

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo deste trabalho será disponibilizado somente a partir de 22/02/2019.

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 como 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 PESM, 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 ABREVIÇÕES 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 - Trajetória das massas de ar</b> .....	<b>117</b>
	<b>ANEXO B – Rosa dos ventos</b> .....	<b>132</b>
	<b>ANEXO C – Amostradores em operação na sede do Parque Estadual da Serra do Mar</b> .....	<b>134</b>
	<b>ANEXO D – Cálculos para tratamento dos dados</b> .....	<b>135</b>
	<b>ANEXO E – Exemplos de cromatogramas das amostras</b> .....	<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).

## 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 μm 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 (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) 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<sub>2.5</sub>) and meteorological variables in the United States: implications for the sensitivity of PM<sub>2.5</sub> 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.