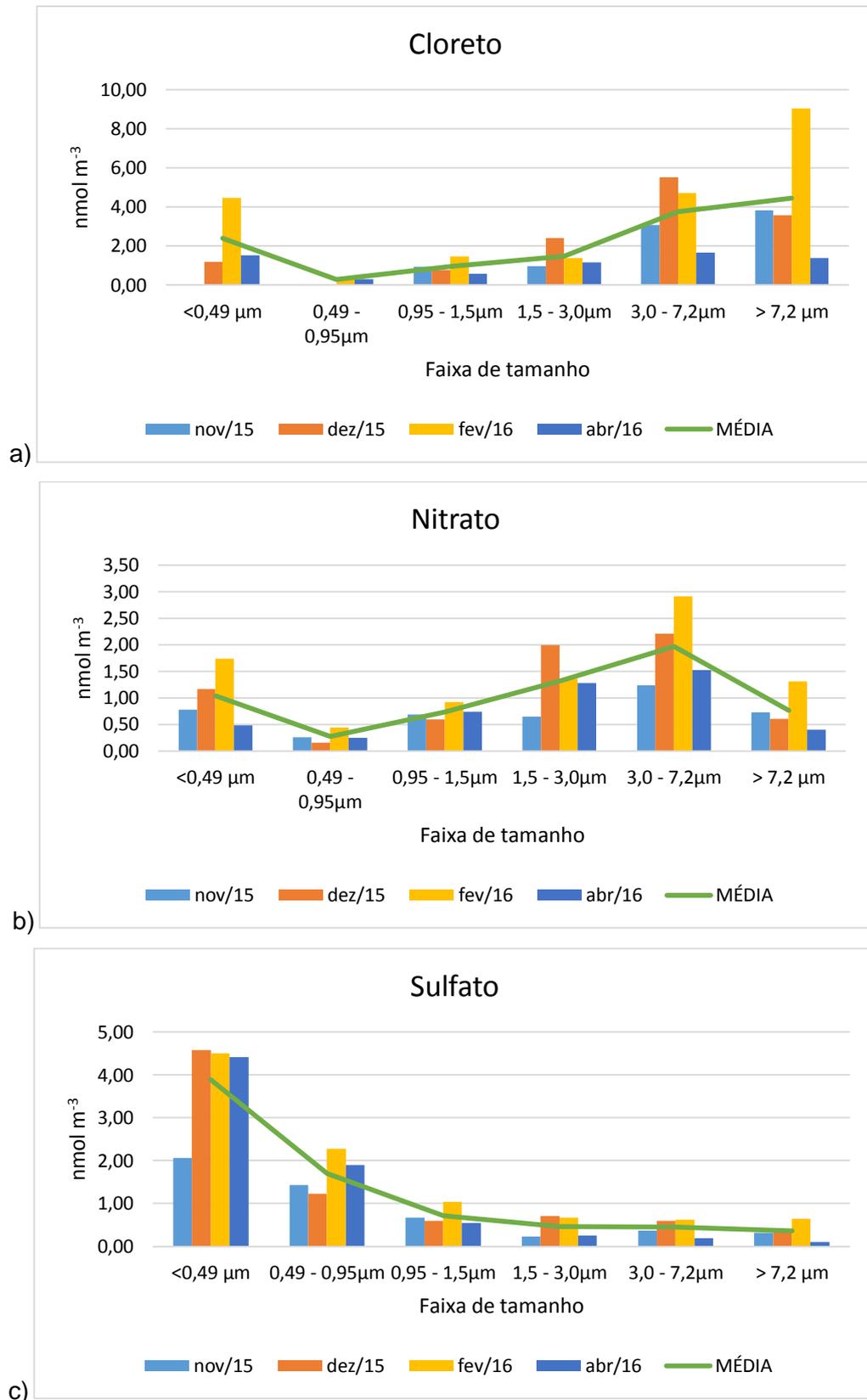
Por se tratar de uma região costeira, o oceano é uma fonte de grande importância na composição do material particulado da área de estudo. Na composição da água do mar, apenas seis íons são responsáveis por cerca de 99% dos sais dissolvidos: cloro ( $\text{Cl}^-$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ). A abundância relativa destes principais sais na água do mar é constante e independentemente do oceano, somente a quantidade de água na mistura varia devido aos distintos efeitos de precipitação e evaporação para diferentes regiões do planeta (QUINN et al., 2015). Nas partículas maiores que  $1,5 \mu\text{m}$ , sódio e cloreto são os principais constituintes do material particulado. O sódio foi também o cátion predominante em todas as faixas de tamanho das partículas. A análise também indicou a presença dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  nas partículas mais grossas, principalmente nas de diâmetro maior que  $7,2 \mu\text{m}$ , esses elementos, além de componentes do aerossol marinho, também estão na composição da superfície do solo e, possivelmente, foram emitidas para o ar devido a ressuspensão de poeira por vento ou atividades humanas.

Pode-se observar nas Figura 12 e 13 que, pela distribuição dos íons ao longo das faixas de tamanho, as espécies sódio, potássio, cloreto e nitrato estão presentes, principalmente, nas frações mais grossas do material particulado. A presença de sódio (Figura 12 a)) e cloreto (Figura 13 a)) é atribuída ao sal marinho. Nas frações mais grossas esses íons concentram-se principalmente na faixas de  $3,0$  a  $7,2 \mu\text{m}$ , indicando que essa é a faixa de tamanho predominante das partículas provenientes dessa fonte de emissão. No mês de dezembro observa-se um pico nas concentrações de sódio, nesse mês massas de ar de origem oceânica de diferentes altitudes tiveram trajetória direcionada a um mesmo ponto de baixa altitude e podem ser a explicação para o comportamento observado (Anexo A). O potássio (Figura 12 b)) tem a maior parte de sua concentração na moda mais grossa do material particulado, esse composto também está concentrado predominantemente na faixa de  $3,0$  a  $7,2 \mu\text{m}$ , e pode ser componente do solo ou de uma pequena fração do aerossol marinho (KEENE et al., 1986).



**Figura 12** - Distribuição da concentração (nmol m<sup>-3</sup>) dos cátions a) sódio, b) potássio e c) cálcio coletadas por amostrador de grande volume ao longo das seis faixas de tamanho.

**Fonte:** próprio autor.

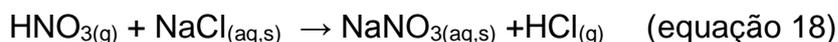
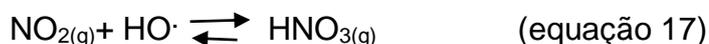
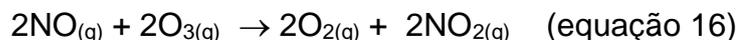


**Figura 13** - Distribuição da concentração (nmol m<sup>-3</sup>) dos ânions a) cloreto, b) nitrato e c) sulfato coletadas por amostrador de grande volume ao longo das seis faixas de tamanho.

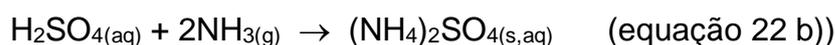
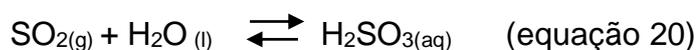
**Fonte:** próprio autor.

Outra espécie que possui composição percentual elevada no material particulado é o nitrato, principalmente nas faixas mais grossas das partículas. Nitrato apresenta uma distribuição bimodal de tamanho (Figura 13 b)), com a maior parte das partículas presentes na fração mais grossa, diâmetros maiores que 1,5  $\mu\text{m}$ , mas predomina na faixa de 3,0 a 7,2  $\mu\text{m}$ . Outro pico de concentração do nitrato ocorre para as partículas menores que 0,49  $\mu\text{m}$ . Como este não é um dos íons presentes na composição majoritária do sal marinho sua origem não é resultante de emissões de origem oceânica e sua formação no material particulado ocorre através de processos envolvendo reações entre fase gasosa e particulada. Os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ) são os mais importantes precursores do nitrato na fase particulada. Emitidos principalmente por queima de combustível, esses óxidos são transformados em ácido nítrico na atmosfera (equações 16 e 17). O processo de formação de nitrato na moda grossa pode ocorrer quando partículas finas contendo nitrato em sua composição ou ácido nítrico na forma de vapor interagem com as partículas da moda grossa presentes na atmosfera (PAKKANEN, 1996). Estudos mostraram que a interação de partículas finas com partículas grossas não é significativamente apreciável para aumentar a composição de nitrato nessas partículas, assim as reações de espécies gasosas nitrogenadas sobre a superfície das partículas grossas são consideradas o caminho majoritário para formação de nitrato nessa moda (PAKKANEN, 1996). Em regiões litorâneas, são comuns ocorrerem reações envolvendo sais de origem marinha, como  $\text{NaCl}$ , que devido à grande área superficial e alcalinidade são importantes meios de remoção de espécies gasosas de caráter ácido, como  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ . Estudos sugerem que a reação de ácido nítrico com cloreto de sódio (equação 18) é o caminho majoritário para a formação de nitrato na moda grossa do material particulado em áreas costeiras, especialmente quando ocorre mistura entre massas de ar continentais poluídas com massas de ar marítimas (ZHUANG et al., 1999). O nitrato teve um pico nas faixas de 3,0 à 7,2  $\mu\text{m}$  e nas menores que 0,49  $\mu\text{m}$  no mês de fevereiro e a trajetória das massas de ar (Anexo A) mostrou uma predominância de massas continentais nesse mês, o que pode evidenciar o favorecimento de sua formação por esse caminho. Como resultado da reação que ocorre na superfície dessas partículas há a formação de ácidos fortes, como espécies ácidas voláteis de  $\text{HCl}_{(g)}$ , sendo liberados na atmosfera (BIRMILI et al., 1999). Nas partículas finas a formação de

nitrito é governada por reações em fase gasosa entre  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NH}_3$  e formação da espécie  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (equação 19).



Nas partículas de diâmetro inferior a  $1,5 \mu\text{m}$  sulfato foi um dos principais componentes das frações solúveis de material particulado (Figura 11). Essa espécie apresenta distribuição de tamanho unimodal, com pico de concentração nas frações menores que  $0,95 \mu\text{m}$  (Figura 13 c)). A presença de sulfato na moda fina do material particulado sugere o papel importante do gás  $\text{SO}_2$  em nuclear e participar do crescimento das partículas dessa faixa de tamanho. O  $\text{SO}_2$ , emitido pela queima de combustíveis fósseis e biomassa, é absorvido por gotículas de água presentes na atmosfera e forma o ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), que posteriormente oxida e formando o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por meio de reações que ocorrem preferencialmente na fase líquida ou na superfície de sólidos (equações 20 e 21). O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por sua vez reage com uma espécie básica, como a amônia, para formar sulfato de amônio (equação 22 a) e b)). Com umidade relativa perto de 80% e associada à aerossol de origem marinha, a presença de amônia aumenta a conversão de  $\text{SO}_2$  a sulfato particulado (BIRMILI et al., 1999).



O sulfato também esteve presente na composição das partículas mais grossas e nessa faixa de tamanho sua origem é associada à emissões marinhas (spray marinho). Processo semelhante ao da formação de nitrito no material particulado grosso ocorre também com a formação de sulfato nessa faixa de tamanho porém, diferente do nitrito, o aerossol de origem marinha já possui uma

quantidade natural de sulfato, pois esse é um dos componentes da água do mar (sulfato do sal-marinho), e que coexiste com o sulfato de formação proveniente de fontes antropogênica. Em regiões litorâneas, emissões de origem marinha de alguns compostos reduzidos de enxofre como dimetilsulfeto (DMS), sulfeto de metila e H<sub>2</sub>S podem contribuir com a formação do íon sulfato no aerossol, pois a oxidação desses compostos na atmosfera resulta na formação do sulfato (O'DOWD et al., 1997).

Sulfato de origem não-marinha (nss-sulfato) é formado a partir da oxidação de SO<sub>2</sub> e, em menor extensão, da incorporação de gotículas contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na superfície de partículas grossas (equações 23). A oxidação do SO<sub>2</sub> é dependente da presença de água no aerossol e, portanto, favorecida em condições de alta umidade. Esse processo é sugerido como o caminho majoritário para a formação de nss-sulfato na moda grossa. Dependendo das condições ambientais, o aumento da acidez no aerossol pode favorecer a emissão do HCl para atmosfera.

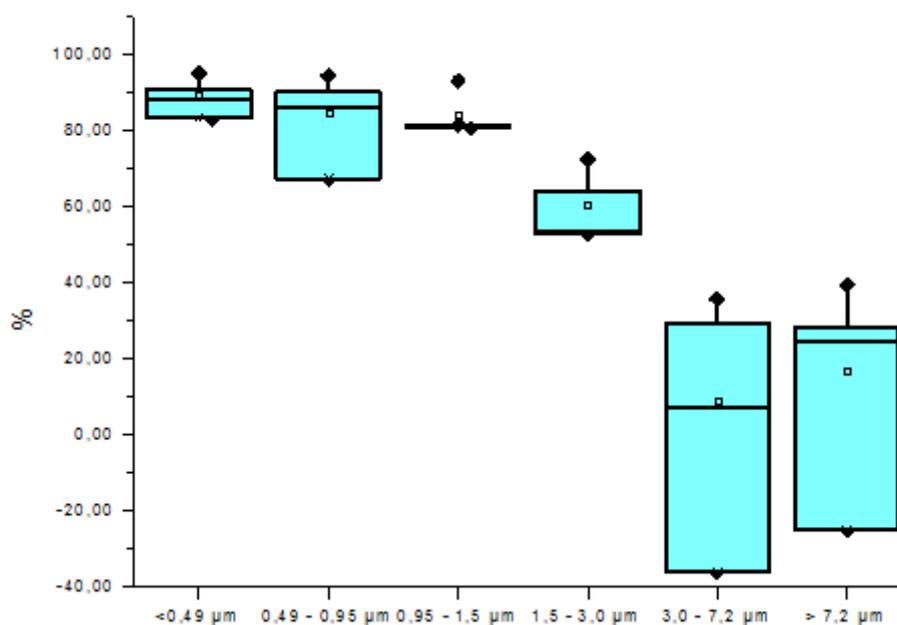


Como o sulfato é um componente do aerossol que pode ter origem natural ou antropogênica, é importante determinar a quantidade do sulfato originado por esses dois processos de emissão. O cálculo da concentração de sulfato de origem não marinha, ou excesso de sulfato, é importante para identificar e quantificar os processos que influenciam a química dos aerossóis marinhos. Transformações na composição química do aerossol podem ter consequências diversas no ambiente como, por exemplo, alteração nos padrões de precipitação, uma vez que a modificação da composição química do aerossol altera o ponto de deliquescência da partícula e influência nos processos de formação de NCN. Incertezas em relação à composição derivam da variedade de fontes de emissão e podem afetar a acurácia e precisão dos resultados. A concentração do sulfato que não tem como origem o sal presente na água do mar (nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) pode ser calculada considerando-se que a composição mássica dos íons sulfato e sódio na água do mar é relativamente constante (equação 24).

$$(\text{nss-SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} - (0,25 \times [\text{Na}^+]) \quad (\text{equação 24})$$

Onde ( $nss-SO_4^{2-}$ ) é o sulfato cuja origem não seja o sal marinho,  $[SO_4^{2-}]_T$  é a concentração mássica total de sulfato encontrada no material particulado,  $[Na^+]$  é a concentração mássica de sódio e 0,25 é o resultado da razão dos íons  $[SO_4^{2-}]/[Na^+]$  na água do mar (ARIMOTO et al., 2001; KEENE et al., 1986).

O  $nss-SO_4^{2-}$  contribuiu com a formação dessa espécie na moda grossa do aerossol mas sua principal contribuição ocorre na composição da moda fina, como pode ser observado pela Figura 14 onde está representada a porcentagem de sulfato que corresponde à média e variações de  $nss-SO_4^{2-}$  por faixa de tamanho ao longo dos meses. A contribuição  $nss-SO_4^{2-}$  é maior nas frações mais finas do material particulado, correspondendo em alguns momentos à mais de 90% do total de sulfato presente na fração, ou seja, quanto menor o diâmetro da partícula maior a probabilidade de que o sulfato presente nela não seja constituinte do sal marinho. Os processos de transformação do  $SO_2$  gasoso até resultar em partículas devem ser dominantes para a nucleação do aerossol fino com posterior crescimento dessa espécie na forma particulada. Em menor extensão ocorrem os processos de reação na superfície das partículas, resultando em concentrações maiores de sulfato nas partículas mais grossas (PANDIS; WEXLER; SEINFELD, 1995). Por causa das altas quantidades de sódio na composição do material particulado, uma incerteza na medida de sódio ou de sulfato pode gerar altos valores de incerteza na concentração de  $nss-SO_4^{2-}$ . Estudos de avaliação da incerteza na medida de  $nss-SO_4^{2-}$  obtiveram valores de  $\pm 44\%$  e concluíram que quanto maior a proporção de sal marinho na fração maior será a incerteza relativa na concentração do componente em excesso, essa observação é confirmada nesse estudo pelos maiores valores de incerteza nas frações mais grossas do material particulado, composta majoritariamente por sal marinho.



**Figura 14** - Variação da porcentagem de sulfato não associado à composição do sal marinho coletado pelo Hi-Vol nas análises realizadas mensalmente no SPESM.

**Fonte:** próprio autor.

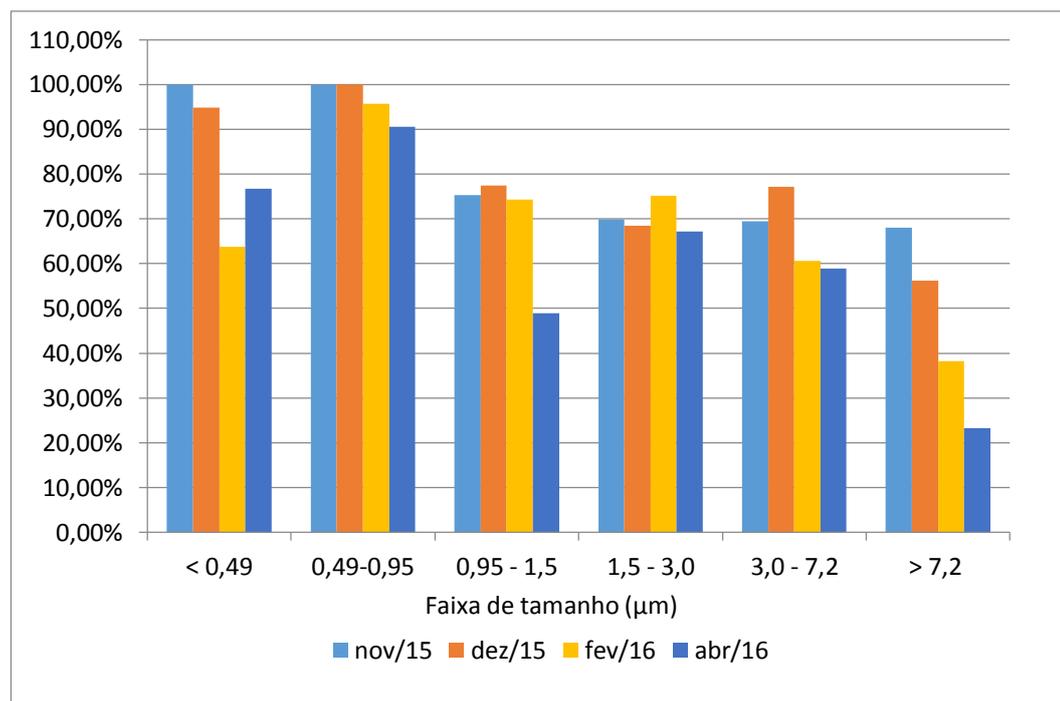
O sítio amostral está situado à aproximadamente 400 metros de uma rodovia de tráfego intenso (Rodovia dos Tamoios), à área urbana da cidade de Caraguatatuba e ao porto de São Sebastião. Devido ao relevo local, a emissão de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ , provenientes da queima de combustíveis dos diversos tipos de transporte e das atividades industriais, podem chegar ao ponto de coleta e, provavelmente, representam a fonte responsável pela formação secundária dessas espécies no aerossol regional. As emissões dos navios também são uma fonte desses gases e representam mais de 14% das emissões de nitrogênio e 16% das emissões de enxofre proveniente do uso mundial do petróleo. Estima-se que as emissões anuais globais resultantes do uso de navios e outras embarcações sejam de 10,12 Tg para o nitrogênio e 8,48 Tg para o enxofre (CORBETT; FISCHBECK, 1997; KURTENBACH et al., 2016; VIANA et al., 2014).

Como resultado da incorporação de espécies fortemente ácidas ao aerossol, ocorre um desprendimento de ácidos mais fracos e voláteis. O cloreto presente nas partículas, quando em meio ácido promovido por espécies como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e alguns ácidos orgânicos, reage com o íon  $\text{H}^+$  e pode resultar na liberação de  $\text{HCl}$  para a fase gasosa. A extensão desse desprendimento é importante para estimar a quantidade de sulfato e nitrato da atmosfera que interagiu com o sal marinho. O

sódio é o cátion majoritariamente presente em todas as frações de material particulado e pode ser utilizado como traçador do sal marinho contituíntes das partículas, a partir dele é possível calcular a porcentagem das perdas de cloreto por volatilização que ocorreram devido às espécies gasosas que foram incorporadas ao material particulado por absorção dos gases ácidos (equação 25 e Figura 15), sendo  $[Na^+]$  e  $[Cl^-]$  as concentrações medidas de sódio e cloreto, respectivamente, e 1,797 a razão entre as concentrações mássicas de sódio e cloreto na água do mar (BARROW, 1972).

$$\text{Cloreto desprendido}(\%) = \frac{1,797[Na^+] - [Cl^-]}{1,797[Na^+]} * 100$$

(equação 25)



**Figura 15** - Porcentagem de desprendimento de cloreto nas frações coletadas pelo Hi-Vol.

**Fonte:** próprio autor.

O desprendimento de cloreto pode ser observada em todas as faixas de diâmetro, com valores maiores que 20% para as frações mais grossas e atingindo 100% nas frações mais finas ao longo do período analisado. A extensão da depleção de cloreto tende a aumentar conforme o diâmetro das partículas diminui. É

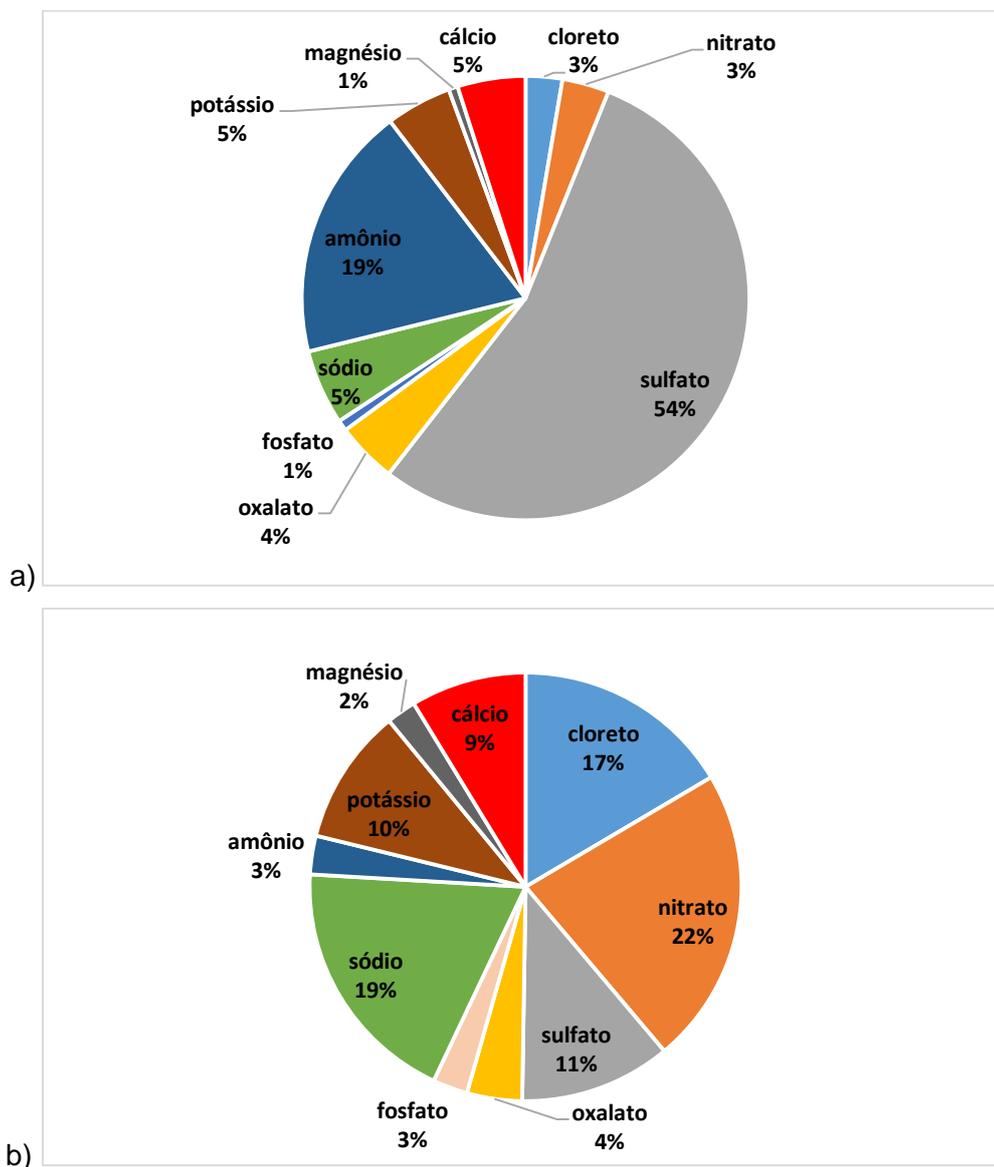
sugerido que o mecanismo de reação em superfície atuando em conjunto com o menor volume da partícula é a principal explicação para maiores depleções em partículas pequenas (PAKKANEN, 1996; ZHUANG et al., 1999). A maioria das espécies gasosas solúveis são absorvidas na superfície das partículas, que por conta da alta umidade do local de amostragem possuem uma camada de água. Posteriormente, no interior da solução aquosa, ocorrem as reações de formação de ácidos e processos de vaporização das espécies voláteis. Essa dinâmica favorece as partículas menores devido à maior área de superfície da partícula exposta à atmosfera e também ao seu maior tempo de residência atmosférica.

Espécies ácidas como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  também podem reagir com carbonatos como  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ , que são componentes de partículas provenientes do solo, e formar nitrato, cloreto e sulfato na moda grossa (equações 26 e 27). A alta umidade característica da região deve, possivelmente, facilitar o processo (EVANS et al., 2004; ZHUANG et al., 1999).



#### 4.3.2 Composição química do material particulado amostrado pelo “filter pack”

Com os dados obtidos da análise química do material particulado coletado na sede do Parque Estadual da Serra do Mar (SPESM) ao longo dos meses (novembro, dezembro, fevereiro e abril), vazão e tempo das amostragens, foram calculadas as concentrações das espécies iônicas ( $\text{nmol m}^{-3}$ ) componentes do material particulado coletado por amostrador de baixo volume de ar. Nas condições de amostragem empregadas o filtro de policarbonato utilizado no “filter pack” tem um diâmetro de corte para 50% das partículas em  $3,5 \mu\text{m}$ , retendo, portanto, as partículas com diâmetro superior à esse valor, e o filtro de Teflon coleta as partículas de diâmetro menor que  $3,5 \mu\text{m}$  (ALLEN et al., 2004; ROCHA, 2003). Nesse trabalho, esses diâmetros foram adotados para diferenciar as partículas em fração grossa e fração fina, respectivamente. A composição percentual média em relação à massa das espécies separadas nessas duas faixas de tamanho está apresentada na Figura 16 e apresentaram variações similares às reportadas por outros autores (BORGIE et al., 2016).



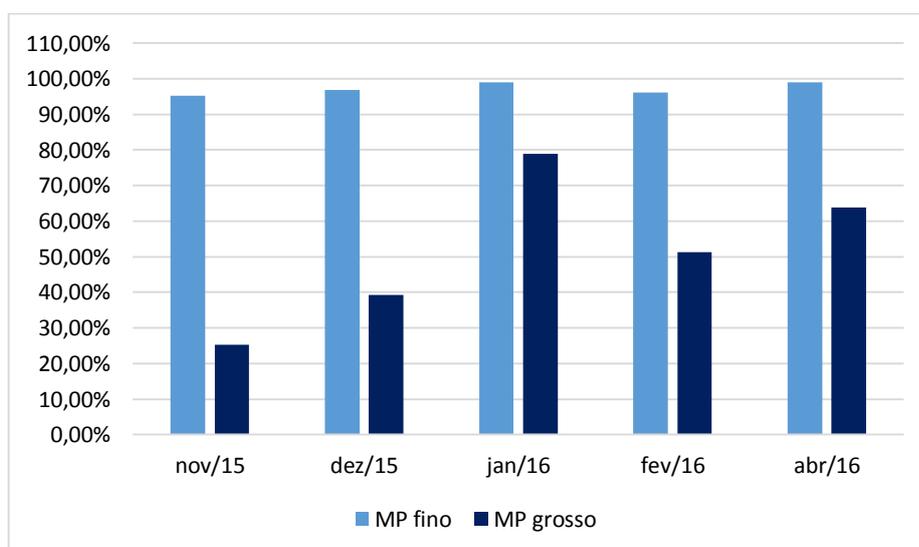
**Figura 16** - Distribuição percentual média da concentração das espécies iônicas presentes no material particulado coletado por “filter pack” no SPESM a) fração fina e b) fração grossa.

**Fonte:** próprio autor.

De uma forma geral, a distribuição percentual das concentrações mássicas do material particulado coletado pelo amostrador de baixo volume mostrou-se semelhante à obtida na análise da distribuição percentual das partículas coletadas pelo Hi-Vol. Na fração mais grossa houve maior presença das espécies  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , provenientes de emissões marinhas e do solo, e espécies de formação secundária na atmosfera,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , que são incorporadas à essa faixa de tamanho por meio de reações químicas de seus precursores gasosos na superfície de partículas e, no caso do sulfato, também pode ser resultado da composição do

sal marinho, conforme descrito anteriormente. Na fração mais fina do material particulado a espécie majoritariamente presente foi o  $\text{SO}_4^{2-}$ , assim como no aerossol coletado pelo Hi-Vol. Uma diferenciação em comparação aos resultados encontrados para a composição do material particulado pelos dois amostradores foi observada em relação ao íon  $\text{NH}_4^+$ . Pela análise dos filtros utilizados no “filter pack”, amônio é um dos principais constituintes da fração mais fina do material particulado, porém esse perfil não foi observado na coleta realizada pelo Hi-Vol. Esse resultado é decorrente da volatilidade dos sais de nitrato de amônio e fatores como tempo de amostragem, temperatura ambiente e umidade relativa do ar causam decomposição e perdas desse sal nas suas formas voláteis, a alta vazão do Hi-Vol é outro fator que favorece esse processo (HUANG, Z. et al., 2004; KERMINEN et al., 2001). Possivelmente as características básicas do aerossol também favorecem a formação e desprendimento de  $\text{NH}_3(\text{g})$  para a atmosfera na forma gasosa.

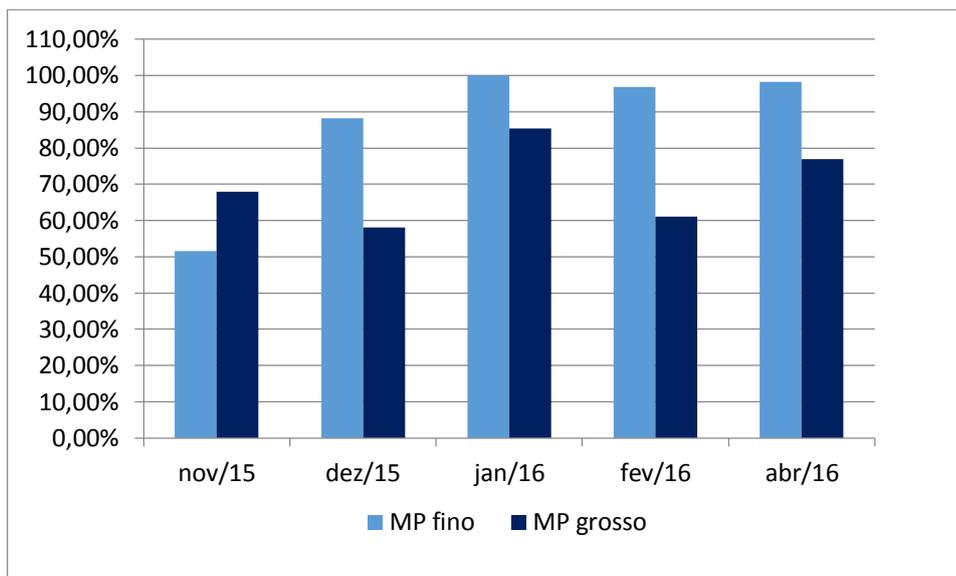
A análise da concentração de  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  e seu percentual nas frações de partículas coletadas pelo sistema de amostragem de baixo volume de ar estão representadas na Figura 17. Nas partículas de menor diâmetro, mais de 90% do sulfato presente pode estar relacionado a uma origem diferente do sal marinho. A presença de sulfato nessa fração pode ser resultado de emissões de origem marinha de compostos reduzidos de enxofre ou à emissões antropogênicas de  $\text{SO}_2$ , por processos de combustão e atividades industriais. Nas frações mais grossas o sulfato esteve mais intensamente associado à composição do sal marinho.



**Figura 17** - Porcentagem de  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  no material particulado coletado pelo “filter pack”.

**Fonte:** próprio autor.

A análise da porcentagem de desprendimento de cloreto no material particulado amostrados nos filtros utilizados no “filter pack” mostrou uma perda em torno de 80% na maior parte das amostras de partículas finas (Figura 18). As partículas mais grossas tiveram uma perda de cloreto inferior à observada nas partículas mais finas, pois partículas de menor diâmetro, por terem maior área superficial, favorecem a absorção de espécies gasosas.



**Figura 18** - Porcentagem de desprendimento de cloreto nas frações finas e grossas.

**Fonte:** próprio autor.

#### 4.3.3 Grau de acidez do material particulado

A composição química das partículas pode conferir propriedades ácidas ou básicas ao material particulado atmosférico. No caso dos íons solúveis deve-se considerar que íons como  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $HCO_3^-$  não podem ser determinados pela técnica de cromatografia iônica utilizada. Mas como toda solução deve ser eletricamente neutra é possível prever a espécie não determinada. Desta forma, o balanço iônico das concentrações (dado em  $n_{eq} m^{-3}$ ) pode ajudar a conhecer as características do aerossol. Um valor maior que 1 para a razão entre  $\sum cations / \sum anions$  indica que parte considerável dos ânions  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $HCO_3^-$  podem estar presentes na composição das partículas porém não foi possível determiná-los pelo método de análise utilizado. Essa razão atribui um caráter básico às partículas. Um valor menor que 1 para a razão  $\sum cations / \sum anions$  indica que pode

haver uma forte contribuição do íon  $H^+$  na composição do material particulado, esse íon, porém, também não é determinado pelo método cromatográfico. Uma razão menor que 1 atribui um caráter ácido ao material particulado.

Com o objetivo de obter a somatória total de cargas dos cátions e ânions, as concentrações dos íons foram calculadas em relação ao número de equivalentes ( $n_{eq}$ ) por  $m^3$  de ar (Tabela 9). O número de equivalentes é calculado dividindo a massa encontrada para o íon pelo seu equivalente grama ( $Eq$ ), sendo o  $Eq$  a massa molar (MM) dividida pela carga do íon.

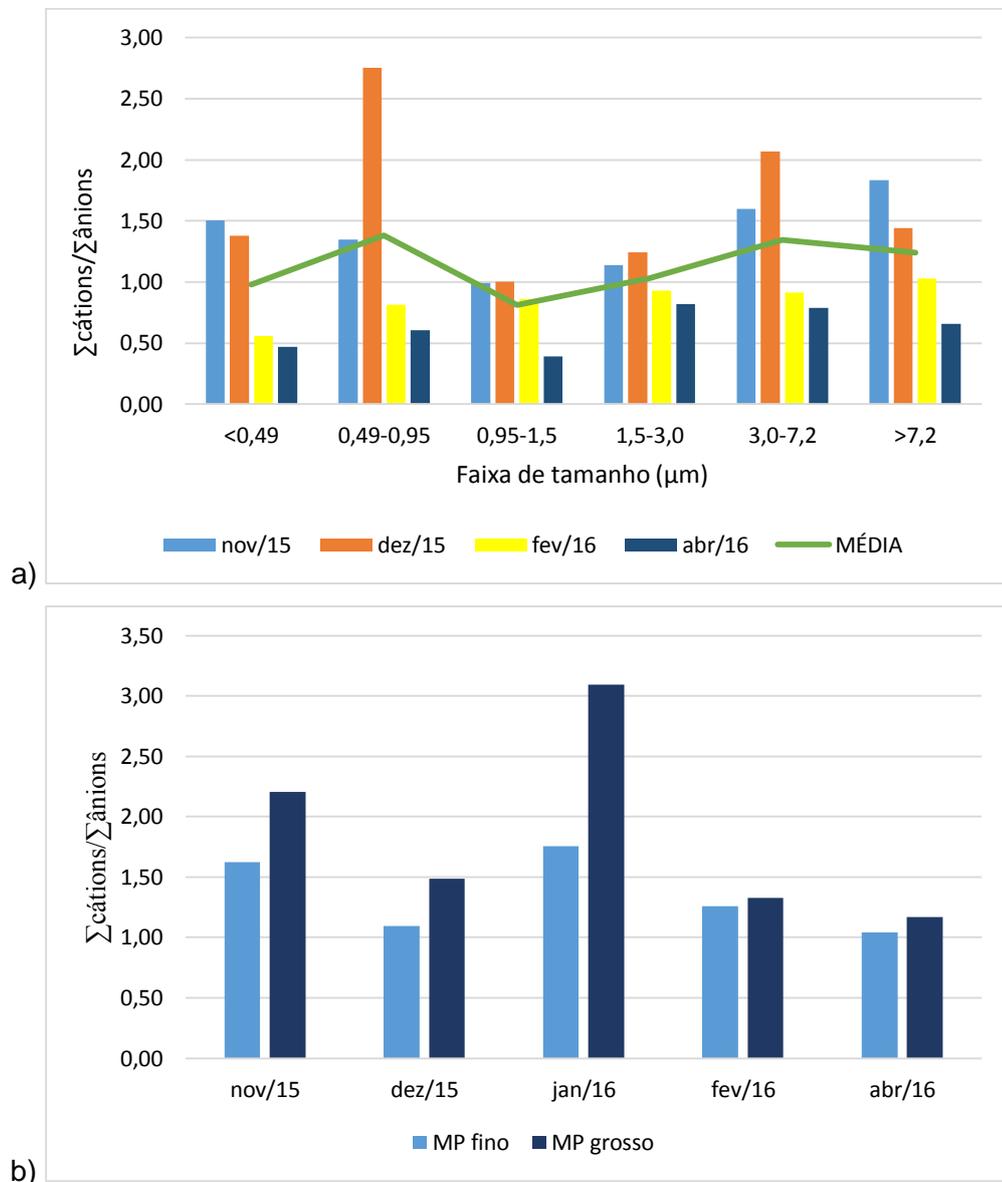
**Tabela 9** - Balanço iônico das frações do material particulado em cada estágio do Hi-Vol (unidades em  $\text{neq m}^{-3}$ ).

$\mu\text{m}$	meses	$\Sigma$ cátions	$\Sigma$ ânions	$\Sigma$ cátions/ $\Sigma$ ânions
<b>&lt;0,49</b>	nov/15	8,76	5,82	1,50
	dez/15	15,8	11,5	1,38
	fev/16	9,00	16,1	0,559
	abr/16	5,08	10,8	0,469
<b>0,49 - 0,95</b>	nov/15	5,15	3,81	1,35
	dez/15	8,61	3,12	2,76
	fev/16	4,55	5,58	0,815
	abr/16	2,64	4,35	0,607
<b>0,95 - 1,5</b>	nov/15	3,42	3,46	0,99
	dez/15	3,07	3,05	1,00
	fev/16	3,86	4,48	0,862
	abr/16	0,944	2,41	0,391
<b>1,5 - 3,0</b>	nov/15	2,78	2,45	1,14
	dez/15	7,36	5,92	1,24
	fev/16	3,83	4,12	0,929
	abr/16	2,41	2,94	0,821
<b>3,0 - 7,2</b>	nov/15	9,10	5,69	1,60
	dez/15	19,68	9,51	2,07
	fev/16	9,71	10,6	0,914
	abr/16	2,82	3,59	0,786
<b>&gt; 7,2</b>	nov/15	10,2	5,56	1,83
	dez/15	7,92	5,48	1,44
	fev/16	12,3	12,0	1,03
	abr/16	1,31	1,99	0,659

**Fonte:** próprio autor.

De modo geral, o material particulado constituinte da maioria das amostras (Figuras 19) apresentou uma razão maior que 1, ou seja, uma quantidade de cátions superior à quantidade de ânions. Um dos fatores que contribui para essa razão são os contra-íons que não podem ser determinados pelo método cromatográfico utilizado, como  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , que são espécies bastante comuns na composição de partículas, principalmente nas frações mais grossas na forma de  $\text{CaCO}_3$ , e também aos compostos orgânicos, que podem ser emitidos, principalmente, pela vegetação do local de amostragem. Considera-se que partículas com maior quantidade de cátions possuem um caráter básico. Um material particulado básico

favorece reações de compostos gasosos ácidos em sua superfície, como os gases  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e funciona como meio de remoção de espécies ácidas da atmosfera.



**Figura 19** - Razão entre a  $\Sigma \text{cátions} / \Sigma \text{ânions}$  das partículas coletadas a) pelo Hi-Vol e b) pelo "filter pack".

**Fonte:** próprio autor.

Nos meses em que a velocidade dos ventos esteve maior e a umidade do ar atingiu valores menores, novembro e dezembro (Tabela 4), a quantidade de cátions esteve maior do que a quantidade de ânions (Figura 19 a)). Essas condições meteorológicas podem ter causado uma maior ressuspensão de partículas do solo nesse período, ricas em espécies como  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , podendo ser uma razão

para a deficiência de ânions observada. Nos meses seguintes de amostragem, fevereiro e abril, as condições meteorológicas se inverteram, de forma geral o material particulado apresentou uma quantidade de ânions superior à quantidade de cátions e, portanto, um caráter mais ácido. O íon  $H^+$  pode, possivelmente, ser a espécie responsável pela fração ausente de cátions. Uma partícula com essa característica é um ambiente favorável à absorção de  $NH_3$  e formação de  $NH_4^+$  no material particulado. A amônia é emitida principalmente por fontes biogênicas, que devem ser mais ativas nos meses de calor e sol forte. O gráfico de variação do balanço iônico do material particulado distribuído por faixa de tamanho (Figura 19 a)) tem um perfil semelhante ao gráfico de distribuição de tamanho dos cátions ( $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Ca^{2+}$ ) (Figura 12), mostrando a influência dessas espécies para o balanço de cargas das partículas.

#### 4.3.4 Comparações entre os resultados obtidos para composição do MP coletado pelos dois métodos de amostragem

Durante as amostragens de campo os dois amostradores para material particulado, Hi-Vol e “filter pack”, foram utilizados simultaneamente. Para avaliar a concordância entre os resultados obtidos por cada um deles as partículas foram primeiramente separadas em sua distinção mais usual e característica, entre finas e grossas, pois por essa classificação é possível identificar processos de formação e propriedades químicas semelhantes entre elas.

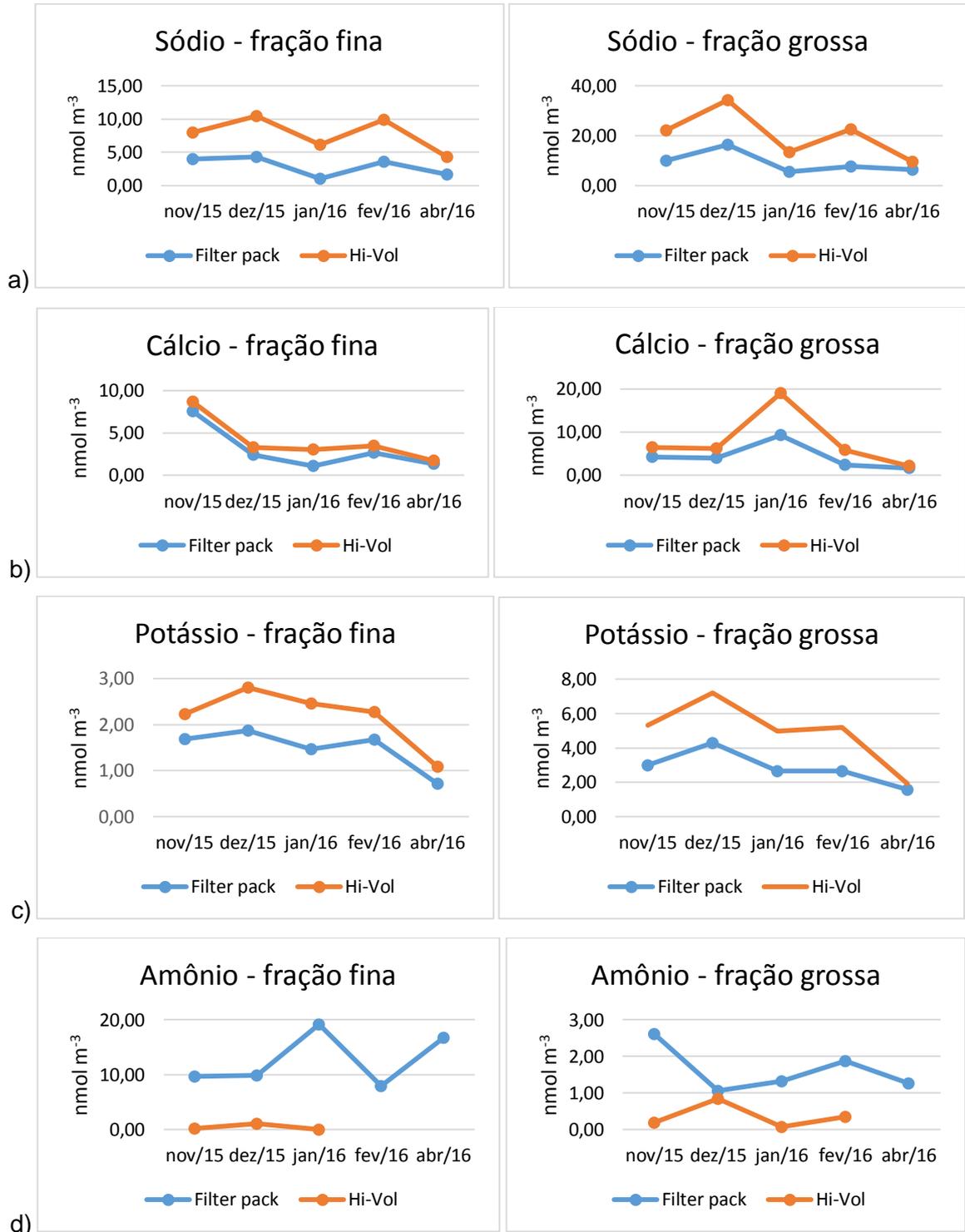
As comparações foram feitas com o valor obtido para o número de equivalentes de cada íon na fração. Para comparar as partículas maiores que  $3,5 \mu m$  foram selecionados os estágios do Hi-Vol com diâmetro maior que  $3,0 \mu m$  e para a comparação com as partículas de diâmetro menor que  $3,5 \mu m$  foram selecionadas no Hi-Vol as frações correspondentes aos diâmetros de  $0,95 \mu m$  a  $3,0 \mu m$ .

No geral, pode-se observar uma semelhança entre os resultados obtidos pelos dois sistemas de amostragem para a composição percentual das espécies iônicas das frações selecionadas para comparação (Figuras 11 e 16) e para as variações das espécies ao longo dos meses de trabalho de campo (Figura 20). As discrepâncias na composição foram observadas, principalmente, para espécies que possuem alta pressão de vapor e capacidade de formar compostos voláteis, como o

amônio. Nas partículas da fração mais fina é significativa a presença do íon amônio nas amostragens por “filter pack” enquanto que esse íon esteve em concentração muito baixa ou abaixo do limite de detecção no material particulado coletado pelo Hi-Vol (Figura 20 d)). A alta vazão do Hi-Vol favorece o processo de desprendimento de sais de amônio, principalmente nitrato de amônio, para suas formas voláteis  $\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_3$ . Além disso, estudos já publicados mostram que existe uma tendência de que “filter packs” superestimem a concentração de  $\text{NH}_4^+$  (FU et al., 2008; HUANG Z. et al., 2004). Reações gás-partícula na superfície do filtro ( $\text{NH}_3$  em fase gasosa em contato com aerossol ácido previamente coletado sobre o filtro), resultam em uma subestimação da concentração de  $\text{NH}_3$  na fase gasosa e superestimação da concentração de  $\text{NH}_4^+$  na fase particulada. Essas fontes de erro, associadas ao Hi-Vol e ao “filter pack”, são responsáveis pelos resultados diferentes observados para a concentração de amônio entre os dois sistemas de amostragem.

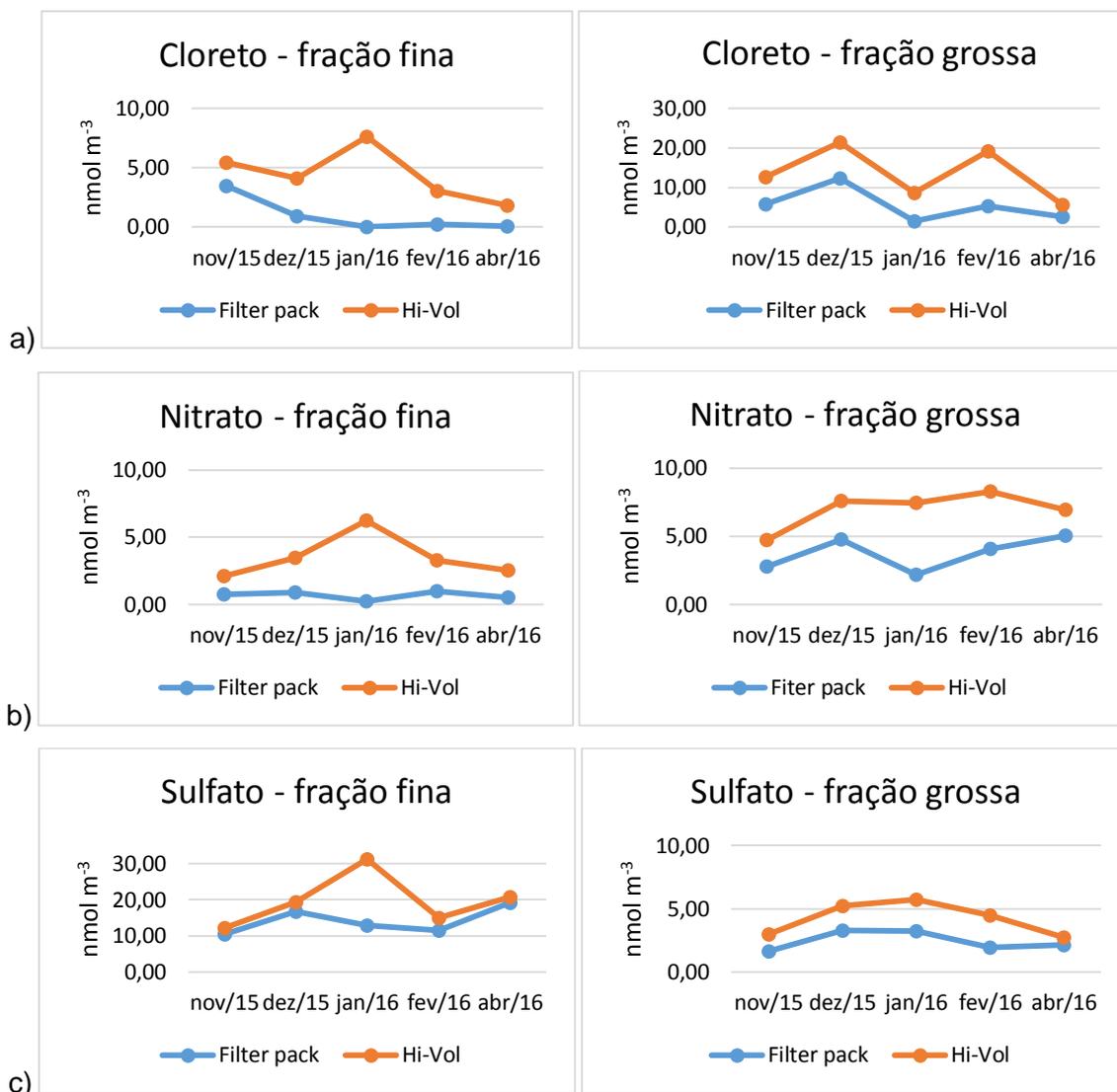
Valores discrepantes também ocorreram nas amostras referentes ao mês de janeiro para os ânions sulfato, nitrato e cloreto, nas partículas mais finas (Figura 21), e para o cálcio nas partículas mais grossas (Figura 20 b)). No mês de janeiro, foi realizada uma reforma no local de amostragem, em períodos coincidentes e também anteriores ao período de amostragem. Essa reforma possivelmente gerou as variações entre os resultados obtidos para concentração nesse mês e essa hipótese pode ser confirmada pela espécies químicas que apresentaram os maiores desvios. Máquinas de corte movidas à gasolina foram utilizadas para a reforma e podem ter causada um aumento na emissão de gases  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  e partículas contendo hidrocarbonetos e cloretos. Nas partículas grossas o desvio foi observado em relação ao cálcio, esse composto é um importante componente do solo e está sujeito à ressuspensão durante atividades como a realizada, além de ser componente de materiais utilizados frequentemente em construções, como cimento e cal. Outra razão que pode ser atribuída ao aumento de alguns íons no mês de janeiro decorre do fato desse ser um mês considerado de alta temporada para o turismo, como o fluxo de veículos nesse período cresce muito e o local de amostragem está localizado próximo a uma rodovia, o aumento na concentração de nitrato e sulfato também pode ter sofrido influência de emissões veiculares e, por formarem partículas finas, essas espécies podem permanecer na atmosfera por um longo período, além de sofrer transporte de longas distâncias. Devido a essa interferência

os dados referentes ao mês de janeiro foram retirados da discussão de alguns resultados.



**Figura 20** - Comparação entre os resultados obtidos pelos dois tipos de amostradores utilizados para os cátions a) sódio, b) cálcio, c) potássio e d) amônio presentes no material particulado, em  $\text{nmol m}^{-3}$ , agrupadas em finas e grossas.

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 21** - Comparação entre os resultados obtidos pelos dois tipos de amostradores utilizados para os cátions a) cloreto, b) nitrato e c) sulfato presentes no material particulado, em  $\text{nmol m}^{-3}$ , agrupadas em finas e grossas.

**Fonte:** próprio autor.

#### 4.3.5 Fase gasosa

A figura 22 apresenta a composição da fase gasosa em relação as substâncias analisadas, as concentrações de HCl e  $\text{HNO}_3$  estão representadas pelo eixo principal (à esquerda), e as concentrações de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCOOH}$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  estão representadas no eixo secundário (à direita).

As espécies presentes em maior concentração na fase gasosa foram amônia, ácido fórmico e ácido acético. Essas três substâncias tem a vegetação e o solo como suas principais fonte de emissão e fontes antropogênicas, como emissões

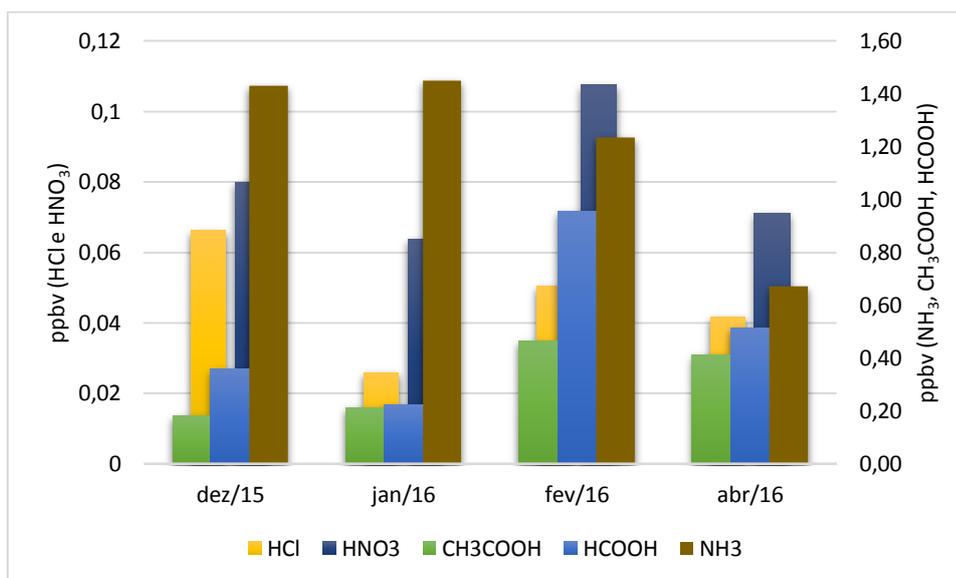
veiculares, também como uma importante fonte mas que no local de amostragem deve representar uma fonte minoritária devido a marcante presença da mata Atlântica. A elevada concentração dessas espécies na fase gasosa da atmosfera estudada é resultado de emissão direta proveniente da vegetação e do solo da mata Atlântica do local de amostragem. A vegetação emite também outros compostos orgânicos voláteis que, através de reações fotoquímicas envolvendo ozônio, também contribuem para a produção de ácido fórmico.

A razão entre as concentrações de ácido fórmico e ácido acético em fase gasosa podem ser usadas para fornecer uma indicação qualitativa de fontes de emissão. Valores menores que 1 para a relação sugerem predominância de emissões diretas da vegetação para a atmosfera, enquanto que valores maiores do que 1 indicam que reações envolvendo oxidação de precursores orgânicos voláteis são predominantes sobre a emissão direta. Pelos resultados obtidos, observa-se uma concentração de ácido fórmico próxima ou superior à concentração de ácido acético para os períodos analisados, portanto, com relação aos gases de ácidos carboxílicos, as fontes secundárias predominam sobre as fontes primárias. Outro fato sugerido pelo resultado, e evidenciado também pela formação de nitrato sobre os aerossóis, é que reações fotoquímicas devem ocorrer com intensidade significativa na atmosfera desta região.

A amônia é um gás com tempo de permanência pequeno na atmosfera pois rapidamente reage com espécies ácidas formando íon amônio e, portanto, sua presença indica uma fonte de emissão local. As concentrações obtidas variaram entre 0,6 e 1,5 ppbv e a vegetação, excremento de animais e o solo úmido próximo ao ponto de amostragem provavelmente são a maior fonte dessa espécie gasosa para a atmosfera. Em estudos realizados em uma área influenciada por atividades urbanas e agrícolas, as concentrações de amônia observadas ficaram entre 0,5 e 2,5 ppbv (MACHADO, 2007) e em análises feitas em uma região litorânea com forte industrialização as concentrações obtidas estiveram entre 0,8 à 5,8 ppbv (LIMA, 2011), esses dados estão de acordo com o maior número de fontes de emissão presentes nesses locais estudados.

Em concentrações menores também foi possível observar a presença de substâncias ácidas inorgânicas, como HCl e HNO<sub>3</sub>. Os óxidos de nitrogênio são emitidos por processos de combustão, principalmente de meios de transporte e, via reações envolvendo etapa fotoquímica, dão origem à HNO<sub>3</sub>. Reações envolvendo

$\text{HNO}_3$  em fase gasosa e superfície de partículas contendo cloreto em sua composição resultam na liberação de  $\text{HCl}$  para a atmosfera (equação 18), pois o ácido nítrico é mais forte que o ácido clorídrico. O desprendimento de cloreto também pode ser resultado, em menor extensão, de oxidação do cloreto pelo radical hidroxila e/ou  $\text{O}_3$ , causando sua emissão na atmosfera na forma de  $\text{Cl}_2$  (KEENE et al., 1990).



**Figura 22** - Concentrações atmosféricas das espécies gasosas em ppbv na sede do Parque Estadual da Serra do Mar (SPESM).

**Fonte:** próprio autor.

As concentrações de  $\text{SO}_2$  estiveram abaixo do limite de detecção e não foram determinadas. Sem negligenciar as transformações fotoquímicas de  $\text{SO}_2$  emitido localmente, a presença do sulfato como um dos principais componentes da fase particulada mais fina da área de estudo deve estar relacionada, mais fortemente, com o transporte de longas distâncias (ZHANG et al., 2015). É possível também que a incorporação da amônia por gotículas de água presentes na atmosfera, devido à sua alta solubilidade, promova um favorecimento ao transporte do  $\text{SO}_2$  da atmosfera para o interior da gota, facilitando sua oxidação para a forma de sulfato e neutralização da amônia com produção do íon amônio. Estudos realizados em uma região litorânea com geografia similar à da área estudada nesse trabalho e com intenso processo de industrialização obtiveram uma concentração de  $\text{SO}_2$  variando de 1,5 ppb à 9,2 e de 21,3 e 39,9 ppb para gases  $\text{NO}_2$  (ALLEN et al., 2009).

#### 4.4 Comparação entre os dois sítios amostrais durante a campanha de curta duração

No mês de julho de 2016 foi realizada uma campanha de campo intensiva e de curta duração envolvendo dois pontos de amostragem e com coletas diárias separadas nos períodos diurnos e noturnos. A motivação da escolha dos dois locais foi baseada principalmente na diferença de altitude entre eles. O ponto inicial de coleta na sede do Parque Estadual Serra do Mar (SPESM), próximo ao nível do mar, foi mantido. O outro ponto de amostragem estabelecido (PAS) esteve situado a cerca de 700 metros de altura em relação ao nível do mar, na mesma área geográfica do anterior. Com isto era esperado que a massa de aerossol que circulava entre os dois pontos fosse influenciada pelos mesmo fatores, porém com uma atraso resultante do percurso.

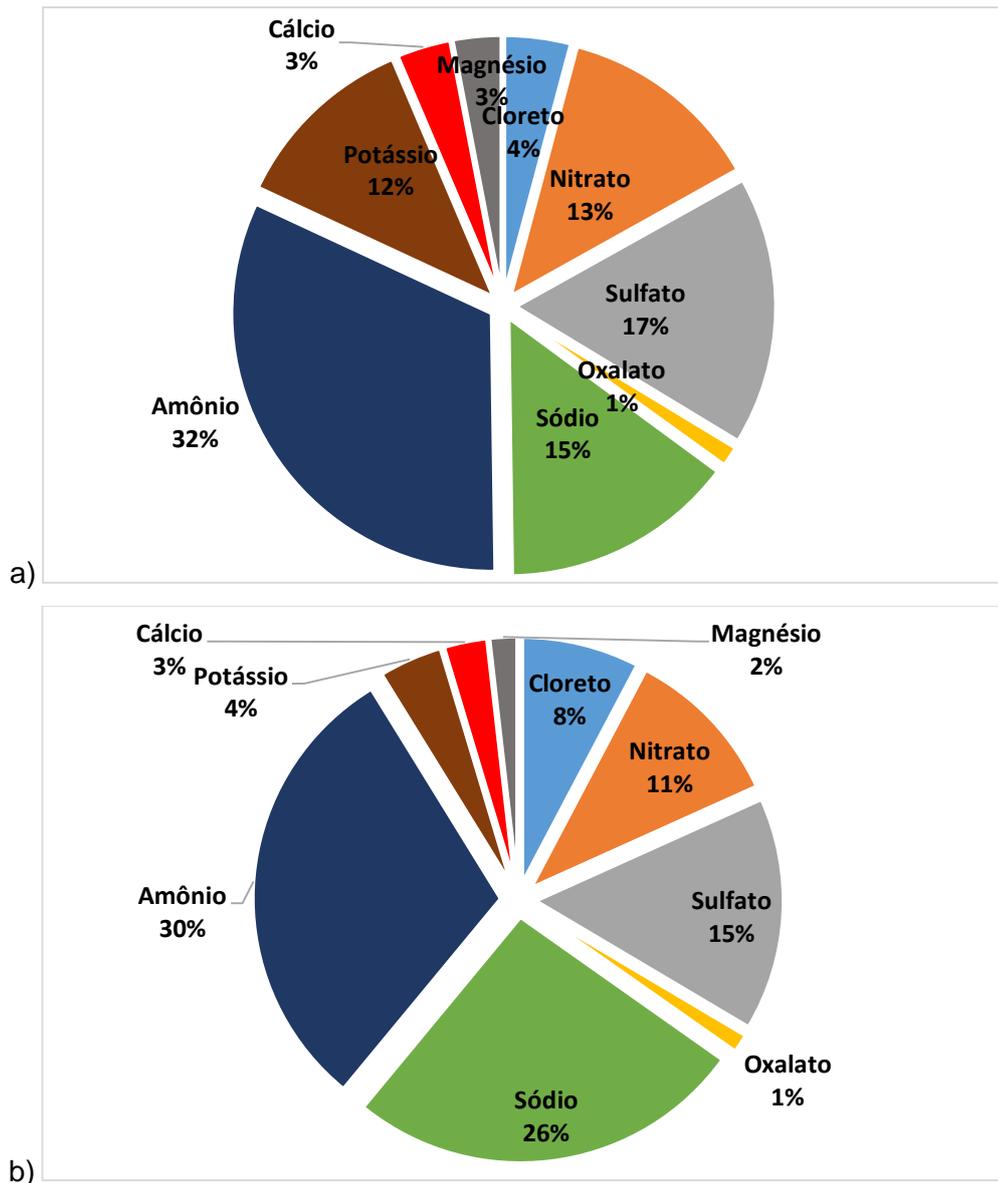
Para a comparação entre os dois pontos amostrais foi utilizado o amostrador “filter pack” por este permitir a análise simultânea de gases e partículas, ter se mostrado apropriado para a caracterização das partículas entre finas e grossas e por ser mais prático de operar em campo do que um amostrador Hi-Vol. Foram selecionados para análise amostras referentes a dias intercalados de amostragem.

##### 4.4.1 Composição das partículas finas nos dois locais de amostragem

A figura 23 mostra a distribuição percentual média das concentrações em  $\text{nmol m}^{-3}$  das espécies iônicas componentes do material particulado fino coletado por amostrador de baixo volume de ar no PAS durante os períodos diurno e noturno. Como pode ser observado, durante o dia o aerossol possui uma composição maior de espécies secundárias como nitrato e sulfato. O fato sugere a importância das reações fotoquímicas na formação do aerossol, porém pode também sugerir uma menor emissão de seus precursores durante a noite. Nos dois períodos amônio foi a espécie predominante, representando de 30 à 32 % da composição, seguido por sulfato durante o dia, com 17%, e sódio durante a noite, com 26%. Resultados similares em relação as espécies majoritárias na composição das partículas finas foram observados para outras localidades, porém em regiões rurais e urbanas a

concentração de sulfato e nitrato excedeu a concentração de amônio (BORGIE et al., 2016; GAO et al., 2012; NIE et al., 2012).

A presença de amônio e sódio como constituintes majoritários é justificada pela influência das emissões locais. Emissões diretas do oceano são a principal razão da alta quantidade de sódio na composição do material particulado, por este ser um dos principais componentes do sal marinho, enquanto que amônio é um produto secundário formado a partir da  $\text{NH}_3$ , que tem as emissões biogênicas do solo e da vegetação da Mata Atlântica como principal fonte de emissão. O pressuposto de que amônio tem formação na própria região pode ser evidenciado pela elevada concentração de  $\text{NH}_3$  na fase gasosa da atmosfera local. Cloreto, assim como sódio, é um dos principais componentes do sal marinho. A presença na atmosfera de gases de caráter ácido, emitidos, principalmente, por fontes antropogênicas, reagem na superfície das partículas de sal marinho e causam desprendimento de cloreto na forma gasosa e a formação de espécies secundárias no aerossol. O nitrato componente da fração é um produto secundário formado a partir de reações de  $\text{HNO}_3$  na superfície das partículas do sal marinho e de reações de  $\text{HNO}_3$  com  $\text{NH}_3$  formando sais de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . A presença de sulfato na fração também é atribuída à processos secundários de formação de partículas, que tem como precursores poluentes gasosos emitidos por fontes antropogênicas, e à transporte de longas distâncias.

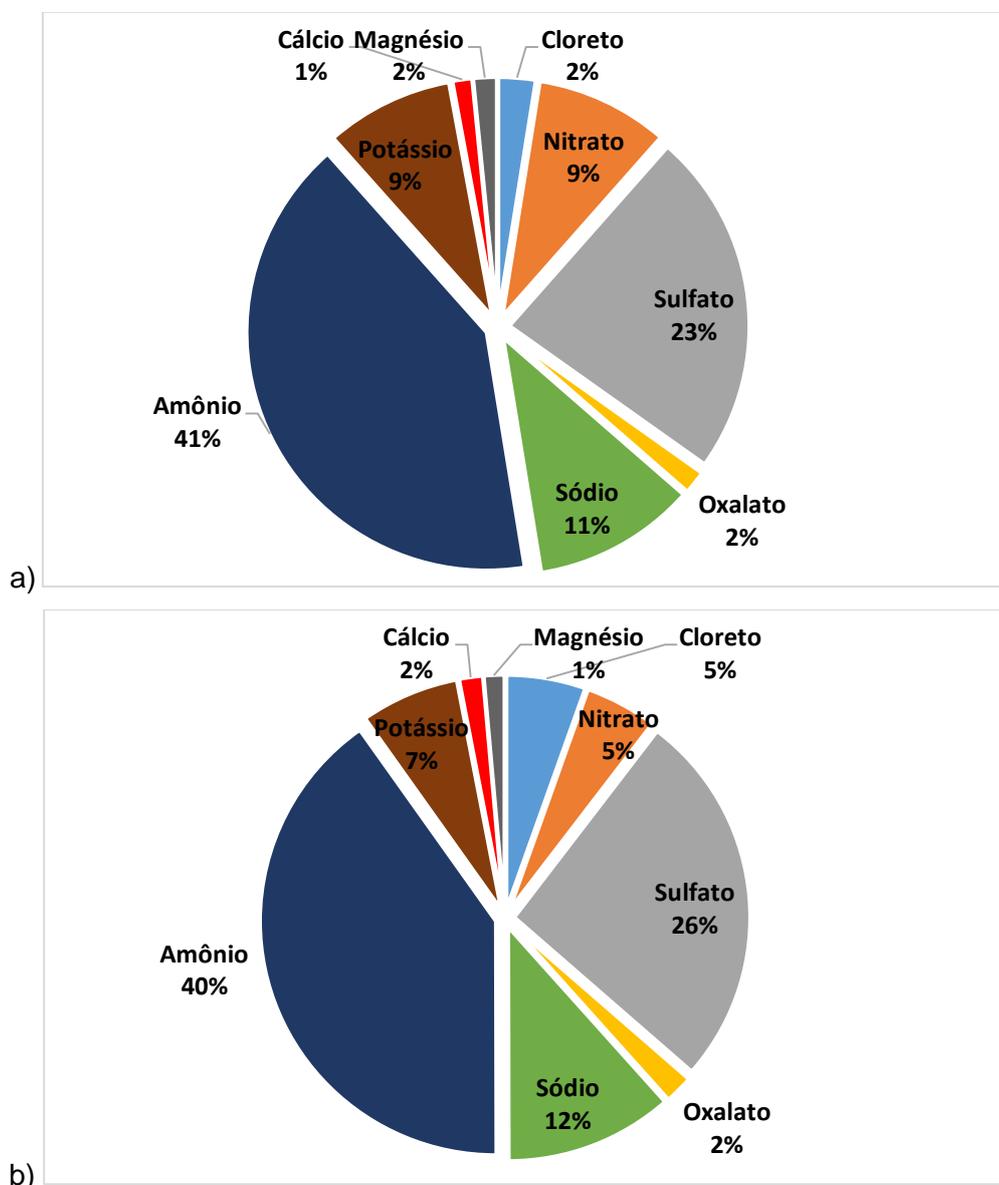


**Figura 23** - Material particulado fino coletado por amostrador de baixo volume de ar no ponto mais alto da Serra (PAS), sendo a) período diurno e b) período noturno.

**Fonte:** próprio autor.

No ponto de amostragem localizado na menor altitude da Serra do Mar (SPESM) o amônio também foi a espécie predominante na composição do material particulado fino (Figura 24) e pouca diferença é observada na composição do aerossol obtido da coleta nos dois períodos. A presença majoritária do íon amônio nessas partículas também é justificada pela abundância de amônia na atmosfera local resultante da emissão direta biogênica da Mata Atlântica e também, provavelmente em menor proporção, de emissões antropogênicas a partir da combustão em motores de veículos rodoviários. Nesse ponto as concentrações

médias de amônio foram superiores às concentrações do PAS e foram seguidas, em ambos os períodos, por sulfato e sódio. As concentrações de sulfato também foram maiores nesse ponto em relação ao ponto anterior, com média entre 23 e 26%. As concentrações de sódio, cloreto e nitrato tiveram valores médios abaixo dos valores obtidos no primeiro ponto. A formação de sulfato no material fino é maior do que a do nitrato, principalmente no período noturno. Como a cinética de reação de formação do nitrato é maior que a do sulfato, esse dado sugere que atividades de queima de combustível próximas ao local sejam minimizadas durante a noite.

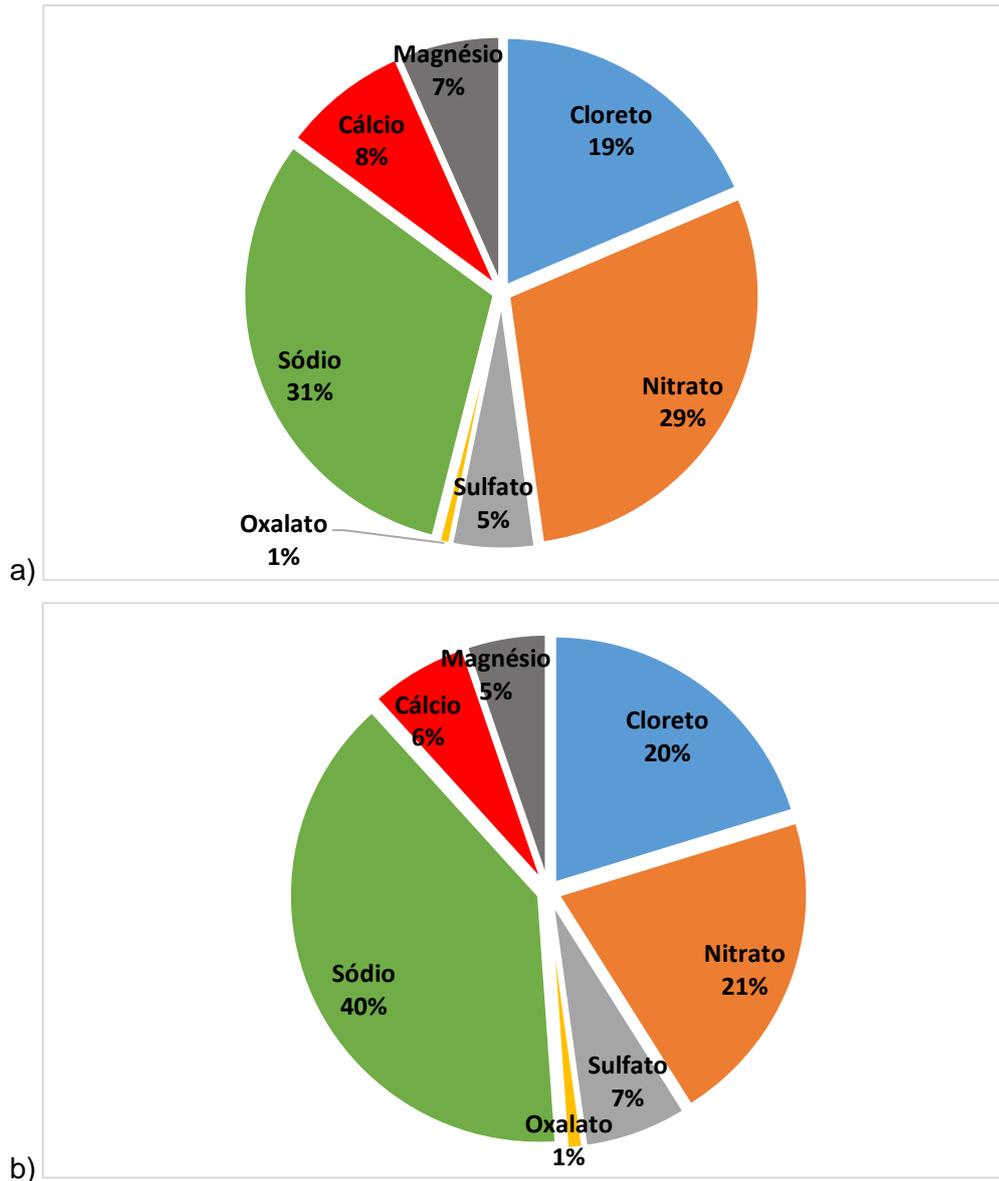


**Figura 24** - Material particulado fino coletado por amostrador de baixo volume de ar no ponto mais baixo da Serra (SPESM), sendo a) período diurno e b) período noturno.

**Fonte:** próprio autor.

#### 4.4.2 Composição das partículas grossas nos dois locais de amostragem

A figura 25 apresenta a distribuição percentual média das concentrações em  $\text{nmol m}^{-3}$  das espécies iônicas componentes do material particulado grosso coletado por amostrador de baixo volume de ar no ponto de maior altitude da Serra (PAS) durante os períodos diurno e noturno. A distribuição indicou uma predominância das espécies sódio, cloreto e nitrato nessa fração. O aerossol não apresenta quantidades significativas de íon amônio, fato que sugere que possui características básicas que favorecem a formação e volatilização da amônia. Outra evidência do caráter básico é a presença do íon nitrato, que sugere processos de neutralização do ácido nítrico sobre a partícula. O aerossol marinho possui uma forte influência na composição dessas partículas e a presença de  $\text{NO}_x$  na atmosfera é o principal fator responsável pelo nitrato encontrado. As reações que levam a formação de  $\text{HNO}_3$  e posterior formação de nitrato na partícula podem ocorrer por diversos caminhos mas a maioria é dependente de processos fotoquímicos e, por isso, a formação de nitrato é favorecida durante o dia.

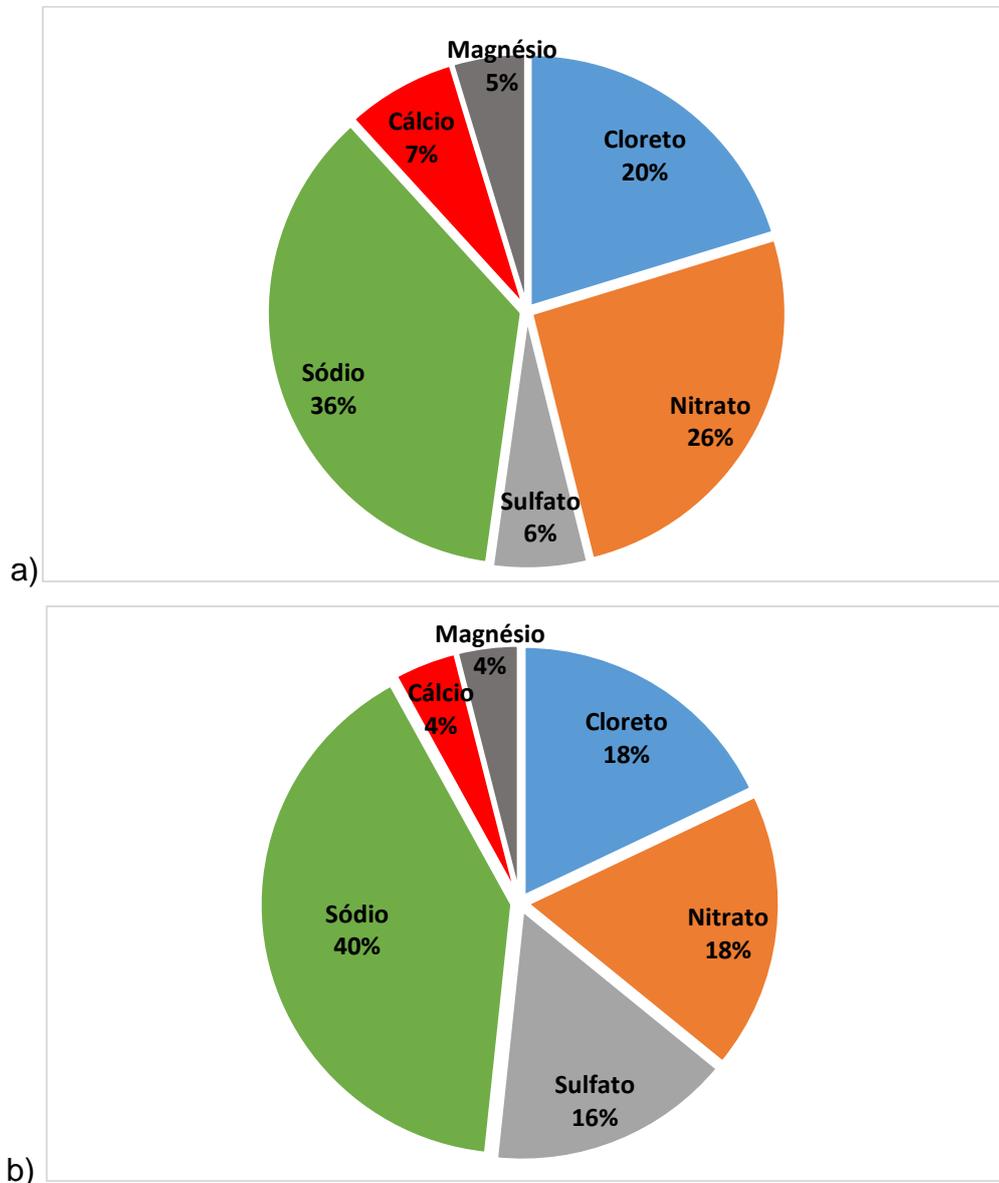


**Figura 25** - Material particulado grosso coletado por amostrador de baixo volume de ar no ponto mais alto da Serra (PAS), sendo a) período diurno e b) período noturno.

**Fonte:** próprio autor.

No ponto de menor altitude (SPESM), os íons encontrados como majoritários foram os mesmo que no ponto de maior altitude e sua emissão e formação se dá pelos mesmos processos (Figura 26). Nesse local também pode-se observar uma maior presença de sulfato na composição da partícula, nessa fração a presença de sulfato é relacionada, principalmente, ao sal marinho e, por estar localizado mais próximo ao oceano, apresentou uma porcentagem de concentração maior para essa espécie em comparação ao ponto anterior. Observa-se também que a porcentagem de nitrato na composição do aerossol é menor no SPESM, o que sugere que o

aerossol sofre transformações químicas durante o transporte entre os dois pontos de amostragem, com um enriquecimento em relação à essa espécie.



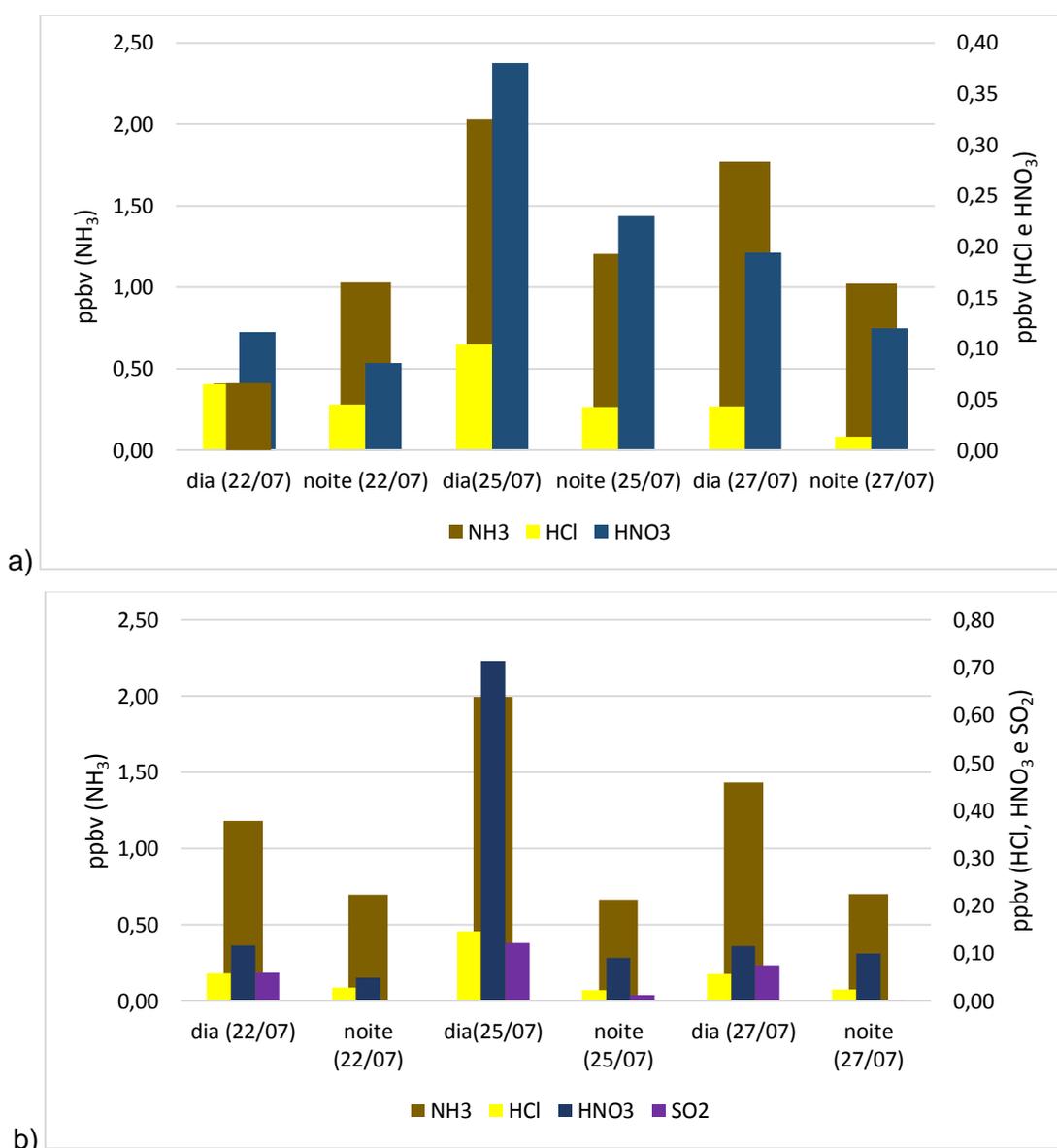
**Figura 26** - Material particulado grosso coletado por amostrador de baixo volume de ar no ponto de mais baixa altitude da Serra do Mar (SPESM), sendo a) período diurno e b) período noturno.

**Fonte:** próprio autor.

#### 4.4.3 Caracterização da atmosfera em relação à fase gasosa

A análise das substâncias gasosas inorgânicas coletadas está representada na Figura 27, o eixo principal (à esquerda) representa a concentração de  $\text{NH}_3$  e o

eixo secundário (à direita) representa as concentrações das espécies HCl e HNO<sub>3</sub>. Nos dois pontos de amostragem a espécie predominante na composição da atmosfera foi NH<sub>3</sub>, como resultado das emissões diretas locais de fontes biogênicas, que podem ser mais ativa durante o dia pois são influenciadas por luz e calor. A produção de ácido nítrico também é favorecida durante o dia porque ocorre, principalmente, via reações fotoquímicas. Já o ácido clorídrico é resultante da reação dos ácidos nítrico e sulfúrico com o aerossol contendo NaCl. O SO<sub>2</sub>, por sua vez, é oxidado a sulfato quando avança sobre as encostas da Serra do Mar.



**Figura 27** - Variação da fase gasosa inorgânica nos locais de amostragem: a) PAS e b) SPESM.

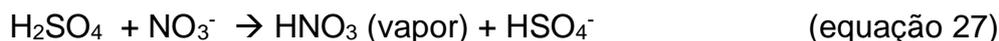
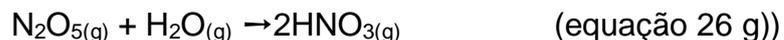
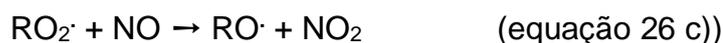
**Fonte:** próprio autor.

No ponto mais alto da Serra as concentrações de  $\text{SO}_2$  ficaram abaixo do limite de detecção e não foram incluídas nos resultados, já no ponto de menor altitude essa foi a espécie ácida de maior concentração em alguns momentos, e seu valor médio foi 0,09 ppbv. As principais fontes de  $\text{SO}_2$  são as atividades industriais, que por estarem localizadas mais próximas ao ponto de altitude mais baixa podem explicar os maiores valores nesse local. Isto sugere que o  $\text{SO}_2$  é transformado em sulfato durante seu transporte para altitudes mais elevadas. Possivelmente o  $\text{SO}_2$  deve estar sendo incorporado a gotículas e formando o ácido sulfúrico, como essas gotículas podem ter absorvido ácido nítrico e amônio no ponto mais baixo da Serra, o nitrato resultante, em presença de ácido sulfúrico, reage e forma ácido nítrico, que se volatiliza no alto da Serra por ser mais fraco que o ácido sulfúrico.

As concentrações obtidas para  $\text{SO}_2$  estão abaixo das encontradas em estudos realizadas na atmosfera de Cubatão, uma região litorânea do estado de São Paulo próxima ao local de análise e que passou por um intenso processo de industrialização, onde variaram de 1,5 à 9,2 ppb (ALLEN et al., 2009). Em áreas rurais valores entre 2,1 e 4,2 ppbv foram reportados para essa espécie (NIE et al., 2012). Regiões montanhosas caracterizadas por influência de transporte de longas distancias tiveram os valores mais baixos para a concentração de  $\text{SO}_2$ , que variaram entre 0,96 e 2,02 ppbv (GAO et al., 2012) e entre 0,04 e 0,13 ppbv (IGARASHI et al., 2004). Em regiões costeiras foram observados valores médio de 0,2 ppbv (UEDA et al., 2014), condizentes com os encontradas no local estudado.

Entre as espécies gasosas ácidas no alto da Serra, o  $\text{HNO}_3$  foi o composto presente em maior concentração. O  $\text{HNO}_3$  é produto de diversos tipos de reações sofridas pelos óxidos de nitrogênio na atmosfera e sua formação segue caminhos diferentes nos períodos diurnos e noturnos. Durante o dia o  $\text{NO}_x$  reage por meio de reações fotoquímicas com espécies radicalares, como radical hidroxila, formando outros radicais e  $\text{HNO}_3$  (equação 26 a), b), c)), e com ozônio, formando o radical  $\text{NO}_3\cdot$  (equação 26 d)). Os radicais  $\text{NO}_3\cdot$ , por sua vez, podem reagir com hidrocarbonetos, e também dar origem à  $\text{HNO}_3$  (equação 26 e)), ou com  $\text{NO}_2$  e formar a espécie  $\text{N}_2\text{O}_5$  (equação 26 f)). Durante a noite e em presença de vapor de água o  $\text{N}_2\text{O}_5$  é a espécie responsável pela formação de  $\text{HNO}_3$  (equação 26 g)). Como durante o dia há condições que favorecem a formação de  $\text{HNO}_3$  por um maior número caminhos, as concentrações nesse período tendem a ser maiores do que durante a noite. Além disso, ele também pode ser resultado de reações entre ácido

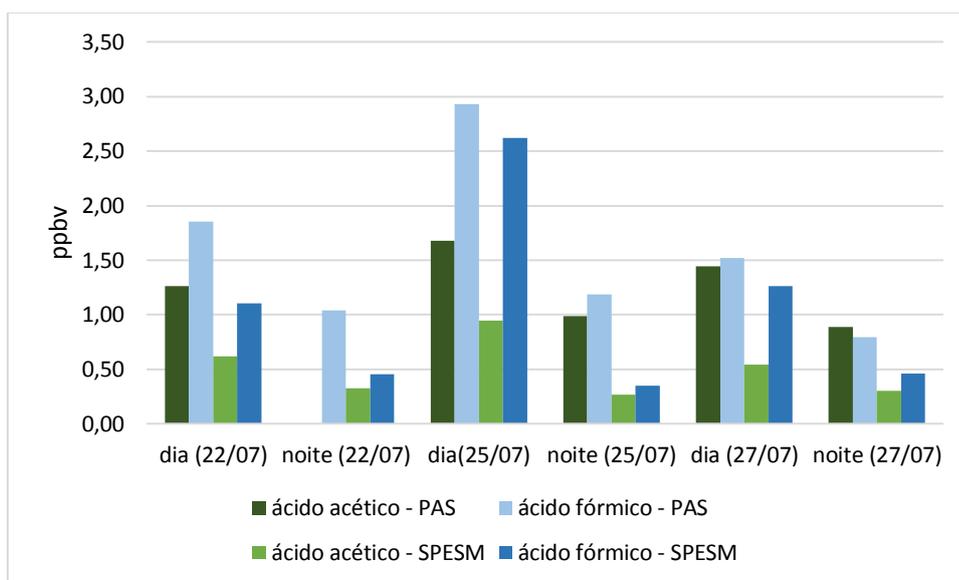
sulfúrico e nitratos presente no aerossol (equação 27). Os valores encontrados para  $\text{HNO}_3$  variaram entre 0,03 e 0,59 ppbv. Em estudos conduzido em uma região montanhosa influenciada por massas de ar de regiões industrializadas foram observados valores médios de 0,96 ppbv (GAO et al., 2012).



O HCl na fase gasosa ocorre como produto de reações entre os gases ácidos com as partículas de sal marinho contendo NaCl (equação 18), a variação periódica dessa espécie ocorreu de forma similar a dos principais gases responsáveis pelo seu desprendimento,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{SO}_2$ , como a concentração de cloreto no aerossol fino é menor do que a concentração de nitrato, a emissão do HCl por essa fração do aerossol é pouco significativa para alterar a concentração do ácido na atmosfera.

Em relação aos ácidos carboxílicos de baixa massa molecular analisados na fase gasosa observa-se que nos dois pontos a concentração de ácido fórmico aparece com mais frequência com um valor superior ao da concentração de ácido acético, o que resulta em valores maiores do que 1 para a razão entre a concentração de ácido fórmico pela concentração de ácido acético, e indica um predomínio de formação secundária atmosférica para esses gases orgânicos nos dois pontos de amostragem (Figura 28). Os ácidos orgânicos são mais fracos em relação aos ácidos inorgânicos e aparecem na forma de sais no aerossol mais fino (KEENE; GALLOWAY, 1988). Os momentos que correspondem aos menores valores para a razão ácido fórmico/ácido acético ocorrem no período noturno, pois nesse período não ocorrem reações fotoquímicas e, portanto, predominam as emissões diretas que tem a vegetação como principal fonte (TSAI; KUO, 2013). Valores maiores de ácido fórmico em relação à ácido acético também foram

reportados em áreas industrializadas (FORNARO; GUTZ, 2003), regiões oceânicas (BABOUKAS; KANAKIDOU; MIHALOPOULOS, 2000), locais florestados e savanas (SANHUEZA; ANDREAE, 1991), já concentrações maiores de ácido acético em relação à ácido fórmico foram observados na atmosfera de regiões polares (DE ANGELIS; TRAVERSI; UDISTI, 2012).



**Figura 28** - Variação da fase gasosa em relação às espécies orgânica analisadas nos locais de amostragem.

**Fonte:** próprio autor.

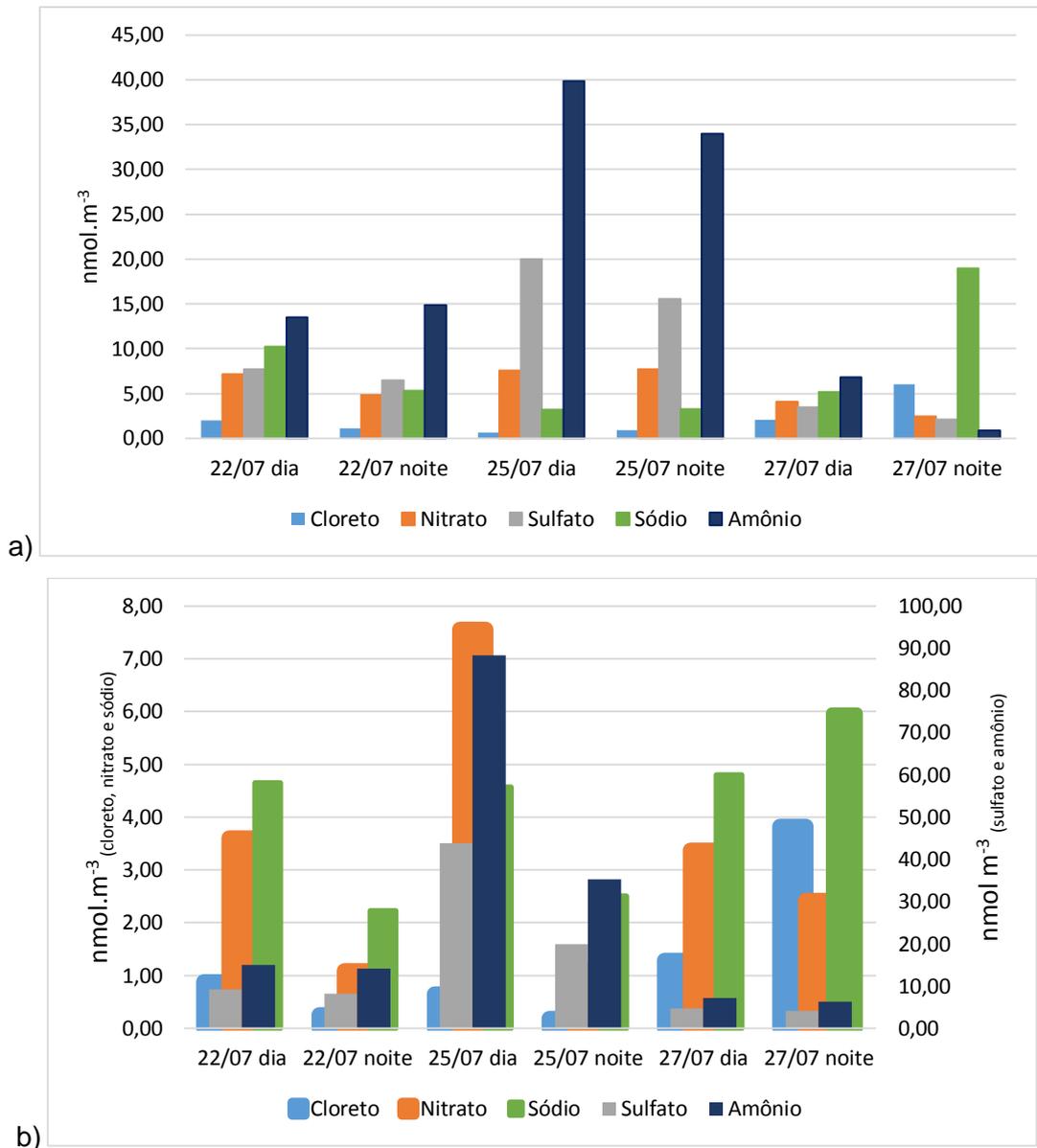
#### 4.4.4 Variação temporal das espécies químicas do aerossol

A variação das principais espécies químicas componentes do material particulado fino ao longo de alguns dias de amostragem da campanha de campo de curta duração estão representadas na Figura 29, nessa figura as concentrações de sulfato e amônio no SPESM estão representadas no eixo secundário (à direita). A variação ao longo dos mesmos dias para as espécies majoritariamente presentes na fração mais grossa estão representadas na Figura 30. A variação das espécies gasosas ao longo do período foi representada na Figura 27 da seção 4.4.3.

Como pode ser observado, para o aerossol mais fino houve uma troca da composição química quando este foi transportado para o alto da Serra. Inicialmente o aerossol era rico em nitrato, sugerindo um processo de formação preferencialmente ocorrido por fase gasosa entre amônia e ácido nítrico,

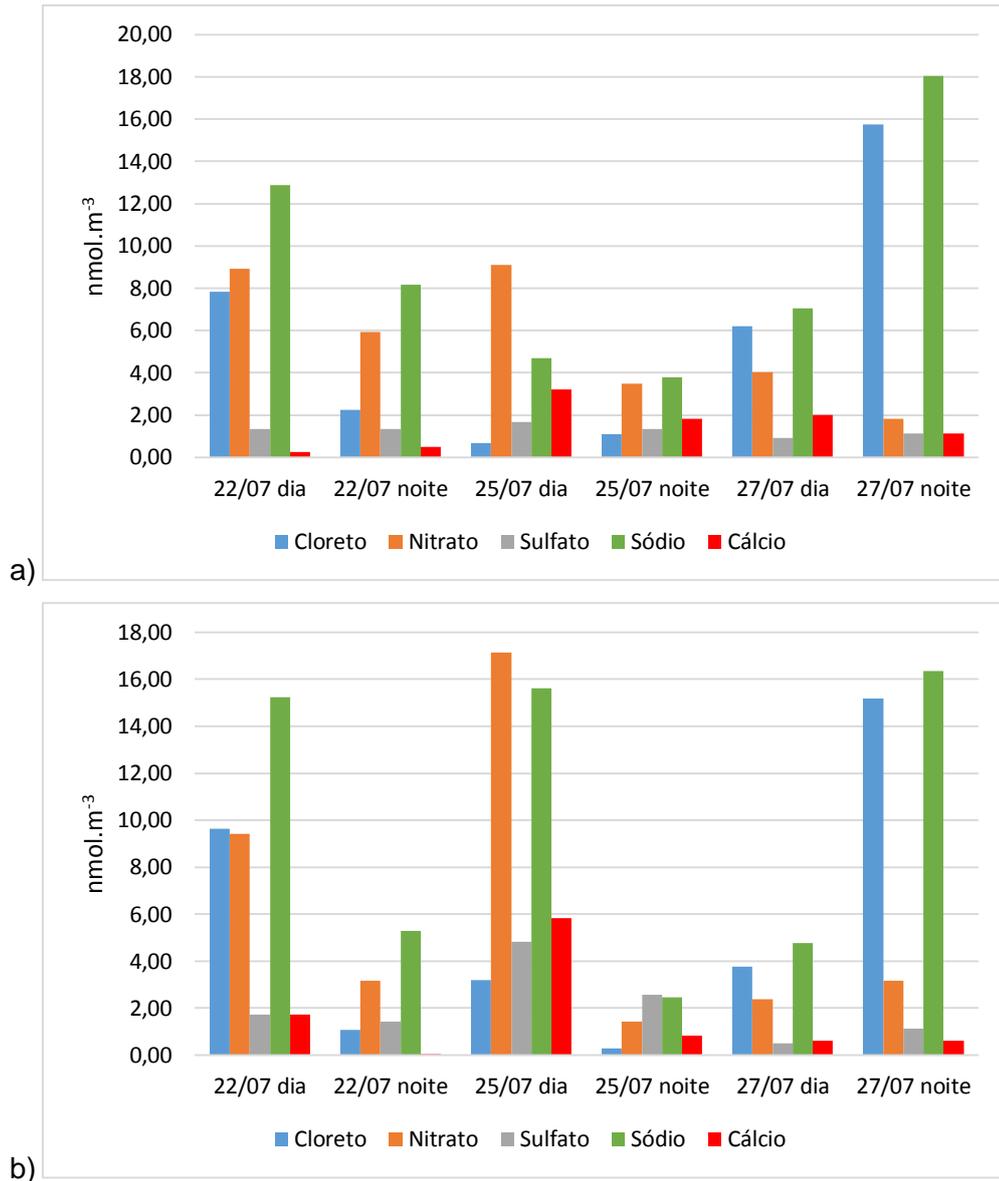
posteriormente, com a incorporação de  $\text{SO}_2$  e formação de ácido sulfúrico, o aerossol perdeu nitrato e cloreto na forma de seus ácidos voláteis. Esta alteração sugere um processo de neutralização do ácido sulfúrico e formação de ácidos nítrico e clorídrico no transporte do aerossol pelas encostas da Serra e evidencia o importante papel da amônia na neutralização dos ácidos na fase gasosa. O aumento na emissão antropogênicas de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$  poderia resultar em um forte aumento das espécies gasosas ácidas nas encostas da Serra, caso não houvesse amônia em quantidade suficiente para neutralizá-las.

O aerossol grosso também tem um importante papel na neutralização de espécies gasosas ácidas. As características alcalinas do aerossol favorecem a absorção de gases como  $\text{HNO}_3$  na superfície assim como de outras espécies gasosas como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e até mesmo  $\text{HCl}$ , que pode dessa forma restituir cloreto na fase particulada.



**Figura 29** - Variação da concentração das espécies químicas no material particulado fino nos dois pontos de amostragem, a) PAS e b) SPESM.

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 30** - Variação da concentração das espécies químicas no material particulado grosso nos dois pontos de amostragem, a) PAS e b) SPESM.

**Fonte:** próprio autor.

De modo geral, pode ser observado que para a maior parte das espécies analisadas, tanto as componentes do material particulado fino e grosso quanto as espécies gasosas, as concentrações diurnas foram superiores às concentrações noturnas nos dois locais de amostragem. Resultados similares foram obtidos por outros autores que atribuíram como possibilidade para essa observação as misturas convectivas que ocorrem na Camada Limite Planetária e as maiores emissões de poluentes durante o dia (GALLAGHER et al., 2011; GAO et al., 2012; NIE et al., 2012; ZHOU et al., 2009). Pelo local de amostragem estar localizado em uma região

costeira, as variações diurnas e noturnas observadas nas concentrações também podem ser relacionadas à movimentação das brisas marítimas e terrestres (MAYER et al., 2000).

O transporte de espécies na atmosfera ocorre predominantemente dentro da chamada Camada Limite Planetária (CLP). A CLP é a parte mais baixa da atmosfera e pode se estender por até 2,0 km acima da superfície terrestre. Fenômenos atmosféricos influenciam e causam uma alteração temporal no fluxo turbulento dentro da CLP. Em presença de radiação solar há um fluxo de calor superficial positivo que gera energia para intensa turbulência na atmosfera e forma uma Camada Limite Convectiva (CLC). Após o pôr-do-sol, o fluxo de calor torna-se negativo e a estrutura de CLC desaparece dando lugar a uma Camada Limite Estável (CLE) onde ocorre baixa circulação de ar (CORRÊA, 1997).

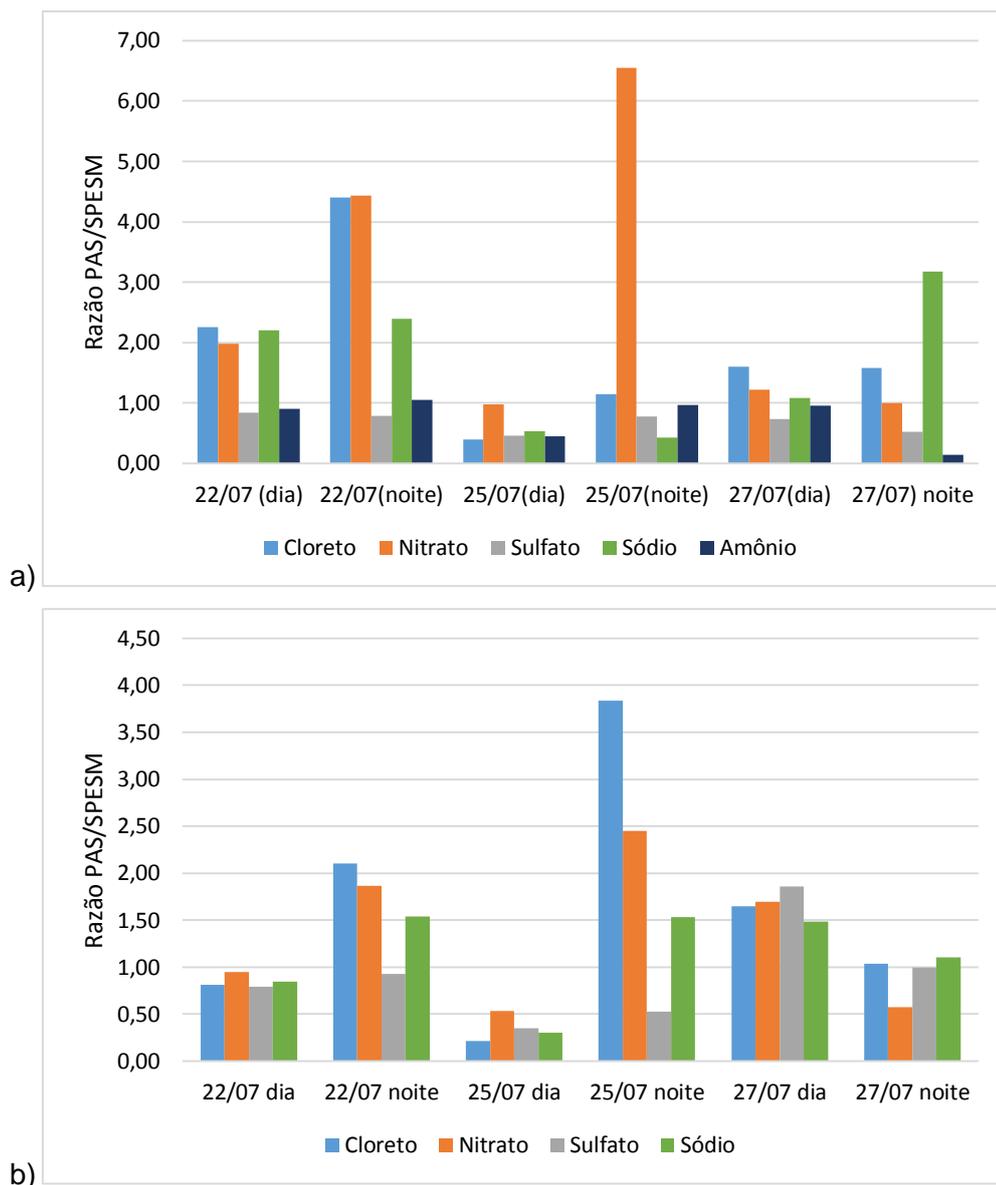
Em regiões costeiras a circulação dos ventos é influenciada pelas brisas marítimas e terrestres. A diferença de temperatura entre o mar e a Terra causa uma diferença de pressão no ar acima dessas duas superfícies. Durante o dia a temperatura da superfície terrestre é maior do que a temperatura do mar, o gradiente de pressão resultante dessa diferença forma uma brisa marítima que faz o ar circular do mar em direção à terra e seguir movimentos ascendentes ao longo de encostas. Durante a noite a terra perde calor mais rápido do que o mar e isso leva a uma inversão do gradiente de pressão e do movimento de circulação do ar, que nesse momento ocorre da terra em direção ao mar (brisa terrestre) (ALLEN et al., 2009; MAYER et al., 2000).

Esses dois sistemas de circulação podem explicar as diferenças observadas entre as concentrações diurnas e noturnas. A CLC, formada durante o dia, intensifica as reações químicas na atmosfera e aumenta a formação de espécies secundárias. Os fluxos convectivos também podem aumentar a emissão de partículas primárias que tem fontes relacionadas a processos mecânicos ou de erosão, como as partículas do solo e do mar. A brisa marítima transporta aerossol marinho para a superfície terrestre e também pode contribuir para a concentração diurna mais elevada de espécies provenientes dessa fonte emissora.

As espécies sódio e cloreto tiveram picos no material particulado grosso ocorrendo durante o dia. Isto sugere que a brisa marítima trás aerossol do mar para o continente. Durante a noite o sentido se inverte, a brisa sopra do continente para o mar, e o aerossol marinho cai drasticamente. Esta regularidade é perturbada quando

fenômenos meteorológicos regionais podem estar presentes, como observado no dia 27/07 quando houve um aumento de sódio e cloreto que sugere que uma brisa mais intensa soprou do mar para o continente e continuou pela noite, carregando o aerossol para o topo da Serra.

A razão entre a concentração das espécies químicas componentes do material particulado fino e grosso no ponto de maior altitude em relação ao ponto de menor altitude está representada na Figura 30. A razão mostrou um enriquecimento no local mais alto em relação às espécies cloreto, nitrato e, em alguns momentos, sódio. Esse enriquecimento ocorreu de forma mais marcante no período noturno, podendo em alguns casos ser observado somente nesse período. O  $\text{SO}_4^{2-}$  no particulado fino teve uma concentração ligeiramente maior no SPESM e ainda mais acentuada em relação às partículas grossas, sua origem possivelmente deve estar relacionada à fontes de emissão do interior do continente e que são transportadas para o litoral durante a noite pelas massas de ar. O  $\text{NH}_4^+$  no material particulado fino teve valores de razão próximos à 1 e, portanto, uma concentração muito semelhante nos dois locais de amostragem, ou valores menores do que 1 para a razão, com concentração, portanto, maior no SPESM. Resultados similares foram observados em estudos realizados em diferentes altitudes de áreas montanhosas que reportaram uma diminuição da concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  com a altitude e pouca alteração em relação à concentração de  $\text{NH}_4^+$  (WASIUTA; LAFRENIÈRE; NORMAN, 2015).

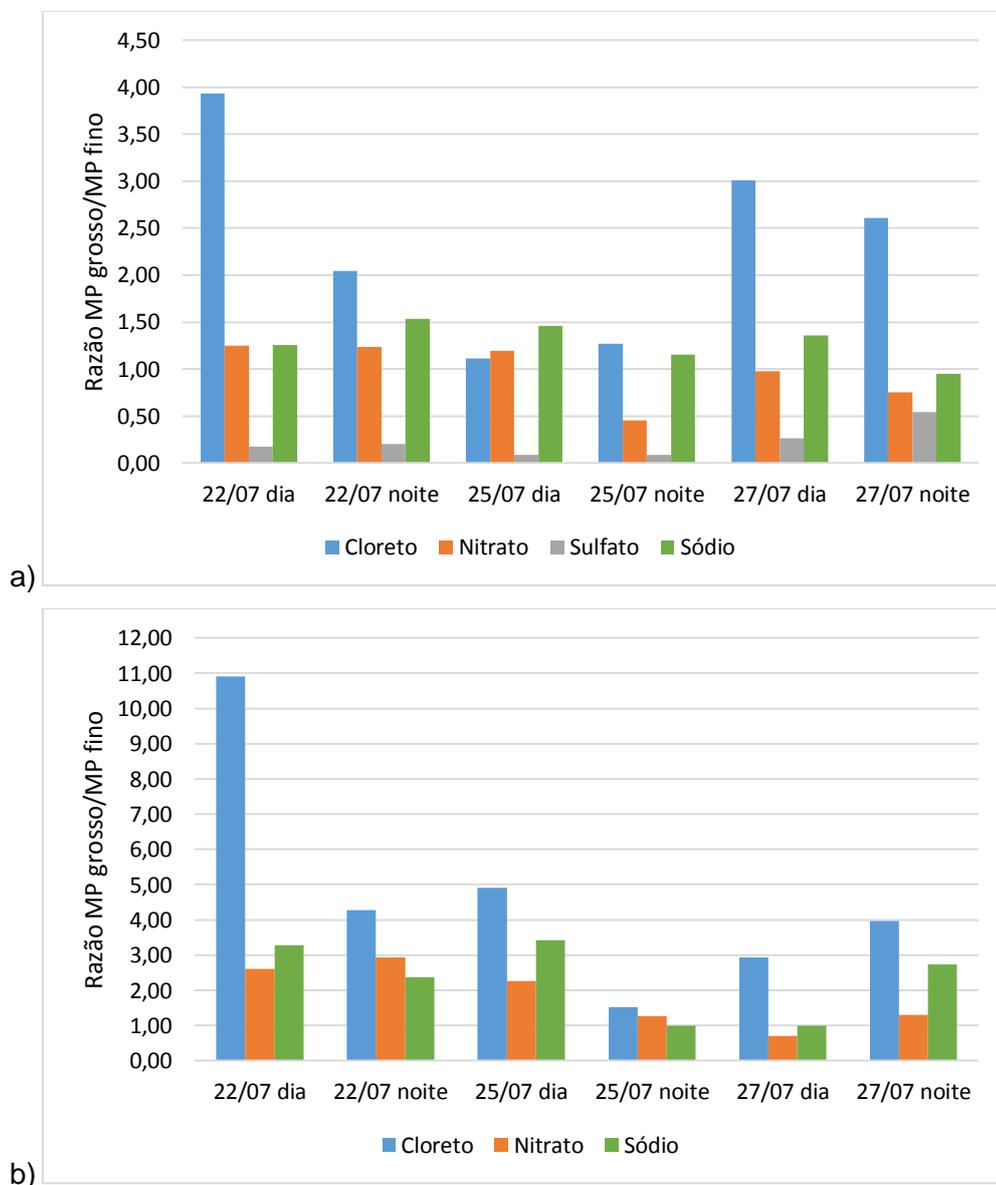


**Figura 30** - Razão PAS/SPESM das concentrações de a) MP fino e b) MP grosso.

**Fonte:** próprio autor.

Razões entre a concentração da fração grossa/fração fina para os principais íons analisados indicaram uma maior concentração das espécies  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  na maior fração (Figura 31). A maior concentração de sódio e cloreto nas partículas grossas em relação às partículas finas é decorrente da formação de sal marinho em diâmetros maiores, as partículas produzidas na superfície de mares e oceanos podem abranger diversos tamanhos, porém são predominantemente formadas por diâmetros maiores. Os momentos de maior crescimento em relação à essas duas espécies ocorrem durante o dia, quando a emissão e transporte de partículas são intensificados devido aos movimentos da CLP e à brisa marítima que carrega as

partículas em direção ao continente. Sais de NaCl tem uma elevada higroscopicidade e processos de absorção de vapor de água presente na atmosfera causam o crescimento das partículas contendo esse sal na composição, de forma que mesmo quando a formação de aerossol marinho gera partículas de menores diâmetros essas podem passar por processos de crescimento ao absorverem o vapor de água. Sais de  $\text{NO}_3^-$  são ainda mais higroscópicos que outros sais, de forma que o enriquecimento desse componente nas partículas tem efeito direto na absorção de vapor de água e outros gases pelo material particulado e afeta o crescimento das partículas e sua atuação como NCN.



**Figura 31** - Razão entre fração grossa/fração fina, a) PAS e b) SPESM.

**Fonte:** próprio autor.

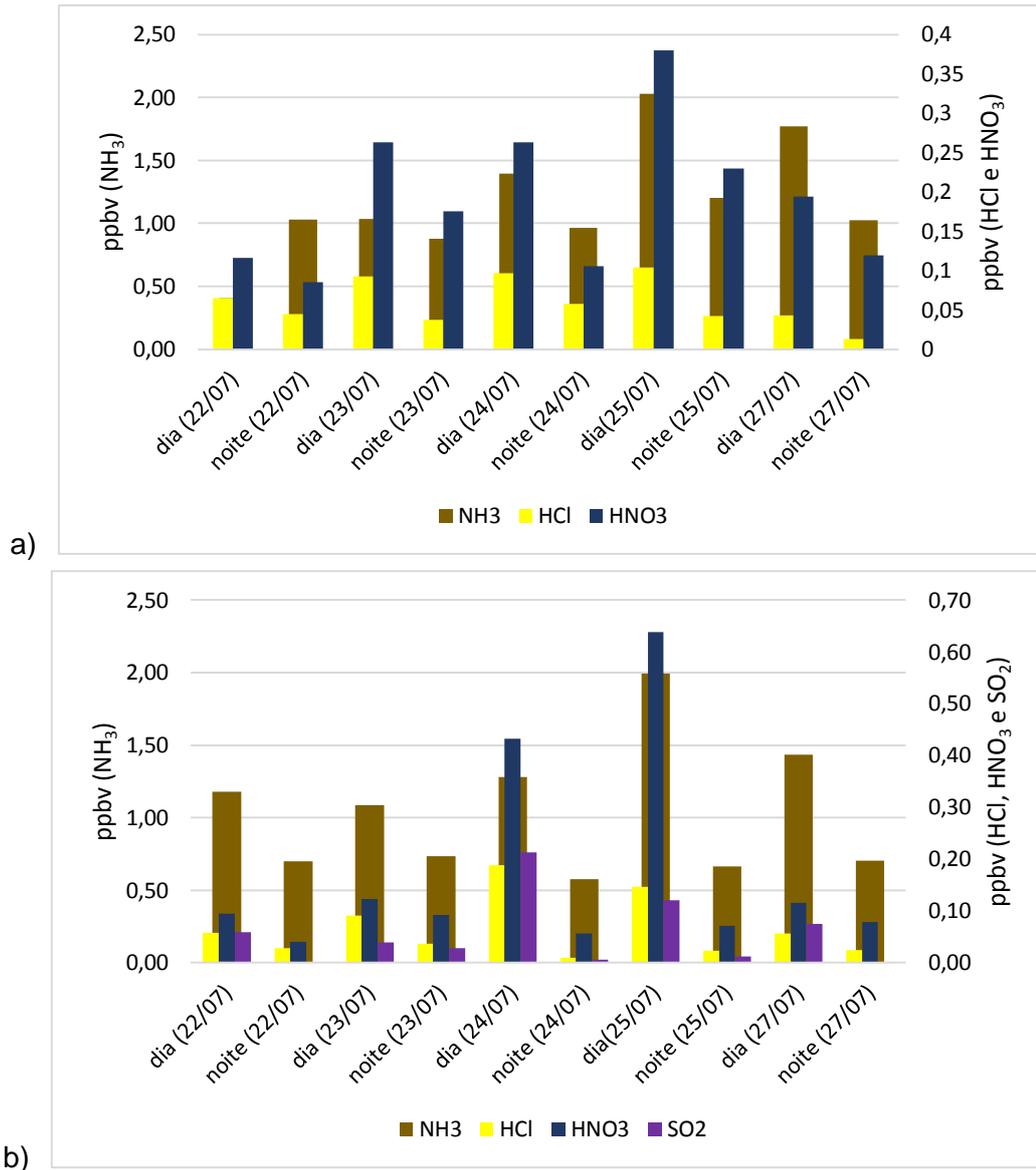
Os diferentes graus de enriquecimento das espécies iônicas são influenciados pela sua abundância na atmosfera e por fatores que afetam processos de formação e crescimento das partículas. O enriquecimento das espécies químicas em uma região de altitude mais elevada e o fato desse enriquecimento mostrar-se maior durante a noite podem ser explicados pela formação da Camada Limite Estável na CLP. Quando a CLE é formada ocorre uma inversão térmica da temperatura que impede a subida dos ventos e a atmosfera permanece estacionada. Durante o dia há condições favoráveis à formação de espécies químicas na atmosfera e ao transporte de poluentes das regiões mais baixas para as regiões mais altas, enquanto durante a noite as condições atmosféricas permanecem mais constantes, esses processos favorecem um acúmulo das espécies, gases e partículas, nas regiões mais altas durante a noite.

As alterações sofridas pelo aerossol ao longo de seu transporte podem ter impactos nas condições atmosféricas locais. O aumento dos íons solúveis em água na composição do material particulado pode aumentar a solubilidade das partículas e afetar seu tempo de vida e capacidade como NCN. (CAETANO-SILVA et al., 2014; NIE et al., 2012). Processos de formação de nuvens interferem na distribuição de tamanho das partículas e podem causar o seu crescimento. A oxidação de enxofre no interior de nuvens é um caminho majoritário para a transferência de massa dessa espécie da fase gasosa para a fase particulada. Alguns modelos já demonstram evidências da produção de sulfato associado à chuvas orográficas e um crescimento da partícula associado à presença dessa espécie (BIRMILI et al., 1999; UEDA et al., 2014).

Na análise de quase todas as espécies químicas em fase gasosa e particulada ao longo dos dias selecionados ocorreu um pico de concentração no período diurno do dia 25/07/2016 e um pico da razão entre a concentração no alto da Serra em relação a parte mais baixa, ou seja, um acúmulo de substâncias na atmosfera, no período noturno desse mesmo dia. As massas de ar que chegaram à região nesse dia e nos dias anteriores tiveram origem predominante no interior do continente, com passagem por São Paulo e São José dos Campos, e podem ser a razão para uma elevação de concentração de espécies nesse período. Nitrato e  $\text{HNO}_3$  foram as espécies que apresentaram um maior aumento de concentração na composição das partículas e na fase gasosa, respectivamente, e podem ser consideradas uma evidência dessa influência na química atmosférica por serem

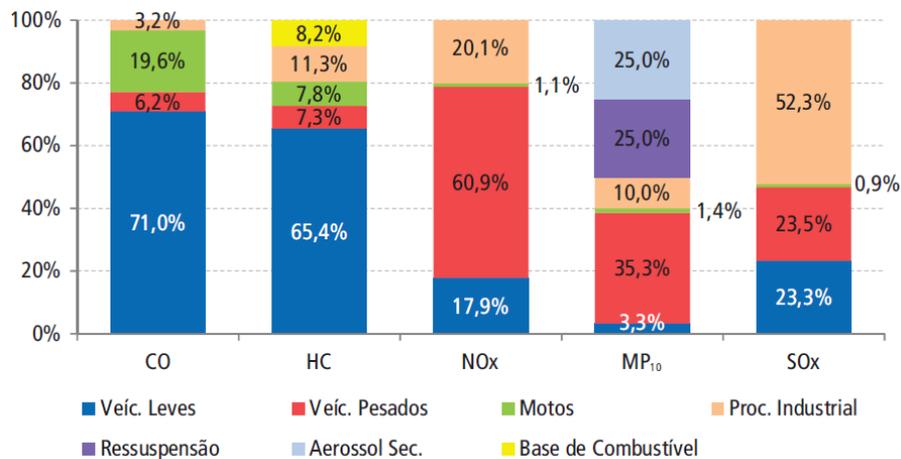
originadas por processos antropogênicos envolvendo queima de combustíveis, com forte ocorrência nessas regiões onde as massas de ar se originaram.

Uma adicional influência para o aumento observado no dia 25/07 pode ser decorrente desse dia corresponder à uma segunda-feira e, como nas regiões litorâneas é comum que ocorra uma intensificação do trânsito nos finais de semana, e haver na atmosfera um acúmulo de substâncias decorrente do aumento de emissões nos dias anteriores. A análise da concentração dos gases que antecederam o dia do pico, correspondentes ao final de semana, mostrou que durante esses dias houve um aumento progressivo na concentração das espécies gasosas (Figura 32). Além disso, existe uma norma na região que restringe o tráfego de caminhões na rodovia Tamoios aos sábados entre 8:00 e 12:00 horas no sentido de descida para o litoral, e aos domingos entre 15:00 e 23:00 horas no sentido de Caraguatatuba para São José dos Campos (DESENVOLVIMENTO..., 2017). Dessa forma, na segunda-feira pode haver um tráfego mais intenso de caminhões subindo a Serra do que em relação à outros dias. A importância relacionada à circulação dos caminhões ocorre por serem eles um dos maiores emissores de  $\text{NO}_x$  e  $\text{MP}_{10}$  (Figura 33).



**Figura 32** - Variações das espécies gasosas inorgânicas, sendo a) PAS e b) SPESM.

Fonte: próprio autor.

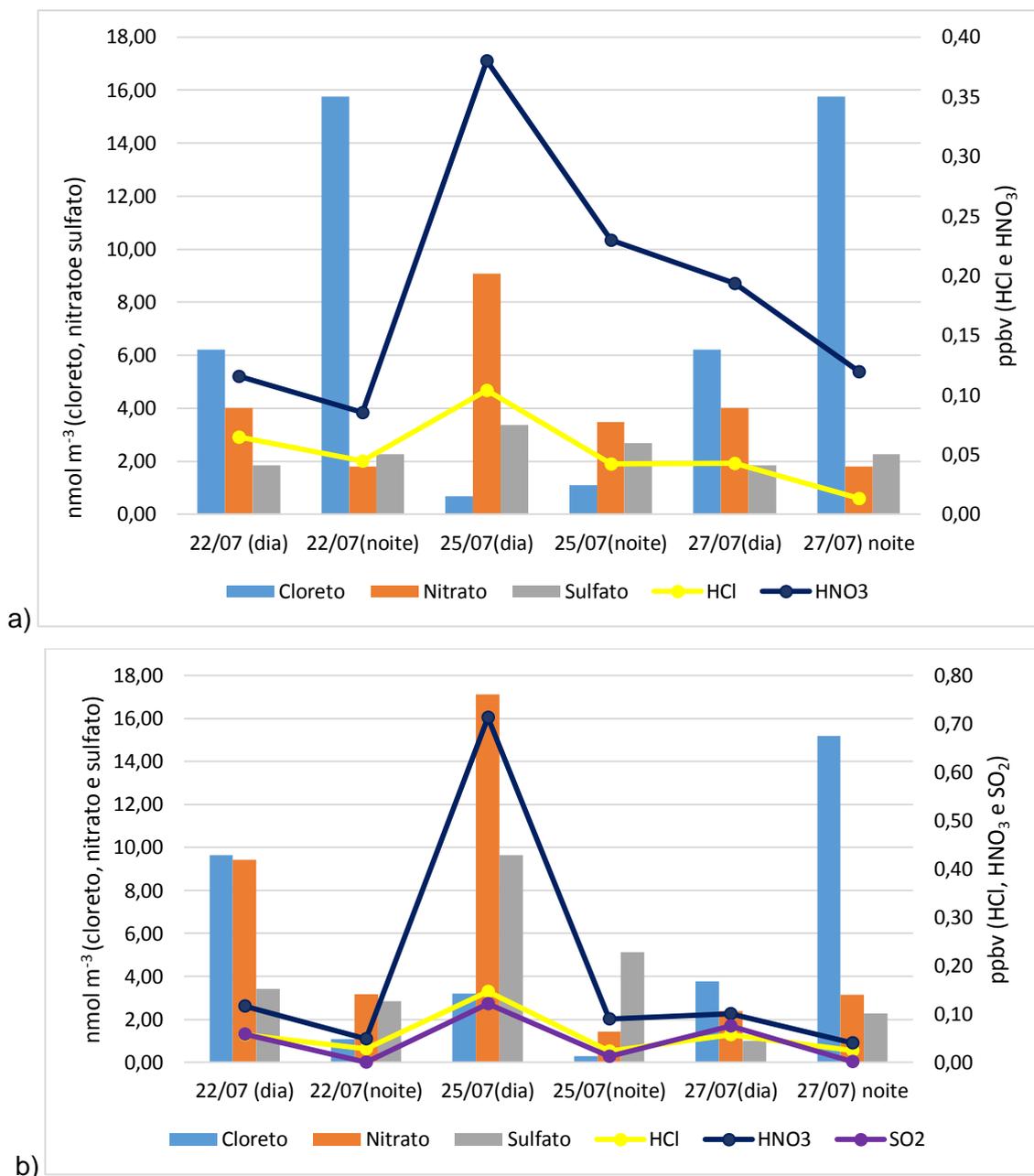


**Figura 33** - Emissões de poluentes atmosféricos por diferentes fontes.

Fonte: Agência... (2016)

#### 4.4.5 Contribuições das espécies gasosas para a formação de partículas

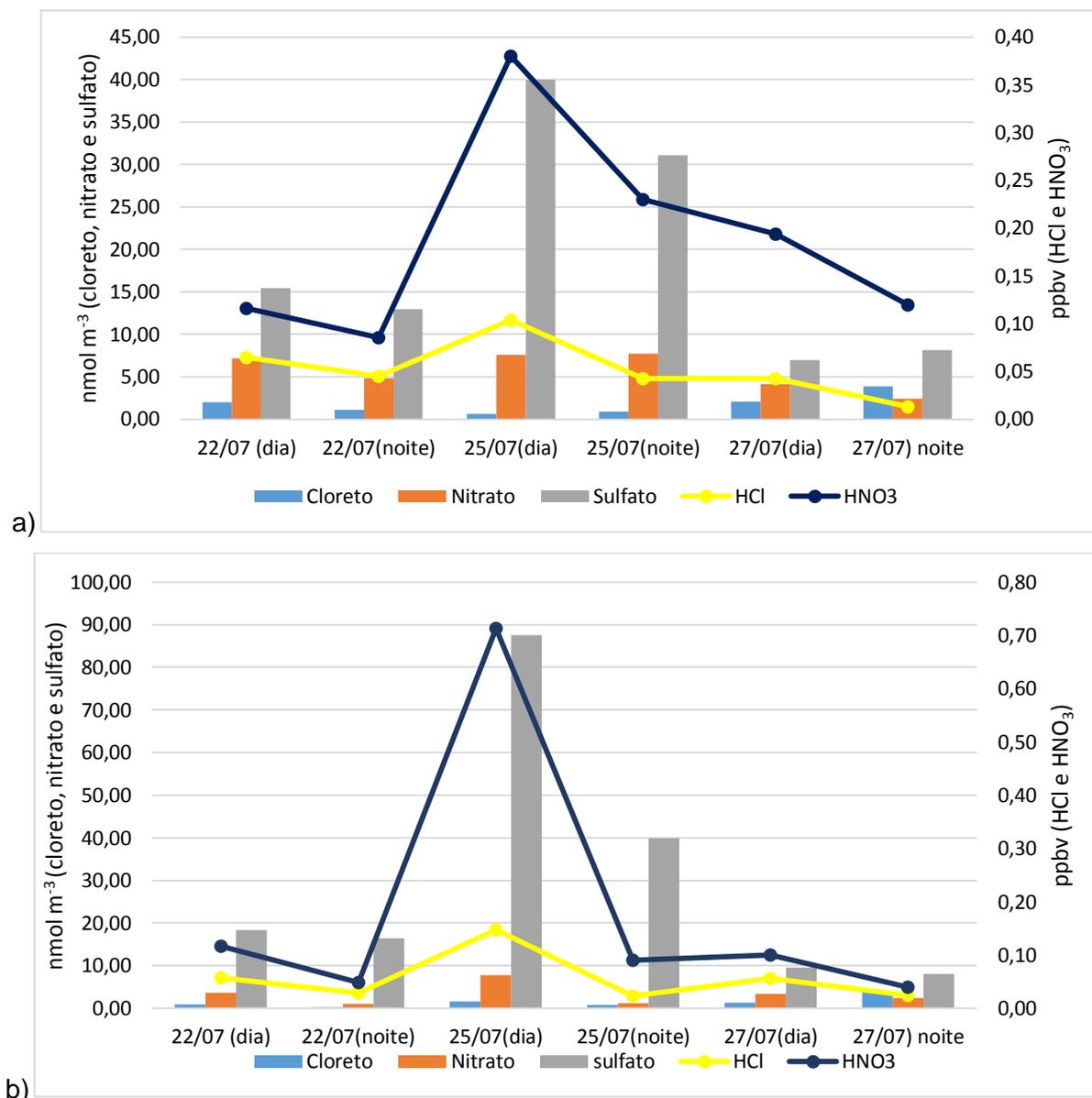
Considerando-se conjuntamente as variações entre gases e componentes químicos das partículas grossas ao longo do período analisado (Figura 34) foi possível observar uma relação entre o comportamento de nitrato e cloreto. Concentrações elevadas de cloreto nas partículas corresponderam aos períodos de concentrações mais baixas das espécies gasosas  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  e de nitrato na fase particulada, de forma análoga períodos de menor concentração de cloreto nas partículas corresponderam aos períodos de maiores concentrações de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e de nitrato na fase particulada. Gases  $\text{HNO}_3$  reagem na superfície das partículas e formam sais de nitrato, em partículas que contém cloreto em sua composição essa reação causa um desprendimento e liberação dessa espécie na atmosfera na sua forma gasosa,  $\text{HCl}$ .



**Figura 34** - Interação entre gases e partículas grossas no a) PAS e b) SPESM.

**Fonte:** próprio autor.

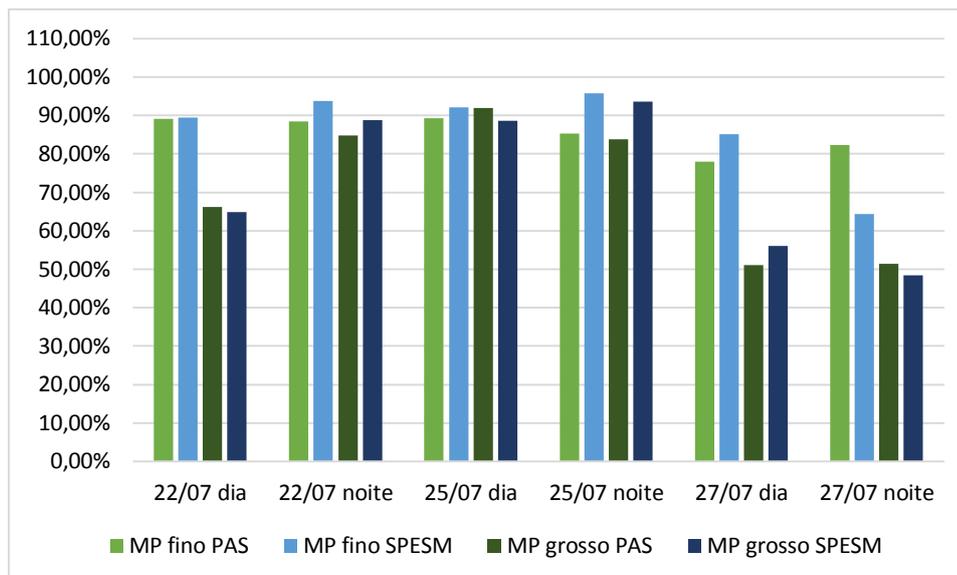
A interação das partículas finas com os gases (Figura 35) mostrou um comportamento semelhante para o HNO<sub>3</sub>, nitrato particulado e HCl, e um comportamento inverso do cloreto na fase particulada em relação à essas três espécies, indicando um processo de formação de nitrato na fase particulada e de HCl na fase gasosa semelhante ao ocorrido nas partículas grossas.



**Figura 35** - Interação entre gases e partículas finas no a) PAS e b) SPESM.

**Fonte:** próprio autor.

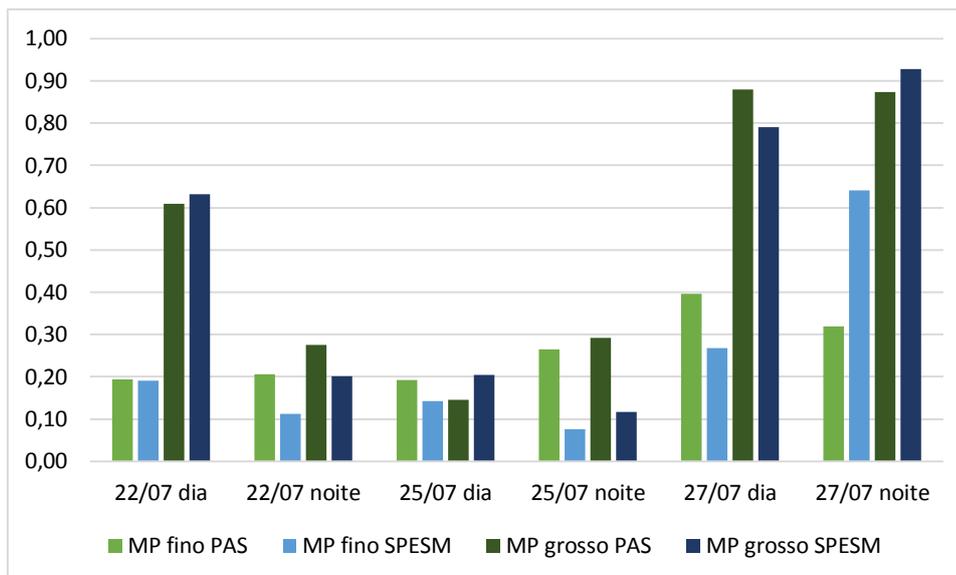
As taxas de desprendimento de cloreto da composição do material particulado também indicam a ocorrência de reações secundárias envolvendo gases ácidos na superfície das partículas e liberação de HCl para a atmosfera. Na fração mais fina, o desprendimento ocorreu, com frequência, em valores maiores que 60%. A fração mais grossa teve taxas de desprendimento menores, porém em alguns momentos elas ultrapassaram 90% (Figura 36). Outros autores obtiveram valores entre 65% e 100% para perdas de cloreto em MPT (ARIMOTO et al., 2001; ZHUANG et al., 1999).



**Figura 36** - Desprendimento de cloreto por volatilização nas amostras coletadas pelo “filter pack”.

**Fonte:** próprio autor.

A razão entre a  $[Cl^-]/[Na^+]$  é indicativa do processo de envelhecimento do aerossol marinho e também é uma forma de observar o desprendimento do cloreto na partícula (Figura 37). Um aerossol recém emitido tem um valor de 1,79 para a razão e diminui conforme aumenta seu tempo de permanência na atmosfera e reações, envolvendo espécies gasosas, ocorrem em sua superfície. Esse valor não foi excedido em nenhuma amostra analisada e indica que os aerossóis estiveram na atmosfera por tempo suficiente para que ocorressem transformações químicas e sofressem alterações em sua composição. Valores encontrados por outros autores na análise de partículas finas em áreas costeiras variaram entre 0,25 e 0,79 (BORGIE et al., 2016; PERRONE et al., 2011; SALIBA et al., 2010; ZHUANG et al., 1999).



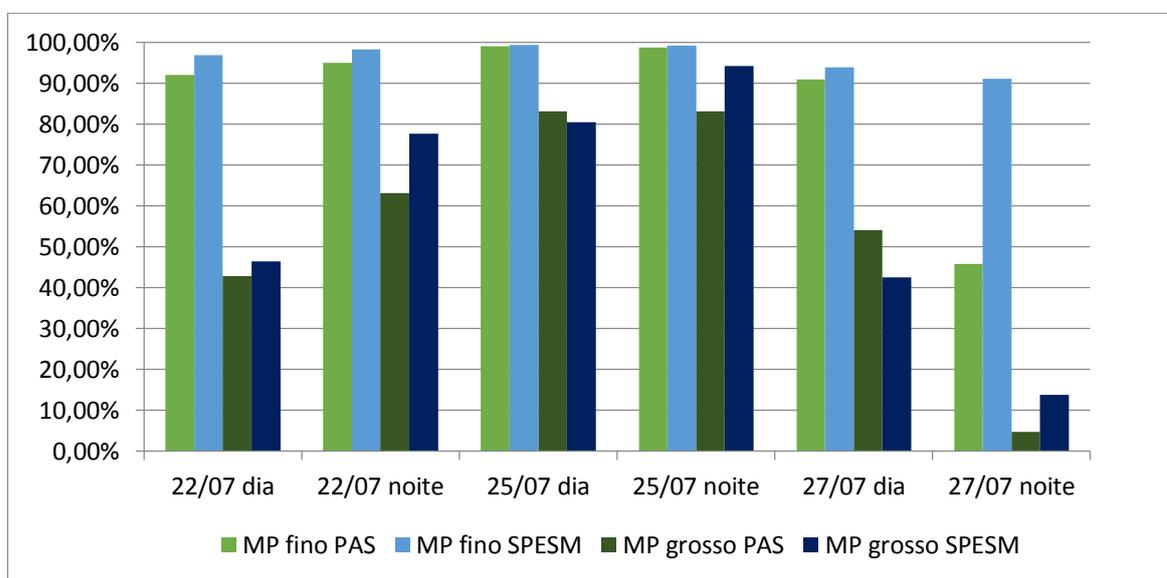
**Figura 37** - Razão de envelhecimento do aerossol marinho.

**Fonte:** próprio autor.

O sulfato foi uma das principais espécies presentes na composição das frações finas do material particulado nos dois pontos de amostragem. Como já explicado em seções anteriores, uma parte da concentração de sulfato no material particulado, principalmente como componente das partículas grossas, é proveniente do aerossol marinho, enquanto a outra parte é formada na atmosfera como resultado de reações envolvendo precursores gasosos emitidos por fontes antropogênicas ( $\text{SO}_2$ ) e, em menor extensão, por fontes naturais (DMS). Nas partículas grossas, o sulfato não associado à composição do sal marinho teve valores médios de 57% e maiores de 80% em algumas amostras. Já para as partículas mais finas,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , com apenas uma exceção, representou mais de 90% da concentração total de sulfato coletado nas amostras analisadas (Figura 38). No SPESM as concentrações de  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  tiveram uma tendência a valores maiores do que no PAS, caracterizando uma incorporação de  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  ao material particulado durante o transporte para altitudes mais elevadas (UEDA et al, 2014).

As concentrações de sulfato no material particulado fino podem ser atribuídas as transformações em fase gasosa e aquosa do gás  $\text{SO}_2$ , porém esse composto foi observado em baixas concentrações na atmosfera local. As reações em fase aquosa são o mais importante caminho de remoção de  $\text{SO}_2$  e as taxas de conversão desse gás para sua forma aquosa aumentam proporcionalmente ao volume de água disponível na atmosfera. Estudos realizados em uma região próxima da área

estudada e com características similares à ela quanto a industrialização e geografia, indicaram reações em fase líquida para remoção de  $\text{SO}_2$  ocorrendo em uma escala de tempo similar à necessária para o transporte de massas de ar sobre a encosta e retorno em menor altitude (ALLEN et al., 2009). Sem negligenciar as transformações locais, mas assumindo que elas podem não ser suficientes para explicar os elevados valores de  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  encontrados, pode-se atribuir o transporte de massas de ar por longas distâncias como uma fonte importante para o sulfato particulado. Como a região sofre influência de massas de ar com passagens pelas cidades de São Paulo e São José dos Campos essas podem ser potenciais fontes de sulfato para a atmosfera local.



**Figura 38** - Porcentagem de sulfato não associado ao sal marinho nos dois locais de amostragem.

**Fonte:** próprio autor.

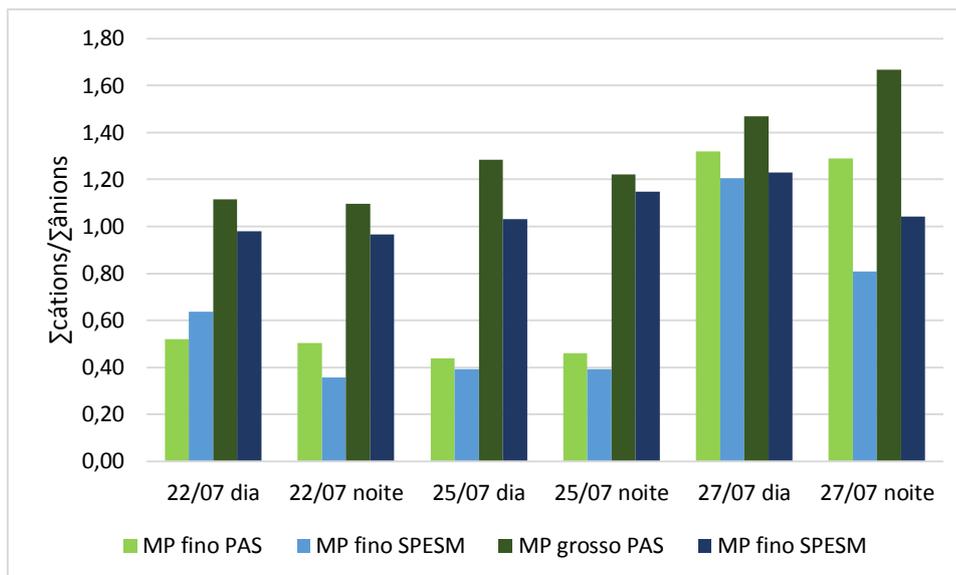
#### 4.4.6 Grau de acidez do material particulado

O grau de acidez é um fator que afeta as propriedades químicas e físicas do aerossol. O balanço iônico do material particulado coletado por amostrador “filter pack” está representado na Figura 39. Observa-se que as partículas grossas apresentaram valores menores do que 1 para a razão  $\frac{\sum \text{cátions}}{\sum \text{ânions}}$  nos dois locais de amostragem, enquanto as partículas finas tiveram valores maiores do que

1 nos dois locais de amostragem. Não foi observada alteração na acidez das partículas em relação aos períodos diurnos e noturnos.

A fração mais fina do material tem um caráter básico que pode ser atribuído, principalmente, ao íon  $\text{NH}_4^+$  que é um dos principais componentes das partículas desse diâmetro. A alta concentração de  $\text{NH}_3$  na fase gasosa da atmosfera local, proveniente da emissão biogênica da Mata Atlântica, fornece um meio alcalino para absorção e remoção de gases ácidos, como os  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , da atmosfera e atua como uma abundante fonte para a formação de novas partículas. A deficiência de ânions nessa fração pode ser resultado dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  e ácidos orgânicos não determinados pelo método de análise.

A fração mais grossa coletado pelo “filter pack” teve um caráter ácido nos dois locais de amostragem e a deficiência de cátions pode estar relacionada aos íons  $\text{H}^+$  não analisados. Nessa fração foi observado uma forte influência de nitrato para a composição do material particulado. O nitrato não possui fontes significativas de emissão primária que expliquem sua marcante presença na composição dessa faixa de tamanho, logo ele deve ter se formado devido à reações de seus precursores gasosos, como  $\text{HNO}_3$ , na superfície da partícula. Essa reação é favorecida em uma superfície alcalina e, portanto, os resultados podem indicar que houve uma alteração no grau de acidez da partícula conforme espécies ácidas foram incorporadas ao aerossol. Estudos conduzidos em ambientes diversos obtiveram graus de acidificação entre 0,48 e 1,2 para MP de diâmetro maior que  $1,0 \mu\text{m}$  (NIE et al., 2012), 0,75 e 0,90 para MP maior que  $2,5 \mu\text{m}$  (ZHOU et al., 2012). Partículas mais grossas tendem a sofrer processo de remoção atmosférica via deposição seca e a deposição de partículas com um caráter ácido sobre vegetação e solo pode causar impactos ao ecossistema (GRANTZ et al., 2003; QIAO et al., 2015). O  $\text{Na}^+$  é o principal cátion nessa fração de partículas, porém sua concentração parece não ser suficiente para neutralizar a acidez atmosférica. Somente no dia 27/07 as partículas grossas tiveram uma alteração da acidez e adquiriram um caráter básico e essa alteração foi resultante de um aumento das emissões de sal marinho nesse dia de amostragem, como observado na relação entre as emissões de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  na Figura 29.

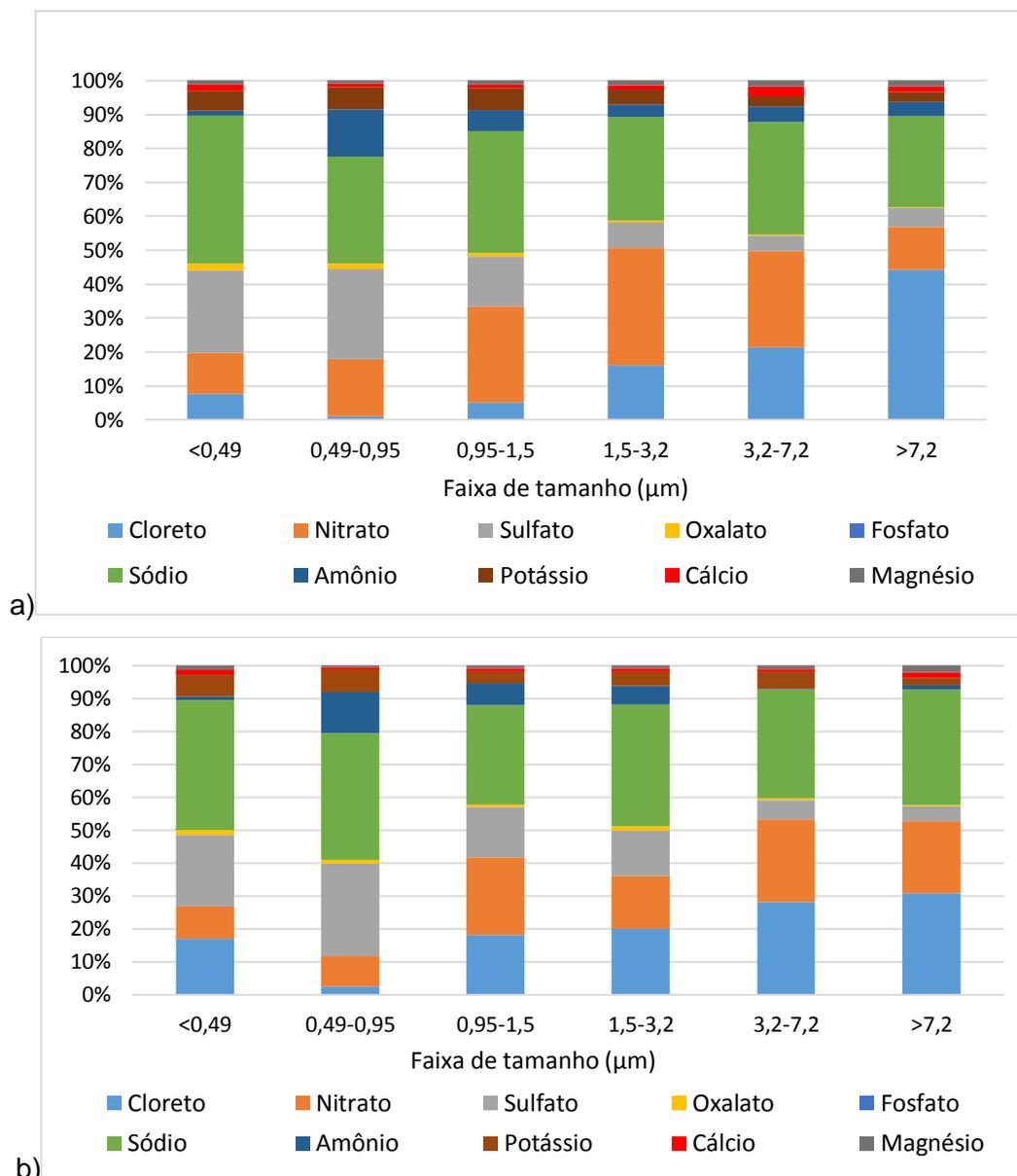


**Figura 39** - Razão  $\Sigma$ cátions/ $\Sigma$ ânions MP coletado no “filter pack”.

**Fonte:** próprio autor.

#### 4.5 Variação do material particulado distribuído por faixas de tamanho coletado no ponto de maior altitude (PAS)

No ponto de maior altitude da Serra (PAS), material particulado foi coletado por amostrador Hi-Vol para análise da distribuição das espécies iônicas por faixa de tamanho. As amostragens foram divididas entre os períodos diurnos e noturnos e a distribuição percentual média dos componentes químicos, calculados em  $\text{nmol m}^{-3}$ , está representada na Figura 40. Pode-se observar a presença de sódio como um dos constituintes majoritários na composição de todas as faixas de tamanho amostradas nos dois períodos e de cloreto na composição das partículas mais grossas, evidenciando a influência de sal marinho na formação dessas partículas. Também foi possível observar a presença de amônio na faixa de 0,49 à 0,95  $\mu\text{m}$  como resultado de processos de formação secundária envolvendo estágios iniciais de nucleação homogênea de  $\text{NH}_3$  com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e posterior crescimento das partículas formadas para esse diâmetro como sais de nitrato e sulfato de amônio. O nitrato também foi observado em partículas de diâmetros maiores e sua formação nessa faixa está relacionada à processos secundários envolvendo reação de  $\text{HNO}_3$  na superfície de partículas de sal marinho.



**Figura 40** - Composição química do material particulado distribuído por tamanho de partícula a) período diurno e b) período noturno.

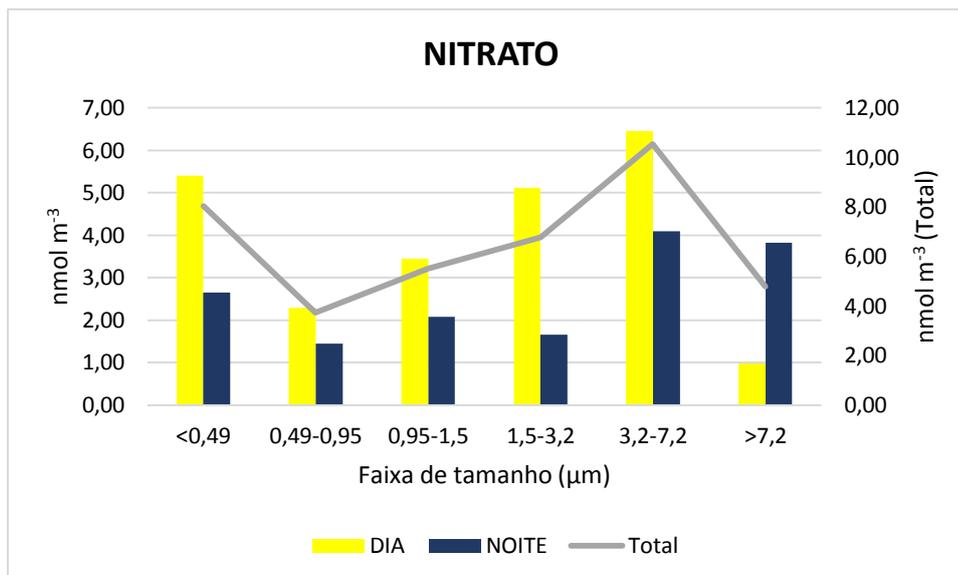
**Fonte:** próprio autor.

A distribuição média por faixa de tamanho das principais espécies iônicas em  $\text{nmol m}^{-3}$  presentes na composição do material particulado está representada nas Figuras 41 e 42, o eixo principal (à esquerda) representa a concentração das espécies discrepadas entre diurnas e noturnas e o eixo secundário (à direita) representa a concentração média total das espécies nesses dois períodos.



**Figura 41** - Distribuição dos íons a) sódio, b) cloreto e c) sulfato por faixa de tamanho ( $\text{nmol m}^{-3}$ ).

Fonte: próprio autor.



**Figura 42** - Distribuição de nitrato por faixa de tamanho (nmol m<sup>-3</sup>).

**Fonte:** próprio autor.

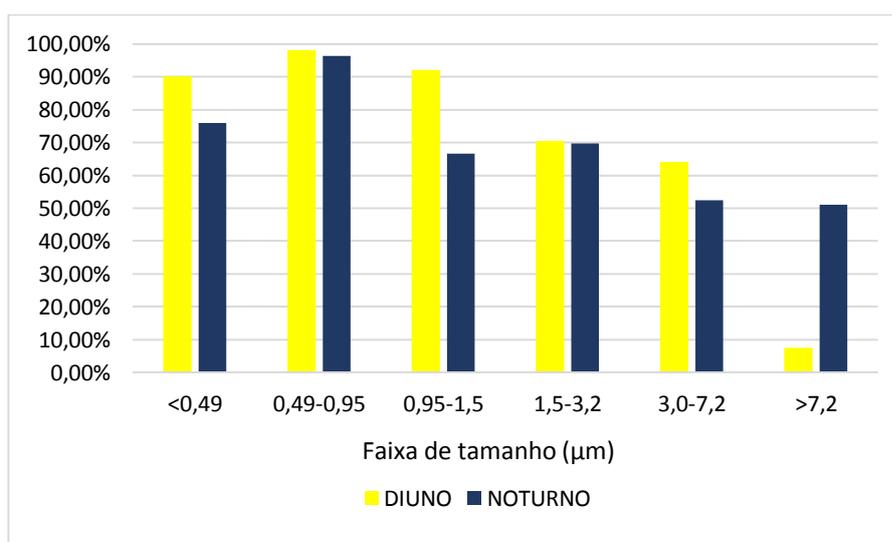
Entre os principais componentes das frações do material particulado, as espécies sódio, cloreto e nitrato apresentam uma distribuição bimodal de tamanho. As duas modas de nitrato correspondem aos dois processos distintos para sua formação. Nas partículas mais grossas o pico de concentração de nitrato ocorre na faixa de 3,0 a 7,2 μm, que também corresponde à faixa onde estão mais concentradas as espécies sódio e cloreto nas frações mais grossas.

As partículas de sal marinho possuem diâmetro sobretudo entre 3,0 e 7,2 μm, porém o aerossol marinho consiste de partículas de diversas faixas de tamanho e observa-se que sua segunda maior concentração ocorre em partículas menores que 0,49 μm. O aerossol marinho é formado pela erupção de bolhas que crescem através da microcamada da superfície do mar. O número de partículas formadas é proporcional à velocidade dos ventos. Uma única bolha de ar pode produzir mais de 10 partículas com diâmetro entre 2 e 4 μm e muitas centenas de partículas menores de 1 μm, essas partículas são ejetadas para altas altitudes, e durante esse processo perdem a maior parte de seu diâmetro por evaporação do vapor de água (CALVO et al., 2013; QUINN et al., 2015).

Partículas de sulfato formam-se, principalmente, na fração menor que 0,49 μm como resultado de processos de nucleação entre gases SO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. Como resultados da análise de gases na região de estudo indicaram que são baixas as concentrações de SO<sub>2</sub> na atmosfera e que podem chegar ao local massas de ar

transportadas de industrialização, a origem do sulfato é atribuída, principalmente, à fontes e transporte de longas distâncias.

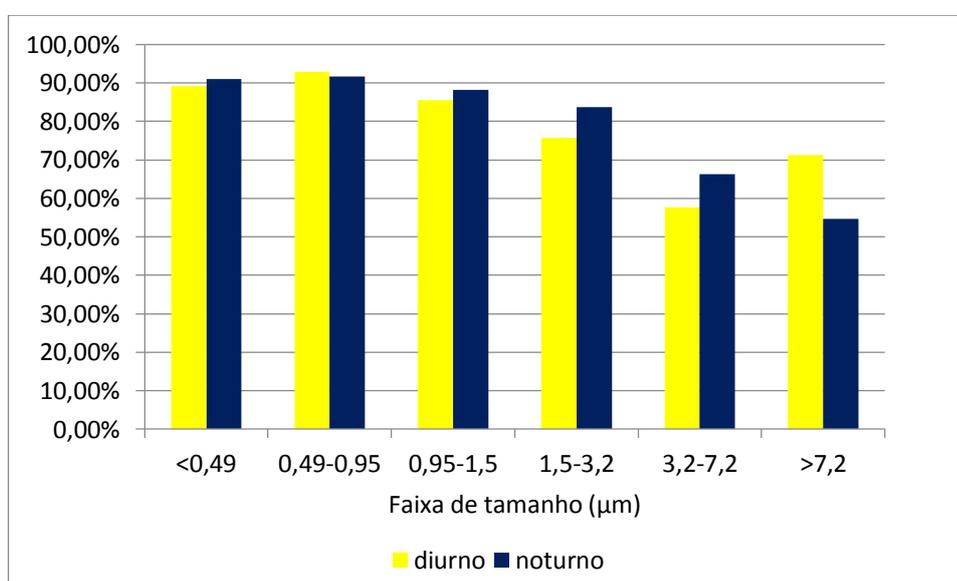
Durante o dia as reações químicas atmosféricas ocorrem mais intensamente devido à turbulência na CLP e tende a haver maior formação de espécies químicas secundárias nesse período. Nitrato apresentou esse comportamento como consequência da grande parte dos caminhos que explicam sua formação ocorrerem via reações fotoquímicas na atmosfera, envolvendo seus precursores  $\text{NO}_x$ . O sulfato na faixa de tamanho em que se concentra também teve um valor maior durante o período diurno. As taxas de desprendimento médio de cloreto para as frações de material particulado coletado pelo Hi-Vol estão representadas na Figura 42 e mostram que ela ocorreu com valores maiores de 40% em quase todas as amostras analisadas. Observa-se também que durante o dia os valores correspondentes à perdas foram maiores em comparação aos valores que ocorreram durante a noite, uma vez que sua liberação na forma gasosa é favorecida por reações fotoquímicas, que envolvem  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , radicais hidroxila e  $\text{O}_3$ . Valores negativos para as perdas de cloreto podem ser resultado de baixas taxas de desprendimento nessas partículas, visto que o nitrato na mesma amostra também esteve em baixas concentrações e, portanto, promoveu um pequeno desprendimento do HCl, ou de erros associados à medição de sódio, que é um interferente nos filtros de fibra de vidro e pode causar um erro na medida.



**Figura 43** - Porcentagem de desprendimento de cloreto no material particulado coletado pelo Hi-Vol no PAS.

**Fonte:** próprio autor.

A porcentagem de nss-sulfato atingiu valores maiores do que 60% nas frações mais finas de material particulado e teve um pico na faixa de 0,49 à 0,95  $\mu\text{m}$  (Figura 43). As emissões de sulfato associado ao sal marinho foram maiores nas partículas acima de 1,5  $\mu\text{m}$  e tiveram maior diferença entre as concentrações diurnas e noturnas do que as frações mais finas. Esse fato pode sugerir uma relação do sulfato associado ao sal marinho com a direção das brisas continentais e uma fonte de emissão uniforme governando a formação do sulfato não associado à ele e, possivelmente, de origem antropogênica, nas partículas finas.



**Figura 44** - Porcentagem de sulfato não associado à composição do sal marinho em cada faixa de tamanho.

**Fonte:** próprio autor.

#### 4.5.1 Grau de acidez do material particulado

O balanço iônico médio do material particulado fracionado por tamanho indicou um caráter ácido para todos os diâmetros de partícula, tanto nas coletadas durante o dia quanto nas coletadas durante a noite (Tabela 8). A deficiência de cátions nessas partículas pode ser atribuída aos íons  $\text{H}^+$  não analisados e aos íons  $\text{NH}_4^+$  que, por ser um composto muito volátil, está sujeito à uma subestimação de sua concentração em amostragens realizadas sob alta pressão, como no caso do amostrador Hi-Vol, e representar uma alta fração da composição das partículas, principalmente as de menor diâmetro. O  $\text{NH}_4^+$  pode, portanto, ser considerado o

principal cátion responsável pela neutralização das partículas atmosféricas no local, visto que nas frações onde não esteve presente ou quando não pode ser analisado, o  $\text{Na}^+$  e demais cátions não foram suficientes para neutralizar a acidez do aerossol. Estudos realizados por Borgie (2016) também mostraram insuficiência do sal marinho na neutralização da acidez provocada pela formação de espécies nitrato e sulfato em partículas de diâmetro entre 0,3 e 2,5  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 10** - Balanço iônico médio do material particulado atmosférico em cada faixa de tamanho e período de amostragem.

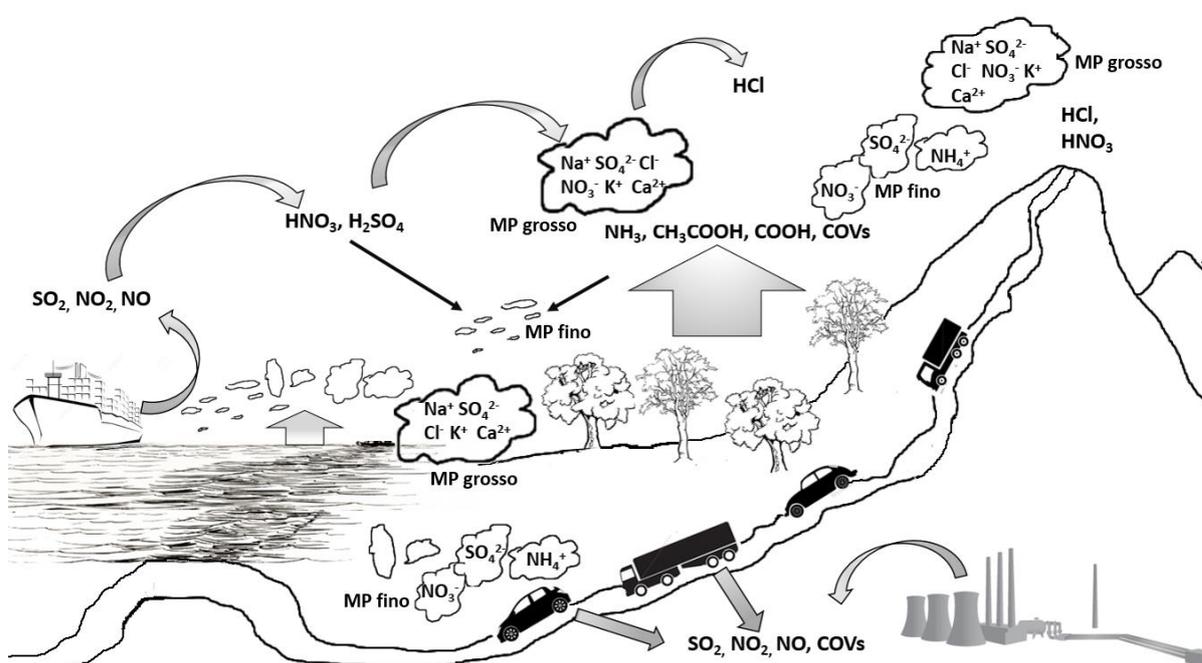
	$\mu\text{m}$	dia	noite
$\Sigma\text{Cátions}/\Sigma\text{Ânions}$	<0,49	0,785	0,721
	0,49-0,95	0,754	0,863
	0,95-1,5	0,817	0,596
	1,5-3,0	0,654	0,767
	3,0-7,2	0,834	0,639
	>7,2	0,592	0,735

Fonte: próprio autor.

#### 4.6 Modelo básico da atmosfera de Caraguatatuba

A figura 45 exemplifica um esquema básico dos principais processos atmosféricos que foram sugeridos ao longo desse trabalho. Material particulado emitido de forma direta pela oceano é composto majoritariamente pelos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e formado, principalmente, em diâmetros maiores. Essas partículas primárias de emissão direta sofrem influência de espécies gasosas de emissão antropogênica ao longo de seu percurso para altitudes mais elevadas. Durante esse processo, cloreto é desprendido da partícula pelos ácidos fortes  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e liberado na atmosfera na forma gasosa  $\text{HCl}$ , enquanto na partícula são formadas as espécies secundárias nitrato e sulfato. Gases percursores de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$ , possuem como principais fontes de emissão no local estudado atividades industriais relacionadas, principalmente, à estação de tratamento de gás natural instalada no município e queima de combustíveis pelo transporte rodoviário e marítimo. Apenas na parte mais baixa da Serra do Mar foi observada a presença de  $\text{SO}_2$ , sugerindo que essa espécie é incorporada ao

material particulado na forma de sulfato ao longo do transporte para maior altitude. O bioma da Mata Atlântica é um dos principais emissores de ácido acético, ácido fórmico e  $\text{NH}_3$  para a fase gasosa da atmosfera da região de estudo, que também são emitidos, em menor escala, pela combustão de motores nos veículos rodoviários e, no caso dos compostos orgânicos, também pelas atividades industriais. A amônia contribui para a formação de partículas por meio de reações com os ácidos inorgânicos de caráter ácido presentes na atmosfera e formação de sais de amônio, esses sais são componentes majoritários nas partículas mais finas.



**Figura 45** - Esquema dos principais componentes químicos e transformações que ocorrem no aerossol em Caraguatatuba.

**Fonte:** adaptado de Digitalcrate.net (2016).

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados observados nesse trabalho permitem atribuir contribuições biogênicas e antropogênicas para a formação do material particulado da atmosfera estudada. Fontes naturais de aerossol são predominantemente locais e atuam na formação de partículas finas e grossas. O aerossol de origem marinha é o componente majoritário das partículas em diferentes faixas de tamanho, com uma predominância nas faixas de 3,0 e 7,2  $\mu\text{m}$  e menores que 0,49  $\mu\text{m}$ . A vegetação e solo da região atuam como uma abundante fonte de amônia que promove a formação dos sais de amônio, componentes predominantes das frações mais finas de partículas. Influências de fontes antropogênicas no local de amostragem foram observadas pela contribuição de sulfato e nitrato na composição do material particulado. Nitrato é um dos principais componentes das frações finas e das frações grossas e um indicador de que processos de nucleação ou de reação em superfícies de partículas envolvendo  $\text{HNO}_3$  atuam na atmosfera da região. O sulfato pode ter origem associada às fontes naturais ou antropogênicas, porém a maior parte da sua formação é atribuída à essa segunda fonte. A formação das espécies secundárias nitrato e sulfato pode ser atribuída aos processos de queima de combustíveis da região, que pode envolver atividades industriais, emissões veiculares e por embarcações marítimas. As partículas finas formadas por sulfato podem também ser reflexo de um transporte de longas distâncias influenciado pela passagem das massas de ar que chegam à região por locais com intensa industrialização.

Na fase gasosa da atmosfera predominam espécies de origem biogênica emitidas pela vegetação e solo da região, ácido acético, ácido fórmico e amônia. Em menores concentrações pode-se observar a presença de gases inorgânicos associados às emissões de antropogênicas, como  $\text{HNO}_3$  e  $\text{SO}_2$ , e espécies resultantes de transformações químicas na superfície das partículas por meio da absorção desses gases, como  $\text{HCl}$ . Neste momento o aerossol apresenta características predominantemente alcalinas e tem as espécies de origem natural,  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , como as principais responsáveis pela neutralização da acidez atmosférica provocada pelos gases de origem antropogênica.

A formação do aerossol na região estudada é intensificada durante o dia por reações fotoquímicas e influenciada pelos processos convectivos da Camada Limite Planetária e pela brisa marítima geograficamente instituída. Foi possível observar

que ocorrem alterações na composição e no tamanho das partícula com o seu transporte pelas encostas para altitudes mais elevadas. Essas modificações podem influenciar o padrão de precipitação local e causar impactos ao ecossistema e microclima da região.

Efeitos da influência antropogênica e poluição atmosférica no ambiente poderão ser observados à médio e longo prazo pelo aumento na concentração de espécies secundárias como nitrato e sulfato, aumento do grau de acidificação do aerossol e aumento de concentrações diurnas de espécies químicas, devido à influência de reações fotoquímicas para formação de gases e partículas, que pode ser notada pelo aumento de gases inorgânicos de caráter ácido, principalmente, e pelo aumento na magnitude da relação de formação de compostos orgânicos secundários.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustível**. Rio de Janeiro, 2016. 264 p.
- ALLEN, A. G. et al. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 30, p. 5025-5038, 2004.
- ALLEN, A. G. et al. Influence of sources and meteorology on surface concentrations of gases and aerosols in a coastal industrial complex. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 2, p. 214-221, 2009.
- ALMEIDA, I. T. de. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. 1999. 194 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.
- ALVES, H. P. F. et al. Vulnerabilidade socioambiental nos municípios do litoral paulista no contexto das mudanças climáticas. In: ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDOS POPULACIONAIS, 17., 2010, Caxambú. **Anais...** [S.l.]: ABEP, 2010.
- ANDREAE, M. O. Aerosols before pollution. **Science**, v. 315, n. 5808, p. 50-51, 2007.
- ARIMOTO, R. et al. Non-sea salt sulfate and other aerosol constituents at the South Pole during ISCAT. **Geophysical Research Letters**, v. 28, n. 19, p. 3645-3648, 2001.
- BABOUKAS, E. D.; KANAKIDOU, M.; MIHALOPOULOS, N. Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 105, n. D11, p. 14459-14471, 2000.
- BARROW, G. Las propiedades de las aguas naturales. In: \_\_\_\_\_. *Química generale*. Barcelona: Reverté, c1972. Cap. 9, p. 311-343.
- BEHERA, S. N. et al. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 11, p. 8092-8131, 2013.
- BIRMILI, W. et al. Climate-relevant modification of the aerosol size distribution by processes associated with orographic clouds. **Atmospheric Research**, v. 50, n. 3, p. 241-263, 1999.

BORGIE, M. et al. Chemical characteristics of PM 2.5–0.3 and PM 0.3 and consequence of a dust storm episode at an urban site in Lebanon. **Atmospheric Research**, v. 180, p. 274-286, 2016.

BOWMAN, W. D. et al. Nitrogen critical loads for alpine vegetation and terrestrial ecosystem response: are we there yet? **Ecological Applications**, v. 16, n. 3, p. 1183-1193, 2006.

CAETANO-SILVA, L. et al. "Will It Rain?" Activities investigating aerosol hygroscopicity and deliquescence. **Journal of Chemical Education**, v. 92, n. 4, p. 672-677, 2014.

CALVO, A. I. et al. Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues. **Atmospheric Research**, v. 120, p. 1-28, 2013.

CARSLAW, D. C.; RHYS-TYLER, G. New insights from comprehensive on-road measurements of NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> from vehicle emission remote sensing in London, UK. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 339-347, 2013.

CASTRO, L.; MELLO, L. F. Mudança climática, riscos e vulnerabilidade: um estudo dos eventos ocorridos em 1967 e 1996 na planície litorânea de Caraguatatuba SP. **CLIMEP: Climatologia e Estudos da Paisagem**, v. 6, p. 22-43, 2012.

CENTRO INTEGRADO DE INFORMAÇÕES AGROMETEOROLÓGICAS. **Portal agrometeorológico e hidrológico do estado de São Paulo**: consulta por período. Disponível em: <<http://www.ciiagro.org.br/diario/periodo>>. Acesso em: 20 ago. 2016.

CHAMEIDES, W. L.; STELSON, A. W. Aqueous-phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: a mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea salt. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 97, n. D18, p. 20565-20580, 1992.

CHE, H. et al. Fine mode aerosol optical properties related to cloud and fog processing over a cluster of cities in northeast china. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 15, n. 5, p. 2065-2081, 2015.

CHEBBI, A.; CARLIER, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 24, p. 4233-4249, 1996.

CHEN, R. et al. Beyond PM 2.5: the role of ultrafine particles on adverse health effects of air pollution. **Biochimica et Biophysica Acta: General Subjects**, v. 1860, n. 12, p. 2844-2855, 2016.

COLBECK, I.; LAZARIDIS, M. Aerosols and environmental pollution. **Naturwissenschaften**, v. 97, n. 2, p. 117-131, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Padrões de qualidade do ar**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/padroes-de-qualidade-do-ar/>>. Acesso em: 20 dez. 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 03/1990, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 ago. 1990. Seção 1, p. 15937-15939.

CORÁ, M. J. **Impactos do pré-sal no uso e ocupação do solo de Caraguatatuba, SP**. 2013. 118 p. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) - Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

CORÁ, M. J. Pré-sal x Caraguatatuba: qual a relação? **Revista Pensamento & Realidade**, v. 26, n. 3, p. 121-140, 2011.

CORBETT, J. J.; FISCHBECK, P. Emissions from ships. **Science**, v. 278, n. 5339, p. 823-824, 1997.

CORRÊA, C. S. **Estudo micrometeorológico da camada limite planetária estável na região de Porto Alegre**. 1997. 62 p. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) - Centro Estadual de Pesquisa em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

D'ALMEIDA, G. A.; KOEPKE, P.; SHETTLE, E. P. **Atmospheric aerosols: global climatology and radiative characteristics**. Hampton, Va.: A. Deepak, 1991.

DE ANGELIS, M.; TRAVERSI, R.; UDISTI, R. Long-term trends of mono-carboxylic acids in Antarctica: comparison of changes in sources and transport processes at the two EPICA deep drilling sites. **Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 64, 2012. doi:10.3402/tellusb.v64iO.17331.

DESENVOLVIMENTO RODOVIÁRIO S/A. **Rodovia dos Tamoios tem novas regras para o tráfego de caminhões**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.dersa.sp.gov.br/comunicacao/noticias/nova-tamoios/rodovia-dos-tamoios-tem-novas-regras-para-o-trafego-de-caminhoes/>>. Acesso em: 1 mar. 2017.

DIGITALCRATE.NET. **Water cycle worksheets**. 2016. Disponível em: <<http://www.digitalcrate.net/04a0532e2bf4fa6c-water-cycle-worksheets.html>>. Acesso em: 7 mar. 2017.

DIMITRIOU, K. The dependence of PM size distribution from meteorology and local-regional contributions, in Valencia (Spain) - a CWT model approach. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 15, n. 5, p. 1979-1989, 2015.

DUSEK, U. et al. Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. **Science**, v. 312, n. 5778, p. 1375-1378, 2006.

ELLIS, R. A. et al. Present and future nitrogen deposition to national parks in the United States: critical load exceedances. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 17, p. 9083-9095, 2013.

EUROPEAN COMMISSION. **Air quality standards**. Brussels, 2016. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

EVANS, M. C. et al. Effect of sea salt and calcium carbonate interactions with nitric acid on the direct dry deposition of nitrogen to Tampa Bay, Florida. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 29, p. 4847-4858, 2004.

FARMER, D. K.; CAPP, C. D.; KREIDENWEIS, S. M. Atmospheric processes and their controlling influence on cloud condensation nuclei activity. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 4199-4217, 2015.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH<sub>3</sub>) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

FENN, M. E. et al. Ecological effects of nitrogen deposition in the western United States. **BioScience**, v. 53, n. 4, p. 404-420, 2003.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**: theory, experiments, and applications. San Diego: Academic Press, 1999.

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: part 2-contribution of formic and acetic acids. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 1, p. 117-128, 2003.

FU, F. et al. Difference between low-volume and high-volume Andersen samplers in measuring atmospheric aerosols. **Particuology**, v. 6, n. 3, p. 218-222, 2008.

GALLAGHER, J. P. et al. Seasonal and diurnal variations in aerosol concentration on Whistler Mountain: boundary layer influence and synoptic-scale controls. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 50, n. 11, p. 2210-2222, 2011.

GAO, X. et al. Aerosol ionic components at Mt. Heng in central southern China: abundances, size distribution, and impacts of long-range transport. **Science of the Total Environment**, v. 433, p. 498-506, 2012.

GARCIA, G.; CARDOSO, A. A.; SANTOS, O. A. M. dos. Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1468-1476, 2013.

GOOGLE MAPS. [Caraguatatuba]. 2017a. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/dir/R.+Horto+Florestal,+Caraguatatuba+-+SP/UTGCA,+Caraguatatuba+-+SP/@-23.6359001,-45.4774769,10894m/data=!3m1!1e3!4m13!4m12!1m5!1m1!1s0x94cd64bdfc25c6f1:0x9ce3df2a65ee5dde!2m2!1d-45.4297156!2d-23.5966754!1m5!1m1!1s0x94cd7c6ed8ea2f7b:0xc6ee757697ab90fe!2m2!1d-45.4993591!2d-23.6527606>>. Acesso em: 31 jan. 2017.

GOOGLE MAPS. [Caraguatatuba]. 2017b. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/@-23.5604638,-45.8471399,174407m/data=!3m1!1e3>>. Acesso em: 31 jan. 2017.

GEORGE, C. et al. Heterogeneous photochemistry in the atmosphere. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 4218-4258, 2015.

GOMES, M. J. M. Ambiente e pulmão. **Jornal de Pneumologia**, v. 28, n. 5, p. 261-269, 2002.

GRANTZ, D. A.; GARNER, J. H. B.; JOHNSON, D. W. Ecological effects of particulate matter. **Environment International**, v. 29, n. 2, p. 213-239, 2003.

GURJAR, B. R. et al. Human health risks in megacities due to air pollution. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 36, p. 4606-4613, 2010.

HOLMES, N. S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 10, p. 2183-2201, 2007.

HUANG, Y. Q. et al. Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. **Environment International**, v. 42, p. 91-99, 2012.

HUANG, Z. et al. Field intercomparison of filter pack and impactor sampling for aerosol nitrate, ammonium, and sulphate at coastal and inland sites. **Atmospheric Research**, v. 71, n. 3, p. 215-232, 2004.

IGARASHI, Y. et al. Monitoring the SO<sub>2</sub> concentration at the summit of Mt. Fuji and a comparison with other trace gases during winter. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 109, n. D17, p. D17304/1-D17304/21, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Caraguatatuba, infográficos: dados gerais do município. **Cidades @**, 2016. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/painel/painel.php?codmun=351050>>. Acesso em: 27 dez. 2016.

JANHÄLL, S. Review on urban vegetation and particle air pollution-deposition and dispersion. **Atmospheric Environment**, v. 105, p. 130-137, 2015.

KAWAMURA, K. et al. High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the North China Plain during wheat burning season. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 16, p. 8285-8302, 2013.

KEENE, W. C.; GALLOWAY, J. N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding. **Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 40, n. 5, p. 322-334, 1988.

KEENE, W. C. et al. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 91, n. D6, p. 6647-6658, 1986.

KEENE, W. C. et al. The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 4, n. 4, p. 407-430, 1990.

KERMINEN, V.-M. et al. Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 31, p. 5255-5265, 2001.

KERR, R. A. Scientists tell policymakers we're all warming the world. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 754-757, 2007.

KHARE, P. et al. Atmospheric formic and acetic acids: an overview. **Reviews of Geophysics**, v. 37, n. 2, p. 227-248, 1999.

KOREN, I. et al. Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation. **Science**, v. 303, n. 5662, p. 1342-1345, 2004.

KURTENBACH, R. et al. Emissions of NO, NO<sub>2</sub> and PM from inland shipping. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 22, p. 14285-14295, 2016.

LIMA, M. A. O. **Desenvolvimento de amostrador passivo para amônia na atmosfera**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MACHADO, C. de M. D. **Compostos nitrogenados reativos e ozônio na atmosfera de uma região produtora de álcool combustível na região central do estado de São Paulo**. 2007. 103 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

MARMER, E.; LANGMANN, B. Impact of ship emissions on the Mediterranean summertime pollution and climate: a regional model study. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 26, p. 4659-4669, 2005.

MATTHIAS-MASER, S.; JAENICKE, R. The size distribution of primary biological aerosol particles with radii > 0.2  $\mu\text{m}$  in an urban/rural influenced region. **Atmospheric Research**, v. 39, n. 4, p. 279-286, 1995.

MAYER, R. et al. Atmospheric pollution in a tropical rain forest: effects of deposition upon biosphere and hydrosphere II. Fluxes of chemicals and element budgets. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 121, n. 1, p. 79-92, 2000.

MEAD-HUNTER, R.; KING, A. J. C.; MULLINS, B. J. Aerosol-mist coalescing filters-a review. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 484-506, 2014.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **HYPSPPLIT**: trajectory model. Maryland. Disponível em: <<http://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajasrc.pl>>. Acesso em: 5 jan. 2017.

NIE, W. et al. Asian dust storm observed at a rural mountain site in southern China: chemical evolution and heterogeneous photochemistry. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 24, p. 11985-11995, 2012.

O'DOWD, C. D. et al. Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 1, p. 73-80, 1997.

O'DOWD, C. D. et al. A dedicated study of new particle formation and fate in the coastal environment (PARFORCE): overview of objectives and achievements. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 107, n. D19, p. PAR1- PAR16, 2002.

PAKKANEN, T. A. Study of formation of coarse particle nitrate aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 14, p. 2475-2482, 1996.

PANDIS, S. N.; WEXLER, A. S.; SEINFELD, J. H. Dynamics of tropospheric aerosols. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 24, p. 9646-9659, 1995.

PERRONE, M. R. et al. Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: carbonaceous species contributions. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 39, p. 7470-7477, 2011.

POPE, C. A. III; DOCKERY, D. W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 56, n. 6, p. 709-742, 2006.

PÖSCHL, U. Gas-particle interactions of tropospheric aerosols: kinetic and thermodynamic perspectives of multiphase chemical reactions, amorphous organic substances, and the activation of cloud condensation nuclei. **Atmospheric Research**, v. 101, n. 3, p. 562-573, 2011.

PÖSCHL, U.; SHIRAIWA, M. Multiphase chemistry at the atmosphere-biosphere interface influencing climate and public health in the Anthropocene. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 4440-4475, 2015.

QIAO, X. et al. Atmospheric wet deposition of sulfur and nitrogen in Jiuzhaigou National Nature Reserve, Sichuan Province, China. **Science of The Total Environment**, v. 511, p. 28-36, 2015.

QUINN, P. K. et al. Chemistry and related properties of freshly emitted sea spray aerosol. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 4383-4399, 2015.

RAVISHANKARA, A. R.; RUDICH, Y.; PYLE, J. A. Role of chemistry in Earth's climate. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 3679-3681, 2015.

ROCHA, G. O. **Avaliação de ácidos orgânicos e inorgânicos de baixa massa molar presentes na fase gasosa e de compostos iônicos da fase particulada de atmosfera de região de Araraquara-SP**. 2003. 138 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

ROCKSTRÖM, J. et al. A safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, n. 7263, p. 472-475, 2009.

ROSENFELD, D. et al. Flood or drought: how do aerosols affect precipitation? **Science**, v. 321, n. 5894, p. 1309-1313, 2008.

SALIBA, N. A. et al. Origin and variability of particulate matter (PM10 and PM2.5) mass concentrations over an eastern Mediterranean city. **Atmospheric Research**, v. 97, n. 1, p. 106-114, 2010.

SANHUEZA, E.; ANDREAE, M. O. Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils. **Geophysical Research Letters**, v. 18, n. 9, p. 1707-1710, 1991.

SANTOS, D. D. dos; GALVANI, E. Caracterização sazonal das precipitações no município de Caraguatatuba - SP, entre os anos de 1943 a 2004. **Revista Geonorte**, v. 3, n. 8, p. 1196-1203, 2016.

SAVOIE, D. L.; PRESPERO, J. M. Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulphate over the Pacific Ocean. **Nature**, v. 339, p. 685-687, 1989.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. Hoboken: John Wiley & Sons, c2006. 1203 p.

SONG, Y. et al. Particulate matter deposited on leaf of five evergreen species in Beijing, China: source identification and size distribution. **Atmospheric Environment**, v. 105, p. 53-60, 2015.

STIEB, D. M.; JUDEK, S.; BURNETT, R. T. Meta-analysis of time-series studies of air pollution and mortality: effects of gases and particles and the influence of cause of death, age, and season. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 52, n. 4, p. 470-484, 2002.

TAI, A. P. K.; MICKLEY, L. J.; JACOB, D. J. Correlations between fine particulate matter (PM 2.5) and meteorological variables in the United States: implications for the sensitivity of PM 2.5 to climate change. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 32, p. 3976-3984, 2010.

TISCH ENVIRONMENTAL. **Impactors**. Village of Cleves. Disponível em: <<https://tisch-env.com/impactors/hivol-cascade-impactors/>>. Acesso em: 5 jan. 2016.

TISCH ENVIRONMENTAL. **TSP high volume air sampler**. Village of Cleves. Disponível em: <<https://tisch-env.com/high-volume-air-sampler/TSP>>. Acesso em: 5 jan. 2016.

TOPOGRAPHIC-MAP. **Caraguatatuba**. Disponível em: <<http://pt-br.topographic-map.com/places/Caraguatatuba-2773034/>>. Acesso em: 11 jul. 2016.

TSAI, Y. I.; KUO, S-C. Contributions of low molecular weight carboxylic acids to aerosols and wet deposition in a natural subtropical broad-leaved forest environment. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 270-279, 2013.

UEDA, S. et al. Individual aerosol particles in and below clouds along a Mt. Fuji slope: modification of sea-salt-containing particles by in-cloud processing. **Atmospheric Research**, v. 137, p. 216-227, 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **NAAQS table**. Washington, DC. Disponível em: <<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>>. Acesso em: 20 dez. 2016.

VIANA, M. et al. Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 90, p. 96-105, 2014.

WASIUTA, V.; LAFRENIÈRE, M. J.; NORMAN, A-L. Atmospheric deposition of sulfur and inorganic nitrogen in the southern Canadian Rocky Mountains from seasonal snowpacks and bulk summer precipitation. **Journal of Hydrology**, v. 523, p. 563-573, 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air pollution estimates**. Geneva, 2016. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2016/air-pollution-estimates/en/>>. Acesso em: 22 dez. 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide**. Copenhagen, c2006.

ZHANG, R. et al. Formation of urban fine particulate matter. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 3803-3855, 2015.

ZHOU, Y. et al. Continuous observations of water-soluble ions in PM<sub>2.5</sub> at Mount Tai (1534 m a.s.l.) in central-eastern China. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 64, n. 2, p. 107-127, 2009.

ZHOU, Y. et al. Characterization of aerosol acidity at a high mountain site in central eastern China. **Atmospheric Environment**, v. 51, p. 11-20, 2012.

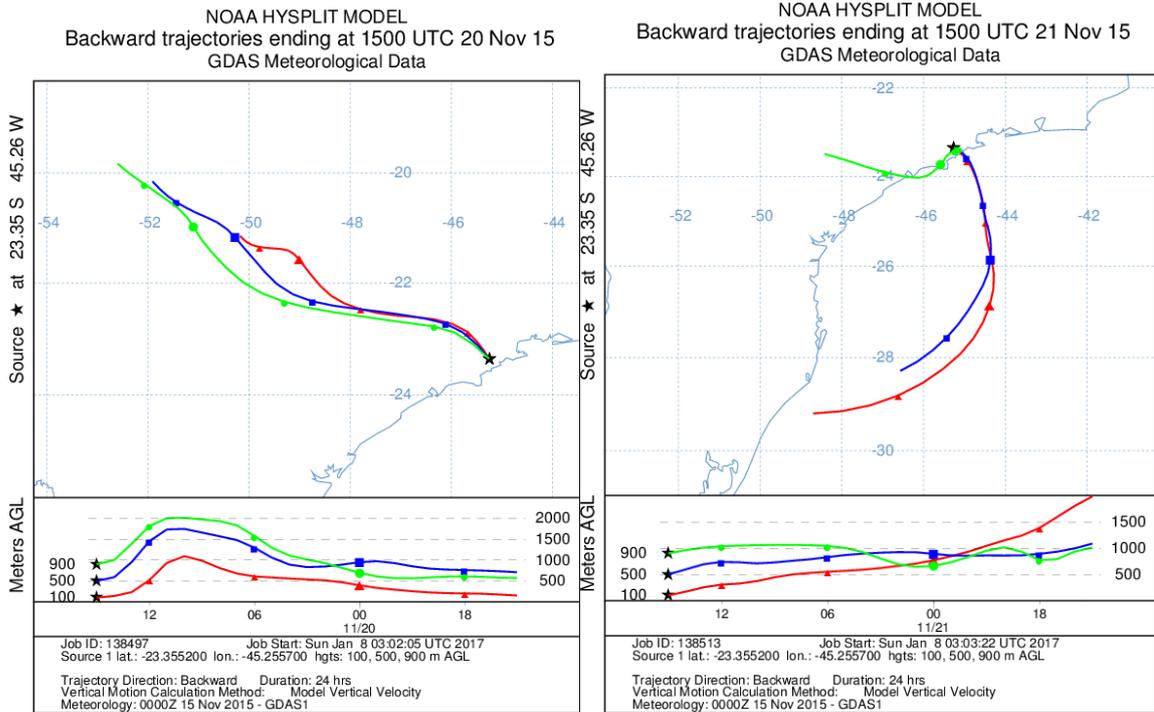
ZHU, L. et al. Estimate of dry deposition fluxes of nutrients over the East China Sea: the implication of aerosol ammonium to non-sea-salt sulfate ratio to nutrient deposition of coastal oceans. **Atmospheric Environment**, v. 69, p. 131-138, 2013.

ZHUANG, H. et al. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 26, p. 4223-4233, 1999.

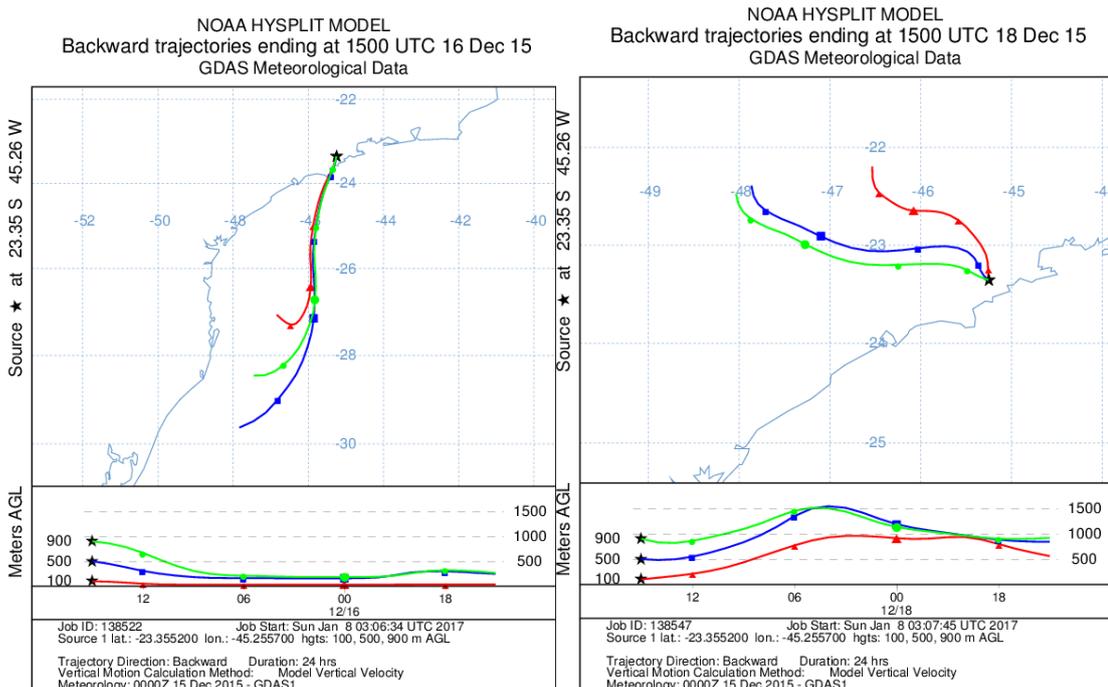
### ANEXO A - Trajetória das massas de ar

Trajatórias de 24 horas traçadas para alturas de 100, 500 e 900 metros nos dias e locais em que foram realizadas amostragens.

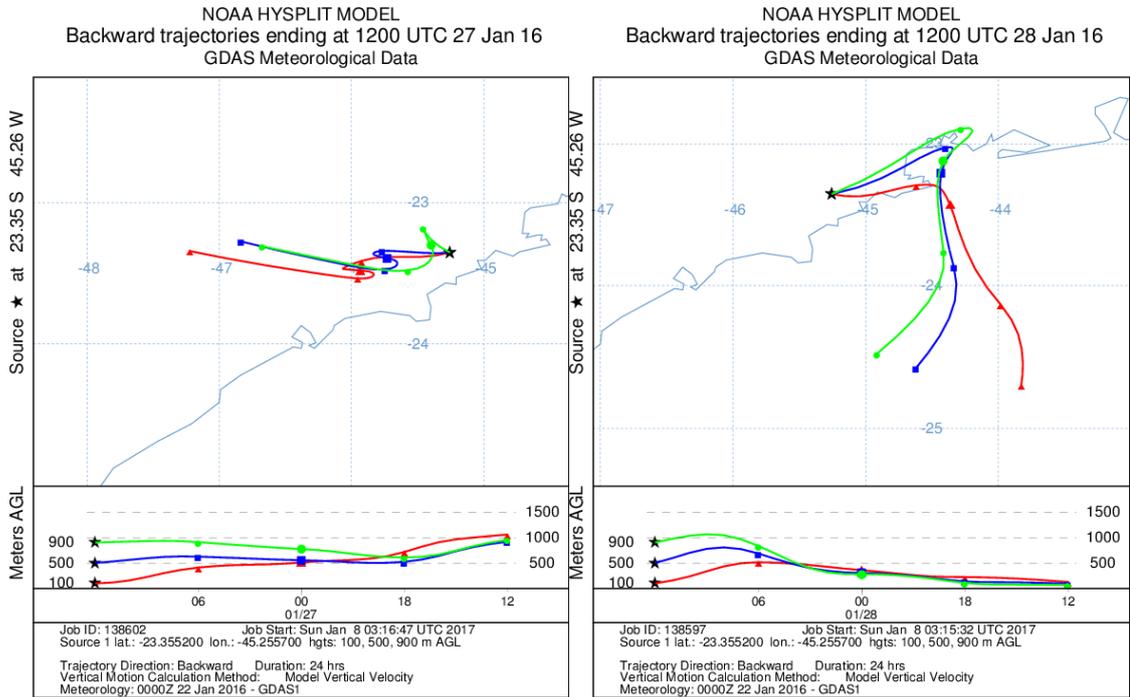
Novembro de 2015 (SPESM):



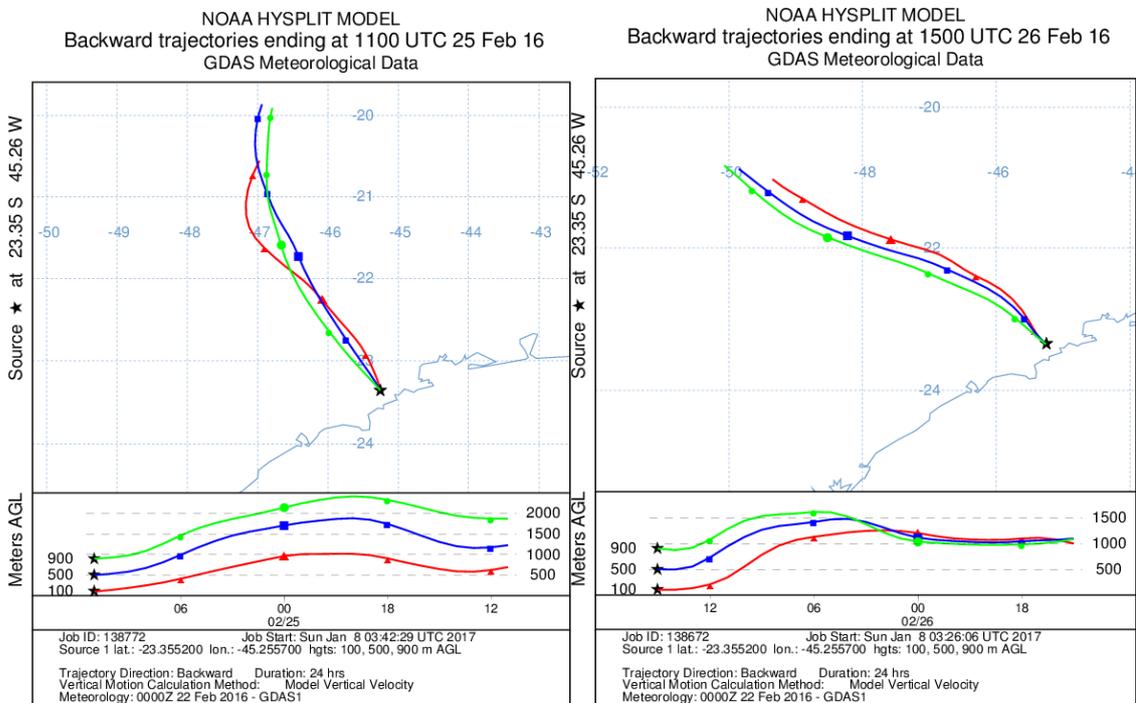
Dezembro de 2015 (SPESM):



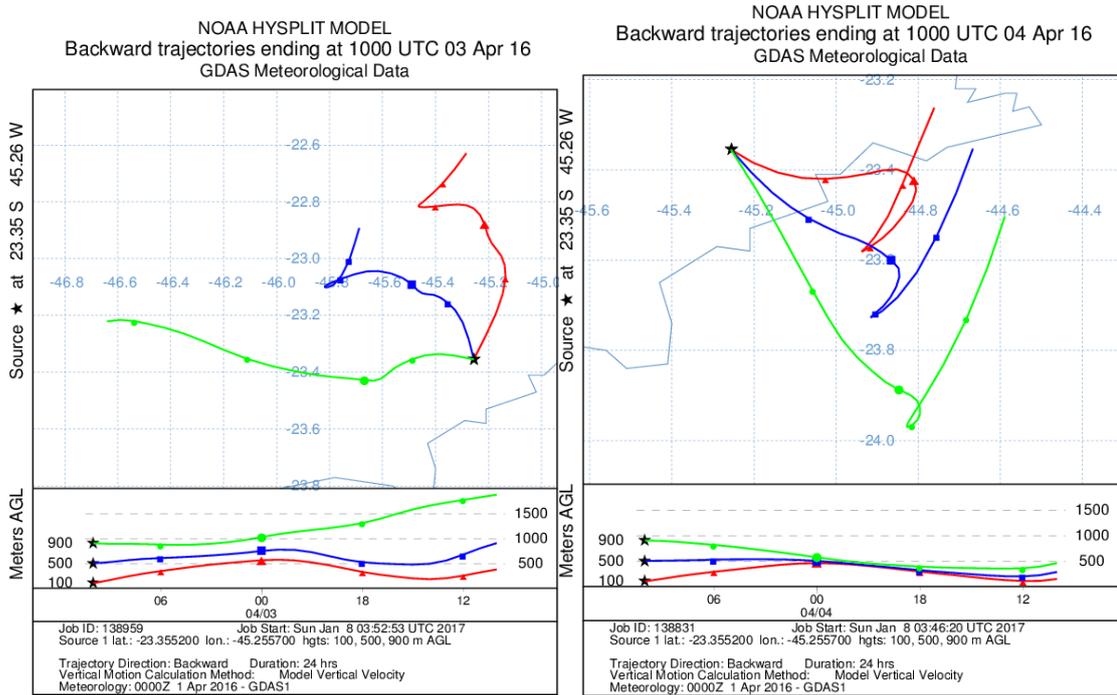
Janeiro de 2016 (SPESM):



Fevereiro de 2016 (SPESM):

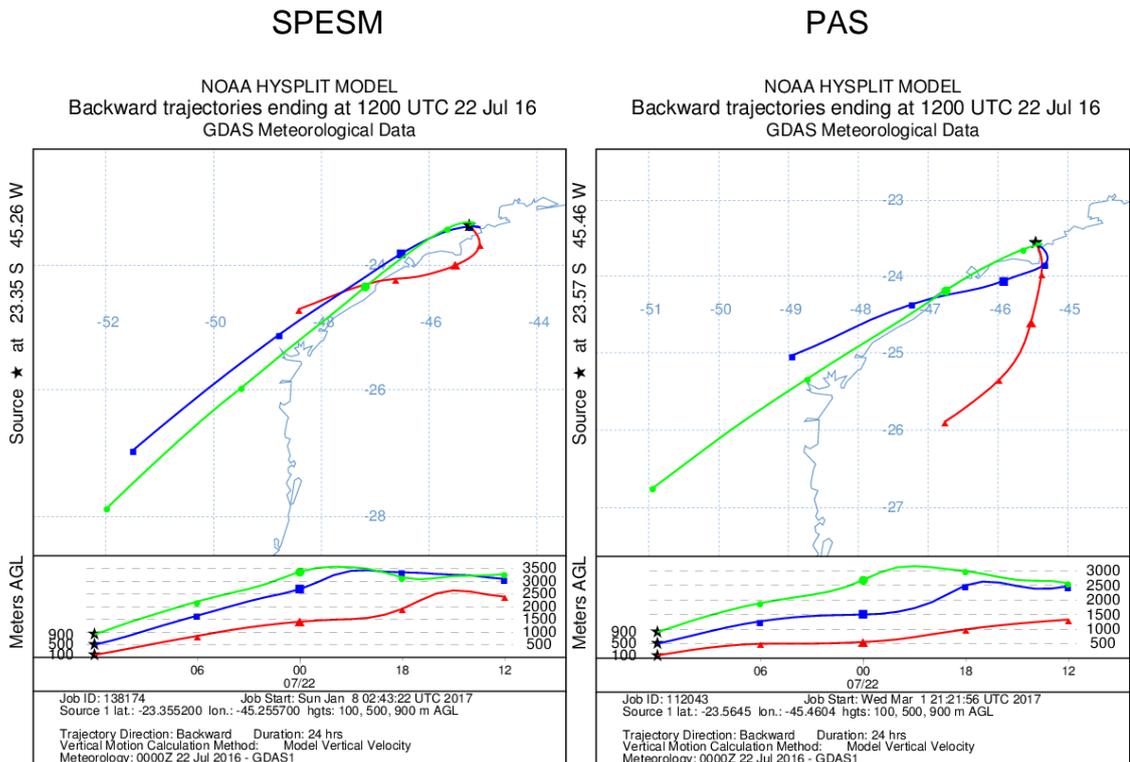


Abril de 2016 (SPESM):



Campanha realizada em julho de 2016:

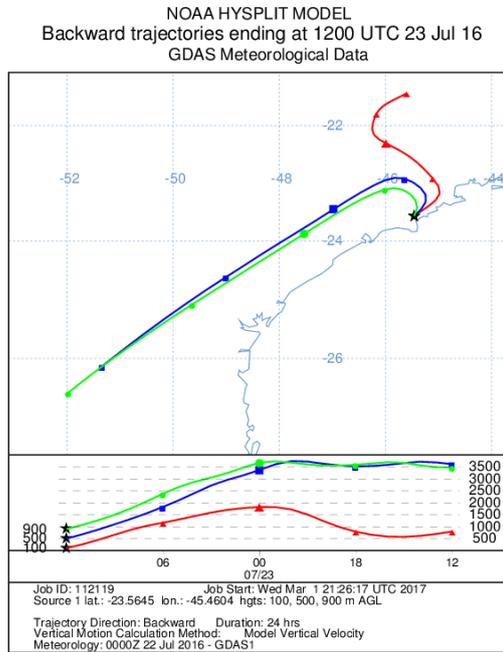
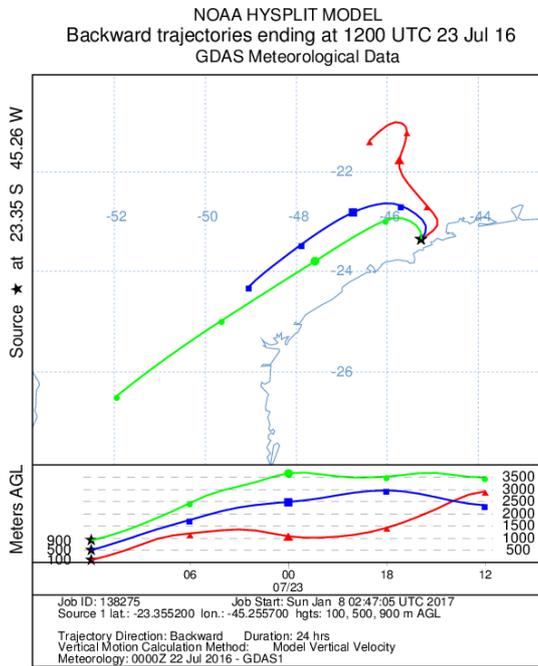
22/07/2016



23/07/2016

SPESM

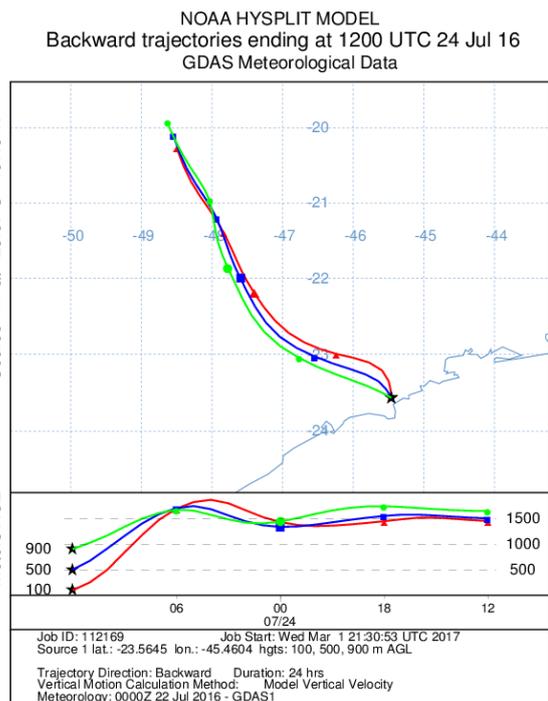
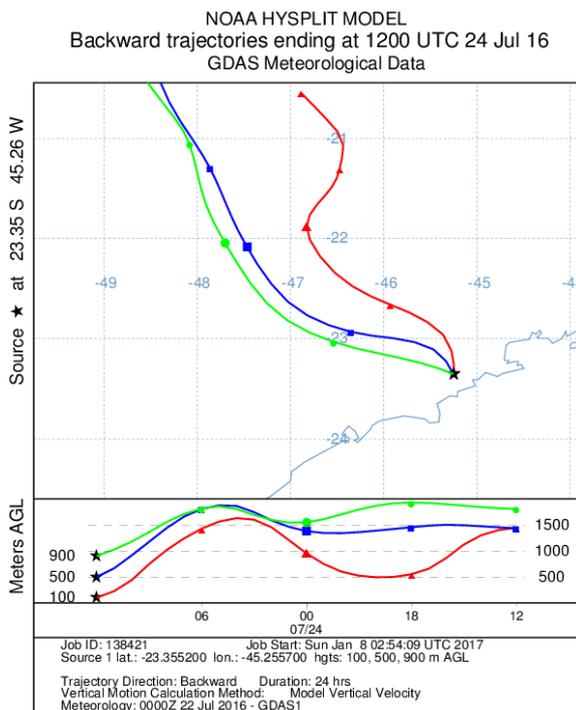
PAS



24/07/2016

SPESM

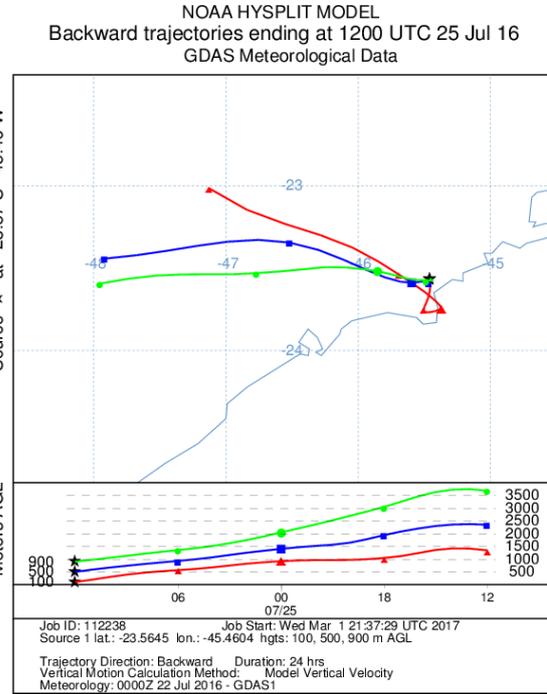
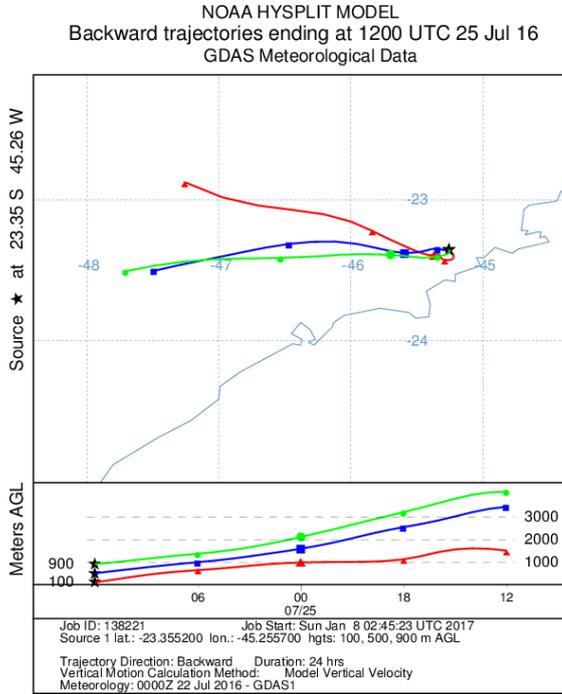
PAS



25/07/2016

SPESM

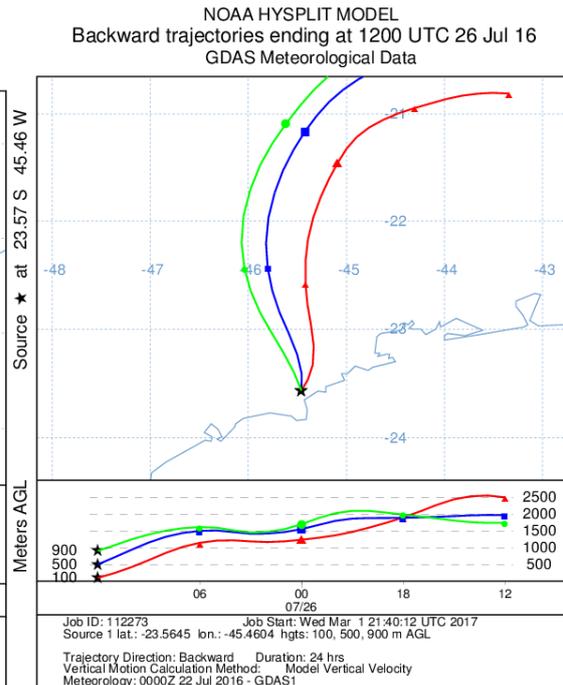
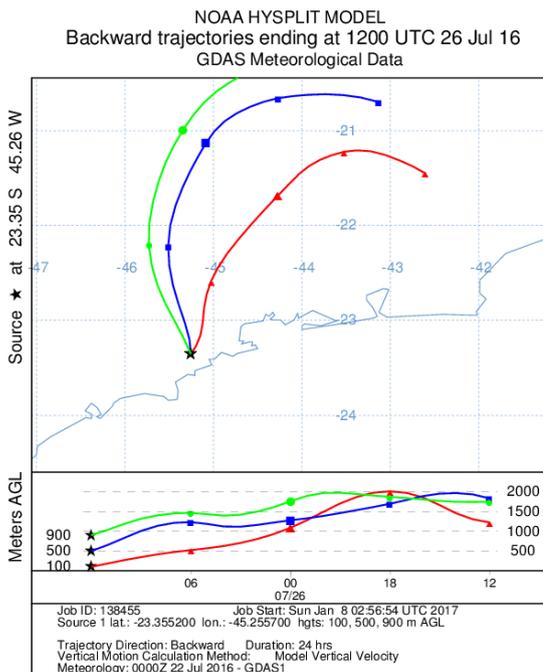
PAS



26/07/2016

SPESM

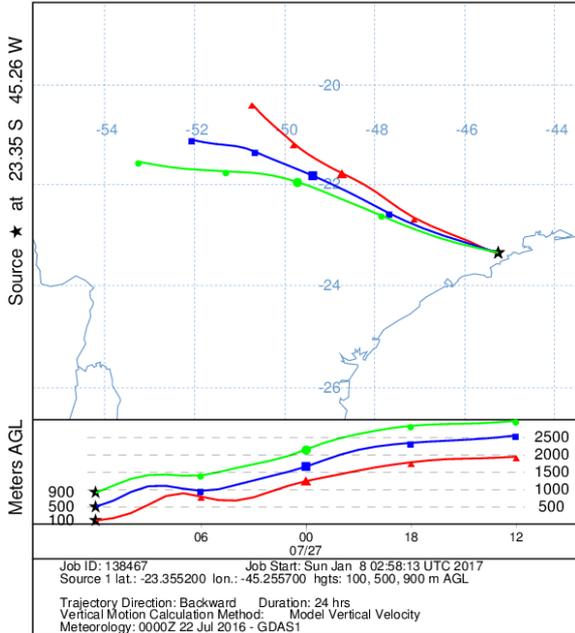
PAS



27/07/2016

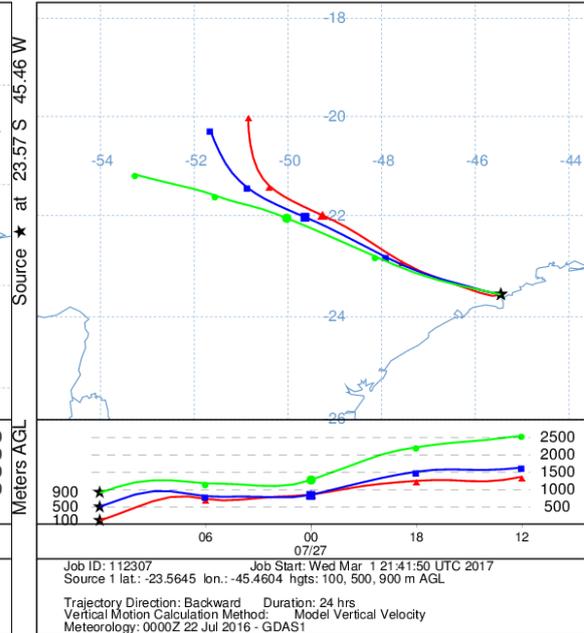
### SPESM

NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 1200 UTC 27 Jul 16  
GDAS Meteorological Data



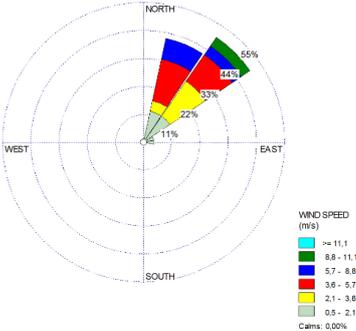
### PAS

NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 1200 UTC 27 Jul 16  
GDAS Meteorological Data

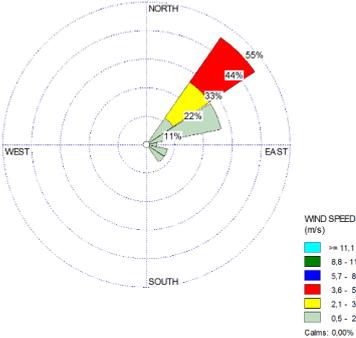


ANEXO B – Rosa dos ventos

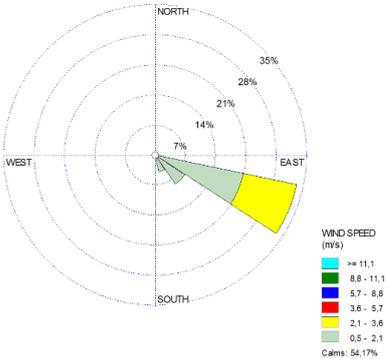
Novembro de 2015



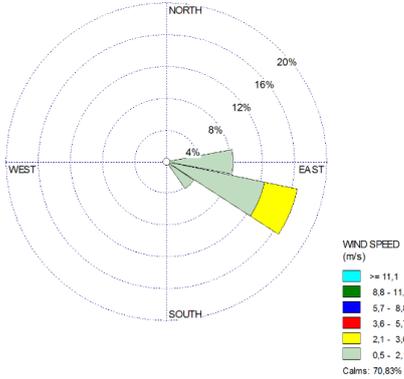
Dezembro de 2015



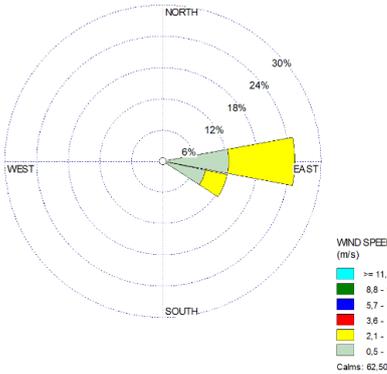
Janeiro de 2016



Fevereiro de 2016

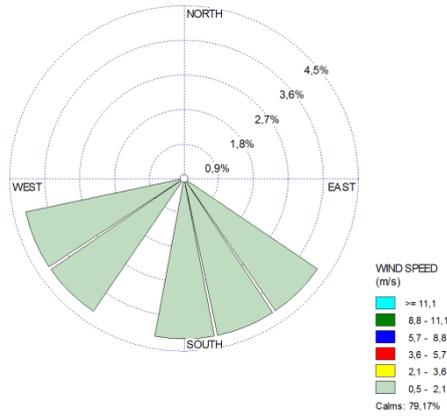


Abril de 2016

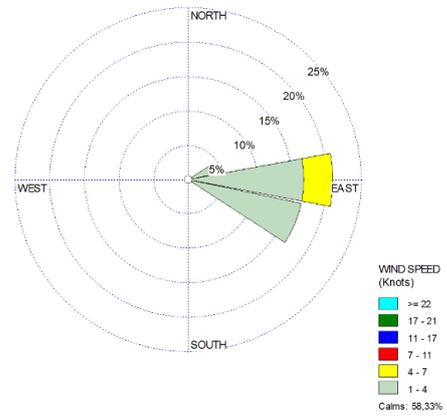


Campanha realizada em julho de 2016:

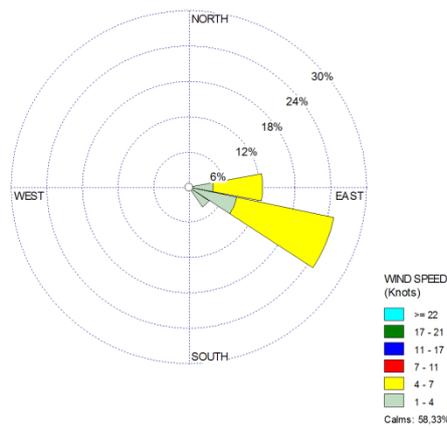
22/07/2016



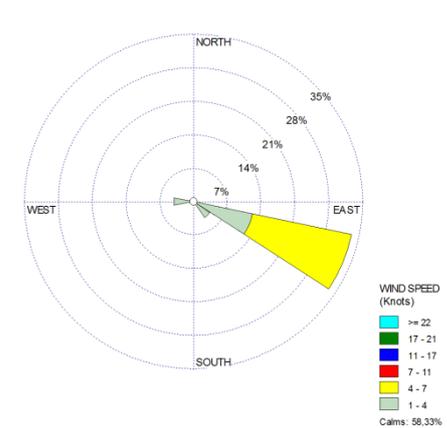
23/07/2016



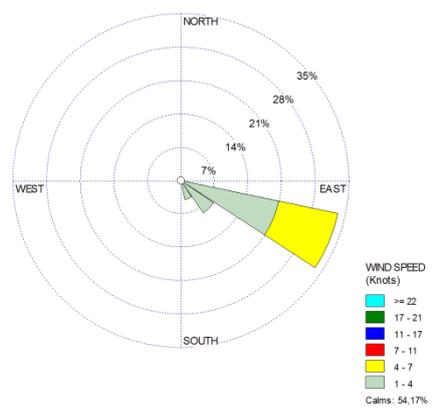
24/07/2016



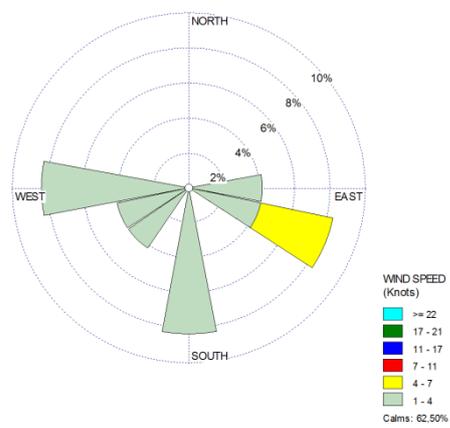
25/07/2016



26/07/2016



27/07/2016



**ANEXO C – Amostradores em operação na sede do Parque Estadual da Serra do Mar**



**ANEXO D – Cálculos para tratamento dos dados**

Concentração obtida na análise cromatográfica dada em mg L<sup>-1</sup>

mg L<sup>-1</sup> \* volume de diluição da amostra = x

x – valor da concentração em mg L<sup>-1</sup> dos íons no branco = y

y = concentração na área de filtro utilizada na solubilização

z = concentração em todo o filtro

$$z = \frac{y * \text{área total do filtro}}{\text{área da alíquota retirada do filtro}}$$

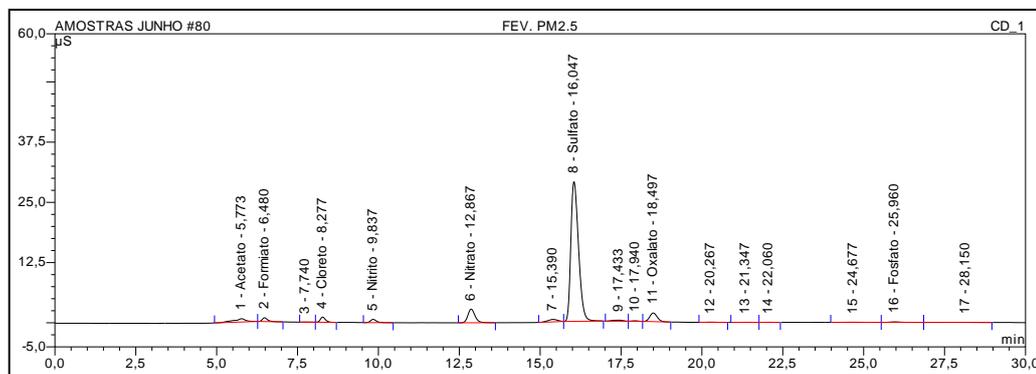
volume de ar (m<sup>3</sup>) = vazão de amostragem (m<sup>3</sup>/min<sup>-1</sup>) \* tempo de amostragem (min)

$$w = \frac{z}{\text{volume de ar (m}^3\text{)}} = \frac{\text{ng}}{\text{m}^3}$$

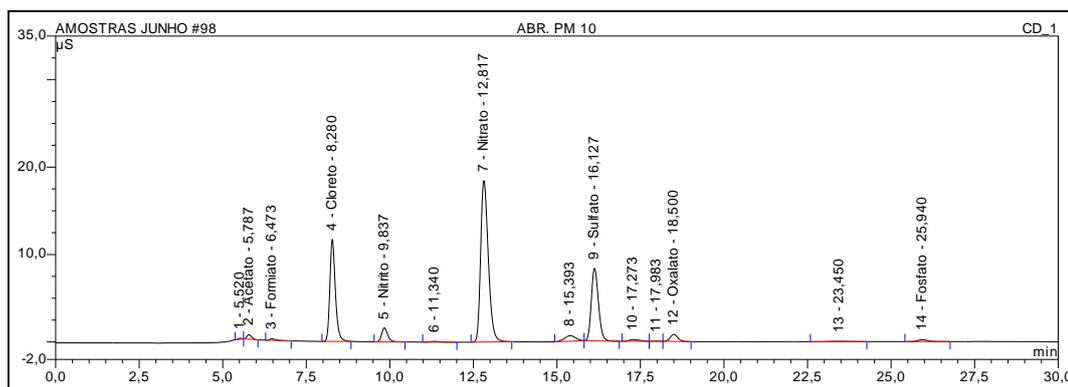
## ANEXO E – Exemplos de cromatogramas das amostras

### Ânions:

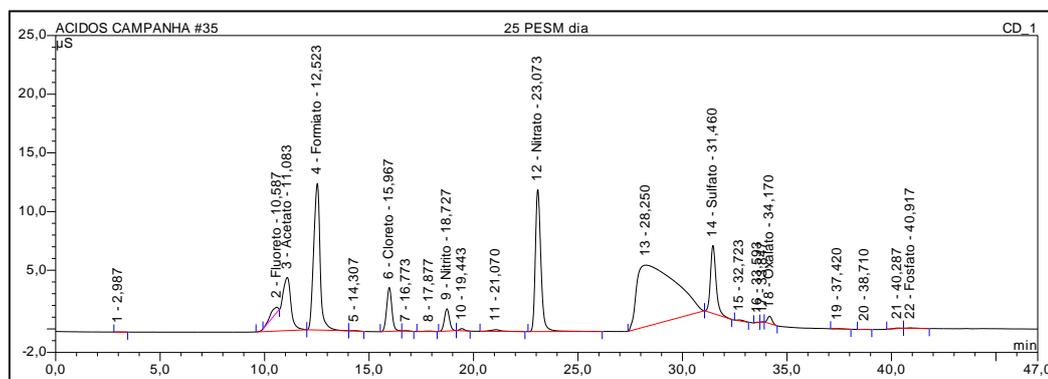
#### Partículas finas



#### Partículas grossas

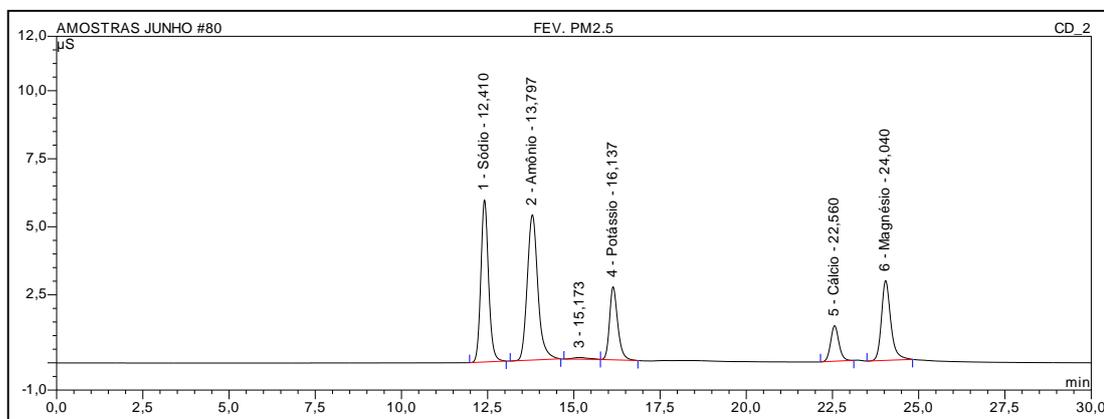


#### Fase gasosa

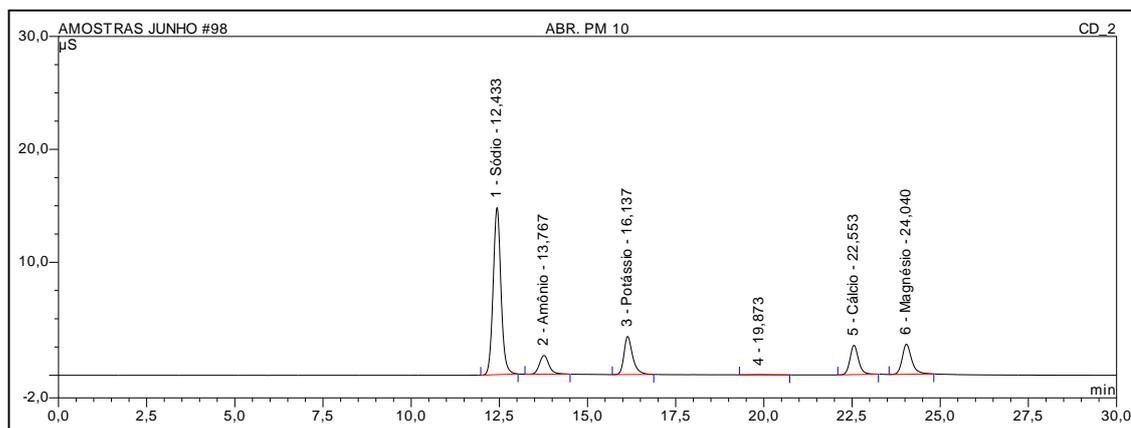


## Cátions

## Partículas finas



## Partículas grossas



## Fase gasosa

