

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

MARCELO VIEIRA DA SILVA FILHO

**COMPOSTOS NITROGENADOS NA ATMOSFERA DE SÃO PAULO: ASPECTOS
AMBIENTAIS E TERMODINÂMICOS**

São Paulo

2015

MARCELO VIEIRA DA SILVA FILHO

**Compostos Nitrogenados na Atmosfera de São Paulo: Aspectos ambientais e
termodinâmicos**

Versão corrigida da tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Meteorologia do Departamento de Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo para obtenção do grau de Doutor em Ciências

Linha de Pesquisa: Química da Atmosfera

Orientadora: Adalgiza Fornaro

SÃO PAULO

2015

DEDICATÓRIA

A todos aqueles trabalhadores invisíveis que coletaram dados, separaram planilhas, ajudaram na disposição de equipamentos ou simplesmente auxiliaram nos fundos deste e de outros tantos projetos de pesquisa por vezes sem o devido crédito.

AGRADECIMENTOS

Eu tenho uma tarefa muito difícil neste curto espaço, agradecer de forma breve muitas pessoas que possibilitaram a realização desta etapa. E, finalmente, cheguei aqui, exatamente aqui, onde escrevo agradecimentos especialmente a cada uma delas. Gostaria de agradecer da maneira mais sincera possível:

À minha família pelo apreço, dedicação e por me impulsionarem sempre;

À minha esposa e companheira inseparável, Maria Clara, por me fazer sorrir nos pequenos atos do dia-a-dia;

Aos meus amigos de cafés-quasi-científicos, João e Luciana por todo apoio, broncas e incentivos;

À minha amiga e companheira de R, Pamela, que tornou mais fácil o trabalho com química num departamento de meteorologia ao longo desses anos.

À minha orientadora, Adalgiza Fornaro, por toda instrução, força e dedicação neste projeto de pesquisa, e por confiar num meteorologista para cumprir o papel de um quasi-químico;

Ao departamento de Ciências Atmosféricas, em especial aos funcionários das secretarias, por sua disposição em tornar o dia de muitos nesta unidade mais simples;

Aos membros de trabalho do LAPAt por tantos trabalhos invisíveis que permeiam esta pesquisa;

Aos pesquisadores da UIUC, em especial ao Christopher e Gregory, pelos bons momentos e aprendizados;

Aos professores Dr. Jairo Pedrotti e Dra. Lúcia Coelho pela cooperação em pesquisa e publicações ao longo destes anos;

À professora Dra. Maria Valverde da UFABC pelo apoio em um momento difícil;

Aos órgãos fomentadores de pesquisa, em especial a CAPES e CNPq, por dispenderem recursos nesta pesquisa;

Por fim, gostaria de agradecer ao destino por estar cercado de excelentes pessoas. Ainda que muitos diretamente não contrubuíram para que este trabalho esteja escrito e formatado desta maneira, eles possibilitaram este momento único em que finalizo esse texto. Era inimaginável para mim, há alguns meses, pensar que poderia vencer os problemas da ansiedade, e finalizar esse misto de trabalho e sonho. Eu certamente não conseguiria levantar tão rápido como levantei, se não fosse cada um de vocês que me cercam: Bugu, Jumara, Giza, Marcelo, Rô, Bekka, Craite, Vanessa, Elô, Natália, Lênin, Ivny, Confraria, Fátima, Simone, Guilherme, Marí, Milica, Jú e mais alguns que posso ter esquecido neste ponto. Obrigado por me ajudarem nesta luta dos últimos meses!

*"Pensar é o trabalho mais difícil que existe.
Talvez por isso tão poucos se dedicam a ele."
Henry Ford*

RESUMO

A megacidade de São Paulo enfrenta problemas recorrentes no que tange à degradação da qualidade do ar, devido a rápida industrialização e emissões veiculares. A frota com mais de 6 milhões de veículos, tem mais de 40% de veículos leves com motores flex-fuel, queimando gasohol ou etanol, e os pesados queimando diesel (5% biodiesel), aumentando a complexidade das emissões e dos processos físicos e químicos envolvendo poluentes gasosos e os aerossóis atmosféricos. Este trabalho envolveu a análise dos principais compostos inorgânicos encontrados no material particulado ($MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$), destacando-se a participação dos compostos de nitrogênio, em especial NH_x (NH_3/NH_4^+), na acidez livre do aerossol e na geração do aerossol secundário inorgânico. Nesta perspectiva, a pesquisa foi dividida em quatro campanhas principais: (a) campanha dos túneis Jânio Quadros (TJQ) e Rodoanel I (TRA); (b) modelagem estatística e aspectos termodinâmicos; (c) avaliação da acidez livre do aerossol; e (d) fator de emissão e sazonalidade da amônia na RMSP. Dentre os resultados das campanhas destacaram-se: (i) o papel preponderante dos veículos pesados para os níveis de SO_2 , $MP_{2,5-10}$ e de SO_4^{2-} na fração solúvel do MP; (ii) a fração solúvel no $MP_{2,5}$ do TJQ apresentou valores que excedem 30% da massa total, e na região externa a representatividade média foi de 55%; (iii) o modelo ajustado, $[NH_4^+] = 0,26 + 0,37[SO_4^{2-}] - 1,5 [Na^+] + 0,16[NO_3^-] + 1,9 [Mg^{2+}]$, para o íon amônio conseguiu explicar até 97% da concentração da espécie no TJQ; (iv) na região externa a reação $NH_{3(g)} + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons NH_{4(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$ foi favorecida; entretanto, (v) o aerossol no TJQ foi majoritariamente sólido com a presença dos sais de amônio; (vi) a concentração de amônio foi responsável pela neutralização de apenas 25% da acidez livre do aerossol; e (vii) a razão média entre amônio e sulfato foi de 0,80, caracterizando a atmosfera de São Paulo como amônia-limitante. Por fim, (viii) os valores dos coeficientes lineares das regressões lineares entre as espécies NH_3 e CO variaram entre [1,2, 0,52], sugerindo a importância da emissão veicular de NH_3 (considerando CO como traçador de emissão veicular direta); além disso, (ix) um fator de emissão calculado de $104 \text{ mg de } NH_3 \text{ km}^{-1}$ foi registrado durante o pico de tráfego; e encontrou-se uma (x) associação entre amônia e $MP_{2,5}$ em médias mensais, sugerindo a importância na formação dos aerossóis secundários. Em suma, através das quatro campanhas, observaram-se a importância da amônia na acidez do aerossol, sua participação no processo de nucleação e gênese do material particulado fino, também sua associação com a frota veicular da cidade de São Paulo e, por fim, sua sazonalidade. Estimou-se a emissão de nitrogênio reativo acima de $7 \text{ Gg } NH_x \text{ ano}^{-1}$. Em conjunto com outras formas de nitrogênio reativo, estes podem ser depositados em lagos, rios ou outros corpos d'água, e devido a degradação microbiológica dos sais de amônio podem causar uma série de danos a estes ecossistemas. Portanto, é de interesse global o monitoramento desta espécie a fim de mitigar futuros impactos ambientais.

Palavras-chave: poluição do ar, amônia, material particulado fino, ciclo biogeoquímico do nitrogênio

ABSTRACT

São Paulo megacity (MASP) endures recurring air quality degradation problems due to rapid industrialization and vehicular emissions. The vehicular fleet is composed of more than 6 million units, out of which, 40% of light-duty vehicles (LDVs) are equipped with flex-fuel engines burning gasohol (75% gasoline + 25% ethanol) or ethanol, and high-duty vehicles (HDVs) burning mainly diesel (5% biodiesel), which hinders physical-chemical processes involving gaseous pollutants and atmospheric aerosols. This study analyzed major inorganic compounds in particulate matter ($PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$), highlighting the role of nitrogen compounds, emphasizing NH_x (NH_3 and NH_4^+) in aerosol acidity and the secondary inorganic aerosol formation. Given this perspective, this research was divided in four topics: (a) ionic composition of particulate matter in road-tunnel experiments (Jânio Quadros - TJQ, and Rodoanel I - TRA); (b) statistical modeling and thermodynamic aspects; (c) evaluation of São Paulo aerosol acidity; and (d) factor emission and seasonality of ammonia in MASP. The results were highlighted as follows: (i) the importance of HDV for the SO_2 , $PM_{2.5-10}$ levels and SO_4^{2-} in the water soluble fraction of PM; (ii) 30% of TJQ particulate matter total mass consist of water soluble ions, whereas in external region (of TJQ) the mean value was 55%; (iii) the predictive model $[NH_4^+] = 0.26 + 0,37[SO_4^{2-}] - 1.5[Na^+] + 0.16[NO_3^-] + 1.9[Mg^{2+}]$ could explain over 97% of ammonium inside TJQ; (iv) in the external region the chemical reaction, $NH_{3(g)} + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons NH_{4(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$, was favored due to high relative humidity levels. In contrast, (v) TJQ aerosol was mostly solid with the presence of ammonium salts; (vi) ammonium concentrations were responsible for 25% of aerosol acidity neutralization; and (vii) the average ration between ammonium and sulfate was 0.80, characterizing MASP as ammonia-limiting atmosphere. Furthermore, (viii) slope values for linear regressions between ammonia and carbon monoxide ranged between [1.2, 0.52], suggesting the importance of the NH_3 vehicular emission and an association between ammonia and $PM_{2.5}$ for monthly averages, suggesting the importance in the formation of secondary aerosols. Finally, (ix) we calculated the emission factor of $104 \text{ mg } NH_3 \text{ km}^{-1}$ (tunnel experiments). In short, the present study showed the importance of ammonia in acid aerosol, its participation in the process of nucleation of $PM_{2.5}$, and also its association with the vehicle fleet in MASP. The $7 \text{ Gg } NH_x \text{ yr}^{-1}$ emission was estimated and added to other forms of reactive nitrogen deposited in lakes, rivers and other water bodies, following microbiological degradation, which may cause severe damage to these ecosystems. Therefore, these compounds monitoring is of global concern in order to mitigate future environmental impacts.

Keywords: air pollution, ammonia, fine particulate matter, biogeochemical nitrogen cycle

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1 - Representação dos diversos processos envolvendo fontes, emissões e processos atmosféricos em escala temporal e espacial variável. Figuras adaptadas de clipeshire.com e (Kolb and Worsnop, 2012)

Figura 1.1.2 - Representação de algumas reações heterogêneas envolvendo os ácidos majoritários e amônia atmosférica.

Figura 2.3.1 – Distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. Adaptada de Finlayson-Pitts e Pitts, 2000 por (R.Y. Ynoue, 2004).

Figura 2.7.1 - Diagrama representando uma simplificação da cascata de nitrogênio e os processos envolvidos no solo, troposfera e estratosfera. Adaptada de Austin et al., 2013; Buchanan et al., 2000; Seinfeld & Pandis, 1998.

Figura 2.9.1 - Variação da tendência de formação dos poluentes dentro de um motor. Extraída de (Pundir, 2013).

Figura 3.2.1 - Composite das regiões dos túneis Rodoanel I (23°27'17.51"S e 46°47'26.02"O) e Jânio Quadros (23°35'15.69"S e 46°41'35.87"O) na Região Metropolitana de São Paulo. Figuras obtidas através do Google Earth e fotos durante o experimento.

Figura 4.1.1 Variação horária da frota veicular dentro do túnel Jânio Quadros durante o período de 4 a 14 de Maio de 2011 (esquerda); e Rodoanel I durante o período de 6 a 18 de julho de 2011 (direita). Os veículos foram classificados em: light-duty vehicles (LDVs), heavy-duty vehicles (HDVs), Motocicletas e GNV/CNG. As linhas tracejadas apresentam os intervalo de confiança de 0.95.

Figura 4.1.2 - Variação das concentrações médias horárias dos poluentes NO, SO₂ e MP₁₀, nos tuneis Janio Quadros (TJQ) e Rodoanel (TRA) medidos, respectivamente, de 4 a 14 de maio e 6 a 16 de julho de 2011 na região metropolitana de São Paulo.

Figura 4.1.3 - Painel de correlação entre as espécies gasosas (SO₂ e NO) e do material particulado (MP₁₀) nos tuneis Janio Quadros (TJQ) e Rodoanel (TRA) medidos, respectivamente, de 4 a 14 de maio e 6 a 18 de julho de 2011 na região metropolitana de São Paulo. As elipses representam gráficos de dispersão, onde uma associação perfeita e positiva é apresentada por uma reta de 45° em relação ao eixo das abcissas. Os valores em

negritos apresentam valores > 0.60 . O agrupamento em clusters das variáveis está apresentado à direita através do método ligação simples.

Figura 4.2.1 – Variação da concentração de partículas da fração fina e grossa na região externa ao túnel Rodoanel – TRA

Figura 4.3.1 - Balanço de carga-massa das espécies iônicas (em $\mu\text{eq L}^{-1}$) do material particulado fino e grosso na campanha do túnel Jânio Quadros: (a) TRA – interno; (b). TRAO –externo; (c) TJA – interno e (d) PP externo.

Figura 4.3.2 – Variação temporal da representatividade dos íons em relação à massa total do material particulado fino e grosso na região interna dos túneis (TJQ, item a; e TRA, item c) e regiões externas (PP, item b; e TRAO, item d).

Figura 4.4.1 – Distribuição estatística (média, quantis superiores e inferiores e valores extremos) da concentração dos íons majoritários na fração solúvel do material particulado nas duas localidades: (i)TJQ – interior do túnel Jânio Quadros; e (ii) PP – região externa.

Figura 4.4.2 – Distribuição estatística (média, quatis superiores e inferiores e valores extremos) da concentração dos íons majoritários na fração solúvel do material particulado nas duas localidades: (i)TRA – interior do túnel Rodoanel I; e (ii) TRAO – região externa.

Figura 4.4.3 – Distribuição relativa dos íons da fração solúvel do material particulado nas duas localidades: (i)TJQ – interior do túnel Jânio Quadros; e (ii) PP – região externa.

Figura 4.4.4 – Distribuição relativa dos íons da fração solúvel do material particulado nas duas localidades: (i)TRA – interior do túnel Rodoanel I; e (ii) TRAO – região externa.

Figura 4.5.1 – Regressão linear entre os íons nitrato e amônio para as duas localidades: (i) TJQ – interior do túnel Jânio Quadros – gráficos superiores; e (ii) PP – região externa – gráficos inferiores.

Figura 4.5.2 – Regressão linear entre os íons sulfato e amônio para as duas localidades: (i) TJQ – interior do túnel Jânio Quadros – gráficos superiores; e (ii) PP – região externa – gráficos inferiores.

Figura 4.5.3 – Regressão linear entre os íons sódio e cloreto para as duas localidades: (i) TJQ – interior do túnel Jânio Quadros – gráficos superiores; e (ii) PP – região externa – gráficos inferiores.

Figura 4.6.1 – Relação entre as espécies iônicas encontradas no Material Particulado Fino – PP

Figura 4.6.2 – Relação entre as espécies iônicas encontradas no Material Particulado Fino – TJQ.

Figura 4.7.1 – Resíduos obtidos para cada uma dos modelos de equação de regressão referente aos dados da região externa do túnel Jânio Quadros – PP.

Figura 4.7.2 – Resíduos obtidos para cada uma dos modelos de equação de regressão referente aos dados da região intern do túnel Jânio Quadros – TJQ.

Figura 4.9.1 – Distribuição da representatividade das espécies sólidas, aquosas e da quantidade de água presente no aerossol em relação à massa total do material particulado fino. Simulação realizada através do modelo ISORROPIA II para a região externa do túnel Jânio Quadros – PP.

Figura 4.9.2 – Distribuição da representatividade das espécies sólidas, aquosas e da quantidade de água presente no aerossol em relação à massa total do material particulado fino Simulação realizada através do modelo ISORROPIA II para a região interna do túnel Jânio Quadros – TJQ.

Figura 4.9.3 – Distribuição dos compostos de nitrogênio realizado através do modelo ISORROPIA II para a região externa do túnel Jânio Quadros – PP.

Figura 4.9.4 – Distribuição dos compostos de nitrogênio realizado através do modelo ISORROPIA II para a região interna do túnel Jânio Quadros – TJQ.

Figura 4.10.1 – Concentração média das espécies iônicas majoritárias distribuídas por tamanho no material particulado em São Paulo, campanha do inverno de 2012 (15/08 até 05/09).

Figura 4.10.2 – Distribuição relativa dos íons para cada faixa de tamanho do material particulado em São Paulo, campanha do inverno de 2012 (15/08 até 05/09).

Figura 4.10.3 – Balanço iônico entre sulfato e nitrato em relação ao amônio (em unidades de equivalente molar) quantificado no material solúvel do material particulado fino (escala linear - esquerda; e escala logarítma - direita) durante a campanha de inverno em São Paulo (15/08 até 05/09).

Figura 4.10.4 – Avaliação do índice de neutralização distribuído entre diferentes faixas de diâmetro do material particulado em São Paulo, campanha do inverno de 2012 (15/08 até 05/09).

Figura 4.11.1 – Concentrações de amônia em μgm^{-3} nas duas localidades: (i) TJQ – referente as medidas realizadas no interior do túnel Jânio Quadros; e (ii) PP – referente as medidas na região externa.

Figura 4.11.2 – Variação temporal das concentrações de amônia em μgm^{-3} nas duas localidades: (i) TJQ – referente as medidas realizadas no interior do túnel Jânio Quadros; e (ii) PP – referente as medidas na região externa.

Figura 4.12.1 – Variação temporal da concentração de amônia (μgm^{-3}), monóxido de carbono (em ppm) e o número horário de veículos dentro do túnel Jânio Quadros.

Figura 4.13.1 – Razões de mistura de amônia apresentados em ppb para toda a campanha da Rua Alvarenga, próximo ao P1 da USP. A linha sólida apresenta a mediana da variação média diária, e a linha tracejada apresenta o percentil de 95%.

Figura 4.13.2 – Variação semanal média em percentis (box chart) – item a – e perfil médio horário em percentis – item b – das razões de mistura de amônia apresentados em ppb para toda a campanha da Rua Alvarenga, próximo ao P1 da USP. A linha sólida apresenta a mediana, e os hachurados apresentam os quartis de (5^{th} / 25^{th} e 75^{th} / 95^{th}).

Figura 4.13.3 – Variabilidade média horária de amônia dividida por dias da semana para a campanha da rua Alvarenga. A linha sólida apresenta a mediana, e os hachurados apresentam os quartis de (5^{th} / 25^{th} e 75^{th} / 95^{th}).

Figura 4.13.4 – Gráfico de dispersão das concentrações normalizadas de amônia e monóxido de carbono para a campanha da rua Alvarenga. O intervalo de confiança (de 95%) para regressão linear está apresentado na forma hachurada.

Figura 4.13.5 – Regressão linear para as concentrações normalizadas de amônia e monóxido de carbono para a campanha da rua Alvarenga divididos em dias da semana. O intervalo de confiança (de 95%) para regressão linear está apresentado na forma hachurada.

Figura 4.14.1 – Razões de mistura (ppb) de amônia agregados em médias diárias obtidos no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas no período de janeiro até dezembro de 2014. A linha sólida apresenta a mediana da variação média diária, e a linha tracejada apresenta o percentil de 95%.

Figura 4.14.2 – Composite da variação mensal (centro), semanal (direita) e do ciclo diário (esquerda) das concentrações de amônia em razão de mistura (ppb) obtidos no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas no período de janeiro até dezembro de 2014. A linha sólida apresenta a média, e os hachurados representam o intervalo de confiança de 95%

Figura 4.14.3 – Variação sazonal das razões de mistura de amônia (ppb) obtidos no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas no período de janeiro até dezembro de 2014. A linha sólida apresenta a mediana, e os hachurados apresentam os quartis de (5th /25th e 75th/95th).

Figura 4.14.4 – Variação temporal da razões de mistura de amônia (ppb) obtidos no IAG/USP; concentração de material particulado fino e óxidos de nitrogênio no prédio do IPEN obtidos pela rede de monitoramento da CETESB; e dos dados meteorológicos oriundos da EM do IAG/USP, todas as variáveis cobrem o período de janeiro até dezembro de 2014. O intervalo de confiança de 95% é apresentado para cada espécie.

Figura 4.14.5 – Composite do ciclo diário (esquerda), e semanal (direita) da razões de mistura de amônia (ppb) obtidos no IAG/USP; concentração de material particulado fino (MP_{2.5}) e óxidos de nitrogênio (NOx) no prédio do IPEN obtidos pela rede de monitoramento da CETESB; e dos dados meteorológicos oriundos da EM do IAG/USP, todas as variáveis cobrem o período de janeiro até dezembro de 2014. O intervalo de confiança de 95% é apresentado para cada espécie.

Figura 4.14.6 – Variação mensal (em linhas) da razões de mistura de amônia (ppb) obtidos no IAG/USP; concentração de material particulado fino (MP_{2.5}) e óxidos de nitrogênio (NOx) no prédio do IPEN obtidos pela rede de monitoramento da CETESB; e dos dados meteorológicos oriundos da EM do IAG/USP, todas as variáveis cobrem o período de janeiro até dezembro de 2014. O gráfico de barras apresenta os acumulados de precipitação para todos os meses de 2014. O período hachurado apresenta o período seco.

Figura 4.14.7 – Painel de correlação de Pearson entre as variáveis mensuradas durante os meses de 2014. Os dados apresentados de razões de mistura de amônia (ppb) foram obtidos no IAG/USP; concentração de material particulado fino ($PM_{2.5}$) e óxidos de nitrogênio (NO_x) no prédio do IPEN através da rede de monitoramento da CETESB; e do dados meteorológicos oriundos da EM do IAG/USP. As elipses representam gráficos de dispersão, onde uma associação perfeita e positiva é apresentada por uma reta a 45° em relação ao eixo das abcissas, de maneira análoga, uma associação perfeita e negativa é apresentada por uma reta a 135° . O agrupamento em clusters das variáveis está apresentado à direita através do método ligação simples.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Comparação de resultados de concentração de espécies iônicas em águas de chuva (média ponderada pelo volume, MPV – em $\mu\text{mol L}^{-1}$) no Brasil.

Tabela 1.2 – Comparação de resultados de concentração em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) e de algumas espécies iônicas em material particulado fino ($\text{MP}_{2,5}$ - nmol m^{-3}) no Brasil.

Tabela 2.2.1 - Padrões Estaduais de Qualidade do Ar adotados em 2013.

Tabela 2.15.1 – Umidade relativa de deliquescência de solução eletrolítica a 298 K.

Tabela 2.15.2 – Constantes de solubilidade e entalpia de sais dissolvidos em água em função da temperatura (298K).

Tabela 3.4.1 – Reações relativas às constantes de equilíbrio das espécies consideradas no ISORROPIAII.

Tabela 3.7.1 – Relação dos diâmetros de corte para cada estágio do impactador em cascata MOUDI.

Tabela 4.4.1. Concentrações médias e desvio padrão da massa e íons no material particulado fino e grosso no Túnel Jânio Quadros (JQ) e Parque do Povo (PP), período de 4 a 14 maio de 2011

Tabela 4.4.2. Concentrações médias e desvio padrão da massa e íons no material particulado fino e grosso região interna e externa do Túnel Rodoanel, período de 6 a 18 julho de 2011.

Tabela 4.7.1 – Parâmetros do modelo de regressão múltipla para a região externa do túnel Jânio Quadros – PP.

Tabela 4.7.2 – Parâmetros do modelo de regressão múltipla para a região interna do túnel Jânio Quadros – TJQ.

Tabela 4.8.1 – Seleção stepwise no ajuste da regressão linear múltipla utilizando o método do critério de informação de Aikake. As variáveis correspondem aos íons obtidos a partir da extração aquosa do material particulado fino do PP.

Tabela 4.8.2 – Seleção stepwise no ajuste da regressão linear múltipla utilizando o método do critério de informação de Aikake. As variáveis correspondem aos íons obtidos a partir da extração aquosa do material particulado fino do TJQ.

Tabela 4.8.3 – Coeficientes parciais (β_i) e testes de significância referentes aos modelos lineares múltiplos ajustados pelo método de seleção stepwise (algoritmo de Aikake) para as regiões de TJQ e PP.

Tabela 4.9.1– Arquivo de entrada com as concentrações dos íons presentes na extração solúvel do material particulado da campanha do túnel Jânio Quadros. Os dados referentes à umidade relativa e temperatura foram obtidos diretamente do amostrador dicotômico PARTISOL. O período D representa - 08:00h até 14:00h, T – 14:00 até 20:00 e N – 20:00 – 08:00.

Tabela 4.9.2– Arquivo de entrada com as concentrações dos íons presentes na extração solúvel do material particulado da campanha do Parque do Povo (região externa ao túnel). Os dados referentes à umidade relativa e temperatura foram obtidos da estação meteorológica do IAG/USP. O período D representa - 08:00h até 20:00h e N – 20:00h até 08:00h.

Tabela 4.12.1 – Correlação de Pearson entre as variáveis obtidas na campanha do túnel Jânio Quadros (amônia gasosa na região interna - $\text{NH}_3(\text{TJQ})$ – e externa - $\text{NH}_3(\text{PP})$ - , monóxido de carbono - $\text{CO}_{(g)}$ - e número de veículos - n_V).

Tabela 4.12.2 Comparação entre os fatores médios de emissão de NH_3 (\pm desv pad ou intervalo) de estudos diversos.

Tabela 4.13.2 Comparação entre os fatores médios de emissão de NH_3 (\pm desv pad ou intervalo) de estudos diversos.

Tabela 4.14.1 Variação sazonal das espécies $\text{MP}_{2.5}$, NH_3 e NO_x para o período de janeiro a dezembro de 2014. Os dados apresentados foram obtidos no IAG/USP e IPEN/USP através da rede de monitoramento da CETESB.

LISTA DE ABREVIATURAS

BC – Black Carbon

LDV – Light-Duty Vehicles

HDV – Heavy-Duty Vehicles

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

IAG – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

NCN – Núcleo de Condensação de Nuvens

ONU – Organização das Nações Unidas

PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

PRODESP – Companhia de Processamento de Dados do Estado de São Paulo

WMO – World Meteorological Organization

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	14
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DOS PROCESSOS ATMOSFÉRICOS.....	14
1.2 JUSTIFICATIVA	19
1.3 OBJETIVOS	24
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 UM BREVE HISTÓRICO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	25
2.2 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	27
2.3 PROPRIEDADES DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO.....	29
2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AEROSSÓIS.....	32
2.6 ARTEFATOS - AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS	34
2.7 COMPOSTOS NITROGENADOS.....	35
2.8 AMÔNIA (NH₃) E AMÔNIO (NH₄⁺)	40
2.9 POLUIÇÃO VEICULAR E OS CATALISADORES.....	45
2.10 FUTURAS E PRESENTES INCERTEZAS NA QUANTIFICAÇÃO DE AMÔNIA ATMOSFÉRICA	50
2.11 TERMODINÂMICA DOS AEROSSÓIS	51
2.12 PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS	52
2.13 ENERGIA INTERNA E POTENCIAL QUÍMICO	52
2.14 ENERGIA LIVRE DE GIBBS.....	54
2.15 CONTEÚDO DE ÁGUA LÍQUIDA EM AEROSSÓIS.....	56
2.16 O SISTEMA AMÔNIA-ÁCIDO NÍTRICO COMO EXEMPLO	58

2.1 7	MODELOS TERMODINÂMICOS	60
	CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1	AMOSTRAGEM EM TÚNEIS - JÂNIO QUADROS E RODOANEL I	63
3.2	MATERIAL PARTICULADO FINO E GROSSO	64
3.3	INSTRUMENTOS E CONDIÇÕES ANALÍTICAS PARA A ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO.....	66
3.4	MODELO TERMODINÂMICO DO AEROSSOL - ISORROPIA II.....	67
	MÉTODOS ESTATÍSTICOS:.....	70
3.5	REGRESSÃO LINEAR E MÚLTIPLA.....	70
3.6	CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO DE AIKAKE (AIC)	72
3.7	ANÁLISE DE REGRESSÃO STEPWISE	73
3.8	CAMPANHA DE INVERNO DE 2012	74
3.9	IMPINGERS E COLETA DE AMÔNIA GASOSA	75
3.10	DETERMINAÇÃO DE NH _{3(g)} – O MÉTODO FIA-GD-C ⁴ D	76
3.12	MONITORAMENTO CONTÍNUO DE AMÔNIA	77
	CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	78
	CAMPANHA A: EXPERIMENTOS EM TÚNEIS.....	78
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FROTAS VEICULARES	78
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO.....	83
4.3	ELETRONEUTRALIDADE NA FRAÇÃO AQUOSA DO MP _{2.5} E MP _{2,5-10}	85
4.4	ANÁLISE DA FRAÇÃO SOLÚVEL DO MP _{2.5} E MP _{2,5-10}	89

4.5 AVALIAÇÃO DAS RELAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DOS ÍONS NO MP _{2.5} E MP _{2,5-10}	97
4.6 CORRELAÇÃO ENTRE AS ESPÉCIES IÔNICAS NO MP _{2.5}	101
4.7 MODELOS PREDITIVOS PARA O NH ₄ ⁺	102
4.8 REGRESSÃO LINEAR STEPWISE	107
4.9 SIMULAÇÃO DO MODELO ISORROPIA II	109
4.10 COMPOSIÇÃO IÔNICA EM FUNÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DO MP _{2,5}	117
4.11 AMÔNIA GASOSA	123
4.12 FATOR DE EMISSÃO DE AMÔNIA.....	125
4.13 CORRELAÇÃO DE AMÔNIA COM O TRÁFEGO NA RMSP	130
4.14 ANÁLISE DA VARIAÇÃO SAZONAL DE AMÔNIA NA RMSP	135
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	145
CAPÍTULO 6 - PERSPECTIVAS FUTURAS	150
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS	151

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Contextualização dos Processos Atmosféricos

É crucial contextualizar os problemas atuais do campo da Química Atmosférica. O desenvolvimento dos países com economia ascendente e o fenômeno da urbanização têm sido acompanhado pelo rápido aumento no número dos veículos motorizados e industrialização, os principais responsáveis pela degradação da qualidade do ar em grandes cidades. Diversos autores e entidades governamentais têm indicado os grupos de risco dos efeitos da poluição do ar, e os estudos convergem que desigualdade age como potencializador dos riscos associados à saúde (Habermann, 2014; Martins et al., 2004; Santiago et al., 2015). Além do problema de saúde, outro problema fundamental discutido na literatura sobre a química atmosférica concerne a respeito do tempo de residência das espécies traço, seu transporte e sua deposição em ecossistemas. Portanto, existe a necessidade de quantificar e avaliar a resposta do ecossistema para redução de emissões; além de determinar qual o nível de poluição é danoso para o mesmo.

Dentre as espécies estudadas no campo da química atmosférica, os aerossóis têm sido alvo de diversos estudos desde a década de 70. No momento, cabe ressaltar como os aerossóis alteram processos atmosféricos em pelo menos três vias importantes:

- (i) Primeiramente eles espalham e absorvem radiação;
- (ii) Em segundo lugar, eles servem como superfícies de condensação para o vapor d'água, permitindo a formação e o crescimento das gotículas de nuvem e dos cristais de gelo;
- (iii) Em terceiro lugar, eles possuem influência através de interações heterogêneas seja envolvendo vapores semivoláteis que condensam sobre ou evaporam das partículas de aerossóis; ou por reações de retenção (*uptake*) dos gases traços (Akaike, 1974).

As consequências e implicações de (i), (ii) e (iii) são: afetam diretamente as propriedades radiativas da atmosfera e da estrutura térmica. Além da taxa de formação de nuvens, estabilidade e taxas de precipitação, e efeitos indiretos na perturbação do transporte radiativo ocasionado por nuvens. E, por fim, as interações heterogêneas modificam a composição dos gases traço da atmosfera e perturbam os caminhos de reações na fase gasosa (Finlayson-Pitts e Pitts, 1999; Pruppacher et al., 1998; Seinfeld e Pandis, 1998).

As interações heterogêneas, além de modificar a rota das reações na fase gasosa, também modificam a composição química das partículas de aerossol. Esta mudança afeta a interação com a radiação e vapor d'água, assim como seus efeitos após a deposição em tecidos pulmonares ou em frágeis/sensíveis ecossistemas. Através dessas maneiras de interação, as partículas de aerossóis atmosféricos participam em processos chave nos impactos da saúde ocasionados pela poluição do ar, na deposição ácida e de nutrientes em ecossistemas, na redução da visibilidade, na depleção do ozônio estratosférico, e nas mudanças climáticas (Held et al., 2012; Kolb e Worsnop, 2012; Pruppacher et al., 1998). Uma representação da complexidade e escala desses processos é apresentada na figura 1.1.1.

Outra consequência está ligada aos efeitos deletérios à saúde, pois pequenas partículas de aerossóis podem penetrar profundamente nos pulmões causando sérios efeitos negativos na saúde humana, exacerbando tanto doenças pulmonares quanto cardiovasculares (WHO, 2005). Apesar dos efeitos específicos da composição das partículas atmosféricas na saúde do homem não serem ainda muito compreendidos, análises epidemiológicas correlacionam efeitos na saúde com exposição ao material particulado, indicando aumento na morbidade e mortalidade (Andrade et al., 2012; Kristensson et al., 2013). A evidência do impacto do material particulado (MP) na saúde pública é consistente nos níveis de concentração encontrados em populações urbanas de países desenvolvidos e em desenvolvimento. E, ainda assim, os mecanismos fisiológicos não são totalmente conhecidos, bem como as propriedades físicas e químicas das partículas que causam esses efeitos (Rhoads, 2003; Saiki et al., 2014; Santiago et al., 2015).

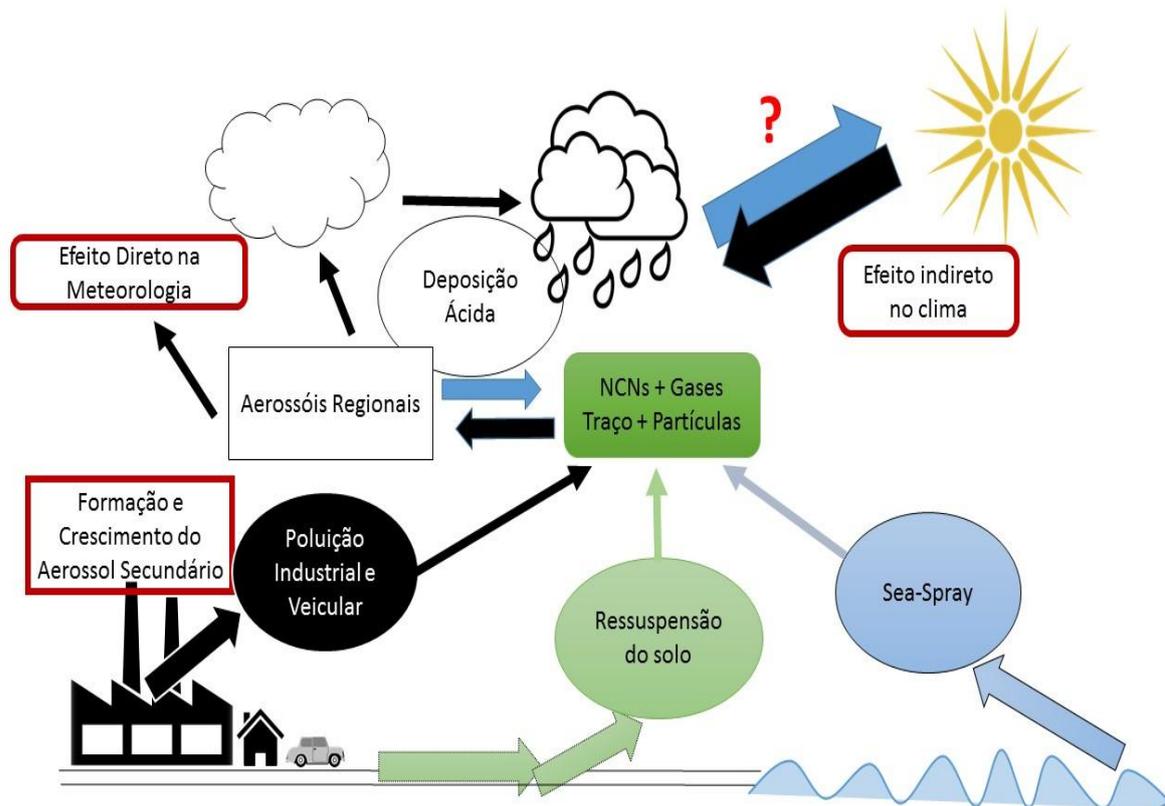


Figura 1.1.1 - Representação dos diversos processos envolvendo fontes, emissões e interações atmosféricas em escala temporal e espacial variável. Figuras adaptadas de clipeshire.com e (Kolb e Worsnop, 2012)

O efeito direto nas mudanças climáticas pelo material particulado através do retro espalhamento da luz solar provoca o esfriamento da superfície da Terra. Tal efeito pode ser contrabalanceado por material particulado orgânico contendo carbono elementar ou compostos orgânicos amarronzados que absorvem a luz solar e emitem energia na forma de calor para a atmosfera adjacente. Este material particulado absorvedor pode depositar em superfícies diminuindo seu albedo, por exemplo, contribuindo para o degelo de superfícies congeladas. Existem trabalhos importantes na área de efeitos direto da deposição atmosférica no albedo de superfícies congeladas, cabe apenas ressaltar alguns sobre o assunto: Bartels-Rausch et al. (2014); Stephens, Tsay, Stackhouse, & Flatau, (1990); Yang et al. (2015).

Outra peça-chave nas consequências e implicações dos aerossóis são as reações heterogêneas, incluindo partículas de nuvens, que desempenham papel importante em transformar os poluentes gasosos majoritários como o dióxido de enxofre (SO_2) e os óxidos de nitrogênio (NO , NO_2 e N_2O_5) em ácidos sulfúrico (H_2SO_4), nitroso (HNO_2) e nítrico (HNO_3) (Hinds, 1982). Partículas de aerossóis e gotículas removem vapores ácidos formados por reações na fase gasosa, porém também promovem a neutralização destes ácidos por reação com amônia (NH_3) – ver figura 1.1.2

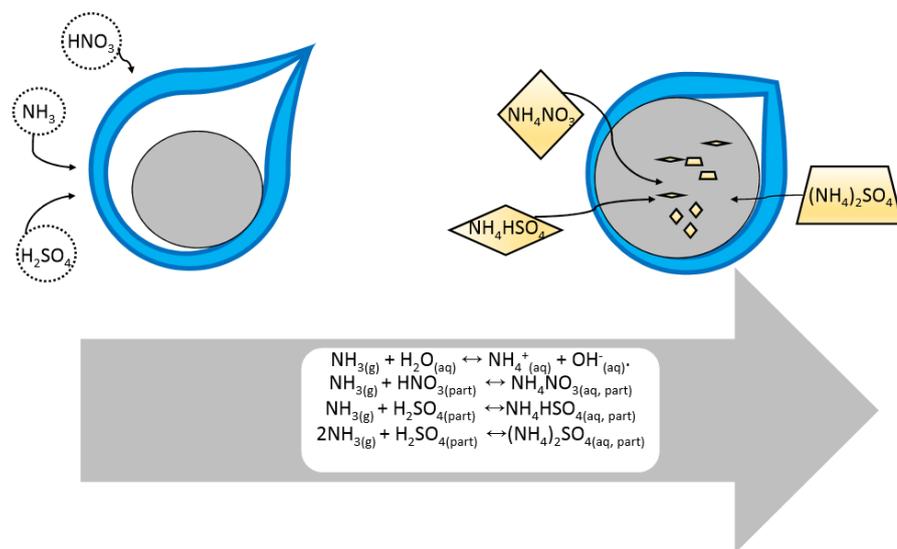


Figura 1.1.2 - Representação de algumas reações heterogêneas envolvendo os ácidos majoritários e amônia atmosférica.

As deposições úmida e seca aportam os íons resultantes em rios, lagos e estuários, assim como campos, florestas e áreas rurais (Allen et al., 2011). Esses materiais depositados são nutrientes e podem fertilizar, seja de maneira benéfica ou danosa (por exemplo, a eutrofização), dependendo dos níveis de nutrientes a priori e da população de plantas. Em corpos d'água e solos pouco oxigenados (*poorly buffered*) a deposição substancial de sais de nitrato e sulfato de amônio podem causar uma acidificação dramática e sérios danos à biota aquática e terrestre (de Souza et al., 2015). Esse assunto será mais explorado nas seção 2.7 do Capítulo 2.

A amônia (NH_3) é um gás traço alcalino atmosférico que desempenha papel preponderante na neutralização da acidez atmosférica, gerando sais de amônio (NH_4^+), sendo responsáveis pela maior parte do aerossol secundário inorgânico (Bouwman et al., 2010). Sais de amônio são aerossóis estáveis com tempo de vida médio de 10 dias, e são classificados como material particulado fino, $\text{MP}_{2.5}$, com diâmetro $< 2,5 \mu\text{m}$ (Allen et al., 2011; Aneja et al., 2008; Phan et al., 2013). A taxa de conversão de amônia para aerossóis de amônio na atmosfera está compreendida no intervalo de $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ até 10^{-3} s^{-1} na literatura (Erisman et al., 2008), portanto, o processo de neutralização de acidez atmosférica por NH_3 pode acontecer rapidamente no entorno das fontes, o que dificulta o monitoramento desta espécie. A eutrofização e acidificação do solo são outras consequências diretas no que concerne à deposição atmosférica de amônia, e seu problema se estende desde danos aos ecossistemas e até mesmo à saúde humana (Aas et al., 2007; Paerl, 1995).

As fontes de amônia atmosférica têm sido relacionadas com diversos mecanismos, principalmente atividades agropecuárias e até processos naturais no solo (Austin et al., 2013; Bouwman et al., 2002; Erisman et al., 2008). Não obstante, a contribuição dos veículos para as emissões não agrícolas de NH_3 não eram consideradas significativas até 1995, quando, devido à incorporação da tecnologia de catalisadores em veículos à gasolina, a sua contribuição tornou-se substancial (Fraser e Cass, 1998). Experimentos realizados em túneis registraram aumento de uma ordem de grandeza na razão de mistura do gás amônia em relação à situação fora do túnel (Fraser and Cass, 1998; Kean et al., 2000). Uma aproximação para determinação do peso da emissão do tráfego nas concentrações de amônia é a comparação com poluentes primários expelidos por veículos, como o monóxido de carbono, este argumento foi utilizado por Perrino et al., (2002), que obteve uma correlação significativa de 0,87 entre os dois gases na cidade de Roma.

Os veículos movidos por queima de combustíveis equipados com catalisadores geram amônia através do processo de redução do óxido nítrico (NO). Essa condição ocorre quando a razão ar/combustível na combustão é menor que o valor estequiométrico (Perrino et al., 2002). Estudos estimam a emissão veicular de amônia em geral por exaustão direta ou em campanhas de túneis. Os valores

médios encontrados na literatura variam em relação ao período ou devido a diferentes metodologias utilizadas. Estudos de emissão direta tendem a registrar valores menores para os fatores de emissão em razão do número limitado de veículos analisados, em contrapartida estudos realizados em túneis possuem diversas variáveis não controladas, porém representam um retrato instantâneo da complexidade das emissões atmosféricas e suas interações. Valores entre 4 a 90 mg km^{-1} foram reportados em países europeus e nos EUA, e um estudo de 2013 em Guangzhou, China estimou o fator de emissão acima de 220 mg km^{-1} (Fraser and Cass, 1998; Liu et al., 2014; Suarez-bertoa et al., 2015). Pode-se notar a significativa variabilidade entre os valores encontrados na literatura, ainda assim não se encontram estimativas para a frota veicular de São Paulo. Considerando que a frota veicular da cidade de São Paulo equipada com catalisadores de três vias (*three-ways catalytic converters*) corresponda a 46% (veículos de 1999 em diante) do total de 5,2 milhões de veículos leves (7 milhões para a RMSP), esse resultado sugere que a presença dessa tecnologia representa um risco substancial no que concerne ao aumento de amônia atmosférica (CETESB, 2015).

1.2 Justificativa

A região metropolitana de São Paulo (RMSP) é a maior e mais populosa metrópole do Brasil, com mais de 20 milhões de habitantes e uma frota veicular que supera mais de 7 milhões de unidades, incluindo veículos pesados, também conhecidos na literatura como *heavy-duty vehicles* (HDV); e leves, *light-duty vehicles* (LDV). Os LDVs e as motocicletas correspondem a aproximadamente 90% da frota, queimando gasohol (75% gasolina e 25% de etanol anidro), e 40% deste total são equipadas com motores flex-fuel (CETESB, 2015). Em 1983, foi implantado no Brasil o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), levando a melhorias na qualidade do combustível através da desulfurização e no desenvolvimento de novas tecnologias como injeção eletrônica e catalisadores, além de propor padrões mais restritivos para CO, SO₂, NO_x, e partículas inaláveis (MP₁₀). Contudo, ainda em 2014, de acordo com a CETESB, mais de 51% do aerossol secundário, 97% de CO e 82% dos óxidos de nitrogênio são oriundos de fontes

móveis na Região Metropolitana de São Paulo. Trabalhos recentes mostram uma redução consistente nos níveis de poluentes legislados, com exceção do ozônio, para a RMSP (Carvalho et al., 2015). Especificamente, durante o período de 2000 a 2013, as concentrações de NO_x , CO e PM_{10} decresceram em 0,65, 0,37 e 0,71% por mês, respectivamente (Pérez-Martínez et al., 2015).

Estudos dos processos de remoção de elementos traço na atmosfera da maior metrópole do Brasil, São Paulo, indicam a presença maciça das espécies amônio, nitrato e sulfato, em relação às espécies iônicas majoritárias. Por exemplo, tem-se observado correlação de Pearson entre as concentrações dos íons amônio, sulfato e nitrato ($\text{PEARSON}=0,94$ e coeficiente angular = 1,1) em águas de chuva na cidade de São Paulo. Tal resultado sugere que o mecanismo de neutralização dos ácidos (HNO_3 e H_2SO_4), provenientes da oxidação dos poluentes emitidos por veículos (NO_x e SO_2), através do gás amônia, possui um papel importante no controle da acidez da precipitação (Vieira-filho, 2011).

Apresentam-se nas tabelas 1.1 e 1.2 resultados de diversos trabalhos sobre a composição iônica de águas de chuva e material particulado fino ($\text{MP}_{2,5}$) realizados em diferentes períodos no Brasil. No que tange à composição química de águas de chuva, observa-se que Albina/AM registra as menores concentrações dentre todas as espécies destacadas, o que indica características de uma região remota com pouca influência antrópica. Outra observação é o decréscimo da concentração do íon sulfato em águas de chuva na região de São Paulo entre os períodos de 1997/1998 e 2009/2010, fruto da mudança da composição do combustível de veículos (menores teores de enxofre – resultado do PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores).

Em relação ao íon amônio (NH_4^+), foram obtidas maiores concentrações em regiões mais densamente urbanizadas (Ex: São Paulo e Rio de Janeiro), em relação às registradas para cidades do interior do Estado de São Paulo (Ex: Bragança, Campinas, Piracicaba e Santa Maria). A região do distrito de Serra do Navio, Estado do Amapá, é caracterizada por atividades de agricultura e pastagem e, ainda assim, apresentou 15% da concentração do íon amônio observada no IAG/USP (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 – Comparação de resultados de concentração de espécies iônicas em águas de chuva (média ponderada pelo volume, MPV – em $\mu\text{mol L}^{-1}$) no Brasil.

Águas de Chuva						
Período	Local	n	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ref.
			MPV ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			
06/2009 - 08/2010	IAG/USP	59	16,3	7,1	25,5	1
06/2009 - 08/2010	Cubatão/SP	99	17,4	24,0	23,3	1
07/1993 - 05/1994	IAG/USP	26	26,2	34,6	26,1	2
05/1997 - 03/1998	IQ/USP	25	22,0	17,3	28,0	3
02 - 10/2000	IQ/USP	52	15,6	8,6	27,9	4
08/1997 - 07/1998	Bragança/SP	58	14,5	17,3	17,2	5
08/1997 - 07/1998	Campinas/SP	85	17,9	19,9	14,3	5
08/1997 - 07/1998	Piracicaba/SP	64	13,8	14,8	11,6	5
08/1997 - 07/1998	Santa Maria/SP	65	12,3	11,5	12,7	5
09/1988 - 08/1989	UFF - Niterói/RJ	45	15,8	41,3	18,8	6
01 - 12/2001	Aceguá/RS	*	7,5	11,0	8,8	7
01 - 12/2001	8 de Agosto/RS	*	9,9	29,3	14,4	7
01 - 11/2002	Londrina/PR	*	31,0	54,4	13,7	8
04/1998 - 12/2001	Balbina/ Amazônia	87	3,7	2,0	3,4	9
06/1996 - 07/1997	Serra do Navio/ AP	96	6,1	6,2	3,5	10

*Dados não publicados;

Referências:

- 1- (Vieira-Filho et al., 2013); 2- (Paiva et al., 1997); 3- (Rocha et al., 2003); 4- (Fornaro and Gutz, 2003); 5- (Lara et al., 2005); 6- (de Mello, 2001); 7- (Migliavacca, 2004); 8- (Pauliquevis et al., 2007); 9 – (Pelicho et al., 2006).

Estimou-se que, durante o inverno de 1997 no centro da cidade de São Paulo, $20\pm 10\%$ da composição química da massa do material particulado fino (MP_{2,5}) foi na forma de sais de amônio – desconsiderando-se o nitrato de amônio (Castanho and Artaxo, 2001). Analisando os resultados apresentados na tabela 1.2 em relação à composição iônica do material particulado fino, as altas concentrações do íon

amônio na deposição seca podem indicar a importância destas espécies iônicas na formação de aerossóis secundários.

Analisando os resultados apresentados na tabela 1.2 em relação à composição iônica do material particulado fino, nota-se que São Paulo registra concentrações superiores em relação às demais capitais. Impende destacar o amônio, que possui as maiores concentrações em todas as regiões. As altas concentrações do íon amônio, além de sulfato e nitrato, na deposição seca e úmida, principalmente em SP e RJ, sugerem a importância destas espécies iônicas na formação de aerossóis secundários. As reações envolvendo a formação de sais de amônio são descritas no capítulo 2.

Tabela 1.2 – Comparação de resultados de concentração em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) e de algumas espécies iônicas em material particulado fino ($\text{PM}_{2,5}$ - nmol m^{-3}) no Brasil.

Material Particulado Fino (MPF - $\text{MP}_{2,5}$) *					
Período	Local	Massa $\mu\text{g m}^{-3}$	NO_3^-	SO_4^{2-} (nmol m^{-3})	NH_4^+
06/2007 - 08/2008	São Paulo/SP	28,1	19,7	32,2	69,4
06/2007 - 08/2008	Rio de Janeiro/RJ	17,2	9,03	19,9	44,4
06/2007 - 08/2008	Belo Horizonte/MG	14,7	3,06	11,9	18,9
06/2007 - 08/2008	Curitiba/PR	14,4	6,94	12,2	19,4
06/2007 - 08/2008	Porto Alegre/RS	13,4	2,58	11,2	20,5
06/2007 - 08/2008	Recife/PE	7,3	1,77	6,35	10,0

*Ref: (Andrade et al., 2012)

Atualmente, um dos principais desafios no que diz respeito à avaliação da poluição do ar em grandes metrópoles é diminuir as incertezas que permeiam as emissões veiculares (Gillies et al., 2001). Medidas com dinamômetros ou emissões diretas em câmaras são importantes para quantificar as emissões de exaustão veiculares. Porém, tais estudos são limitados para veículos de modelos específicos e

são limitados às condições de laboratório, e, portanto, não conseguem simular a diversidades de fontes de uma atmosfera urbana, e nem mesmo estimar as partículas que são emitidas por fontes abrasivas ou condições de direção (Lawrence et al., 2013). Diversos pontos são importantes quando se trata de estudos de dinamômetro, por exemplo, o desgaste veicular (quilometragem) ou mesmo a presença de catalisadores. Os estudos em túneis representam uma espécie de fotografia das condições da frota veicular em um dado momento (Mancilla e Mendoza, 2012). Além disso, estudos realizados em túneis podem prover características da frota veicular, como o número total e as unidades por hora que podem ser extrapoladas para melhor entendimento de como as condições médias de tráfego e logísticas se comportam em ambiente específico (Pérez-Martínez et al., 2014). Também é importante ressaltar que campanhas em túneis são peça chave para avançar em melhorias em inventários de poluição com dados substanciais (Colberg et al., 2005; Staehelin et al., 1997; Zhou et al., 2014).

É neste panorama que se insere a pesquisa deste trabalho. Cabe ressaltar sobre o ciclo de amônia urbana que:

1. as emissões de amônia são, em geral, estimadas em grande parte dos países, ao invés de serem mensuradas, devido à dificuldade de tal procedimento;
2. as emissões de amônia apresentam larga variabilidade espacial e temporal;
3. grande parte dos modelos químicos de formação e transporte de amônia são substancialmente simplificados e seus resultados podem ser espúrios;
4. medidas de partículas de amônio são comuns, porém dados de concentração de amônia gasosa são escassos.

Portanto, um grande desafio está proposto, pois um conjunto amostral robusto e de um longo período para as medidas de NH_3 , NH_4^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- é necessário para compreender o ciclo de amônia da atmosfera urbana.

1.3 Objetivos

O presente trabalho visa compreender os fatores limitantes para a formação do aerossol secundário na atmosfera de São Paulo, em particular os mecanismos de geração de partículas de sais de amônio, e suas características físicas e químicas. Nesta perspectiva, o trabalho convergiu em quatro campanhas experimentais, são elas:

- I. Amostragem em túneis (Jânio Quadros e Rodoanel I)*
- II. Modelagem estatística e aspectos termodinâmicos dos íons no material particulado fino ($MP_{2,5}$)*
- III. Avaliação da acidez e distribuição de tamanho do aerossol na RMSP*
- IV. Amônia: fator de emissão e sazonalidade na RMSP*

Os objetivos específicos de cada uma das campanhas são:

- ✓ Compreender a importância do papel das emissões do gás amônia por veículos automotores na formação do aerossol secundário;
- ✓ Discutir o efeito de diferentes perfis de frotas veiculares na composição química dos íons inorgânicos do material particulado;
- ✓ Analisar o conteúdo solúvel do material particulado fino com ênfase no íon amônio;
- ✓ Avaliar a aplicação de modelos estatísticos distintos para descrever o comportamento do íon amônio;
- ✓ Simular a distribuição dos compostos de nitrogênio no material particulado fino;
- ✓ Avaliar a distribuição de tamanho e a composição química do material particulado na RMSP;
- ✓ Classificar a atmosfera de São Paulo em amônia limitante ou em excesso, segundo a acidez do material particulado;
- ✓ Calcular o fator de emissão de amônia para a RMSP;
- ✓ Descrever o ciclo diário, mensal e sazonal de amônia em uma atmosfera urbana;
- ✓ Avaliar a contribuição do gás amônia na formação do material particulado na cidade de São Paulo;
- ✓ Avaliar o estado físico dos sais de amônio na atmosfera de São Paulo a partir das condições atmosféricas;

Capítulo 2 - Fundamentos teóricos e revisão da literatura

2.1 Um Breve Histórico Da Poluição Atmosférica

Os efeitos deletérios da poluição atmosférica, especialmente em relação ao fenômeno da deposição ácida, foram observados com rigor científico em meados do século XIX na Europa, Inglaterra, onde florestas localizadas a sotavento de um grande complexo industrial apresentavam sinais de deterioração. Robert Angus Smith tornou o termo “chuva ácida” conhecido em 1872, quando observou que tal evento poderia danificar o material foliar de plantas e construções. A chuva ácida não foi considerada um problema ambiental grave até meados de 1970. Neste período, a literatura especializada já relatava um aumento na acidez de corpos d’água. Além disso, pesquisas que correlacionavam fontes distantes de poluentes com efeitos regionais iniciaram os estudos do transporte de poluentes atmosféricos. Um dos primeiros poluentes a desencadear tais estudos foi o dióxido de enxofre emitido por diversas usinas termoelétricas e combustão de combustíveis fósseis.

No continente europeu, mais especificamente em Londres, Inglaterra, no ano de 1952, ocorreu um episódio que ficou conhecido como *smog* londrino, em que a combinação de forte estabilidade atmosférica e emissão de poluentes sem qualquer controle resultou em calamidade pública. Estimativas através de relatórios médicos apontaram para cerca de 4000 mortes e 100.000 pessoas apresentando graves complicações no trato respiratório. Este evento ficou marcado como o mais grave episódio de poluição do ar no Reino Unido, e, portanto, diversas mudanças de práticas e um controle mais rigoroso foram propostos. Tais efeitos também culminaram na criação de um grande pacto ambiental federal nos Estados Unidos em 1955, o *Air Pollution Control Act* (Sons, 2006; Vet et al., 2014); e no *Clean Air Act* em 1956 na Europa (Bell et al., 2008).

A partir da existência dos diversos tratados e trabalhos acadêmicos, criaram-se em meados das décadas de 60 e 70 as classificações mais gerais para os poluentes atmosféricos. Dentre essas, a mais geral classificaria os poluentes em primários e secundários. Entende-se por poluente primário as substâncias que são emitidas diretamente para a atmosfera seja por fontes naturais ou antropogênicas.

Entre alguns exemplos podem-se citar: o monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), material particulado inalável (MP₁₀), sulfeto de hidrogênio (H₂S), compostos orgânicos voláteis (COVs) e etc. Os poluentes secundários são aqueles que não possuem uma fonte direta de emissão, mas são formados na atmosfera através de processos físicos e químicos. Exemplos clássicos de poluentes secundários incluem: ozônio (O₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃) e outros (Daly and Zannetti, 2007).

Além das classificações supracitadas, os poluentes atmosféricos foram também classificados segundo o tipo de fonte, como as fontes estacionárias (usinas energéticas, incineradores, indústrias, áreas de aterro sanitários e outros) e as móveis (veículos, navios e aeronaves).

Após os tratados da década de 70, definiu-se o padrão nacional de qualidade do ar nos Estados Unidos para seis principais poluentes, sendo esses: monóxido de carbono (CO), chumbo (Pb), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃), dióxido de enxofre (SO₂) e material particulado (MP). Os quais até hoje fazem parte dos padrões de qualidade do ar ao redor do mundo.

No final da década de 70, três problemas ambientais envolvendo processos oriundos de poluentes atmosféricos eram amplamente reconhecidos:

1. Deposição ácida / chuva ácida;
2. Poluição do ar envolvendo reações fotoquímicas (*smog*);
3. Depleção do ozônio estratosférico.

Nesses três problemas, o interesse inicial esteve focado na química da fase gasosa e líquida, no entanto, o papel dos aerossóis também demandou interesse e atenção. Os efeitos do material particulado nas propriedades radiativas da atmosfera, com impactos em escala local e regional na visibilidade e efeitos de alteração do clima, influenciaram as pesquisas científicas sobre o aerossol desde o final dos anos 80 (Stephens et al., 1990). Além disso, a crescente evidência dos impactos danosos na saúde humana tem estimulado o interesse na geometria de superfície e os diferentes tamanhos dos aerossóis e da composição química do material particulado (Yang et al., 2015). Compreender tais impactos necessita de um melhor

entendimento dos mecanismos físicos e fotoquímicos que geram o aerossol secundário, sendo estes responsáveis por uma grande fração do material particulado em áreas densamente urbanizadas.

2.2 Padrões de Qualidade do Ar

O ar limpo é considerado como requisito básico para a saúde humana e bem estar. Entretanto, a poluição do ar continua sendo uma das principais ameaças à saúde mundial. Neste ensejo, a Organização Mundial da Saúde propôs ações afirmativas, guias e padronização a fim de assegurar a proteção à saúde pública em diferentes contextos. Cabe ressaltar que os padrões de qualidade do ar são regidos por cada país para proteger seus cidadãos, e como tal são um importante componente para o manejo de políticas ambientais e de riscos (WHO, 2005).

Padrões nacionais de qualidade do ar irão variar de acordo com a metodologia abordada, além do balanço entre potencial tecnológico, econômico e riscos à saúde no âmbito do país em questão. As diretrizes da Organização Mundial da Saúde com relação aos padrões levam em consideração riscos de longa e curta exposição divulgados em artigos científicos com temática de saúde pública no mundo.

No Brasil, o órgão federal CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - foi instituído em 1981 pela Lei 6.938/81, sendo um colegiado representativo de cinco setores: órgãos federais, estaduais e municipais, setor empresarial e sociedade civil. É competência do CONAMA estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais. Além de estabelecer, privativamente, normas e padrões nacionais de controle da poluição causada por veículos automotores, aeronaves e embarcações, mediante audiência dos Ministérios competentes. Os padrões brasileiros de qualidade do ar foram estabelecidos pela Resolução CONAMA nº. 3 de 28/06/1990.

Em âmbito regional, a CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo é responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição. Em 2013, a CETESB, adotando as recomendações das diretrizes estabelecidas pela Organização Mundial da Saúde, estabeleceu, via Decreto Estadual, novos padrões de qualidade do ar para o Estado de São Paulo (CETESB, 2015). Esse decreto estabelece que a administração da qualidade do ar no território do Estado de São Paulo será efetuada por meio de padrões de Qualidade do Ar, observados os seguintes critérios:

I - Metas intermediárias (MI) - estabelecidas como valores temporários a serem cumpridos em etapas, visando à melhoria gradativa da qualidade do ar no Estado de São Paulo, baseada na busca pela redução das emissões de fontes fixas e móveis, em linha com os princípios do desenvolvimento sustentável;

II - Padrões Finais (PF) - Padrões determinados pelo melhor conhecimento científico para que a saúde da população seja preservada ao máximo em relação aos danos causados pela poluição atmosférica.

A primeira meta intermediária possui os valores (destaque em negrito) em vigor atualmente (Tab. 2.2.1). Apesar do importante avanço em se incluir o material particulado fino ($MP_{2,5}$) entre os poluentes atmosféricos legislados no Estado de São Paulo, não há prazo para que os valores “padrão final”, ou seja, as recomendações da OMS, sejam implementados.

Tabela 2.2.1 - Poluentes legislados e valores dos padrões de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo nas diferentes fases de implementação (valores em vigor estão em negrito), Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013 (CETESB, 2015).

Poluente	Amostragem	MI 1	MI 2	MI 3	PF
PM ₁₀	24h	120	100	75	50
	MAA ¹	40	35	30	20
PM _{2,5}	24h	60	50	37	25
	MAA ¹	20	17	15	10
SO ₂	24h	60	40	30	20
	MAA ¹	40	30	20	-
NO ₂	1h	260	240	220	200
	MAA ¹	60	50	45	40
O ₃	8h	140	130	120	100
CO	8h	-	-	-	9
Fumaça	24h	120	100	75	50
	MAA ¹	40	35	30	20
PTS	24h				240
	MGA ²				80
Chumbo	MAA ¹				0,5

¹ - Média aritmética anual. ² - Média geométrica anual.

2.3 Propriedades do Aerossol Atmosférico

O aerossol atmosférico constitui-se por partículas sólidas e/ou líquidas em suspensão na atmosfera, que variam de alguns nanômetros a dezenas de micrômetros (Seinfeld e Pandis, 1998). Sua composição e tamanho dependem das fontes de emissão e de processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera. O tamanho das partículas é, em geral, expresso em relação ao seu tamanho aerodinâmico (D_a), definido como o diâmetro de uma esfera, que possui densidade unitária e mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão (Hinds, 1982). Na atmosfera, tanto em regiões urbanas quanto remotas, existem concentrações significativas em número de partículas tão altas quanto $10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-3}$,

com diâmetros variando em até quatro ordens de magnitude. Para compreender o quão amplo é este intervalo, pode-se considerar que a massa de uma partícula de $10\mu\text{m}$ de diâmetro é equivalente a massa de um bilhão de partículas de 10nm . Partículas geradas a partir de combustão proveniente de automóveis, geração de energia, e queima de biomassa, atingem até $1\mu\text{m}$. Ressuspensão de solo, pólem, fragmentos de plantas e sais marinhos são sempre maiores do que $1\mu\text{m}$. Material particulado produzido na atmosfera por processos fotoquímicos pertencem ao intervalo menor que $1\mu\text{m}$ (Seinfeld e Pandis, 2006).

O tamanho dessas partículas afeta tanto o tempo de vida na atmosfera, quanto suas propriedades físicas e químicas. Dentre os estudos de distribuição de tamanho do aerossol atmosférico, considera-se a classificação pioneira de (Whitby e Cantrell, 1976), em que o aerossol é dividido em dois grupos maiores: a moda das partículas finas, com diâmetro aerodinâmico menor que $2\mu\text{m}$ ($D_a < 2\mu\text{m}$), e a moda das partículas grossas, com diâmetro aerodinâmico maior ou igual a $2\mu\text{m}$ ($D_a \geq 2\mu\text{m}$). A diferença entre as partículas finas e grossas é fundamental, sobretudo no que diz respeito às suas origens, aos processos sofridos na atmosfera e seus processos de remoção. Nas últimas décadas, com o desenvolvimento da instrumentação, tanto de amostragem, quanto de monitoramento de concentração em massa ou em número de partículas, observou-se que a distribuição de massa por tamanho do MP é mais complexo (Fig. 2.1.1).

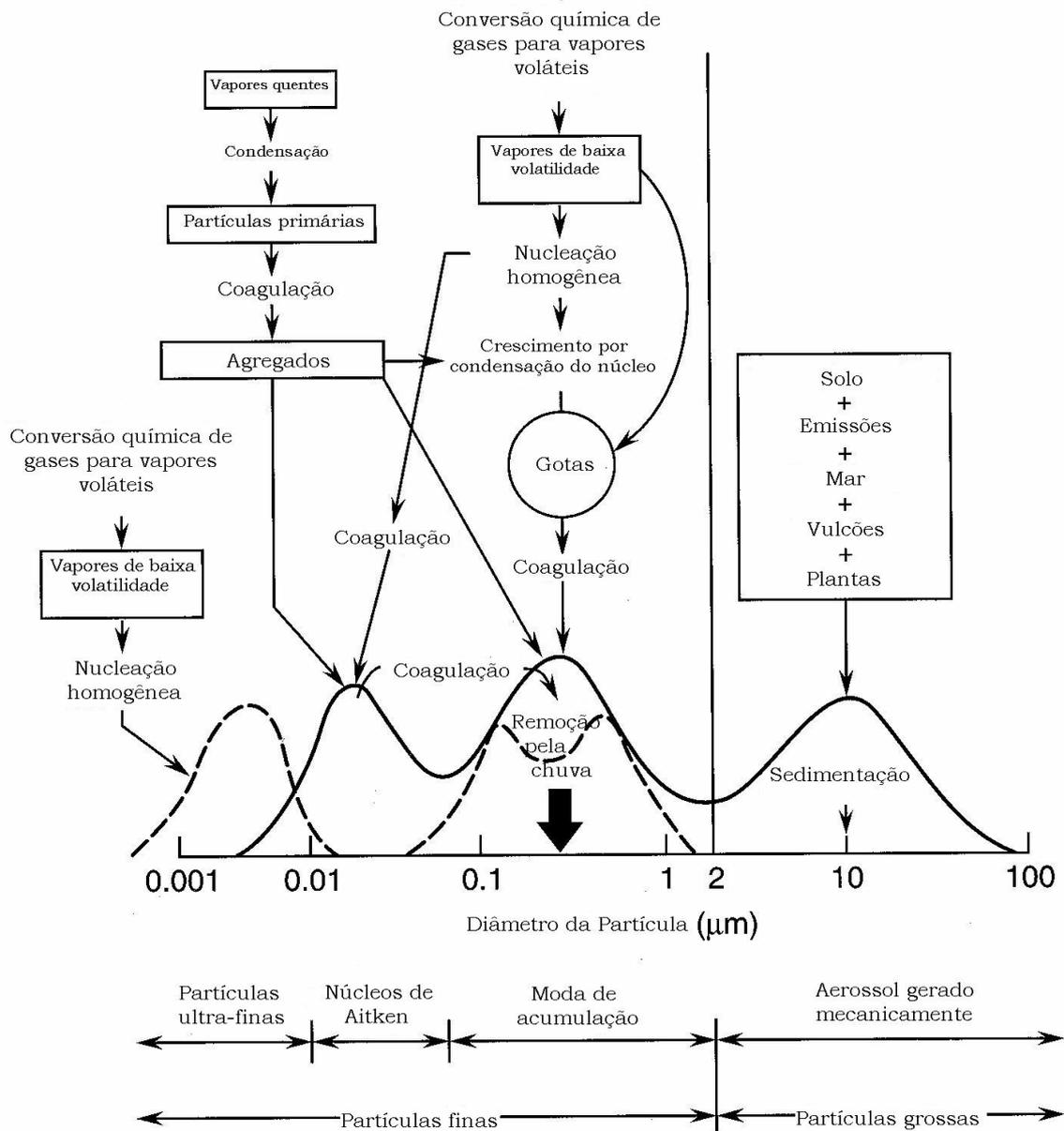


Figura 2.1.1 – Distribuição de tamanho do aerossol atmosférico (Adaptada de Finlayson-Pitts e Pitts, 2000 por Ynoue, 2004).

Impende destacar que a moda de partículas finas se subdivide em: moda de acumulação ($\sim 1\mu\text{m} < D_a < 2\mu\text{m}$) e moda de núcleos de Aitken ($0,01\mu\text{m} < D_a < \sim 1\mu\text{m}$). Além dessas modas, classificam-se as partículas com diâmetros aerodinâmicos menores que $0,01\mu\text{m}$, como partículas ultrafinas, em que se concentram grande parte dos processos de formação das partículas (Fig. 2.1.1) - (Liu et al., 1978; Seinfeld e Pandis, 1998; Ynoue, 2004).

A distribuição de massa ou volume é dominada na maior parte das áreas por duas modas: a moda de acumulação (0,1 até 2,5 μm) e a grossa (2,5 até 50 μm). Dentre os processos responsáveis pela emissão de partículas no intervalo da moda de acumulação podem-se citar: as emissões diretas de partículas e condensação de poluentes secundários gasosos inorgânicos.

Em diversas regiões, a moda de acumulação consiste na sobreposição de duas submodas: 1 – submoda de condensação; e 2 – submoda de gotículas. Dentre os processos que participam dessas submodas cabe destacar: (i) submoda de condensação: a emissão direta de partículas, além da coagulação de partículas das modas mais finas (ex: nucleação e Aitken); e (ii) submoda de gotículas: participam dos processos microfísicos de nuvens, além da formação dos núcleos de condensação de nuvens. Em contrapartida, os processos que participam das partículas de moda grossa são majoritariamente atrelados a processos mecânicos, porém alguns processos de interação gás-partículas (condensação de vapores sob o aerossol) podem resultar em partículas grossas.

Na distribuição de número de partículas, em geral, as partículas das modas de nucleação e Aitken são dominantes. Entende-se por partículas da moda de nucleação, as partículas recém surgidas *in situ* a partir da fase gasosa por processos de nucleação. As partículas de Aitken consistem da condensação de poluentes secundários em partículas oriundas da emissão direta, à medida que são transportadas pela atmosfera.

2.4 Composição Química dos Aerossóis

O aerossol urbano possui em sua composição sais de amônio, sulfato e nitrato, espécies da crosta terrestre, sal marinho, material orgânico, carbono elementar, íon de hidrogênio e água (Seinfeld and Pandis, 1998). Entre essas espécies, sulfato, amônio, carbono elementar e orgânico, e alguns metais de transição são encontrados no material particulado fino. No material particulado grosso, normalmente encontram-se as espécies crustais, partículas orgânicas oriundas de fontes biogênicas.

Dentre as espécies crustais encontram-se: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn, Cr, V, Co. O nitrato pode ser encontrado em ambas as frações (fina e grossa) do material particulado. Esse íon quando encontrado na moda fina é resultado da reação entre ácido nítrico e amônia (que será explorado nas seções seguintes), enquanto que na moda grossa o nitrato é produto de reações químicas do ácido nítrico com partículas pré existentes na atmosfera (Heald et al., 2010).

A distribuição da composição química em relação ao tamanho dos aerossóis compostos de SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ apresenta um pico na submoda de condensação, resultado da condensação dos gases nos aerossóis e suas respectivas transformações químicas. Um segundo pico se dá na submoda de gotículas, e sua existência é atribuída às reações heterogêneas na fase aquosa. Cabe ressaltar que a participação das espécies inorgânicas majoritárias, como amônio, sulfato e nitrato variam de acordo com características locais (fontes, meteorologia e geografia). Ainda que tais espécies estejam sempre presentes no aerossol, as quantidades absolutas e relativas dependem da região onde o estudo foi executado, o que evidencia a importância dos processos locais na composição química dos aerossóis (Jimenez et al., 2009)

Em suma:

(i) - SO_4^{2-} e NH_4^+ : Apresentam dois picos distintos na moda de acumulação. Sendo um relacionado à condensação dos gases precursores em aerossóis pré-existentes; e outro devido às reações heterogêneas de fase aquosa.

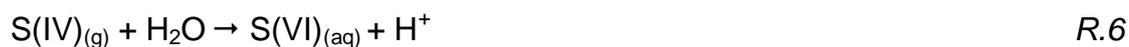
(ii) - NO_3^- : Assim como o sulfato e o amônio presente no material particulado, pode apresentar picos na moda de acumulação. Todavia, pode também apresentar um pico na fração grossa do material particulado relacionada com as reações de seu ácido precursor com o sal marinho ou outras espécies crustais.

A formação de artefatos durante amostragem do material particulado e também as reações que originam os aerossóis secundários será abordada na seção seguinte.

2.6 Artefatos - Aerossóis Secundários

Apesar do desenvolvimento de técnicas de medidas dos aerossóis atmosféricos em tempo real, grande parte das medidas do material particulado (MP) fino, MP_{2,5}, envolvem períodos de amostragem de 24 horas (ou intervalos de 6 ou 12 horas), o que permite a ocorrência de interações gás-partícula e a dissociação de espécie semi-voláteis. Espécies como H⁺, NH₄⁺, NO₃⁻ e Cl⁻ são propensos a formação de artefatos (Pathak et al., 2004).

Os artefatos são oriundos da interação do aerossol com o meio. Especificamente, durante o processo em que as partículas tendem a manter o equilíbrio gás-partícula, transferindo massa entre as fases de aerossol e gás. O mecanismo de formação dos artefatos requer um ambiente favorável, com alta umidade relativa (> Umidade Relativa de Deliquescência, URD), para as partículas deliqüescerem, originando aerossóis em fase aquosa. Para partículas em fase líquida, as interações partícula-partícula e gás-partícula são dadas pelas reações (Koutrakis et al., 1992):



As reações dos ácidos nítrico e clorídrico com partículas da moda grossa, como o cloreto de sódio (NaCl), não são destacadas, pois essas espécies existem apenas em níveis traços no MP_{2,5}. As primeiras quatro reações destacadas são devidas às interações partícula-partícula, que resultam na formação de amônia, ácido clorídrico e nítrico na forma de gases. As últimas três reações decorrem de interações gás-partícula. A extensão do efeito da formação de artefatos nas medidas de MP_{2,5} não é totalmente compreendida.

Apesar de melhorias na parte analítica apontadas em artigos de revisão (Kolb and Worsnop, 2012; Zhang and Vet, 2006) e de campanhas experimentais, além do desenvolvimento dos modelos de nucleação, os mecanismos e a cinética permanecem incertos para determinadas reações e processos.

Clusters de ácidos hidratados, particularmente aqueles contendo ácido sulfúrico, podem ser considerados como peças chave no processo de nucleação de novas partículas atmosféricas, e uma série de espécies ácidas são responsáveis por reações importantes na superfície aquosa do material particulado e de gelo, presentes tanto na estratosfera quanto na troposfera. Grande parte das discussões sobre as reações químicas dos aerossóis são focadas no material particulado aquoso ou na água líquida. No entanto partículas de aerossol compostas de materiais sólidos também possuem fundamental importância na química da atmosfera, nas propriedades radiativas e na física de nuvens (Pruppacher et al., 1998).

2.7 Compostos Nitrogenados

O nitrogênio é o quinto elemento mais abundante no sistema solar; é essencial para a síntese de ácidos nucleicos e proteínas (os dois polímeros mais importantes para a vida). Apesar da importância do nitrogênio e sua abundância na atmosfera (78% do ar seco), o N₂ é virtualmente inerte, e, por isso, o nitrogênio inorgânico fixado é limitante da produtividade primária nos ecossistemas marinhos e terrestres. Em outras palavras, a deficiência de nitrogênio utilizável constitui, muitas

vezes, o principal fator limitante do crescimento vegetal (Buchanan et al., 2000; Neto et al., 2014)

O processo pelo qual o nitrogênio sofre transformações químicas diversas passa por diferentes compartimentos da Terra, seja através de plantas ou do solo e pela ação de organismos vivos; é conhecido como ciclo do nitrogênio. O ciclo biogeoquímico do nitrogênio é quase totalmente dependente de reações de oxirredução mediadas por microrganismos, e, em escala menor, pelos processos de longo prazo da geosfera;

As espécies traço mais importantes na atmosfera são: **óxido nitroso** (N_2O), **óxido nítrico** (NO), **dióxido de nitrogênio** (NO_2), **ácido nítrico** (HNO_3) e **amônia** (NH_3). Em relação às fontes majoritárias dos compostos de nitrogênio na atmosfera destacam-se:

N_2O : gás incolor emitido majoritariamente por fontes naturais, principalmente por ações de bactérias no solo. Esse gás é utilizado como anestésico e comumente referido como “gás hilariante”. Além da característica de participar do efeito de exarcebação do efeito estufa por ser um gás *GHG* (*Green House Gas*)

NO_2 : emitido em pequenas quantidades por processos de combustão associado ao NO , e também é formado na atmosfera pela oxidação do NO .

NO : é o óxido de nitrogênio majoritário formado a partir de combustão em altas temperaturas. Esse gás é resultante da interação do nitrogênio presente no combustível com o oxigênio atmosférico e da conversão química do nitrogênio e oxigênio atmosférico nas altas temperaturas da combustão.

HNO_3 : produto da oxidação do NO_2 atmosférico e em fase aquosa dissocia-se em íons hidrogênio e nitrato (NO_3^-).

NH_3 : tem sido classicamente atribuída a fontes naturais.

A soma de $NO + NO_2$ é usualmente denominado NO_x . Outros óxidos de nitrogênio, como o NO_3 e N_2O_5 , existem na atmosfera em concentrações relativamente baixas, todavia, são compostos chave na química da atmosfera.

Finalmente, sais de amônio e nitrato não são emitidos em quantidades significativas, mas resultam da conversão de NO, NO₂ e NH₃ na atmosfera (U.S.E.P.A., 2011).

O nitrogênio é um nutriente essencial para todos os organismos vivos, e sua fonte primária é a atmosfera. Entretanto, N₂ não é útil para grande parte dos organismos até ser fixado ou convertido em uma forma quimicamente assimilável. A fixação do nitrogênio refere-se à conversão química do N₂ em outro composto de nitrogênio. Os processos de fixação do nitrogênio molecular são resumidos (Seinfeld e Pandis, 1998) por dois mecanismos principais:

1. Ação de micro-organismos específicos que são capazes de converter N₂ em NH₃, NH₄⁺ e compostos orgânicos nitrogenados.

2. A ionização do nitrogênio molecular através de radiação cósmica ou ação de relâmpagos. Esse processo leva a formação de óxidos de nitrogênio na atmosfera, que são finalmente depositados na superfície como nitratos biologicamente ativos.

Mais especificamente sobre o processo de fixação do nitrogênio, o trabalho de Canfield, Glazer, & Falkowski, 2010 detalha que tal processo requer um catalisador específico, a nitrogenase. Apesar de a nitrogenase estar amplamente distribuída em linhagens de procariontes, muitos organismos não podem fixar o nitrogênio, então, ao invés disso, eles o obtém através do amônio. Tanto os eucariontes como os procariontes são capazes de mediar este processo. Amônio é devolvido para o ambiente quando os organismos morrem, e seu destino depende da condição de existência de oxigênio no ambiente.

Além das atividades apresentadas acima, cabe ressaltar que os processos de fixação do N₂ antropogênicos são mutáveis ao longo do tempo. Um exemplo é o plantio e cultivo de leguminosas (ex: ervilha, feijão, alfafa), que possuem uma relação simbiótica com micro-organismos capazes de fixar o nitrogênio. Outro processo se dá pela fixação industrial de nitrogênio na produção de NH₃ para uso em fertilizantes, além disso, a combustão pode fixar o nitrogênio como NO_x.

O processo em que o amônio é sequencialmente oxidado por microorganismos, em presença de oxigênio, a nitrato é denominado nitrificação. Durante a nitrificação, oxidação de amônio a nitrato, o gás de efeito estufa, N_2O , é liberado para a atmosfera. Portanto, a nitrificação de ambientes marinhos e terrestres é uma importante fonte de N_2O para a atmosfera. Além disso, o NO também faz parte dos produtos secundários do processo de nitrificação.

A redução do nitrato em nitrogênio molecular, dióxido de nitrogênio, óxido nitroso ou óxido nítrico é chamada de denitrificação. A denitrificação é realizada por um número seletivo de bactérias, trata-se do processo responsável por restituir o N_2 atmosférico. O processo é dominante em ambientes marinhos, e assim como no processo de nitrificação, o óxido nitroso é um subproduto (Bouwman et al., 2010; Canfield et al., 2010).

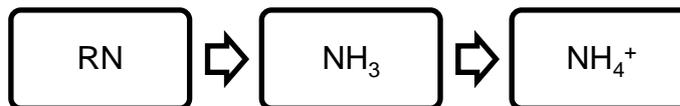
Na literatura segmenta-se o processo de fixação do nitrogênio em duas partes: (i) assimilação; e (ii) amonificação. Entende-se por assimilação o processo realizado por micro-organismos que sintetizam compostos orgânicos nitrogenados a partir do nitrogênio inorgânico fixado na forma de nitrato ou amônio. Outro foco de estudo no ciclo do nitrogênio é o processo em que a matéria orgânica nitrogenada disponível no solo é rapidamente decomposta em substâncias mais simples por organismos. Nessa conversão, o excesso de nitrogênio é liberado sob a forma de amônio. Todo este processo é entendido como amonificação (Buchanan et al., 2000).

De forma esquematizada pode-se representar os processos acima descritos por:

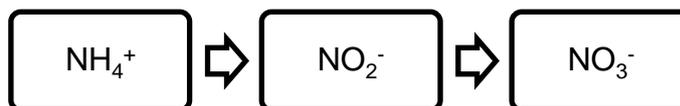
Assimilação:



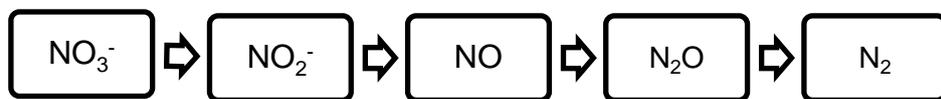
Amonificação:



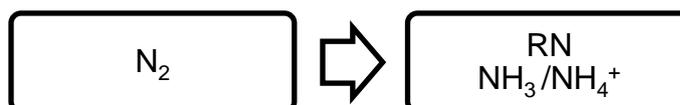
Nitrificação:



Denitrificação:



Fixação:



Segregando os processos e unificando nos três planos (solo, baixa e alta atmosfera) podemos representar o ciclo da cascata de nitrogênio pela figura 2.7.1. Observa-se que as espécies mais inertes possuem maior tempo de residência e podem ser transportadas entre dois compartimentos. Os processos específicos de assimilação e amonificação foram omitidos devido ao escopo deste trabalho.

Outro ponto importante representado na figura 2.7.1 é a representação da fotodissociação do óxido nitroso como o sumidouro mais representativo para essa

espécie. Além da reação com átomos excitados de oxigênio atômico. O N_2O é um dos principais gases responsáveis pela exacerbação do efeito estufa.

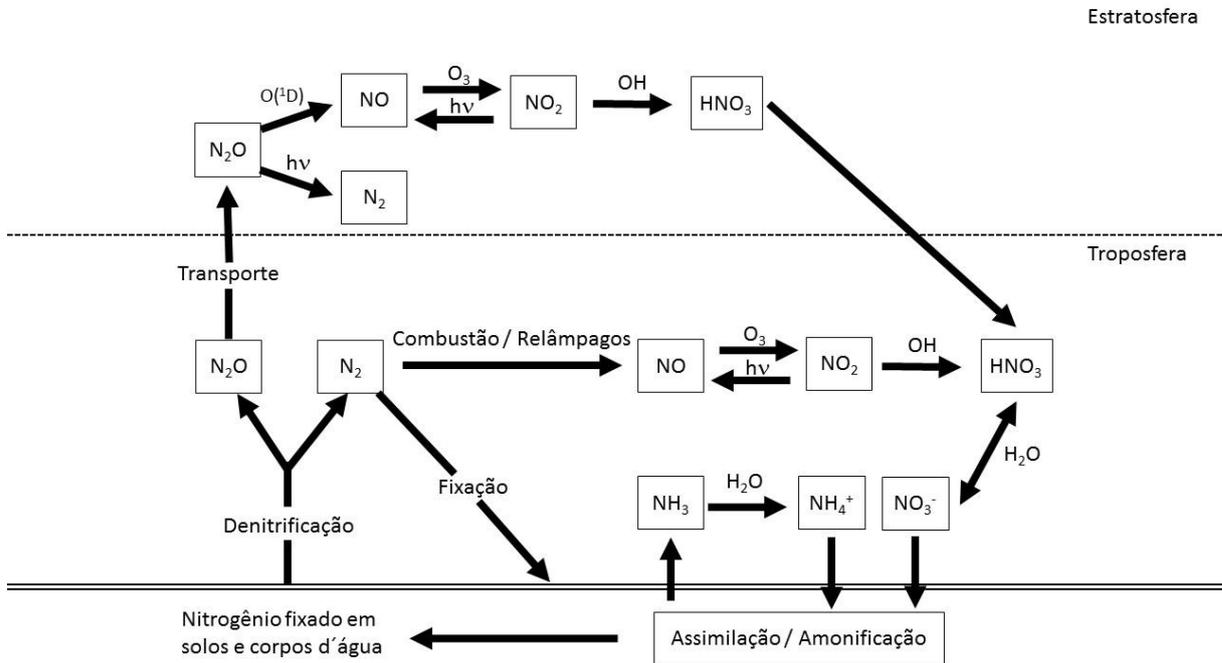
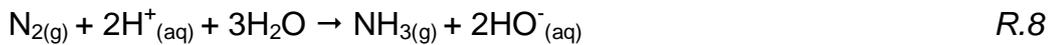


Figura 2.7.1 - Diagrama representando uma simplificação da cascata de nitrogênio e os processos envolvidos na superfície, troposfera e estratosfera. Adaptada de Austin et al., (2013); Buchanan et al., (2000); Seinfeld & Pandis, (1998).

2.8 Amônia (NH_3) e Amônio (NH_4^+)

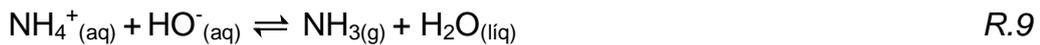
Dentre os compostos destacados no ciclo do nitrogênio as espécies NH_x (amônia + amônio) são chave no processo. Como já citado anteriormente, as fontes significativas de amônia incluem resíduos de animais, a amonificação de húmus seguida pela emissão dos solos, perda de fertilizantes e emissões industriais. A concentração atmosférica de amônia é um tanto quanto variável. A razão de mistura da espécie varia entre 0.1 a 10ppb em média. Contudo, concentrações urbanas podem exceder em muitas vezes esses valores médios, tal assunto será abordado, juntamente com as características físico-químicas, de maneira mais detalhada a seguir.

O amoníaco, ou gás amônia, apesar de seu curto tempo de residência médio de 10 dias, é o 3º composto nitrogenado mais abundante da atmosfera. Como destacado anteriormente, suas fontes variam de naturais a industriais. Dentre as fontes naturais, a fixação do nitrogênio é uma das principais rotas para emissão de amônia. Nesse processo, micro-organismos que vivem em simbiose com algumas espécies de leguminosas permitem que a transformação química seja possível. As peculiaridades do processo são complexas, porém a reação global é dada por R.8:



Nesse processo, a amônia pode volatilizar-se e ir para a atmosfera, como emissões provenientes do solo.

Outro processo de fixação do elemento nitrogênio é a amonificação citada na seção anterior. Especificamente, a amonificação é o processo da transformação do nitrogênio orgânico na forma mineral de amônio, NH_4^+ . Em ambientes alcalinos este amônio sofre desprotonação, conforme R.9, produzindo amônia.



Um processo industrial importante, no que tange às fontes de amônia, é a síntese dos fertilizantes. A base de síntese dos fertilizantes nitrogenados é o gás amônia, $\text{NH}_{3(\text{g})}$. O processo de Haber-Bosch, ver reação R.10, é um dos principais processos que produzem o gás (Lenzi e Favero, 2009).



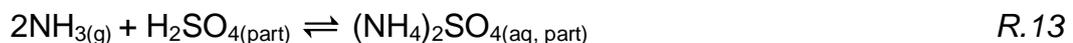
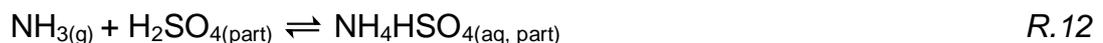
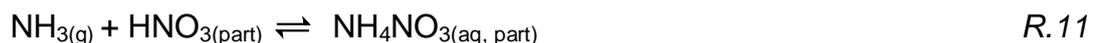
Segundo relatório da U.S.E.P.A., (2011), as emissões de amônia na atmosfera podem contribuir para a incorporação da espécie em sistemas aquáticos, o que provoca efeitos letais ou graves nesses ecossistemas.

Fontes associadas com a agricultura, urbanização, indústria e aquicultura também podem aumentar diretamente o *input* em sistemas aquáticos através de 4

caminhos principais: escoamento de águas pluviais, vazamentos ou chorume presente no subsolo, emissões atmosféricas e deposição, ou descarga direta de efluentes. A amônia é uma espécie chave para o fluxo do ciclo do nitrogênio, onde pode ser dissolvido em água ou associado com sedimentos. Em concentrações altas o suficiente, a amônia pode ser tóxica aos organismos aquáticos. A contribuição relativa da forma ionizada e não ionizada da concentração total de amônia depende de critérios de qualidade de água, sendo o pH o mais notável: o aumento do pH é diretamente proporcional à forma não ionizada da amônia.

Aumento nas concentrações de amônia ou flutuações em seus fluxos pode resultar em alterações no comportamento, maior suscetibilidade e outros fatores de estresse, aumento da mortalidade, e decréscimo da reprodução na biota afetada, e, finalmente, pode alterar a população de animais aquáticos e a estrutura do ecossistema (U.S.E.P.A., 2011).

Devido à propriedade alcalina da amônia, as reações com os compostos ácidos na atmosfera geram sais de amônio. Essas reações são importantes para o controle da deposição ácida, uma vez que o gás amônia reage com as partículas de ácido sulfúrico e nítrico neutralizando a acidez do meio, ver reações R.11 a R.13 (Lenzi e Favero, 2009; Seinfeld e Pandis, 1998).



Entre outras propriedades importantes que influenciam na volatilização da amônia, destacam-se: pH do solo, umidade relativa e temperatura.

Apesar de amplamente conhecida, a contribuição das atividades agrárias e agroindustriais como fontes de gás amônia para a atmosfera não é exclusiva.

Somam-se a estas fontes: processos industriais, a degradação da ureia de animais domésticos e a própria contribuição veicular, que será destacada na seção seguinte.

Dentre outros trabalhos realizados envolvendo a emissão de gás amônia destacam-se:

- I) Através da análise de 305 amostras de águas de chuva coletadas em Banizoumbou (savana seca), Nigéria, para o período de junho de 1994 a setembro de 2005, atribuiu-se ao íon amônio, a segunda maior contribuição relativa para deposição úmida, ficando atrás apenas dos carbonatos. Dentre as fontes majoritárias do gás amônia para a região de Banizoumbou incluem-se: decomposição por bactérias da ureia presente na urina de animais; emissão natural pelo solo fertilizado. A emissão de amônia pelo solo foi mais representativa para as regiões semi-áridas com solo de composição alcalina (Galy-Lacaux et al., 2008).
- II) Estudos realizados no CERT (Center of Environmental Research and Technology) localizado na Universidade da Califórnia (University of California) mostraram que a emissão veicular também contribui para a formação do gás amônia. A emissão do $\text{NH}_{3(g)}$ varia de acordo com o tipo de veículo, que, por sua vez, está associado com tecnologias de motor distintas (número de ciclos do motor, etc.). Dados em tempo real mostram que a emissão está associada com condições de maior aceleração veicular (Huai et al., 2003)
- III) A emissão global de amônia foi estimada em 54 Mt N, sendo 60% destas provenientes de fontes antrópicas. A amônia emitida retorna à superfície principalmente na forma de deposição seca e úmida causada pelo arraste de sais de amônio, NH_4^+ . A deposição seca é maior em relação à úmida somente em regiões próximas as fontes

(dentro de alguns quilômetros). Essa diferença resulta da pequena altura das fontes do gás (próximas ao solo); da baixa velocidade de deposição do aerossol; e a relativa rápida conversão entre gás – partícula (amônia – sais de amônio). As concentrações de NH_3 decrescem rapidamente a partir da posição das fontes (dentro dos primeiros 1-2 Km) provocando grande variação espacial na deposição seca em regiões rurais (Asman et al., 1998).

- IV) Calculou-se a taxa de emissão de amônia dentro do túnel Van Nuys, que pertence à cidade de Los Angeles, em 1993. Utilizando-se a distribuições por idade e tipo da frota veicular; e atribuindo toda a emissão de amônia aos veículos equipados com catalisadores de três vias (*three-way catalysts*) estima-se uma taxa média de emissão de 72 mg Km^{-1} , ou 61 mg Km^{-1} considerando toda a frota que trafegou pelo túnel. Os catalisadores de três vias foram projetados para reduzir o NO_x a N_2 e neste processo produz-se $\text{NH}_{3(g)}$. Considerando estes resultados, podem-se estimar as emissões de amônia em 24 – 29 toneladas de NH_3 por dia considerando a frota veicular da região que circunda Los Angeles (South air Coast Basin) (Fraser e Cass, 1998).
- V) A concentração atmosférica de amônia foi medida durante as campanhas de campo realizadas entre as primaveras de 2001 e 2002 em áreas urbanas de Roma de intenso tráfego de veículos (redondezas de Piazza Fermi) e em Montelibretti, uma área rural próxima à cidade. O nível de concentração em Piazza Ferni foi de aproximadamente cinco vezes o nível da região rural. Esses resultados indicam que as emissões veiculares equipados com catalisadores podem ser uma importante fonte de amônia em áreas urbanas. As implicações dessas descobertas devem ser cuidadosamente

consideradas para a química atmosférica (Perrino e Catrambone, 2004; Perrino et al., 2002).

2.9 Poluição Veicular e os Catalisadores

Nesta seção será abordado como a poluição veicular contribui por diversos processos para a pluralidade dos poluentes encontrados na atmosfera. Ainda nessa seção será dada maior ênfase à importância e consequência da tecnologia dos catalisadores veiculares em relação à emissão de amônia.

Entre as maiores fontes poluidoras antropogênicas, destaca-se a queima de combustíveis fósseis, seja para geração de energia quanto para transporte de carga e passageiros. A queima ideal de um combustível que contém carbono como carvão, lenha, gasolina e etc, resulta na oxidação dos hidrocarbonetos em dióxido de carbono e vapor d'água. Todavia, como enfatizado anteriormente, essa combustão ideal não é sempre prevalente. Entende-se por combustão ideal, aquela em que seja suprida a quantidade suficiente de oxigênio para a oxidação completa do combustível. Não obstante, na prática tais condições raramente ocorrem, e a quantidade de ar necessária é insuficiente, o que não é consistente com fração estequiométrica necessária para a transformação química. Tal insuficiência de oxigênio molecular do ar leva à formação de monóxido de carbono ao invés de dióxidos de carbono. Ainda que o fator majoritário para formação de CO seja a insuficiência de oxigênio, existem outros fatores que afetam a reação. Além do CO, parte do combustível que não sofreu a queima completa é também emitida para a atmosfera através dos gases de exaustão. Essa matéria orgânica que não sofreu queima completa é classificada como *UHC's (unburnt hydrocarbons)*.

Outro aspecto importante sobre a combustão diz respeito à composição química do combustível. Sabe-se que o combustível não é composto unicamente de hidrocarbonetos, e uma série de impurezas estão presentes como compostos de enxofre e nitrogênio. Devido às impurezas e a insuficiência de oxigênio durante a oxidação, obtêm-se uma série de poluentes como: dióxido de enxofre, óxido nítrico e também emissão direta de material particulado (Colberg et al., 2005). Dado esse

panorama, pode-se compreender a importância do controle de emissões veiculares. Nesta simplificação do processo, pode-se notar que além da emissão de um gás do efeito estufa, outros 2 poluentes regulados possuem contribuição direta da poluição veicular. Ainda sobre a questão dos poluentes legislados, a emissão de NO e posterior transformação em NO₂ (como destacado em seção anterior 2.7) são precursores para formação do ozônio troposférico e diversos episódios de grave poluição atmosférica como o *smog* de 1973 em Los Angeles (Bell et al., 2008; Finlayson-Pitts et al., 2000; Husar et al., 1977).

Devido à busca por melhorias na produção de energia, durante a década de 20, aditivos foram introduzidos nos combustíveis como o chumbo tetra-etila. Tais aditivos tinham a função de aumentar a economia e o valor de octanagem do mesmo. Devido a inserção do chumbo, diversas consequências como efeitos neurotóxicos e contaminação de solos e corpos d'água foram relatados nos anos subsequentes. Dentre as consequências dos níveis altos de chumbo no sangue, destacam-se:

- a) afeta órgãos e sistemas;
- b) causa mudanças nas células;
- c) provoca alterações neurológicas;
- d) reduz o Quociente de Inteligência (QI);
- e) afeta função motora;
- f) afeta função renal;
- g) causa pequeno aumento da pressão sanguínea.

Além desses efeitos, o chumbo comprometia a função dos catalisadores que visavam à redução dos poluentes legislados. A partir da década de 70, iniciaram-se uma série de discussões e programas com intuito de retirar completamente o chumbo da gasolina. Dentre os países a banir o chumbo dos combustíveis fósseis, o Brasil foi um dos pioneiros devido à grande inclusão de etanol (Pantaroto et al., 2007; Tsai and Hatfield, 2011).

Especificamente sobre o processo de queima dentro da câmara de combustão veicular, é importante enfatizar alguns conceitos importantes que

levaram ao desenvolvimento dos catalisadores para reduzirem as espécies poluentes da exaustão. Destaca-se a seguir os conceitos de razão estequiométrica ar-combustível e a razão de equivalência.

A razão de massa de ar necessária por unidade de massa de combustível para uma combustão completa é denominado razão estequiométrica ar - combustível (A/F). De forma análoga, a razão estequiométrica da massa de combustível pela unidade de massa de ar é denominada como razão estequiométrica combustível - ar (F/A). Em uma situação real, dentro de uma câmara de combustão, sabe-se que a razão combustível-ar varia além do valor estequiométrico. Nesse caso, denomina-se como razão de equivalência (ϕ) a razão entre a razão combustível-ar presente no motor e a razão estequiométrica (Wark et al., 1997).

Quando a razão de equivalência é menor que a unidade, entende-se que a razão combustível - ar é menor do que a condição ótima. Tal mistura de combustível e ar, na qual o ar está em excesso, é classificada como uma mistura pobre. Por outro lado, quando $\phi > 1$, entende-se que a razão combustível-ar é maior do que deveria. Nesse caso, quando o ar está em quantidade insuficiente, denomina-se como mistura rica. Considerando a variabilidade real de ϕ dentro do motor veicular, pode-se simplificar o processo pela seguinte transformação química exotérmica:



A tendência de formação de NO_x , CO e UHCs durante a combustão pode ser aproximada pela figura 2.9.1:

Diversos processos para redução das espécies poluentes presentes nos gases de exaustão foram desenvolvidas ao longo dos anos. Tais processos concentraram-se a monitorar e reduzir as espécies poluidoras antes de elas serem emitidas para a atmosfera. Dentre essas, a técnica de recirculação do gás de exaustão foi uma das que mais se destacou, pois serviu de base para o desenvolvimento tecnológico dos catalisadores. Nesse processo, o ar recirculante funciona como um diluente tornando a mistura pobre ($\phi < 1$), o que propicia uma redução significativa na formação de NO_x . Além disso, devido ao fato do fluxo de

exaustão ser mais frio que o ambiente, ele absorve parte da energia gerada o que não favorece a formação de NO (Hussain. et al., 2012).

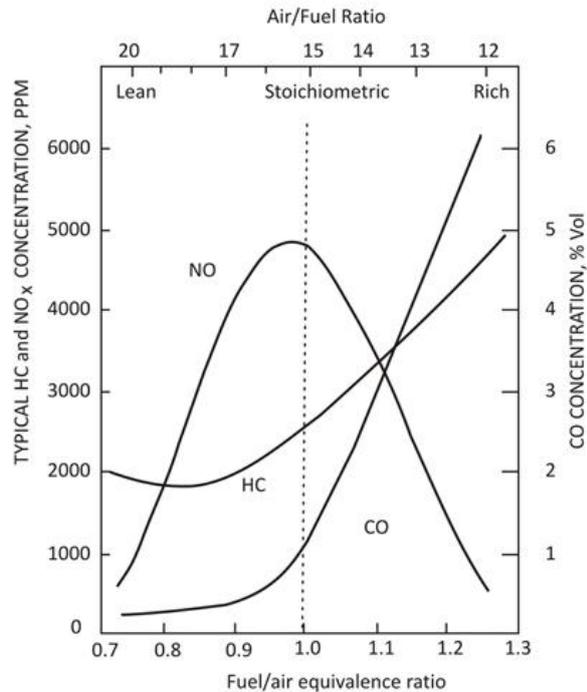
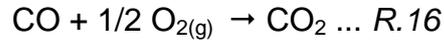
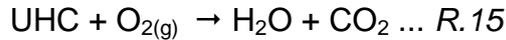


Figura 2.9.1 - Variação da tendência de formação dos poluentes dentro de um motor. Extraída de Pundir, (2013).

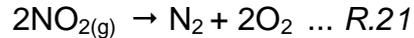
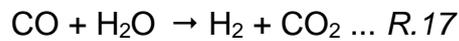
Os catalisadores ou conversores por catálise são essencialmente uma câmara porosa fundida com um catalisador de oxidação/redução que é instalado antes do escapamento dos veículos. A presença dos catalisadores reduz a formação e/ou emissão das espécies NO_x , CO e UHCs. Durante o processo de oxidação, CO e UHC são convertidas em CO_2 e vapor d'água; e durante o processo de redução o NO_x é reduzido em nitrogênio molecular. Outro elemento chave nos catalisadores veiculares são os metais nobres que promovem a catálise das reações, dentre eles: platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh) são os mais comuns (Pardiwala et al., 2011).

Os primeiros modelos de catalisadores veiculares foram posteriormente classificados como *two-way-converter*, em que a câmara apenas oxidava CO e UHC

através do uso dos metais nobres Pt e Pd. A reação global para a transformação química é dada por:



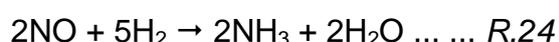
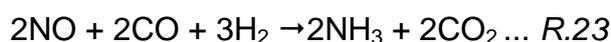
Os modelos mais atuais consistem em catalisadores de três vias, os chamados *three-way-catalysts (TWC)*. Os TWC são capazes de simultaneamente reduzir o NO_x em N_2 em conjunto com o processo de oxidação acima descrito. As reações simplificadas dos processos que ocorrem dentro do TWC são (Brandt and Grizzle, 2000):



De modo a assegurar que a quantidade de gás oxigênio fornecida para a câmara do TWC seja próxima da razão estequiométrica, os catalisadores veiculares são também equipados com sensores de oxigênio, e um sistema de injeção eletrônica de combustível que é utilizado para balancear a razão ar-combustível (A/F).

À medida que os catalisadores veiculares eram implantados nos veículos, trabalhos da década de 70 averiguavam a formação de NH_3 na superfície do catalisador, contudo, os mecanismos ainda eram pouco discutidos (Shelef and Gandhi, 1972). Em 1998, trabalho de Huai e colaboradores já apontava que veículos equipados com catalisadores da frota de Los Angeles apresentavam excesso de CO e hidrocarbonetos, o que indicavam que os veículos circulavam com uma mistura rica ar-combustível ($\phi > 1$). E, portanto, poderiam emitir amônia como disfunção dos catalisadores do tipo TWC. Além disso, padrões/modo de direção também

contribuem para que o combustível na câmara esteja com uma mistura rica. O estudo também indica que a frota veicular poderia ser responsável por cerca de 18% do total de emissões de amônia. No TWC de veículos leves a amônia é formada a partir da degradação de hidrocarbonetos, ou via reação do monóxido de nitrogênio com hidrogênio molecular a partir de uma reação heterogênea entre o CO e vapor d'água, a partir das reações (Suarez-Bertoa et al., 2014):



Trabalhos posteriores apresentavam indicativos que os inventários de emissão de amônia poderiam estar subestimados devido à presença maciça de catalisadores, e condições reais de direção e desgaste não eram considerados em estimativas anteriores. Estes trabalhos incluíam metodologias de quantificação e detecção de amônia em túneis, medidas indiretas por satélites e dinamômetros (Durbin et al., 2002; Fraser e Cass, 1998; Huai et al., 2003; Kean et al., 2009; Livingston et al., 2009; Phan et al., 2013; Zhou et al., 2014).

2.10 Futuras e presentes incertezas na quantificação de amônia atmosférica

O gás amônia liberado para a atmosfera pode propiciar uma variedade de consequências indesejáveis em ecossistemas aquáticos e terrestres. Essa espécie chave do ciclo biogeoquímico do nitrogênio tem papel relevante no desenvolvimento de não balanços em corpos d'água, como exemplo, a proliferação de algas que são tóxicas a outros peixes, e espécies aquáticas, assim como a acidificação e a eutrofização de oceanos, estuários e regiões costeiras (Aneja et al., 2008; Paerl, 1995). A deposição em ecossistemas terrestres pode resultar em acidificação do solo, alteração na distribuição do plantio de espécies, e subsequente escoamento superficial (*runoff*) para lençóis freáticos (Erisman et al., 2008).

Dentro do ecossistema atmosférico, o gás amônia pode levar mudanças climáticas em vista do aumento de NO_x , e elevados níveis de material particulado da fração fina (Allen et al., 2011; Rochette et al., 2013).

Determinar a contribuição da amônia para a degradação de ecossistemas naturais é uma tarefa complexa, pois há grande carência de dados atmosféricos desta espécie. Uma vez que a concentração atmosférica e deposição de amônia não são regularmente monitoradas por agências de vigilância ambiental, e a lacuna no conhecimento sobre os fluxos bi-direcionais de amônia levam a uma alta incerteza na deposição de nitrogênio reativo (Beusen et al., 2008). Neste aspecto, o editorial científico da agência ambiental dos Estados Unidos, USEPA, relataram em 2011 que a hipótese do NH_3 não ser um precursor de $\text{MP}_{2,5}$ deve ser revista, além de recomendar maior esforço científico em medidas diretas de amônia para compreender de maneira mais ampla a eficiência dos fertilizantes a base de nitrogênio. De acordo com o editorial científico, tais medidas são necessárias a fim de identificar se regiões e sistemas de plantio respondem como fontes significativas de amônia atmosférica. Desta maneira, programas de controles e mitigação das emissões de amônia podem ser implementados e fomentar a pesquisa e desenvolvimento na área (U.S.E.P.A., 2011).

2.11 Termodinâmica dos Aerossóis

Diversos compostos químicos (água, amônia, ácido nítrico) podem existir na fase gasosa e no aerossol atmosférico. Entender a divisão entre as fases de vapor e partícula dessas espécies requer uma análise das propriedades termodinâmicas do aerossol. Partindo do princípio que o mais importante solvente das partículas da atmosfera é a água, é necessária uma atenção particular nas propriedades termodinâmicas de soluções aquosas.

2.12 Princípios Termodinâmicos

Uma parcela de ar pode ser aproximada como um sistema homogêneo, que pode trocar energia, trabalho, e massa com seu entorno. Assumindo-se que uma parcela de ar contenha k espécies químicas e tenha temperatura T , pressão P , e volume V , existirão n_i mols desta espécie no ar (Seinfeld e Pandis, 1998).

2.13 Energia Interna e Potencial Químico

Além da energia cinética e potencial que uma parcela de ar pode possuir, ela contém uma energia interna U , que advém destas energias (cinética e potencial) dos átomos e moléculas no sistema. Assumindo que a parcela de ar muda infinitesimalmente (isto é lentamente), mas não há troca de massa entre ela e o ambiente, denomina-se que a parcela de ar é um sistema fechado. Então, de acordo com a primeira lei da termodinâmica, a mudança infinitesimal da energia interna dU é dada por:

$$dU = dQ + dW \quad \text{Equação 2.13.1}$$

Onde dQ é a quantidade infinitesimal de calor que é absorvida pelo sistema e dW é a quantidade infinitesimal de trabalho realizado sobre o sistema. O trabalho infinitesimal exercido pelo ambiente sobre o sistema é igual a:

$$dW = -pdV \quad \text{Equação 2.13.2}$$

Em que p é a pressão do sistema e dV é a variação infinitesimal do volume. Note que, se a parcela expande, dV é positivo e o trabalho feito sobre o sistema é negativo (ou o trabalho realizado pelo sistema é positivo). Devido a essa expansão, caso o sistema não troque calor, $dU < 0$ e a energia interna infinitesimal do sistema irá decrescer. Do contrário, se a parcela contrair, $dV < 0$, $dW > 0$ e se $dQ = 0$ a energia interna do sistema aumentará.

Um processo termodinamicamente reversível é definido como aquele em que o sistema troque propriedades infinitesimalmente de um estado de equilíbrio para o

outro. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, o calor adicionado em um sistema durante um processo reversível dQ_{rev} é dado por (Wexler e Seinfeld, 1991):

$$dQ_{rev} = TdS \quad \text{Equação 2.13.3}$$

Em que S é a entropia do sistema. A entropia é outra propriedade do sistema (como a temperatura, volume e pressão), que mensura o grau de desordenamento do mesmo; quanto maior a desordem, maior será a entropia. Combinando a Equação 2.13.3 com a equação da 1ª lei da termodinâmica:

$$dU = TdS - pdV \quad \text{Equação 2.13.4}$$

A Equação 2.13.4 somente é válida para um sistema fechado. Assumindo que o sistema é fechado, e se o número de mols de todas as espécies $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ permanecer constante, então a mudança na energia interna U depende somente das variações de S e V , matematicamente:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) \quad \text{Equação 2.13.5}$$

E então, o diferencial de U será dado por:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n} dn_i \quad \text{Equação 2.13.6}$$

Nesta expressão, o índice n , nas duas primeiras derivadas parciais, implica que os totais de espécies são constantes durante a variação em questão. Por outro lado, a última derivada parcial em um sistema fechado $dn = 0$, então, o último termo é nulo. A partir da Equação 2.13.4, pode-se escrever:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV = TdS - pdV$$

Equação 2.13.7

$$\therefore T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) \quad e \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)$$

Definindo-se o potencial químico μ_i como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)$$

Equação 2.13.8

Então, a Equação 2.13.6 torna-se:

$$dU = TdS + (-p)dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Equação 2.13.9

O potencial químico μ_i possui um comportamento termodinâmico análogo a pressão ou temperatura. Entende-se que a diferença no potencial químico provoca a mudança de fase em uma reação química ou transferência de massa. O potencial químico, μ_i , contribui para a discussão no que compete à mudança na composição do aerossol (Seinfeld and Pandis, 1998).

2.14 Energia Livre de Gibbs

Cálculos da variação, dU , da energia interna do sistema U requerem a estimativa da mudança de sua entropia S , volume V e número de moléculas n_i . Em aplicações na química atmosférica, é inconveniente trabalhar com entropia e volume como variáveis independentes. Temperatura e pressão possuem maior utilidade. O

estudo de processos atmosféricos pode, portanto, ser simplificado introduzindo outras variáveis termodinâmicas, além da energia interna U . Uma das mais úteis é a energia livre de Gibbs, definida como:

$$G = U + pV - TS \quad \text{Equação 2.14.1}$$

Diferenciando:

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad \text{Equação 2.14.2}$$

Sendo dU para qualquer condição do sistema (aberto ou fechado), a partir das equações 2.13.6 e 2.13.7:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \text{Equação 2.14.3}$$

Portanto a Equação 2.14.2 torna-se:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \text{Equação 2.14.4}$$

A Equação 2.14.4 é a base da termodinâmica química. Pode-se simplificar para um sistema onde a temperatura e pressão são constantes por:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \text{Equação 2.14.5}$$

Na condição do sistema não variar a sua composição química, isto é, $dn_i = 0$, o sistema possuirá energia livre de Gibbs constante. Aproximando por diferenças finitas:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^k \mu_i \Delta n_i \quad \text{Equação 2.14.6}$$

Em condições de equilíbrio químico, $dG=0$, tem-se a relação, Equação 2.14.7 para reações singulares e em qualquer fase dos produtos e reagentes:

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{Equação 2.14.7}$$

Onde ν_i é o coeficiente estequiométrico da reação química (Seinfeld e Pandis, 1998).

2.15 Conteúdo de Água Líquida em Aerossóis

A água é um importante componente do aerossol atmosférico. Em valores baixos de umidade relativa, as partículas de aerossol compostas de sais inorgânicos são sólidas. Porém, quando a umidade relativa do ambiente aumenta, a partícula mantém-se sólida, até que a umidade relativa atinja o valor limite característico da partícula. Nesse valor limite, a partícula sólida inicia a incorporação espontânea de água, produzindo uma solução aquosa saturada. A umidade relativa na qual ocorre a transição de fases é denominada como umidade relativa de deliquescência (URD). O contínuo aumento da umidade do ambiente leva a condensação de mais água na solução salina, a fim de manter o equilíbrio termodinâmico (Wexler e Seinfeld, 1991).

Por outro lado, se a umidade relativa de uma partícula aquosa (úmida) decresce, ocorre a evaporação do conteúdo de água incorporado no aerossol. Não obstante, a solução não cristalizará na URD, mas permanecerá supersaturada até uma umidade relativa extremamente baixa que permitirá a cristalização (Junge,

1977). As umidades relativas de deliquescência de alguns sais inorgânicos, que são constituintes comuns dos aerossóis, são apresentadas na tabela 2.15.1.

Tabela 2.15.1 – Umidade relativa de deliquescência de solução eletrolítica a 298 K.

<i>Sal Inorgânico</i>	<i>URD (%)</i>
KCl	84,2
NH ₄ Cl	84,2
NaCl	75,3
NaNO ₃	74,3
(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂	69,0
NH ₄ NO ₃	61,8
NaHSO ₄	52
NH ₄ HSO ₄	40

Através dos valores da tabela 2.15.1 pode-se estimar a URD em função da temperatura **T**, através da relação (Tang and Munkelwitz, 1994):

$$URD(T) = URD(298K) \cdot EXP \left\{ \frac{\Delta H_s}{R} \left[A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - B \ln \frac{T}{298} - C(T - 298) \right] \right\} \quad \text{Equação 2.15.1}$$

Onde A, B e C são constantes de solubilidades da espécie; e ΔH_s é a entalpia da espécie em 298 K. As constantes de solubilidade e entalpia para os principais sais inorgânicos são apresentadas na tabela 2.15.2.

Dado um valor de umidade relativa, existirão espécies em fases diferentes: sólida ou aquosa. Para umidades relativas menores que a URD, a energia livre de Gibbs do sal em fase sólida é menor do que a fase aquosa, para o mesmo valor de umidade relativa e, portanto, o sal permanece no estado sólido. À medida em que a UR aumenta, a energia livre de Gibbs da fase aquosa diminui, e na UR torna-se

igual a energia livre da fase sólida. Caso a UR continue a crescer, a fase aquosa representará a menor energia de estado e a partícula espontaneamente começará a absorver água para formar uma solução saturada (Finlayson-Pitts et al., 2000).

Tabela 2.15.2 – Constantes de solubilidade e entalpia de sais dissolvidos em água em função da temperatura (298 K).

<i>Sal</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	ΔH_s (kJ mol^{-1})
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,1149	$-4,489 \times 10^{-4}$	$1,385 \times 10^{-6}$	6,32
Na_2SO_4	0,3754	$-1,763 \times 10^{-3}$	$2,424 \times 10^{-6}$	-9,76
NaNO_3	0,1868	$-1,677 \times 10^{-3}$	$5,714 \times 10^{-6}$	13,24
NH_4NO_3	4,298	$-3,623 \times 10^{-2}$	$7,853 \times 10^{-5}$	16,27
KCl	-0,2368	$-1,453 \times 10^{-3}$	$-1,238 \times 10^{-6}$	15,34
NaCl	0,1805	$-5,310 \times 10^{-4}$	$9,965 \times 10^{-7}$	1,88

A transição da deliquescência é acompanhada por um aumento significativo na massa da partícula. Quando a UR atinge o ponto de URD, as energias de fase tornam-se iguais. Todavia, caso a UR continue a decrescer, para que a partícula mantenha o baixo estado de energia (fase sólida), toda a água presente na partícula deve evaporar. Isto não é favorável, pois o núcleo de condensação possui partículas sólidas de sal vizinhas que são higroscópicas. Na atmosfera, onde estas partículas estão suspensas no ar, esta transição não é favorecida e a partícula permanece líquida até atingir uma UR significativamente menor que a URD (Finlayson-Pitts et al., 2000).

2.16 O sistema amônia-ácido nítrico como exemplo

Amônia e ácido nítrico podem reagir na atmosfera para formar nitrato de amônio, NH_4NO_3 , como visto anteriormente, R.11. O nitrato de amônio é formado em áreas caracterizadas por altas concentrações de amônia e ácido nítrico, além de baixas concentrações de sulfato.

Dependendo da UR do ambiente, o nitrato de amônio pode existir em fase sólida ou como solução aquosa de NH_4^+ e NO_3^- . Concentrações de equilíbrio de NH_3 e HNO_3 gasosos, e a concentração resultante de NH_4NO_3 aquoso ou líquido podem ser calculadas a partir de princípios fundamentais termodinâmicos, utilizando o método apresentado por Stelson e Seinfeld (1982).

O procedimento é composto de diversos passos, sendo necessário o *input* de temperatura e umidade relativa do ambiente. Primeiramente, o estado de equilíbrio do NH_4NO_3 é definido, se a umidade relativa é menor que a umidade relativa de deliquescência (URD), dada por:

$$\ln(\text{URD}) = \frac{723,7}{T} + 1,6954 \quad \text{Equação 2.16.1}$$

Então, o estado de equilíbrio do NH_4NO_3 é sólido. Por exemplo, a 298K a URD corresponde a 61,8%, enquanto que para 288K é 67%. Utilizando a relação dada pela Equação 2.14.7 e sendo a reação dada por R.11, pode-se escrever:

$$\mu_{\text{NH}_3} + \mu_{\text{HNO}_3} = \mu_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \quad \text{Equação 2.16.2}$$

Pode-se escrever o potencial químico de um gás ideal em função da temperatura e pressão, $\mu_i(\mathbf{T}, \mathbf{P})$:

$$\mu_i(T, P) = \mu^0(T, 1\text{atm}) + RT \ln p \quad \text{Equação 2.16.3}$$

Onde, $\mu^0(\mathbf{T}, \mathbf{P})$ é o potencial químico padrão de i em função da temperatura e pressão de 1 atm. Utilizando as definições de potencial químico e Equação 2.16.3:

$$\text{EXP} \left[\frac{-\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{HNO}_3} + \mu_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{RT} \right] = K_p(T) = P_{\text{NH}_3} P_{\text{HNO}_3} \quad \text{Equação 2.16.4}$$

Portanto, a constante de dissociação K_p é igual ao produto das pressões parciais de amônia e ácido nítrico. A constante K_p também foi estimada por Hall (1984) através da Equação 2.16.5 em unidades de ppb^2 .

$$\ln K_p = 84,6 - \frac{24220}{T} - 6,1 \ln \left(\frac{T}{298} \right) \quad \text{Equação 2.16.5}$$

A partir da Equação 2.16.5, pode-se concluir que, dada uma UR menor do que o ponto de deliquescência, as temperaturas menores corresponderão aos menores valores da constante de dissociação, o que diminuirá o valor de equilíbrio da fase gasosa da amônia e ácido nítrico. Em outras palavras, sob baixas temperaturas o equilíbrio do sistema muda para a fase aerossol, aumentando a massa da partícula de NH_4NO_3 .

2.17 Modelos termodinâmicos

O conhecimento do estado físico e da composição do aerossol atmosférico é de grande importância devido ao seu papel nos processos atmosféricos. Os sais inorgânicos compreendem 25 a 50% da massa total do material particulado fino, e, em conjunto com a água, consistem em uma porção significativa da massa do aerossol, principalmente em ambientes com alta umidade relativa. Os sais inorgânicos majoritários são constituídos de amônio, sódio, sulfato, nitrato e cloreto (Wexler e Seinfeld, 1991).

A fim de calcular a massa e a composição do aerossol, uma aproximação comum é considerar que as espécies voláteis na fase de partícula e gás estão em equilíbrio químico. Apesar de esta consideração mostrar-se válida em muitas situações, existem casos em que o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico é maior em comparação com o tempo despendido na interação das partículas com o meio. Neste cenário, o equilíbrio não é válido e um modelo termodinâmico deve ser aplicado. Além da questão do tempo de interação das partículas com o meio, a suposição de equilíbrio químico em uma atmosfera urbana

é válida apenas para partículas da moda grossa e ambientes frios (Fountoukis e Nenes, 2007b).

A força motriz que conduz a transferência de massa entre as fases gasosa e de aerossol (sólida + líquida), advém do equilíbrio químico, e para tanto, o conhecimento da termodinâmica do aerossol é essencial para a modelagem da composição e estado físico dos mesmos. Os cálculos oriundos do equilíbrio termodinâmico aplicado ao sistema aerossol resultam em tarefa computacional considerável, pois envolvem a solução de diversas equações não lineares. Em condições de baixa umidade relativa (UR), as soluções aquosas dos aerossóis possuem uma concentração elevada de íons, que levam a um comportamento não linear. E, portanto, modelos termodinâmicos são essenciais para equacionar o problema do aerossol (Nenes et al., 1998).

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Serão apresentadas nesta seção diferentes metodologias que abrangem diferentes campanhas experimentais. Assim, cabe destacar em primeiro lugar as diferentes campanhas experimentais que serão tratadas neste trabalho, são elas:

Campanhas:

A. Amostragem em túneis (Jânio Quadros e Rodoanel I)

Parte I: Discute-se o efeito da frota veicular e emissões veiculares na composição química do material particulado fino solúvel através de dados obtidos em duas campanhas em túneis no ano de 2011.

B. Modelagem Estatística e Aspectos Termodinâmicos dos Íons no Material Particulado

Parte II: Nesta campanha avaliou-se a aplicação de modelos estatísticos lineares no intuito de descrever o comportamento do amônio. Além disso, também discute-se a aplicação do modelo ISORROPIA II para os dados da campanha anterior.

C. Avaliação da acidez e distribuição de tamanho do aerossol na RMSP

Parte III: Nesta campanha avaliou-se a distribuição de tamanho (através do amostrador MOUDI) e a acidez do material particulado na RMSP durante uma campanha no inverno de 2012.

D. Amônia: fator de emissão e sazonalidade na RMSP

Parte IV: Os dados de amônia gasosa obtidos através de impingers para a campanha do túnel Jânio Quadros é apresentado a fim de mensurar o fator de emissão da espécie na RMSP

Parte V: Nesta seção será discutida a sazonalidade da espécie na RMSP. Os dados foram obtidos a partir de um monitoramento contínuo durante 2013 e 2014.

Os materiais e métodos empregados nas campanhas A, B, C e D serão melhor detalhados nos subitens a seguir. Além dos métodos experimentais das respectivas campanhas, os métodos estatísticos e tratamento de dados serão apresentados nesta seção do trabalho. De modo geral, todas as análises estatísticas descritivas e multivariadas foram realizadas utilizando a plataforma R na versão 3.2.1 e o pacote "*openair*" (Carslaw and K. Ropkins, 2012a; Carslaw and Ropkins, 2012b; Team, 2012a). Para o tratamento de figuras e dados, os *softwares* OriginPro 2015, Office e a própria plataforma R foram utilizadas.

Campanha A: Amostragem em túneis

3.1 Amostragem em túneis - Jânio Quadros e Rodoanel I

A primeira campanha amostral destacada nesta seção foi realizada dentro do túnel Jânio Quadros (JQ) e na região externa (Parque do Povo - PP) no período de 4 a 14 de maio de 2011. O túnel Jânio Quadros possui uma extensão de 1,9 km com tráfego a partir do centro comercial (uma entrada) em direção aos bairros (duas saídas), sendo esta direção invertida todas as manhãs entre 5:00 e 9:00h. O túnel Jânio Quadros é caracterizado por tráfego intenso, pois conecta importantes vias de acesso entre bairros da zona Oeste da cidade, além de possuir uma frota circulante majoritária de veículos leves - LDVs. Essas características tornam o túnel em um potencial candidato para avaliação da contribuição dos catalisadores de três vias na formação do aerossol secundário inorgânico. O túnel de 1,9 km de comprimento e duas faixas de rolamento possui ventilação realizada através de ventiladores de velocidades ajustáveis - modelo fan - e a velocidade máxima dentro do túnel era de 70 km h^{-1} , ainda assim variações bruscas ocorreram devido a grandes congestionamentos em horário variados. O ponto onde as amostragens e monitoramento contínuo foram realizados localizava-se aproximadamente a 850m da entrada principal. O sítio externo - Parque do Povo (PP) - localiza-se perto da entrada principal do túnel. Cameras de tráfego foram utilizadas para contagem manual da frota durante o período do experimento.

Outra campanha intensiva para medida de poluentes gasosos e material particulado foi realizada no túnel Rodoanel I (TRA, também conhecido como Túnel Jesus). A campanha foi realizada no período de 6 a 18 de julho/2011. O túnel Rodoanel I caracteriza-se por um túnel rodoviário, conectando grandes rodovias do Estado de São Paulo, além de interligar as regiões do interior com a capital e o Porto de Santos. O TRA possui 1,7 km de comprimento, com 4 faixas de rolamento, localiza-se entre as rodovias Anhanguera e Castelo Branco (sentido do tráfego), em que os veículos leves podem trafegar com velocidades de até 90 km/h, e os pesados 70 km/h. Assim como na campanha do túnel Jânio Quadros, o material particulado ($MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$) foi amostrado no interior do túnel, e em uma região circunvizinha. O ponto de amostragem foi, aproximadamente no centro da parte interna do túnel. O ponto fora do túnel distanciava-se em 3km da saída principal, e localizava-se em posto da Polícia Rodoviária Federal, o que garantia além do fornecimento de energia elétrica, segurança dos recursos materiais e humanos empregados. A principal diferença, no que diz respeito à frota circulante, entre os túneis é a maior participação de veículos pesados (transporte de produtos manufaturados), e, por isso, a comparação entre os túneis é desejável.

3.2 Material Particulado Fino e Grosso

O material particulado ($MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$) foi amostrado na parte interna e externa dos túneis. Os amostradores de material particulado foram distintos, o modelo dicotômico automático Partisol (Thermo Fisher Scientific) foi utilizado na região interna; e o modelo Tupiniquim (modelo AFG, "amostrador fino e grosso") na externa.

O período de amostragem estendeu-se ao período total das duas campanhas- 04 a 14 de maio/2011 no túnel Jânio Quadros e 6 a 18 de julho de 2011 no túnel Rodoanel I. As amostragens do material particulado fino e grosso iniciaram às 08:00h do dia 04/05/2012, quarta-feira, e finalizaram às 08:00h do dia 14/05/2012, sábado, no TJQ. Na região externa ao túnel (PP), os períodos de amostragem foram de 12 horas, cobrindo o período de 08:00h até 20:00h, seguido pela amostragem de

20:00h até as 08:00h do dia seguinte; e no interior do túnel a amostragem foi dividida em 3 períodos: 08:00h até 14:00h, 14:00h até 20:00h e 20:00h até 08:00h do dia seguinte. A fim de tornar mais simples a representação, classificaram-se os períodos de: (i) 08:00h a 14:00h, como D; (ii) 14:00h a 20:00h, como T; e (iii) 20:00h a 08:00h, como N. Para as amostragens na área externa (PP), classificou-se como D, o período de 08:00h até 20:00h.



Figura 3.2.1 – Diagrama de imagens das regiões dos túneis Rodoanel I ($23^{\circ}27'17.51''S$ e $46^{\circ}47'26.02''O$) e Jânio Quadros ($23^{\circ}35'15.69''S$ e $46^{\circ}41'35.87''O$) na Região Metropolitana de São Paulo. Figuras obtidas através do Google Earth e fotos durante o experimento.

A campanha realizada no túnel Rodoanel I foi iniciada às 08:00h do dia 06/07/12, e finalizada às 20:00h do dia 16/07/12, para ambos os sítios (TRAO e TRA). De forma similar a campanha do túnel Jânio Quadros, os períodos de amostragem foram distintos para região interna (amostragens de 8h/8h/12h) e externa do túnel (amostragens de 12h/12h). A fim de manter a mesma formatação para a apresentação dos dados, utilizou-se a mesma classificação de períodos como descrito anteriormente.

Em cada localidade, as amostras foram obtidas com filtros de policarbonato com $16,7 \text{ Lmin}^{-1}$ de fluxo total, sendo $1,7 \text{ Lmin}^{-1}$ direcionado para a coleta do material particulado grosso e o restante para as partículas finas. Antes e após da amostragem, os filtros foram submetidos à análise gravimétrica, conforme detalhada na seção seguinte.

3.3 Instrumentos e Condições Analíticas para a Análise do Material Particulado

No material particulado a análise gravimétrica foi realizada por pesagem dos filtros antes e depois da amostragem com balança micro-analítica Mettler Toledo MX5, com precisão de $1 \mu\text{g}$. Os filtros permaneceram em ambiente controlado ($22 \pm 2^\circ\text{C}$ e $45 \pm 3\%$ de umidade relativa) por 24h antes das pesagens em triplicata. O processo de extração da matéria solúvel dos filtros foi realizado a partir da agitação mecânica dos filtros imersos em água deionizada - $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (10 ml) por 60 minutos, seguida de filtração (filtro MILEX de poro $0,22 \mu\text{m}$) e congelamento até o momento das análises por cromatografia de íons.

As análises cromatográficas de espécies iônicas majoritárias inorgânicas (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e NH_4^+) e orgânicas (acetato, formiato e oxalato) no material particulado foram realizadas por sistema cromatográfico modular Metrohm modelo 850 com detecção condutométrica e amostrador automático. Destaca-se que os resultados apresentados como F^- tem contribuição das espécies fluoreto, acetato e glicolato. Porém a análise mais detalhada destas espécies não fazem parte do escopo do presente trabalho.

As condições analíticas para determinação dos ânions inorgânicos e orgânicos foram: coluna aniônica Metrosep A-Supp5 (250mm x 4mm), solução eluente de Na_2CO_3 $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ / NaHCO_3 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; vazão de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$; coluna supressora Metrohm e regenerante solução de H_2SO_4 50 mmol L^{-1} - água deionizada sob vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$. Para determinação dos cátions as condições analíticas foram: coluna catiônica Metrosep modelo C2 150 (150 x 4 mm) da Metrohm, eluente solução de ácido tartárico 4 mmol L^{-1} / ácido dipicolínico $0,75$

mmol L⁻¹, fluxo 1,0 mL min⁻¹ e sistema de supressão eletrônico Metrohm. A quantificação foi realizada com curva de calibração externa, a partir de padrões de concentrações conhecidas dos íons.

Campanha B: Modelagem Estatística e Aspectos Termodinâmicos dos Íons no Material Particulado

3.4 Modelo Termodinâmico do Aerossol - ISORROPIA II

Uma fraqueza de grande parte modelos termodinâmicos concentra-se na modelagem da transição entre as fases de partícula e gás dos compostos. O modelo termodinâmico ISORROPIA considera essa deficiência, incorporando um algoritmo para resolver a URD de um aerossol misto, isto é, a umidade relativa de deliquescência mútua (URDM), possibilitando a otimização do processo de transição entre as fases e propiciando maior robustez aos resultados. Além dessas características, o modelo considera que as partículas são internamente mistas, ou seja, partículas de mesmo tamanho possuirão a mesma composição química.

O sistema modelado pelo ISORROPIA faz a divisão das espécies inorgânicas no aerossol atmosférico nas três fases apresentadas a seguir:

- i. Fase gasosa: NH₃, HNO₃, HCl, H₂O;
- ii. Fase líquida: NH₄⁺, Na⁺, H⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, OH⁻, H₂O, HNO_{3(aq)}, HCl_(aq), NH_{3(aq)}, H₂SO₄;
- iii. Fase sólida: (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, (NH₄)₃H(SO₄)₂, NH₄NO₃, NH₄Cl, NaCl, NaNO₃, NaHSO₄, Na₂SO₄.

O modelo termodinâmico ISORROPIA (do grego equilíbrio) foi originalmente desenvolvido na Divisão de Química Atmosférica e Marinha da Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, parte integrante da Universidade de Miami. A última versão concebida do modelo é a 2.1, ou também chamada de ISORROPIA II,

e inclui uma série de avanços em relação à primeira versão, entre elas (<http://isorroopia.eas.gatech.edu>, acesso em 10/09/2012):

- (i) Adição de novas espécies no balanço: Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} ;
- (ii) Formação de 10 novos possíveis sais;
- (iii) Mudança no algoritmo de cálculo do coeficiente de atividade;
- (iv) Coeficientes de atividade da água são extraídos do modelo E-AIM – Extended Aerosol Inorganic Model - (<http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>)

O ISORROPIA II desenvolve cálculos dos equilíbrios químicos entre as espécies inorgânicas envolvidas com um balanceamento de alta precisão e eficiência computacional. A solução da partição do equilíbrio químico (aerossóis e gases) pode ser obtida a partir de duas classes de problemas: o direto e o reverso. A solução para o problema direto leva em consideração as reações no sentido dos reagentes para os produtos (reagentes \rightarrow produtos), ou seja, utiliza as concentrações dos gases precursores das partículas; porém a solução do problema reverso utiliza as concentrações extraídas do material particulado amostrado, resolvendo as reações no caminho inverso (produtos \rightarrow reagentes) (Fountoukis e Nenes, 2007a).

Independente da classe do problema, o ISORROPIAII prediz quais espécies podem existir na forma de gás ou partículas, além de calcular as suas concentrações no equilíbrio químico. Os aerossóis podem ser prescritos no modelo como termodinamicamente estáveis, ou seja, os sais precipitam se a saturação é excedida; e metaestáveis, onde os sais não se precipitam em condições de super saturação. Para o caso estável, o aerossol pode estar em fase líquida, sólida ou ambas, enquanto que na condição de metaestável configura-se uma solução aquosa (Seinfeld e Pandis, 1998).

As rotinas do ISORROPIAII consistem em considerar as reações químicas entre as espécies: Na^+ , H_2SO_4 , NH_3 , HNO_3 , HCl , Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} presentes na atmosfera, calcular os seus respectivos coeficientes de atividade e umidades relativas de deliquescência, mútuas ou não. As reações de equilíbrio químico consideradas no modelo estão descritas na tabela 3.4.1. Através das reações de

equilíbrio, observam-se todas as espécies que podem existir no aerossol, e sua respectiva fase (sólida ou aquosa) (Mellon, 2009)

Tabela 3.4.1 – Reações relativas às constantes de equilíbrio das espécies consideradas no ISORROPIAII.

R.1) $\text{HSO}_4^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	R.2) $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$
R.3) $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq})$	R.4) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$
R.5) $\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$	R.6) $\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCl}(\text{aq})$
R.7) $\text{HCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$	R.8) $\text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$
R.9) $\text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq})$	R.10) $\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$
R.11) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	R.12) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
R.13) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	R.14) $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$
R.15) $\text{NaNO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$	R.16) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g})$
R.17) $\text{NaHSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+ (\text{g}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq})$	R.18) $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq})$
R.19) $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	R.20) $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$
R.21) $\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$	R.22) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{NO}_3^- (\text{aq})$
R.23) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{NO}_3^- (\text{aq})$	R.24) $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$
R.25) $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	R.26) $\text{KHSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{K}^+ (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq})$
R.27) $\text{KNO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{K}^+ (\text{aq}) + \text{NO}_3^- (\text{aq})$	R.28) $\text{KCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{K}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$
R.29) $\text{MgSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	R.30) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{NO}_3^- (\text{aq})$
R.31) $\text{MgCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	R.32) $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$

Os dados de entrada para o modelo consistem em arquivos de dados separados para rodadas sequenciais, isto é, cada linha do arquivo é composta de 10 números separados por um delimitador. Dentre estes, os primeiros oito números representam as concentrações das espécies descritas anteriormente, seguidos das condições de umidade relativa e temperatura. De maneira que cada linha representa

condições diferentes, e, conseqüentemente, geram soluções distintas. As unidades (mmolm^{-3} ou mgm^{-3}) são especificadas, assim como o tipo de problema (direto ou reverso) no cabeçalho do arquivo de entrada.

Métodos Estatísticos:

3.5 Regressão Linear e Múltipla

Em linguagem estatística, considera-se que em uma população a variável de interesse, também denominada de variável dependente, é afetada de maneiras diversas por outras variáveis, denominadas variáveis independentes. Os modelos de regressão têm por finalidade avaliar a resposta (variável dependente) em relação a um conjunto de variáveis independentes. O modelo mais simples que relaciona a resposta Y a uma variável quantitativa independente X é a equação da reta (Venables e Ripley, 2002):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X \quad \text{Equação 3.5.1}$$

Onde β_0 é o intercepto da variável dependente, e β_1 é a inclinação da reta (taxa de variação de Y por unidade de X). Para uma dada equação estes são chamados de constantes. Uma equação dessa forma é denominada de modelo determinístico, pois não há erro associado, portanto para qualquer valor de X é possível prever Y exatamente através da equação. Os modelos determinísticos não são realísticos em muitos casos, pois a variável dependente não pode ser descrita adequadamente pela equação determinística de uma ou mais variáveis quantitativas independentes (Carslaw e K. Ropkins, 2012; R Team, 2012).

O modelo que representa as situações reais de processos da natureza é composto por um erro aleatório, ε , onde tal termo representa a diferença entre a observação e valor previsto pela equação determinística. O erro aleatório leva em consideração todos os fatores desconhecidos e não previstos que não foram considerados no modelo.

Como os valores das constantes β_1 e β_0 são desconhecidos, necessita-se de métodos matemáticos para estimar a melhor equação para uma população. O método dos mínimos quadrados é a técnica de referencia para esse tipo de determinação. Esta técnica é baseada na minimização do erro, comumente denominado de resíduo. Por resíduo entende-se a diferença entre a variável dependente prevista e a observada ($y - \hat{y}$). Portanto, o método dos mínimos quadrados consiste em definir os valores das constantes β_1 e β_0 que minimizem $\sum (y - \hat{y})^2$.

Em diversas situações, a variável dependente só pode ser descrita pelo arranjo de diversas variáveis independentes, ou termos de grau maiores. A regressão múltipla que relaciona a resposta de y pode ter diversas formas, matematicamente pode ser expressa por:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k^p + \varepsilon \quad \text{Equação 3.5.2}$$

A escolha do grau p para a variável independente x_k depende da situação experimental. Para um conjunto amostral que tente relacionar a variável dependente y com a extensão direta de diversas variáveis independentes utiliza-se a regressão múltipla de primeira ordem, i.e., quando $p = 1$ para todas as variáveis. Os diferentes coeficientes são chamados de inclinações parciais, ou coeficientes parciais. Em uma regressão de primeira ordem, o coeficiente parcial de uma variável representa a taxa de variação da variável dependente quando todas as outras variáveis independentes são mantidas constantes. Uma consideração importante na análise múltipla de primeira ordem é de que se assume que há propriedade aditiva entre as variáveis independentes.

Um parâmetro importante na descrição de um modelo de regressão é o coeficiente de determinação, R^2 . O coeficiente de determinação é definido como a proporção da variabilidade da variável dependente, y , que está contida nas variáveis independentes, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$. O parâmetro R^2 é calculado por:

$$R^2 = \frac{S_{yy} - SSE}{S_{yy}} \quad \text{Equação 3.5.3}$$

Onde SSE indica a somatória quadrática do erro, e $S_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}$. Uma propriedade importante do coeficiente de determinação é estar limitado entre 0 e 1. O coeficiente de determinação não possui uma relação com os coeficientes de correlação entre das variáveis independentes. E devido a correlação entre as próprias variáveis independentes, em geral observa-se que $R^2 < r_{yx1}^2 + \dots + r_{yxk}^2$ (Manly, 2008; Venables, W. N. e Ripley, 2002).

3.6 Critério de Informação de Aikake (AIC)

Em 1951, Kullback e Leibler quantificaram o significado de informação relativo a modelos estatísticos. Introduz-se o conceito de que f representa a realidade ou a verdade; tal função não possui parâmetros; utiliza-se a função g como um modelo de aproximação. Onde a informação K-L $I(f, g)$ é a perda de informação quando o modelo g é utilizado para aproximar-se de f ; tal conceito é definido para funções contínuas a partir da integral (Akaike, 1974, 1973):

$$\begin{aligned} I(f, g(\cdot|\theta)) &= \int_{\Omega} f(x) \log \left(\frac{f(x)}{g(x|\theta)} \right) dx \\ &= \int_{\Omega} f(x) \log(f(x)) dx - \int_{\Omega} f(x) \log(g(x|\theta)) dx \end{aligned} \quad \text{Equação 3.6.1}$$

Portanto, o melhor modelo estatístico é aquele que perde a menor quantidade de informação em relação aos demais; isto é equivalente a minimizar a função $I(f, g)$ ao utilizar g . Em outras palavras, pode-se conceituar a informação de K-L como a “distância” entre a realidade e o modelo.

Em 1994, Aikake apresentou para a comunidade científica um rigoroso método de seleção de modelos baseados na informação de K-L e na teoria de probabilidades. Em suma, observou-se que o bias dependia do número de parâmetros estimados na aproximação da função g . Na literatura o método AIC é comumente referenciado como um método robusto para avaliar a perda de informação de um modelo (Bozdogan, 2000; Burnham, 2004). Cabe ressaltar que os valores individuais de AIC não possuem interpretação, pois eles contem diversas

constantes arbitrárias e são afetados pelo tamanho do espaço amostral (encontra-se na literatura valores variando entre -600 até 340.000). Portanto, é necessário que durante a análise de modelos através do critério de informação de Aikake se observe a variação, assim sendo:

$$\Delta_i = AIC_i - AIC_{\min} \quad \text{Equação 3.6.2}$$

Onde AIC_{\min} é o menor valor de AIC para um modelo específico. A partir desta transformação o melhor modelo terá variação nula, enquanto todos os outros modelos terão valores positivos. Portanto, é possível avaliar diferentes modelos estatísticos nas seguintes categorias (Akaike et al., 1998; Burnham, 2004): (i) $0 < \Delta_i < 2$, substancialmente representativos; (ii) $4 < \Delta_i < 7$, parcialmente representativos; (iii) $\Delta_i > 10$, não representativos.

Essa maneira de classificar os modelos a partir dos intervalos de Δ_i é mais eficaz para identificar os modelos mais plausíveis dentre os candidatos. Cabe ressaltar que o critério de informação de Aikake não diz se algum modelo é significativo ou se rejeita a hipótese nula (H_0); no entanto, ele compara modelos oriundos da mesma base de dados e indica qual dentre os possíveis candidatos possui o melhor ajuste.

3.7 Análise de Regressão Stepwise

O principal objetivo em uma análise de regressão é obter um número de candidatos que tenham a função de variáveis preditivas. O subconjunto de dados em um modelo de regressão deve ser o mais simples possível, enquanto mantenha a robustez e uma boa qualidade preditiva. Dessa forma, selecionar o subconjunto é um ponto crítico na análise de regressão, e uma maneira de selecionar as variáveis é através de parâmetros estatísticos como o teste *t-student* para a avaliação do modelo. No processo de construção do melhor modelo, considerou-se o Critério de Informação de Aikake (AIC) como um ferramenta para ponderar a acurácia e a previsibilidade. O processo foi realizado utilizando a linguagem de programação R (R

Team, 2012) dentro do pacote "MASS" com o algoritmo de análise *stepwise* (Venables e Ripley, 2002). O algoritmo implementa um processo semi automatizado, onde as variáveis são adicionadas e removidas do modelo sucessivamente baseadas no valor de AIC para cada passo.

Para o escopo deste trabalho, a análise *stewise* foi aplicada para o conjunto de dados referentes à composição química da fração solúvel do material particulado fino da campanha de túneis, especificamente o túnel Jânio Quadros.

Campanha C: Avaliação da acidez e distribuição de tamanho do aerossol na RMSP

3.8 Campanha de Inverno de 2012

A campanha de inverno de 2012 foi iniciada no dia 15/08 estendendo-se até dia 05/09, exceto os finais de semana (sábados e domingos) na cidade de São Paulo no terraço do prédio principal do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Os dados apresentados limitam-se à quantificação e determinação dos íons da fração solúvel do material particulado. As medidas do material particulado analisado foram obtidas através de impactador em cascata com dez diferentes estágios de corte – MOUDI (Microorifice Uniform Deposit Impactor); em cada um destes estágios (ver tabela 3.8.1) as partículas são agrupadas, e podem ser analisadas a partir de diferentes intervalos de tamanho do aerossol. Além dos estágios com seus respectivos diâmetros de corte, o impactador também possui um estágio final denominado AF (*after filter*), onde partículas ultrafinas são separadas com diâmetros na faixa de 0.010 μm . A respeito dos filtros, utilizaram-se filtros de policarbonato para cada um dos dez diferentes estágios, e um filtro de Teflon para o estágio AF.

Tabela 3.8.1 – Relação dos diâmetros de corte para cada estágio do impactador em cascata MOUDI.

Estágio	Diâmetro (μm)
S0	18
S1	10
S2	5.60
S3	3.20
S4	1.80
S5	1.00
S6	0.56
S7	0.32
S8	0.18
S9	0.10
S10	0.056
AF	< 0.020

Campanha D: Fator de emissão e sazonalidade da amônia na RMSP

3.9 Impingers e Coleta de Amônia Gasosa

A amostragem de amônia gasosa foi realizada simultaneamente dentro e fora do túnel Jânio Quadros, através de sistemas *impingers* em duplicata contendo solução absorvedora de 20 ml de H_2SO_4 (concentração $0,1\text{mmol L}^{-1}$), fluxo volumétrico menor que 1L min^{-1} (calibrado com fluxômetro ALLBORG modelo G com 1% de acurácia). Os sistemas foram conectados com tubos de PTFE e continham sistema de filtro de iodeto de potássio (KI) e carvão ativo, para reduzir a presença de material particulado e espécies oxidantes (Coelho et al., 2010). Foram obtidas 82 soluções receptoras (em duplicatas) correspondentes às amostragens de amônia no túnel e na região externa do túnel. A determinação de amônia foi realizada através da análise por injeção em fluxo - FIA - acoplado com um sistema de difusão gasosa e detecção condutométrica sem contato. Detalhes da metodologia serão abordados a seguir.

3.10 Determinação de $\text{NH}_3(\text{g})$ – O Método FIA-GD-C⁴D

A análise química por injeção em fluxo ou FIA, é um processo que tem como base a inserção da amostra em um fluido carregador que transporta a mesma para um detector. Dentre as principais vantagens deste método analítico destacam-se: (i) a necessidade de pouca vidraria; (ii) a adição de os reagentes por confluência, minimizando o consumo de reagentes (Reis, 1996); e (iii) menor manipulação das amostras evitando contaminação .

O sistema FIA combinado com separadores por difusão de gás – GD (gás-diffusion) – é apropriado na determinação da concentração de amônio, pois os componentes não interferem nas medidas. Nesta técnica, os íons de amônio são convertidos em amônia (gás) em meio alcalino, mediada por uma membrana hidrofóbica conectada a uma solução receptora. Um tipo de detecção simples para sistemas de injeção em fluxo é a do tipo condutométrica sem contato (Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection– C⁴D), onde a resposta do detector é dada a partir das diferenças de condutividade entre o eletrólito e o analito (Braz et al., 2011; Nogueira, 2011).

Portanto, o sistema FIA acoplado com separadores por difusão de gás e detecção condutométrica sem contato, FIA-GD-C⁴D, mostra-se um procedimento analítico eficiente para a análise de concentrações de amônio em soluções. Especificamente, a variação do sinal da condutividade é resultante da neutralização parcial entre a solução receptora ácida e a amostra injetada, sendo este sinal convertido em $[\text{NH}_4^+]$ ao final do processo. A concentração de amônia gasosa foi convertida através de curva de calibração externa com soluções padrões.

As condições analíticas do sistema FIA-GD-C⁴D consistiram em: bomba peristáltica Ismatec, modelo IPC-8, injetor de amostras manual provido de alça de amostragem de 50 μL e célula de difusão gasosa com canais de 0,1 mm de profundidade, 1 mm de largura, 12 mm de extensão. As medidas de condutância com detecção condutométrica sem contato operaram em 560 KHz e amplitude de 2 V (pico a pico). A célula de detecção era composta de um capilar de sílica fundida de 0,53 mm de diâmetro interno, e com separação entre os eletrodos de 1 mm. Os

sinais de potencial, proporcional à condutância da solução, foram obtidos através de sistema de aquisição e tratamento de dados. No sistema de difusão gasosa utilizou solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sob vazão de $200 \mu\text{L min}^{-1}$ no canal doador, e HCl $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ sob vazão de $60 \mu\text{L min}^{-1}$ foi empregada como solução receptora de NH_3 (Alves Brito-Neto et al., 2005; Braz et al., 2011).

3.12 Monitoramento Contínuo de Amônia

Nesta seção do trabalho serão apresentadas as informações referentes a campanha realizada no portal principal da Universidade de São Paulo com um monitor em tempo real, o Picarro G2103. O analisador Picarro G2103 é um monitor em tempo real, capaz de mensurar razões de mistura da ordem de partes por trilhão (ppt) de amônia. Ademais o intervalo de temperatura de funcionamento varia de -10 a 45°C , e o tempo de resposta para um incremento de 0 a 3ppb é menor que 30s. As medidas abrangiram o período do final da primavera e início do verão, 9/11 a 17/12 de 2013. Essa primeira etapa da campanha foi realizada a fim de verificar a correlação entre emissões diretas de CO e amônia veiculares. Os dados de monóxido de carbono foram obtidos da rede de monitoramento de qualidade do ar da CETESB, utilizando o monitor INNOVA modelo de série 1316.

Em sequência, o equipamento foi transferido para o terraço do prédio principal do IAG/USP, a coleta de dados foi reiniciada no dia 19 de dezembro de 2013 e seguiram ininterruptamente até o final de 2014. O segundo local de amostragem está afastado de vias de tráfego intenso (aproximadamente 3km do portão principal) e são medidas que representam uma massa de ar com menor influência de fontes locais para avaliar a sazonalidade das concentrações urbanas desta espécie. No intuito de avaliar a sazonalidade de amônia atmosférica, utilizaram-se os dados referentes à estação IPEN/USP da CETESB (adquiridos através da plataforma QUALAR, e localizada a 800m do IAG) para os poluentes NO_x , $\text{MP}_{2.5}$ e CO. Além dos dados referentes aos poluentes, compararam-se os dados para todo o período de 2014 com dados meteorológicos adquiridos da estação meteorológica do IAG localizada na Água Funda.

Capítulo 4 - Apresentação e Análise dos Resultados

Parte I - Análise preliminar da composição iônica e da representatividade dos compostos inorgânicos no material particulado nos túneis Rodoanel I e Jânio Quadros

Nos itens 4.1 até 4.4, serão apresentados os dados referentes às campanhas experimentais realizadas nos túneis Rodoanel I (TRA) e Jânio Quadros (TJQ), avaliando-se concentração em massa, composição iônica e representatividade dos compostos inorgânicos no material particulado fino e grosso.

Campanha A: Experimentos em túneis

As amostragens em túneis foram realizadas no período de 4 a 14 de maio e de 6 a 18 de julho de 2011. Nesses dois períodos houve poucos eventos de precipitação leve, tendo ocorrido nos dias 09/05 (0,2 mm), 07 e 13/07, ambos com 0,1 mm de precipitação acumulada. Em julho, as temperaturas foram um pouco menores, 15,8 °C, que em maio com média de 18,3°C. Os dias mais frios foram entre 07 e 09 de julho com as mínimas abaixo de 10 °C. Em relação aos ventos, julho apresentou condições de calmaria ($<3 \text{ km h}^{-1}$) praticamente em todo o período, enquanto que em maio isso ocorreu apenas no dia 6 ($2,7 \text{ km h}^{-1}$).

4.1 Caracterização das Frotas Veiculares

A classificação de veículos circulando nos túneis foi em função do tipo de combustível, sendo que os veículos leves (*light-duty vehicles*, LDVs) usam gasool (25% etanol + 75% gasolina) ou etanol hidratado e os veículos pesados (*heavy-duty vehicles*, HDVs) queimam diesel (com 5 % biodiesel). É importante destacar que no TJQ, os hDVs que circularam eram do tipo veículo urbano de carga (VUC) - máximo de 6,3m de comprimento. Enquanto que no TRA os HDVs foram ônibus e caminhões de grande porte. Outra diferença importante entre os dois túneis é que no TJQ há

maior diversidade de veículos, incluindo-se taxi (queimando gás natural veicular, GNV) e motocicletas (gasool sem qualquer tecnologia de catalisador). Como apresentado na seção 3 sobre as características físicas dos diferentes túneis Jânio Quadros e Rodoanel I, espera-se uma diferença no que diz respeito à frota veicular circulante em ambas as campanhas. A figura 4.1.1 apresenta os dados horários da circulação média horária a partir dos dados agregados da contagem veicular de 15 minutos, sendo posteriormente agregados para um fluxo médio horário. Os dados de contagem veicular para o túnel Jânio Quadros foram obtidos através de contagem manual a partir das filmagens. Em contrapartida, os dados da contagem referentes ao túnel Rodoanel I foram obtidos através de anéis magnéticos e cedidos pela CCR.

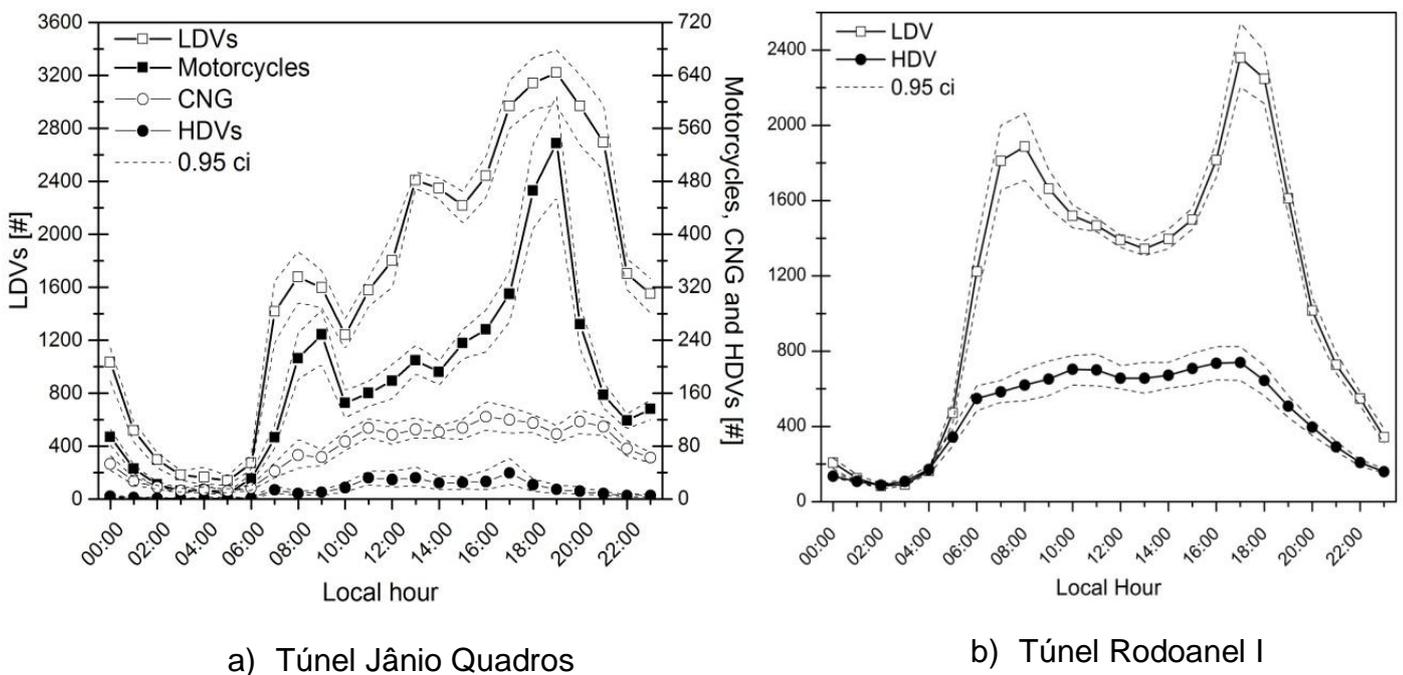


Figura 4.1.1 Variação horária da frota veicular dentro do túnel Jânio Quadros durante o período de 4 a 14 de Maio de 2011 (esquerda); e Rodoanel I durante o período de 6 a 18 de julho de 2011 (direita). Os veículos foram classificados em: *light-duty vehicles* (LDVs), *heavy-duty vehicles* (HDVs), Motocicletas e GNV/CNG. As linhas tracejadas apresentam os intervalos de confiança de 0.95.

Durante o experimento do TJQ, o número médio de veículos leves (LDVs) foi de 2247 veículos h^{-1} entre as 7:00 e 9:00, sendo o número máximo observado às 19:00, tal pico excedeu 3200 veículos h^{-1} . Os dados referentes à circulação média da

frota veicular encontram-se representados na figura 4.1.1. Cabe ressaltar o alto número de motocicletas no período das 07:00 até 09:00, chegando a 550 unidades h^{-1} às 19:00. Os HDVs apresentaram o menor número de unidades por hora. Considerando a representatividade do perfil da categoria de veículos que transitaram no TJQ durante o experimento, a gasolina/gasohol e o etanol foram os principais combustíveis queimados pela frota.

No Túnel Rodoanel I (TRA), apesar dos LDVs terem sido predominantes (Fig. 4.1.1b), o número de HDVs foi mais de dez vezes maior do que o observado no TJQ. O máximo registrado para a frota leve veicular foi de até 2400 unidades por hora. No TRA não houve contagem independente para motocicletas e para taxis. Outro ponto a observar entre os dois perfis é em relação ao formato bimodal para os LDVs, sendo que nos finais de semana o número total de veículos foi quase metade do observado durante a semana (Pérez-Martínez et al., 2014). Não foi observado um padrão bimodal para os HDVs no TRA, o que sugere que tais veículos circularam apenas em horários comerciais, e estão relacionados com atividades de logística industrial. Durante todo o período da manhã e tarde, observa-se no túnel Rodoanel I que o número de veículos pesados excede as 600 unidades por hora num padrão quase constante entre às 06:00 e 18:00 horário local. O que deixa evidente que a contribuição da queima de diesel e dos poluentes mensurados na campanha têm maior contribuição da queima de diesel/biodiesel. Portanto, conjuntamente os dois túneis (TJQ e TRA) são representativos da diversidade da frota veicular na RMSP.

Observa-se da figura 4.1.2 o ciclo diário médio de NO , SO_2 e MP_{10} para ambas as campanhas dos túneis obtidos através de monitores contínuos e agregados posteriormente. Cabe ressaltar o perfil bimodal mais marcado no óxido nítrico para o TJQ seguindo o perfil apresentado na figura 4.1.1. Outra observação fica por destacar a diferença nas escalas do NO , com valor do quantil de 95% de $3,5 \text{ ngm}^{-3}$, mas a escala da mesma espécie para o TJQ é de uma ordem de grandeza menor que a do TRA. A curva apresentada para o SO_2 segue o perfil dos HDVs dentro do TRA, o que é razoável com o maior número de veículos pesados e também da diferença de escala TRA: TJQ = 7:1. Outro fator importante é que os perfis de MP_{10} apresentam semelhanças mais marcadas do que as outras

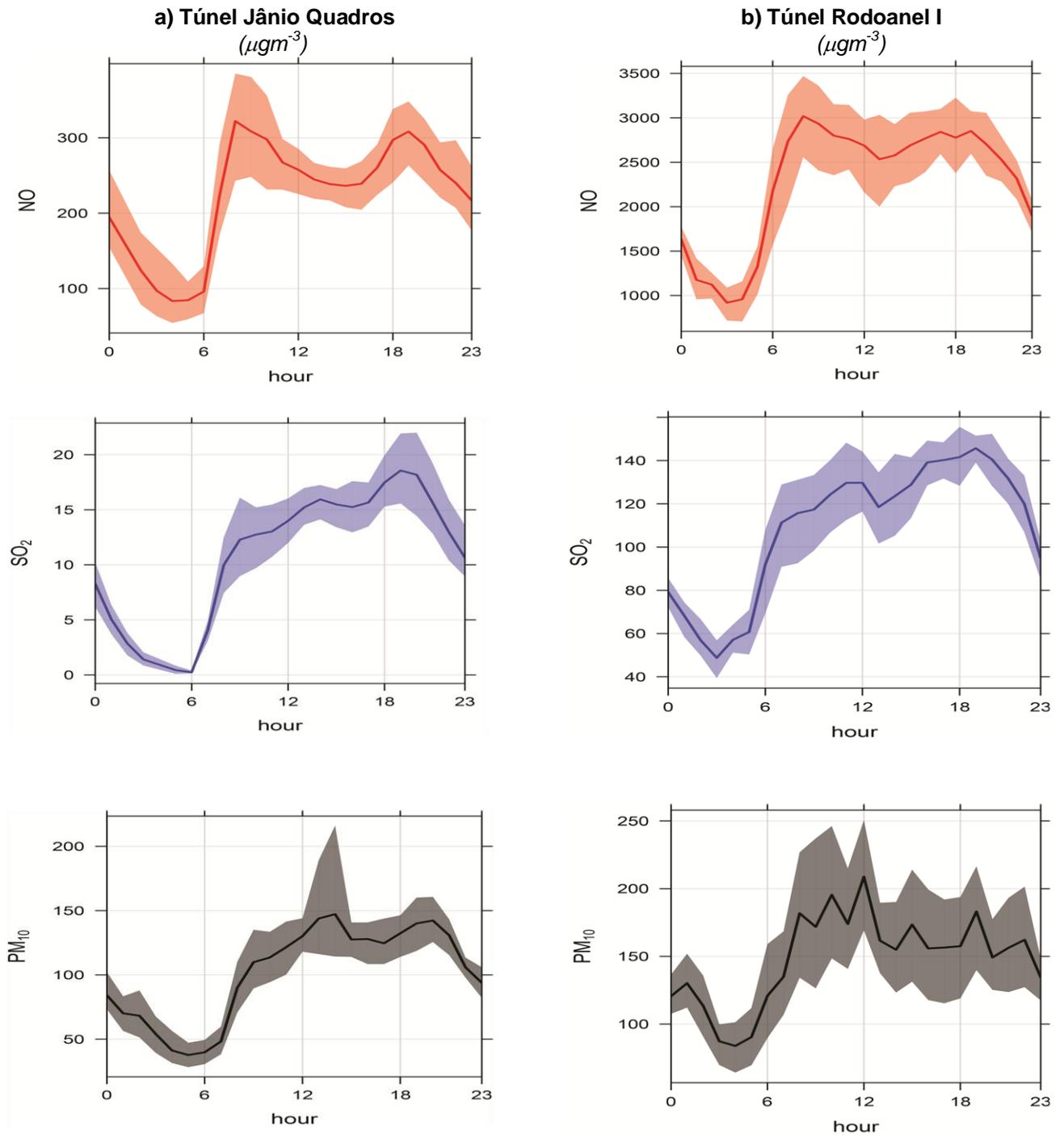


Figura 4.1.2 - Variação das concentrações médias horárias dos poluentes NO, SO₂ e MP₁₀, nos tuneis Janio Quadros (TJQ) e Rodoanel (TRA) medidos, respectivamente, de 4 a 14 de maio e 6 a 18 de julho de 2011 na região metropolitana de São Paulo.

espécies, a diferença entre as escalas também é significativamente menor para o material particulado. Tal resultado sugere a importância das reações e dos processos físicos na formação do material particulado. No painel de correlações (figura 4.1.3) apresenta as associações (Pearson) entre o tipo de veículos e as espécies. Observa-se que os HDVs do TJQ não apresentaram correlações positivas e significativas (> 0.6) para nenhuma das espécies, contudo no TRA os veículos pesados apresentaram os maiores scores. No dendograma apresentado a esquerda dos painéis, observa-se novamente que os HDV possuem um papel mais significativo no *cluster* das variáveis medidas continuamente para o TRA. Os resultados também sugerem o papel significativo da frota de motocicletas no TJQ para os valores observados - ver painel 4.1.3 à esquerda.

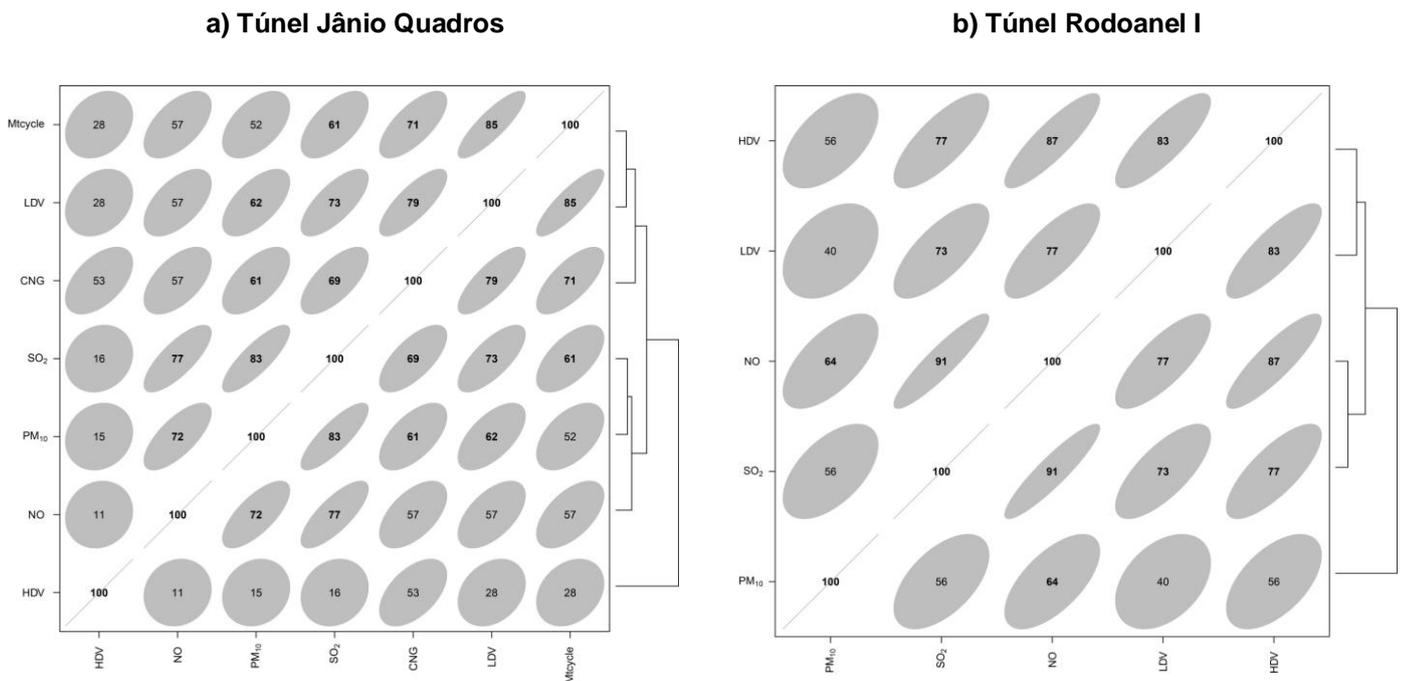


Figura 4.1.3 - Painel de correlação entre as espécies gasosas (SO₂ e NO) e do material particulado (MP₁₀) nos tuneis Janio Quadros (TJQ) e Rodoanel (TRA) medidos, respectivamente, de 4 a 14 de maio e 6 a 18 de julho de 2011 na região metropolitana de São Paulo. As elipses representam gráficos de dispersão, onde uma associação perfeita e positiva é apresentada por uma reta de 45° em relação ao eixo das abcissas. Os valores em negritos apresentam valores > 0.60 . O agrupamento em *clusters* das variáveis está apresentado à direita através do método ligação simples.

4.2 Caracterização do Material Particulado

A figura 4.2.1 apresenta os perfis da variabilidade da concentração em massa do MP material particulado fino ($MP_{2,5}$) e grosso ($MP_{2,5-10}$) na região fora (TJQ e TRA) e dentro (PP e TRAO) dos túneis. Nos finais de semana (07-08 de maio e 09-10 e 16-17 de julho) e durante a noite observaram-se as menores concentrações de $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ nas amostragens internas, que podem ser diretamente relacionados com a diminuição do número de veículos em circulação (Fig. 4.1.1). Por outro lado, esse efeito não foi claramente observado nas amostragens externas.

Cabe destacar que a região do Parque do Povo (PP), item (b), é uma região circundada com intenso tráfego de veículos (carros, ônibus e caminhões); observa-se que nesta região a moda fina apresentou máximos relativos nas amostras classificadas como N, isto é, com período de amostragem de 20:00h até 08:00h. Esse fato pode ser entendido a partir da característica do tráfego local, sendo que durante as primeiras horas da manhã – 06:00h até 08:00h – picos de congestionamentos são registrados na cidade. Portanto, além do intenso tráfego veicular do período noturno, após as 20:00h, as amostras classificadas como N, têm a contribuição do tráfego matutino. Além dessas características, o fato do PP estar em uma região externa ao túnel, o efeito da meteorologia é preponderante. Por exemplo, durante à noite há diminuição da camada limite planetária (CLP) que contribui para o aumento das concentrações no período N.

No interior do túnel Jânio Quadros (JQ), observou-se concentrações de $MP_{2,5-10}$ até 3 vezes maiores do que as de $MP_{2,5}$. Essa mudança pode estar relacionada com a ressuspensão de partículas do pavimento através da fricção dos pneus, maior nos períodos de não congestionamento. Porém, diferentemente do registrar maiores concentrações no período N (20:00h até 08:00h), a moda grossa no interior do túnel tende a registrar mínimos de concentração durante esse período. Além do menor efeito da diminuição da camada limite planetária, pois as amostragens são realizadas *indoor* – dentro do túnel.

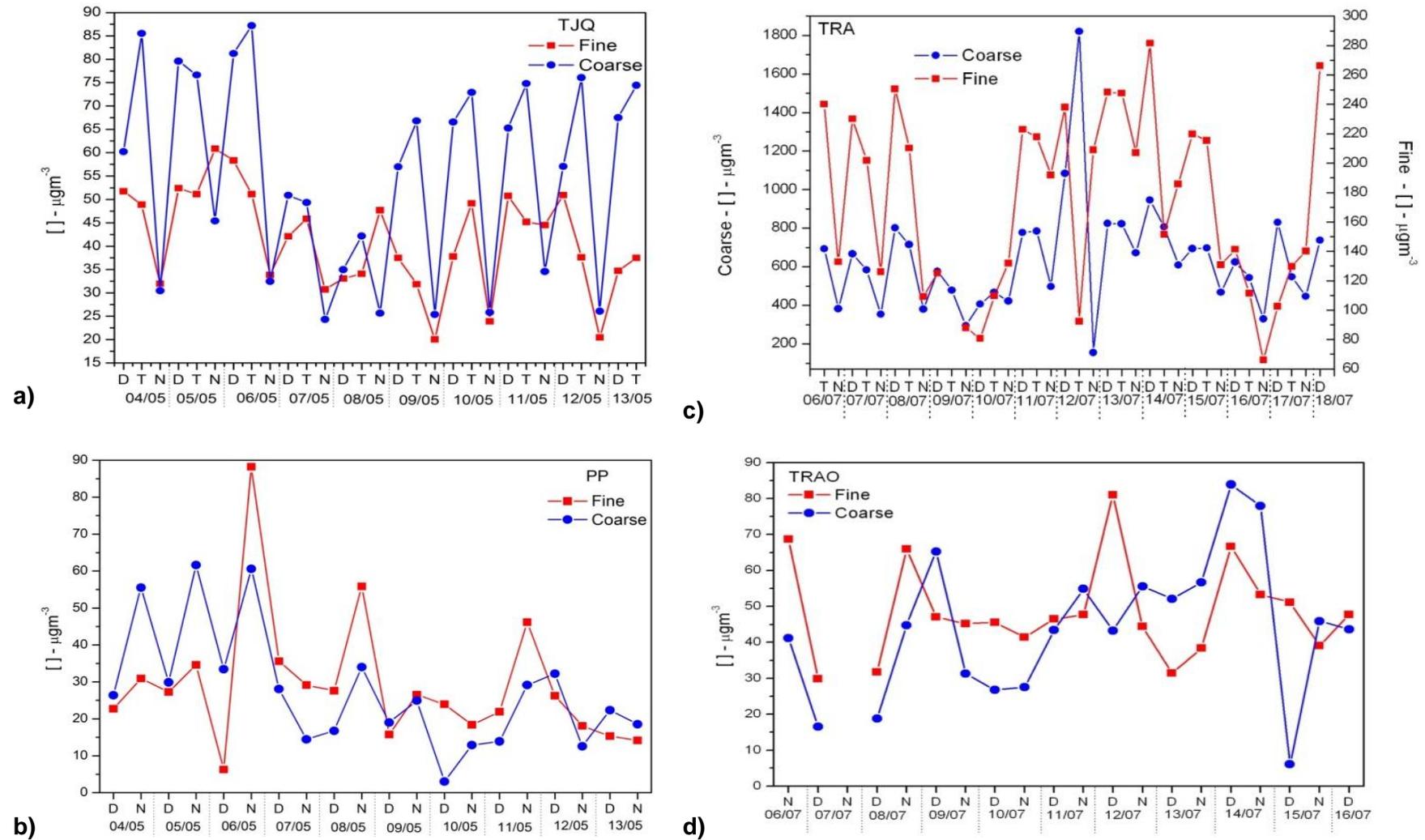


Figura 4.2.1 – Variação da concentração de partículas da fração fina e grossa na região externa (PP e TRA0) e interna (TJQ e TRA) na campanha dos túneis.

Na região externa ao túnel Rodoanel (Fig. 4.2.1.d) observam-se concentrações semelhantes às registradas na campanha do PP, porém diferentemente da campanha anterior, observam-se concentrações maiores da moda grossa em relação à fina em diversos períodos – destacam-se os dias 13/07 e 14/07 que registram a condição $MP_{10-2,5} > MP_{2,5}$ durante todo o período de amostragem. A figura 4.2.1 apresenta concentrações de $MP_{2,5-10}$ no TRA foram muito elevadas, atingindo pico de $1,8 \text{ mgm}^{-3}$ (Fig. 4.2.1.c), sendo que o valor máximo registrado na campanha do TJQ é duas ordens de grandeza menor do que o citado. Isso sugere que a maior quantidade de veículos pesados que utiliza o túnel, provoca um processo mecânico de ressuspensão de solo mais vigoroso.

4.3 Eletroneutralidade na Fração Aquosa do $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$

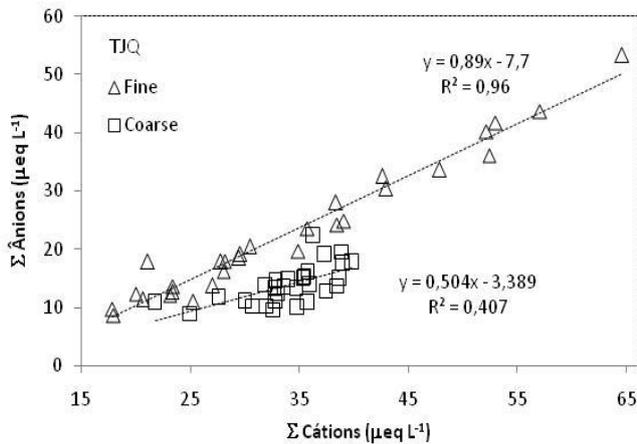
A condição de eletroneutralidade (balanço de cargas) para as amostras valida os dados para uma discussão ambiental, pois se todas as espécies iônicas majoritárias presentes na amostra foram analisadas, então a condição de eletroneutralidade deve se estabelecer (i. e., $\Sigma \text{ Cátions} = \Sigma \text{ Ânions}$). O balanço iônico considera o produto das cargas pela concentração em unidades de ($\mu\text{eq L}^{-1}$). O balanço iônico para o material particulado foi dividido de acordo com as modas (fina e grossa) do material particulado e as localidades (TJQ e PP), sendo estimado de acordo com as equações (Allan, 2004):

$\Sigma \text{ Cátions} = \Sigma \text{ Ânions}$, onde:

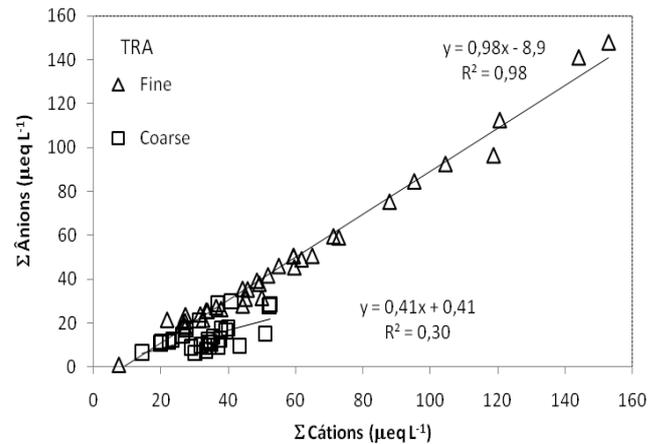
$$\Sigma A^+ = [\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2x[\text{Ca}^{2+}] + 2x[\text{Mg}^{2+}]$$

$$\Sigma B^- = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2x[\text{SO}_4^{2-}] + 2x[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

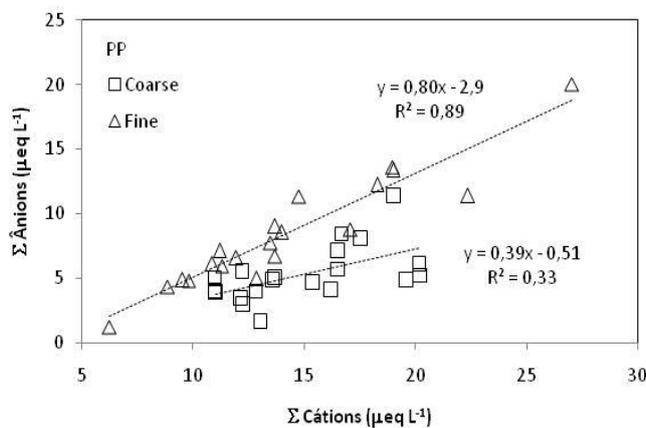
A Figura 4.3.1 apresenta as regressões lineares para o balanço de carga/massa do material particulado fino e grosso, e observa-se um ajuste linear mais adequado para a moda fina nas duas campanhas (TRA e TJQ). Apesar de o ajuste para a moda fina encontrar-se mais próximo do ideal ($Y=X$), existe um déficit de ânions (coeficiente angular < 1) em todas as frações analisadas.



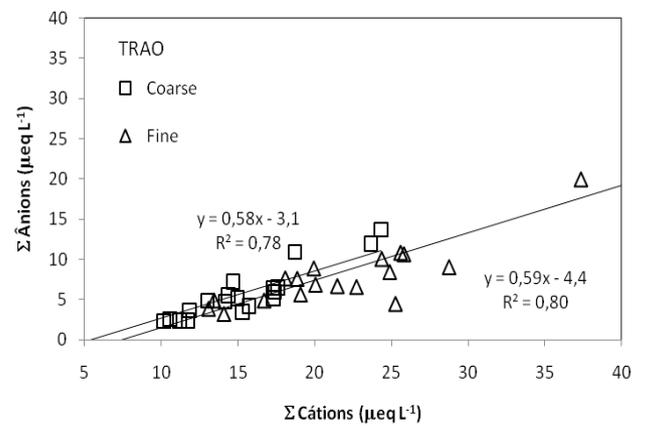
a) TJA - interno



c) TRA - interno



b) PP - externo



d) TRA0 - externo

Figura 4.3.1 - Balanço de carga-massa das espécies iônicas (em $\mu\text{eq L}^{-1}$) do material particulado fino e grosso na campanha do túnel Jânio Quadros: (a) TRA – interno; (b). TRA0 –externo; (c) TJA – interno e (d) PP externo.

Esse perfil é esperado devido à ausência de medidas do ânion HCO_3^- (bicarbonato), e dos ácidos carboxílicos (formiato, glicolato e oxalato), além do próprio ânion hidroxila. Esse déficit é mais pronunciado na fração grossa do material particulado, pois o CaCO_3 é o principal composto de rochas calcárias, sendo liberado para a atmosfera através da ressuspensão de partículas provenientes do desgaste do pavimento (construção civil) e não foi considerado nesta análise. Karanasiou et al.(2011), ressalta que os ânions carbonato e bi-

carbonato são espécies chave no balanço iônico da fase aquosa do material particulado. De forma a avaliar a ausência do íon carbonato, considerou-se o CO_3^{2-} como o ânion para contrabalancear o íon Ca^{2+} . Um ajuste melhor foi observado para ambas as modas no TJQ, entretanto o melhor ajuste foi para a moda grossa com nova inclinação foi de 0,84 ($R^2 = 0,78$). No TRA, as novas equações de reta para a fração fina e grossa foram: (i) $y = 1,01x - 4,49$ ($R^2 = 0,99$); e (ii) $y = 1,08x - 1,30$ ($R^2 = 0,89$), o que evidencia ajustes mais próximos da eletroneutralidade, porém há um excesso de ânions (coef. angular >1) na moda grossa. Na região externa ao túnel Rodoanel I, o material particulado fino apresentou um maior déficit de ânions, o que pode indicar uma maior participação de íons orgânicos e/ou formações de artefatos durante o período de amostragem.

A fim de calcular a representatividade dos íons em relação à massa total do material particulado, construiu-se a Figura 4.3.2, que apresenta a distribuição estatística e a variabilidade temporal de cada um dos sítios. Observa-se da campanha do túnel Jânio Quadros que a representatividade – exceto para a fração grossa do interior do túnel – não registrou valores menores do que 10% em relação à massa total, e com máximos além de 30% da massa total. Através da variabilidade temporal – itens a e b – observa-se que a moda fina apresenta maiores contribuições para a massa em relação à fração grossa. Isso reforça a relação entre emissão direta e material particulado fino. A representatividade na fração grossa no TJQ apresentou porcentagens menores em relação a todas as análises. Isso sugere que num ambiente de emissão veicular direta – no interior do túnel – os produtos da queima incompleta de combustível (compostos orgânicos) são mais significativos no material particulado grosso (longas cadeias carbônicas, espécies de massa molecular expressiva).

A partir da figura 4.3.2 itens c e d, observa-se um padrão semelhante ao apresentado pela representatividade dos íons nos dados da campanha do túnel Jânio Quadros. Não obstante, cabe ressaltar que a representatividade dos íons em relação à massa total das partículas grossas no interior do túnel Rodoanel I não é significativa. Esse fato corrobora com a hipótese deste material particulado ser oriundo do desgaste do pavimento, além disso, pode-se notar uma característica

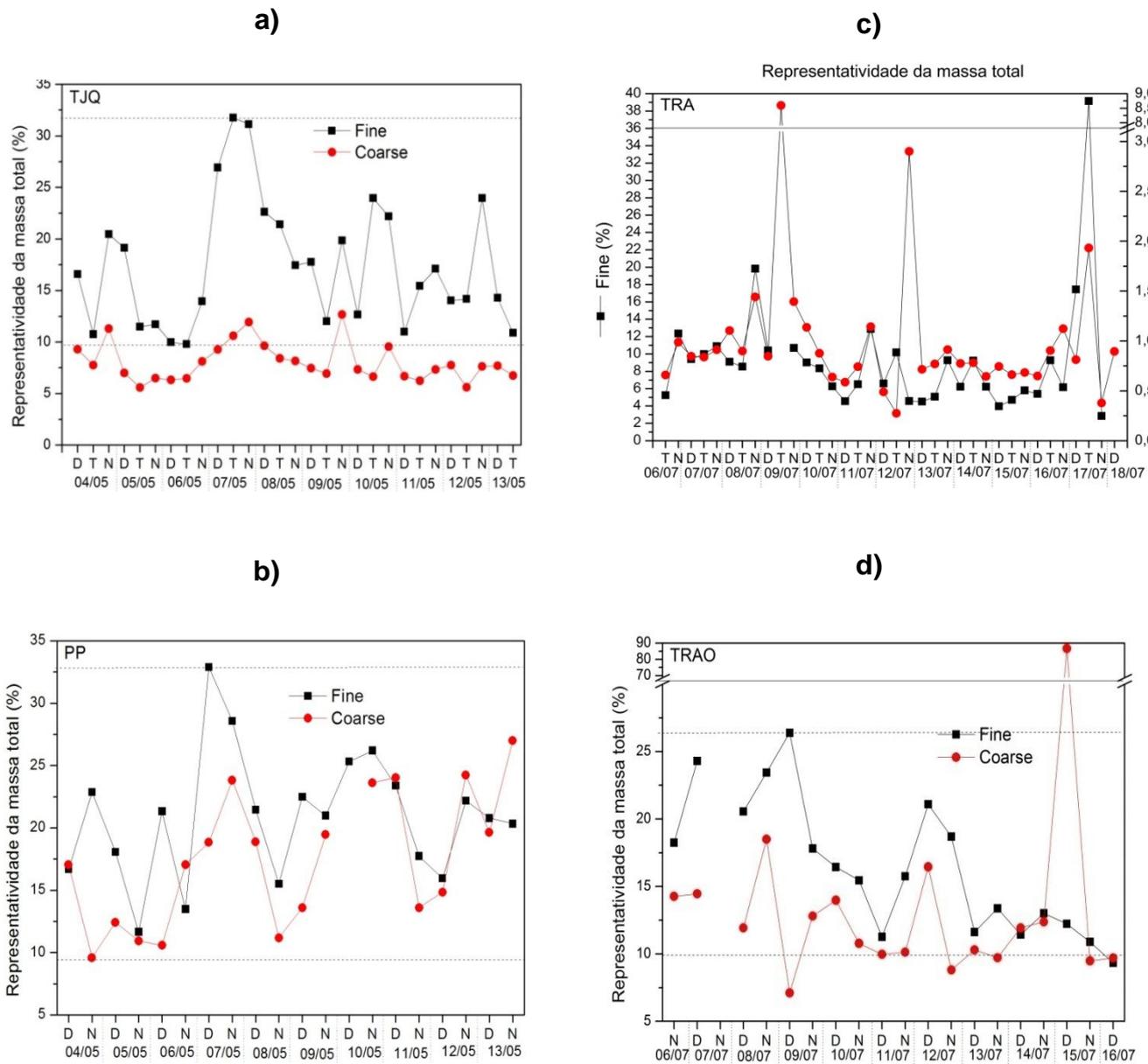


Figura 4.3.2 – Variação temporal da representatividade dos íons em relação à massa total do material particulado fino e grosso na região interna dos túneis (a: TJQ; c: TRA) e regiões externas (b: PP; d: TRAO).

altamente insolúvel. Em relação a Figura 4.3.2 (gráficos c e d), é significativa a melhor representatividade dos íons na região externa, todavia algumas amostras específicas registram 40% de sua massa somente a presença dos íons. No gráfico c, nota-se uma alta representatividade em uma amostra específica (15/07/2011 - D), tal amostragem foi desconsiderada para as análises posteriores por apresentar um total de massa coletada inferior a 7 μg .

Estudo anterior reporta uma maior dominância da fração orgânica na composição química do material particulado fino no TRA (Brito et al., 2013). Resultados apresentaram uma fração média de 59% na soma de compostos orgânicos (OM) e carbono elementar para o TJQ, mas no TRA essa soma ultrapassou os 90% o que também reforça a maior representatividade dos compostos inorgânicos no TJQ.

4.4 Análise da Fração Solúvel do $\text{MP}_{2.5}$ e $\text{MP}_{2.5-10}$

Através da extração aquosa do material particulado amostrado e análise por cromatografia iônica, determinaram-se as concentrações iônicas da fração solúvel em $\mu\text{mol L}^{-1}$. Em seguida considerando a fração do filtro e o volume de água deionizada para o processo de solubilização, além do volume de ar amostrado, calcularam-se as concentrações em massa por volume ($\mu\text{g m}^{-3}$) para cada íon a partir das respectivas massas molares. As Figuras 4.4.1 e 4.4.2 apresentam a distribuição estatística das concentrações iônicas observadas em ambos os experimentos dos túneis.

As concentrações dos ânions ácidos carboxílicos (formiato, glicolato e oxalato) não são apresentadas nos resultados seguintes devido à inconsistência na detecção para grande parte das amostras. Além destes últimos, as concentrações do íon fluoreto são medidas qualitativas, uma vez que o pico do cromatograma não possuía resolução suficiente e possuem interferência de outras espécies.

Analisando as concentrações iônicas da fração fina na campanha do túnel Jânio Quadros, cabe destacar que o TJQ apresentou máximos mais elevados – até $9 \mu\text{g m}^{-3}$ – do que as concentrações registradas no PP (fig. 4.4.1). Na moda fina, os

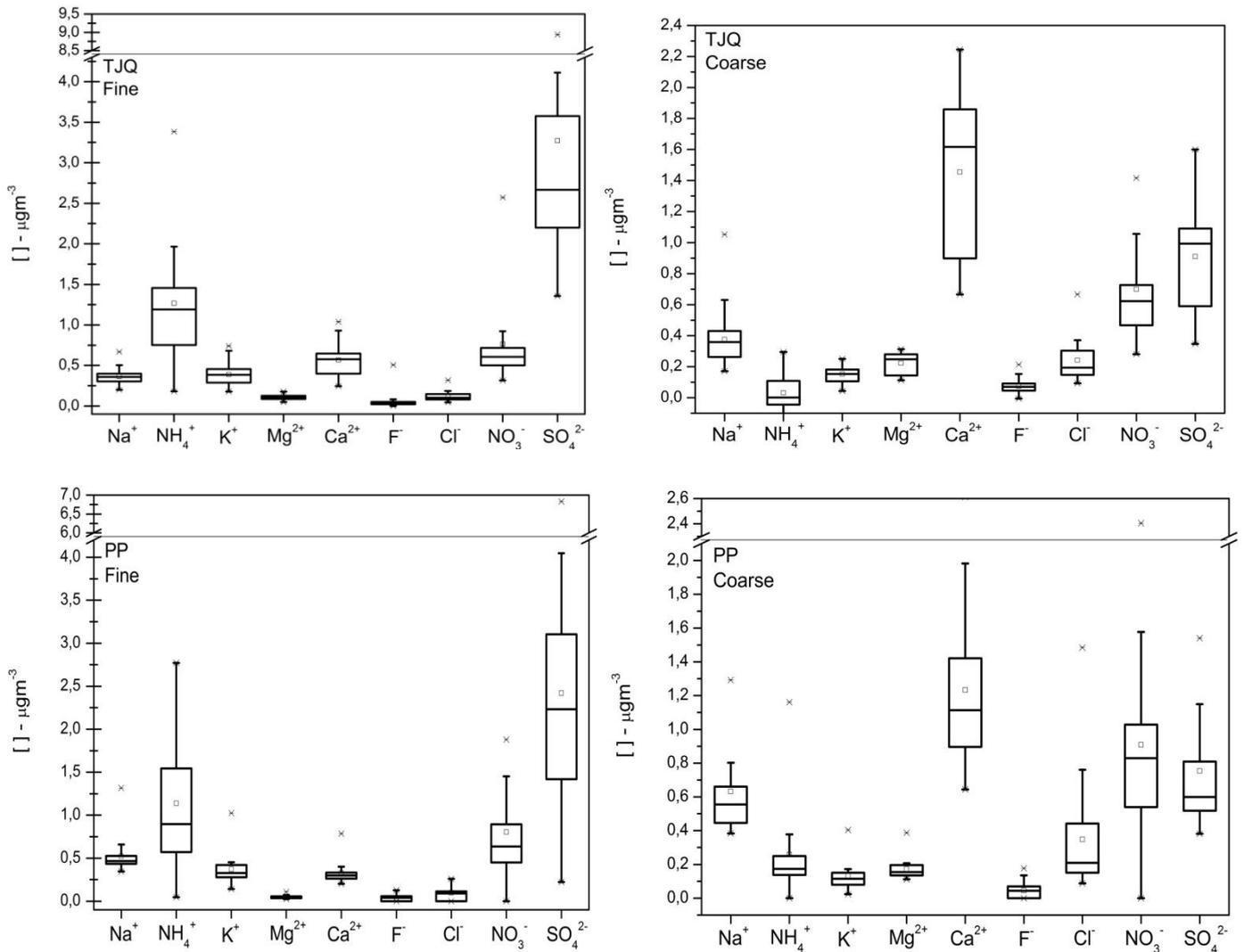


Figura 4.4.1 – Distribuição estatística (média, quantis superiores e inferiores e valores extremos) da concentração dos íons majoritários na fração solúvel do material particulado nas duas localidades: (i)TJQ – interior do túnel Jânio Quadros; e (ii) PP – região externa. Obs.: a notação F⁻ tem contribuição dos íons fluoreto, acetato e glicolato.

íons amônio e sulfato apresentam maiores médias e medianas no interior do túnel em relação à região externa; e, na moda grossa, observam-se concentrações menores (aproximadamente 1:4 da moda fina) em relação a todos os íons majoritários. O íon cálcio é dominante no material particulado grosso das duas localidades, o que é razoável devido ao desgaste do pavimento. Porém, um comportamento distinto em relação ao íon sulfato ocorre no material particulado

grosso, onde no TJQ as concentrações medianas atingem o quartil inferior (25%) do cálcio, o que denota uma participação significativa. E no PP observa-se que o nitrato é o segundo íon dominante na moda grossa.

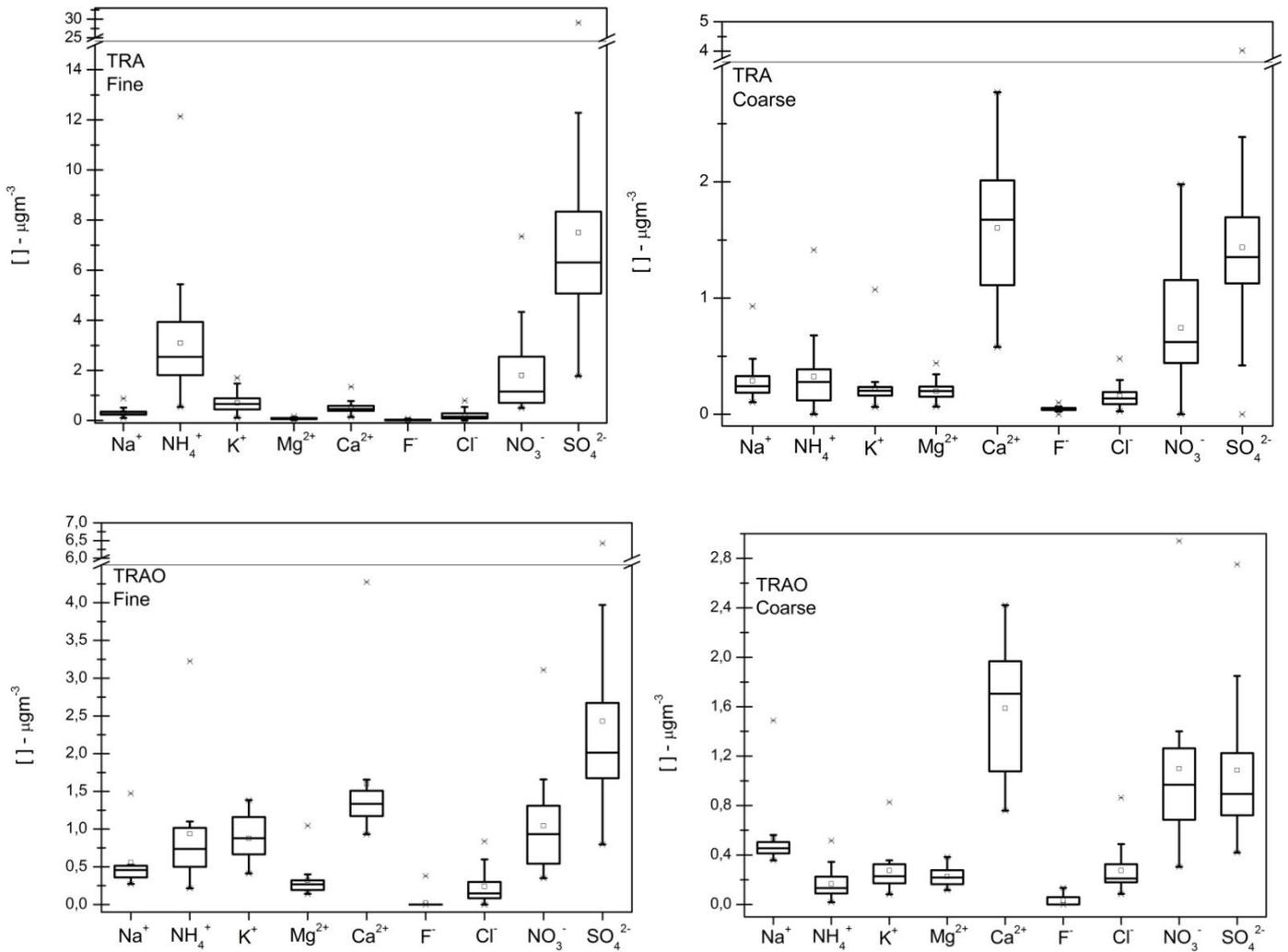


Figura 4.4.2 – Distribuição estatística (média, quatis superiores e inferiores e valores extremos) da concentração dos íons majoritários na fração solúvel do material particulado nas duas localidades: (i)TRA – interior do túnel Rodoanel I; e (ii) TRAO – região externa. Obs.: a notação F⁻ tem contribuição dos íons fluoreto, acetato e glicolato.

Observa-se da figura 4.4.2, que as concentrações do íon sulfato atingiram máximo de $30 \mu\text{gm}^{-3}$ na região interna do túnel Rodoanel I, o que indica o quão

diferente são as condições de cada uma das regiões de amostragem. Devido ao maior número de veículos pesados, queimando diesel, observam-se concentrações de nitrato e sulfato na região externa e interna do túnel Rodoanel I superiores aos do túnel Jânio Quadros (Fig. 4.4.1). O íon sulfato foi o dominante na moda fina do material particulado, sendo que sua concentração mediana dentro do TRA registrou valores de $6,0 \mu\text{g m}^{-3}$. Nota-se maior participação do íon nitrato na moda fina do TRA, o que é razoável visto a maior participação de emissores de NO_x . Essa disparidade não ocorre com o íon amônio, que apresentou concentrações medianas semelhantes em ambas as campanhas.

Tabela 4.4.1. Concentrações médias e desvio padrão da massa e íons no material particulado fino e grosso no Túnel Jânio Quadros (JQ) e Parque do Povo (PP), período de 4 a 14 maio de 2011. Obs.: a notação F^- tem contribuição dos íons fluoreto, acetato e glicolato.

		PP (outside tunnel)		JQ (inside tunnel)	
		PM_{fine}	$\text{PM}_{\text{coarse}}$	PM_{fine}	$\text{PM}_{\text{coarse}}$
Na^+	$\mu\text{g m}^{-3}$	0.52 ± 0.20	0.63 ± 0.27	0.36 ± 0.09	0.37 ± 0.17
NH_4^+		1.14 ± 0.71	0.26 ± 0.26	1.27 ± 0.69	0.03 ± 0.11
K^+		0.37 ± 0.20	0.13 ± 0.08	0.39 ± 0.13	0.15 ± 0.06
Mg^{2+}		0.05 ± 0.02	0.17 ± 0.06	0.10 ± 0.03	0.22 ± 0.07
Ca^{2+}		0.33 ± 0.12	1.23 ± 0.48	0.57 ± 0.20	1.45 ± 0.54
F^-		0.03 ± 0.04	0.05 ± 0.05	0.06 ± 0.09	0.07 ± 0.04
Cl^-		0.10 ± 0.08	0.35 ± 0.35	0.12 ± 0.06	0.24 ± 0.15
NO_3^-		0.80 ± 0.52	0.91 ± 0.53	0.76 ± 0.53	0.70 ± 0.30
SO_4^{2-}		2.42 ± 1.45	0.75 ± 0.32	3.27 ± 1.76	0.91 ± 0.33
Total Ions			5.76 ± 2.80	4.48 ± 1.71	6.91 ± 2.55
Massa		29.2 ± 17.9	27.5 ± 16.0	41.2 ± 10.8	55.0 ± 21.1

A tabela 4.4.1 apresenta as médias e os respectivos desvios padrão da massa total e dos íons no material particulado fino e grosso realizados durante a campanha do túnel Jânio Quadros. O valor médio da massa entre as diferentes localidades variou significativamente, e em maior escala para o MP grosso. É interessante notar que a participação do íon amônio na massa restringe-se ao MP fino, para ambas as localidades, o que pode indicar sua participação nos processos de nucleação dos aerossóis. Porém, o íon que apresenta o maior valor em $\mu\text{g m}^{-3}$, e,

portanto, maior representatividade na massa total do MP fino, é o sulfato. Em contrapartida, o íon cálcio possui a maior representatividade no MP grosso, o que pode ser atribuído à ressuspensão do solo e às atividades de construção civil.

Tabela 4.4.2. Concentrações médias e desvio padrão da massa e íons no material particulado fino e grosso região interna e externa do Túnel Rodoanel, período de 6 a 18 julho de 2011. Obs.: a notação F⁻ tem contribuição dos íons fluoreto, acetato e glicolato.

		TRAO (outside tunnel)		TRA (inside tunnel)	
		PM _{fine}	PM _{coarse}	PM _{fine}	PM _{coarse}
Na ⁺	μg m ⁻³	0.55±0.34	0.53±0.27	0.31±0.15	0.32±0.42
NH ₄ ⁺		0.94±0.73	0.17±0.12	3.09±2.08	0.17±0.39
K ⁺		0.88±0.28	0.28±0.18	0.71±0.35	0.21±0.21
Mg ²⁺		0.32±0.24	0.23±0.08	0.08±0.03	0.22±0.23
Ca ²⁺		1.60±0.90	1.59±0.51	0.54±0.23	1.72±1.74
F ⁻		0.02±0.09	0.03±0.04	0.02±0.02	0.02±0.08
Cl ⁻		0.24±0.24	0.27±0.18	0.21±0.18	0.18±0.26
NO ₃ ⁻		1.04±0.74	1.10±0.70	1.80±1.48	0.86±1.53
SO ₄ ²⁻		2.43±1.36	1.09±0.62	7.51±4.72	1.33±2.03
Total Ions			8,03±3,73	5,29±2,17	14,3±8,4
Massa		48.6±13.61	43.97±20.07	173±61.3	638±285

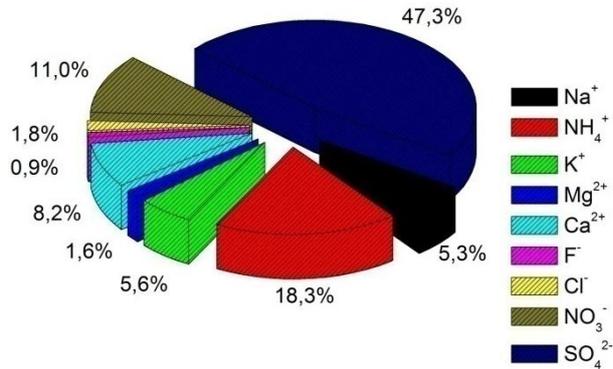
Os valores análogos para o experimento do túnel Rodoanel I são apresentados na tabela 4.4.2. Observa-se comportamento semelhante do íon amônio, i.e., se restringe ao material particulado da fração fina. A concentração em massa registrada para o material particulado grosso durante a campanha apresenta valores elevados de até 638 μgm⁻³ e fica evidente que a matéria solúvel do material particulado é restrita a <1% da massa total.

A fim de visualizar a participação de cada íon em sua respectiva fração do material particulado, construiu-se a Figura 4.4.3 para o túnel Jânio Quadros e Figura 4.4.4 para o túnel Rodoanel I, que apresentam a distribuição relativa dos mesmos. Este tipo de representação ressalta a importância de espécies que apresentam

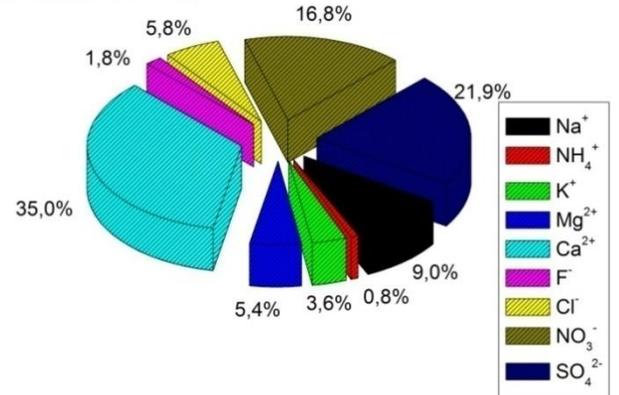
concentrações menores do que os íons dominantes, por exemplo, os íons de sódio, cloreto e magnésio. A partir da Figura 4.4.3, nota-se que:

- a) A participação do íon fluoreto nas amostras é desprezível, com percentuais menores que 2% para ambas as localidades (PP e JQ); não obstante, tal medida possui caráter qualitativo uma vez que outras espécies também interferiram nas concentrações apresentadas;
- b) A contribuição do sódio na fração fina atingiu 9% na distribuição total dos íons, o que demonstra que parte dessa espécie pode estar envolvida com emissão veicular direta;
- c) Na fração fina do material particulado, os íons amônio, sulfato e nitrato representam, conjuntamente, 77% da fração solúvel no TJQ; e 76% no PP. Isso indica a importância destas espécies tanto na emissão direta (dentro do túnel) quanto na formação do aerossol secundário, a partir de reações entre espécies provenientes da emissão direta de SO_x , NO_x e NH_3 .
- d) Na fração grossa do material particulado, os mesmos íons do item anterior, somam apenas 39% no TJQ e 43% no PP.
- e) O íon cloreto parece possuir uma participação desprezível na moda fina, porém na moda grossa a concentração relativa atingiu 5,8% no TJQ e 7,8% no PP.

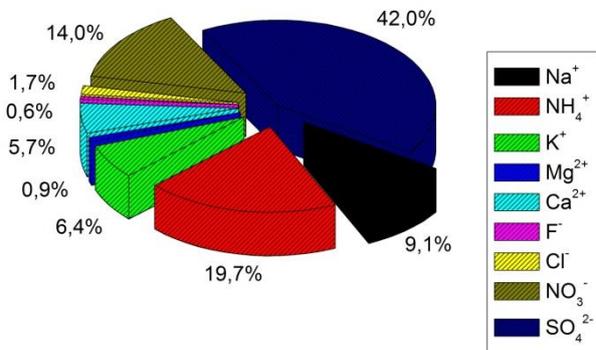
Relative Ion Distribution - [μgm^{-3}]
Fine Particulate Matter - TJQ



Relative Ion Distribution - [μgm^{-3}]
Coarse Particulate Matter - TJQ



Relative Ion Distribution - [μgm^{-3}]
Fine Particulate Matter - PP



Relative Ion Distribution - [μgm^{-3}]
Coarse Particulate Matter - PP

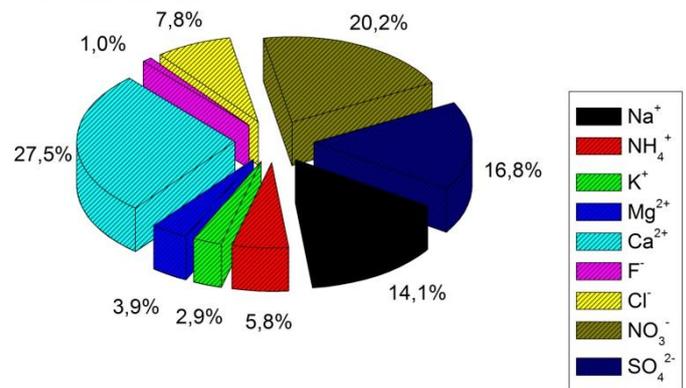


Figura 4.4.3 – Distribuição relativa dos íons da fração solúvel do material particulado nas duas localidades: (i)TJQ – interior do túnel Jânio Quadros; e (ii) PP – região externa. Obs.: a notação F^- tem contribuição dos íons fluoreto, acetato e glicolato.

Avaliando a distribuição relativa dos íons na campanha realizada no Rodoanel I através da figura 4.4.4, observa-se que o íon cálcio apresenta dominância na moda grossa do material particulado, e em valores semelhantes aos obtidos na campanha do túnel Jânio Quadros. Isso reforça a hipótese de que o desgaste do asfalto seja fator preponderante para as condições observadas em ambas as campanhas. Na fração da moda grossa do material particulado, nota-se que os íons sulfato, nitrato e cálcio correspondem a mais de 70% da massa total dos íons da fração solúvel.

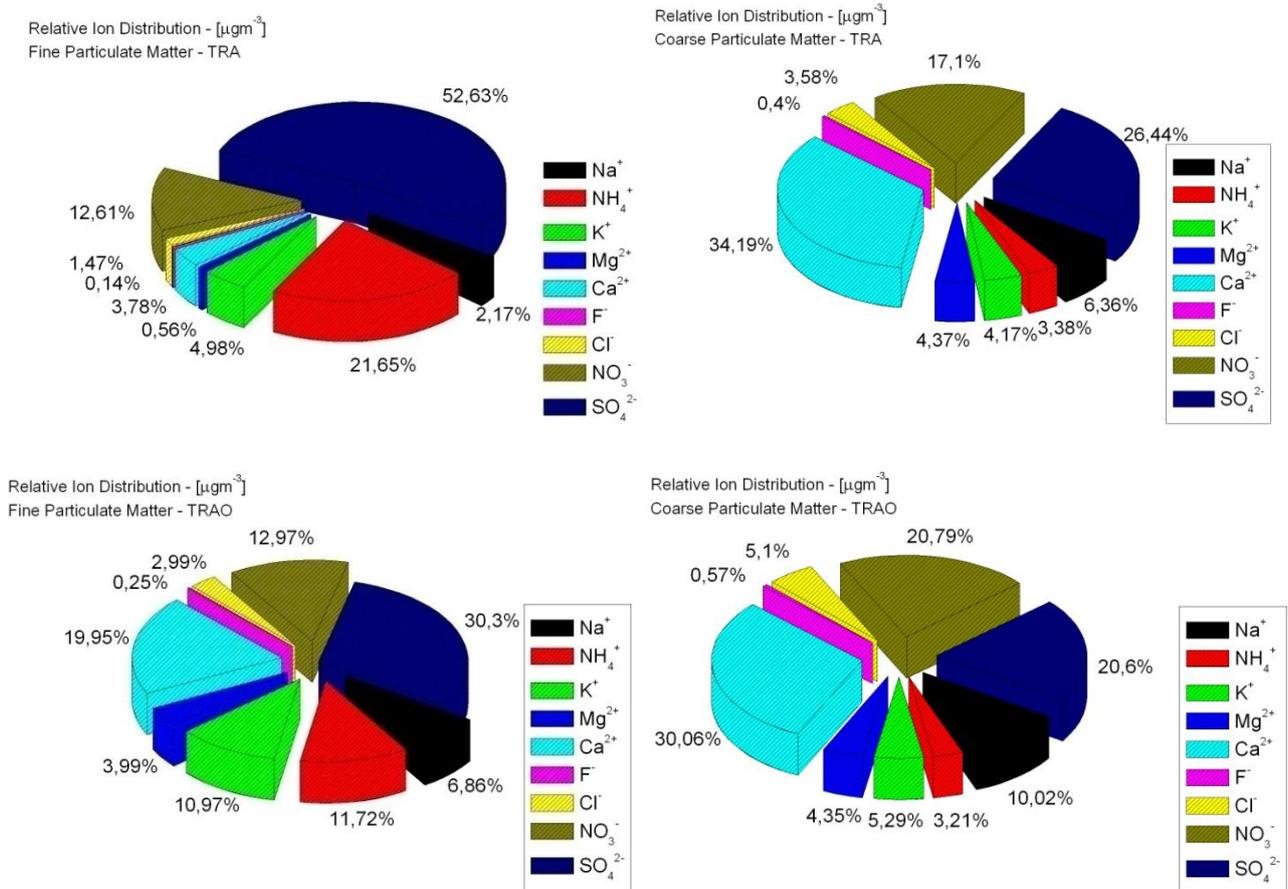


Figura 4.4.4 – Distribuição relativa dos íons da fração solúvel do material particulado nas duas localidades: (i)TRA – interior do túnel Rodoanel I; e (ii) TRAO – região externa. Obs.: a notação F⁻ tem contribuição dos íons fluoreto, acetato e glicolato.

Cabe destacar que a fração solúvel observada no material particulado obtido na campanha do túnel Rodoanel I limitou-se a menos de 8% em média da massa total na moda fina. Em contrapartida, a figura 4.4.2, que demonstra a representatividade dos íons no túnel Jânio Quadros, apresenta valores que excedem 30% da massa total para algumas amostras, e em média representa 17% do material particulado fino. Dessa maneira, no intuito de elucidar as relações entre as espécies dominantes no material particulado < 2,5 μm optou-se por aprofundar as análises apenas para a campanha experimental realizada no túnel Jânio Quadros.

Parte II - Análise de modelos estatísticos e termodinâmico para o material particulado no túnel Jânio Quadros

Nesta segunda parte do capítulo 4 serão apresentadas análises estatísticas mais aprofundadas, além de simulação do estado físico e partição dos compostos de nitrogênio no $MP_{2,5}$ do TJQ a partir de modelos estatísticos termodinâmicos. A escolha do $MP_{2,5}$ do TJQ se deve à maior representatividade da fração solúvel para a massa das amostras do túnel Jânio Quadros.

Campanha B: Modelagem Estatística e Aspectos Termodinâmicos dos Íons no Material Particulado

4.5 Avaliação das Relações Estequiométricas dos Íons no $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$

A partir das concentrações em unidades de matéria (mol), é possível verificar as regressões lineares entre as espécies iônicas. Esse ajuste linear representa o coeficiente estequiométrico da reação entre as espécies envolvidas, e, portanto, indicando que essas espécies tiveram uma mesma origem ou foram produtos de reações. Essa análise permite o aprofundamento das relações entre os íons, e discutir quais tipos de compostos podem estar presentes no material particulado analisado.

A Figura 4.5.1 apresenta as regressões lineares para os íons nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+), observa-se que o modelo de regressão linear não é representativo para estas espécies. Uma justificativa razoável é a de que o coeficiente de determinação, R^2 , não atinge valor maior do que 0,27 para nenhum dos ajustes. Portanto, pode-se inferir que dentre a fração solúvel do material particulado, independentemente da moda, a presença do composto NH_4NO_3 não é significativa.

O ajuste linear para as espécies de sulfato e amônio está apresentado na Figura 4.5.2, impende destacar que ajustes concisos foram encontrados para a moda fina. Os coeficientes de determinação obtidos foram de 0,95 para o TJQ e 0,83 para o PP, isto é, a proporção de $[\text{NH}_4^+]:[\text{SO}_4^{2-}] \approx 2:1$ foi estabelecida para ambos os sítios. Isso sugere que as reações entre amônia e ácido sulfúrico na fase gasosa têm preferência na formação, ou seja, houve neutralização total e também parcial do ácido sulfúrico, formando o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4HSO_4 respectivamente.

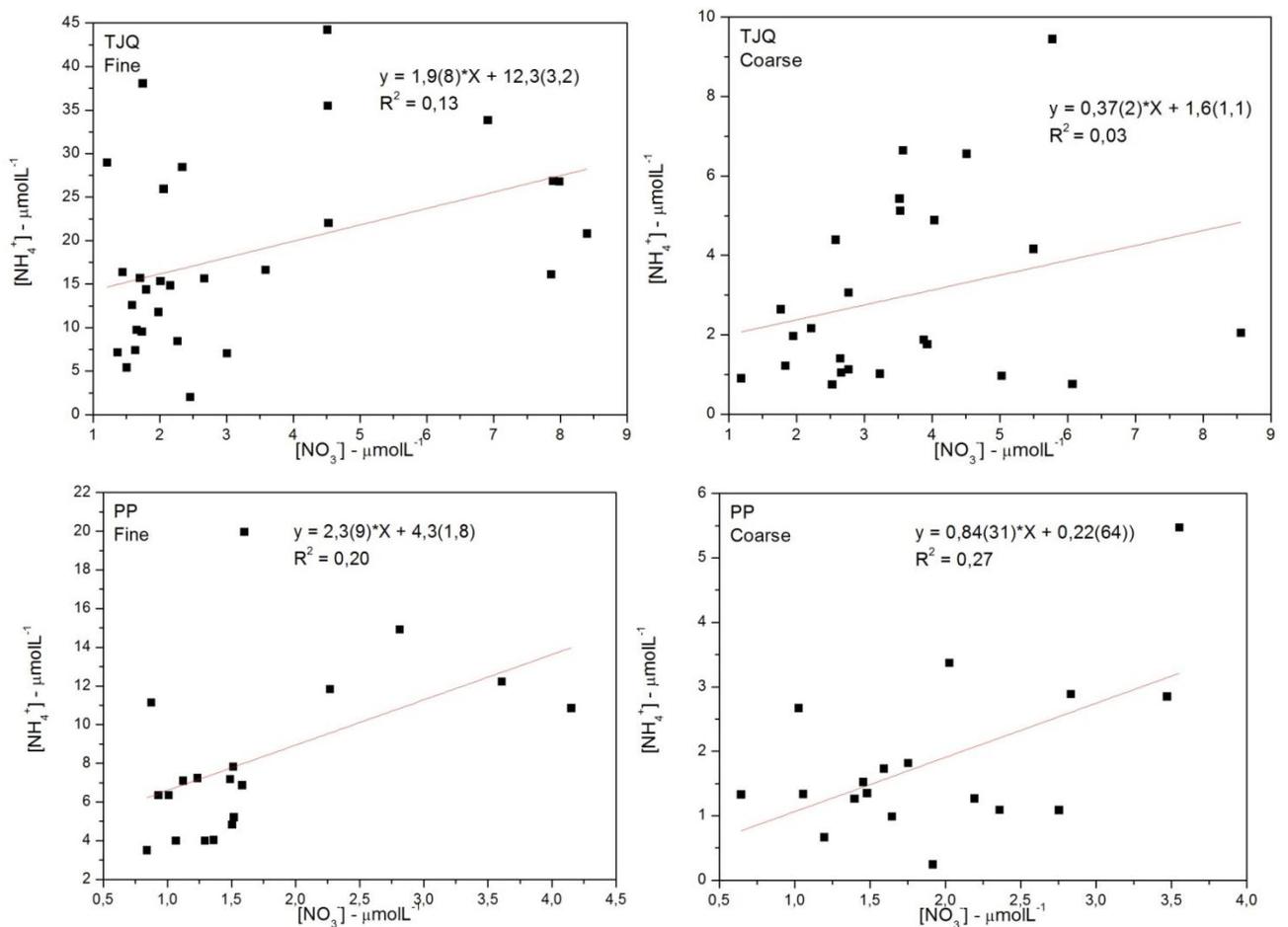


Figura 4.5.1 – Regressão linear entre os íons nitrato e amônio para as duas localidades: (i) TJQ – interior do túnel Jânio Quadros – gráficos superiores; e (ii) PP – região externa – gráficos inferiores.

As regressões lineares para os íons sódio e cloreto estão apresentadas na Figura 4.5.3, nota-se um comportamento reverso ao da Figura 4.5.2, pois os ajustes

foram significativos apenas para o material particulado grosso. A regressão linear para o PP apresenta um coeficiente angular próximo de um ($0,91 \pm 0,12$), o que indica que parte dessas espécies estariam relacionadas com a estequiometria do cloreto de sódio ($[\text{Na}^+]:[\text{Cl}^-] = 1:1$).

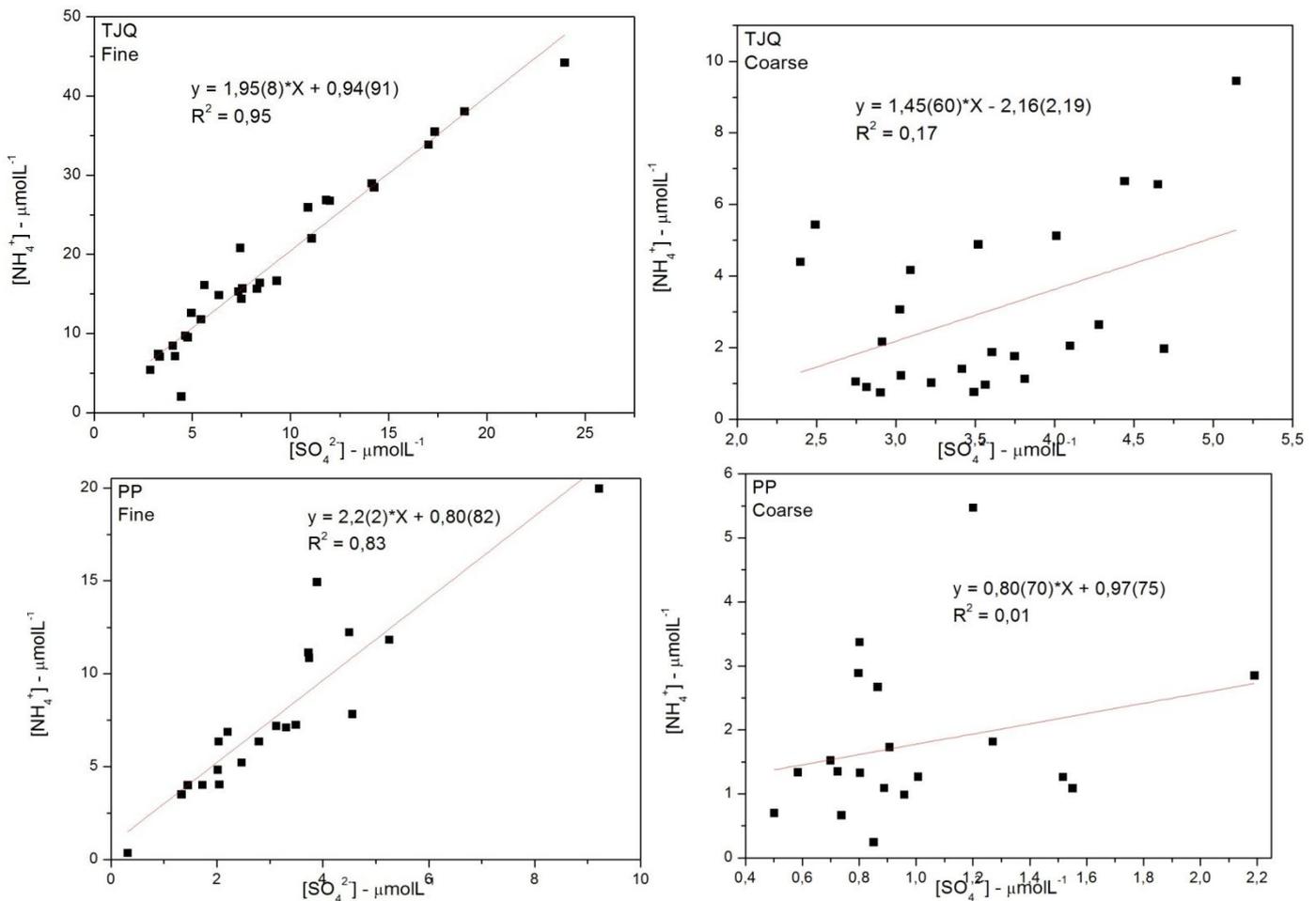


Figura 4.5.2 – Regressão linear entre os íons sulfato e amônio para as duas localidades: (i) TJJQ – interior do túnel Jânio Quadros – gráficos superiores; e (ii) PP – região externa – gráficos inferiores.

O fato de a regressão para o TJJQ apresentar um ajuste inferior ao do PP, porém com concentrações de sódio mais elevadas (Figura 4.5.3), corrobora com a hipótese de que a relação linear entre os dois íons não é absoluta e excludente. O sódio possui razão de mistura de 22.700 ppm (2,27%) na natureza, que o classifica

como sétimo elemento mais abundante e o quinto metal alcalino mais abundante na crosta terrestre. O sódio é encontrado na natureza como sal (NaCl) e como carbonatos (trona, $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrato (salitre ou *saltpeter*, NaNO_3), sulfato (mirabilita, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e borato (bórax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (Greenwood e Earnshaw, 1985). Portanto, pode-se considerar possível a contribuição veicular de sódio para atmosfera.

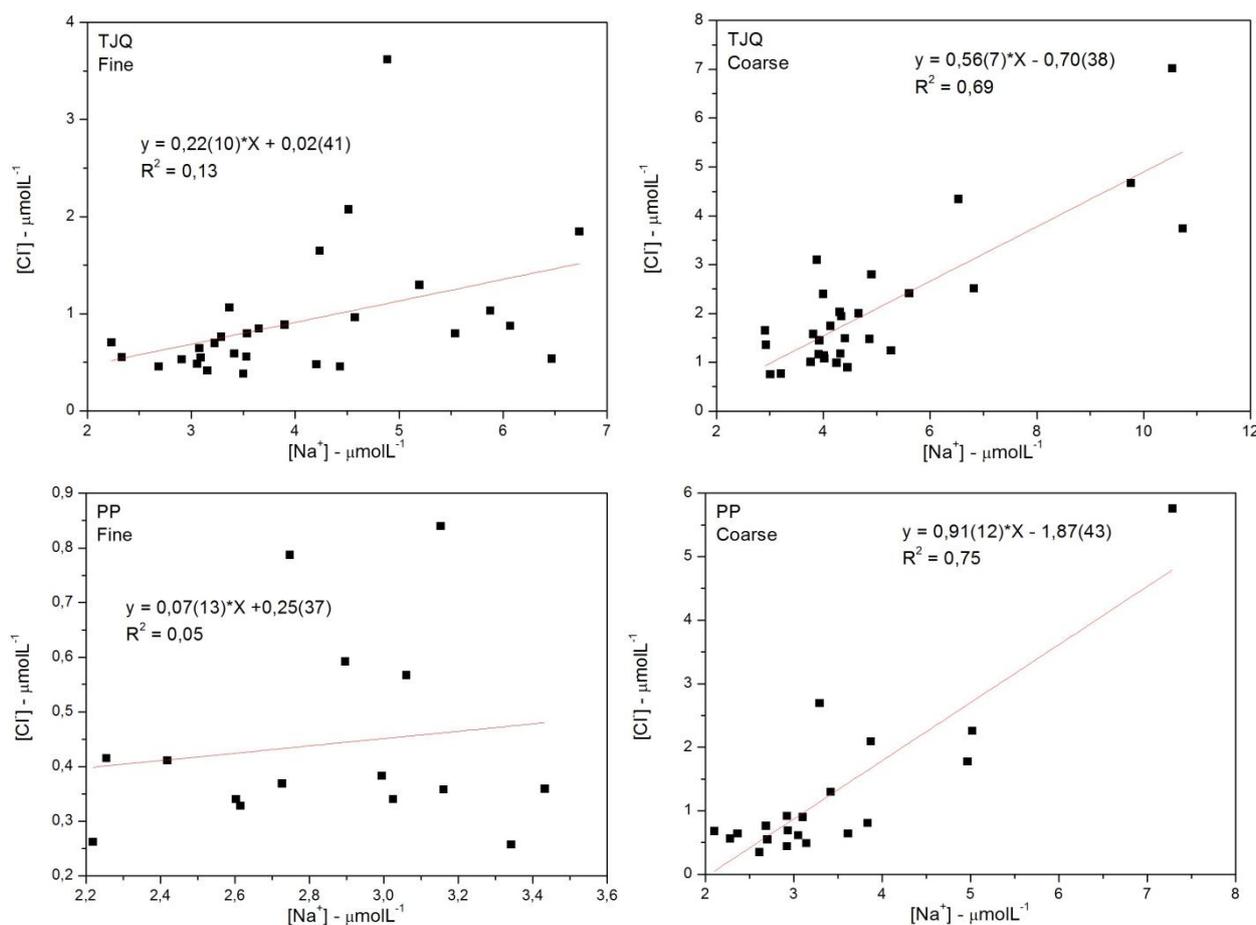


Figura 4.5.3 – Regressão linear entre os íons sódio e cloreto para as duas localidades: (i) TJQ – interior do túnel Jânio Quadros – gráficos superiores; e (ii) PP – região externa – gráficos inferiores.

Outro aspecto sobre sódio e cloreto em amostras atmosféricas é a possibilidade da perda de Cl^- devido à incorporação de ácido nítrico ($\text{HNO}_{3(g)}$) e/ou dióxido de nitrogênio ($\text{NO}_{2(g)}$) nas gotículas, que causam aumento da acidez, provocando a liberação de ácido clorídrico (HCl) para atmosfera (Martens et al.,

1973). Portanto, sob esta ótica, parte desse sódio foi originalmente emitido pelo spray-marinho (NaCl), porém o cloreto foi perdido devido à volatilização do ácido clorídrico causando um déficit (de cloreto) e um superávit de sódio. Porém, esse tipo de incorporação necessita de um meio altamente ácido ($\text{pH} < 2$) (Finlayson-Pitts et al., 2000; Vieira-Filho et al., 2013), e devido à quantidade de íon amônio observada na tabela 4.4.1, não é razoável atribuir a este mecanismo um papel significativo nas amostras desta campanha.

4.6 Correlação entre as espécies iônicas no $\text{MP}_{2.5}$

Antes de realizar a análise de regressão múltipla é necessária uma avaliação preliminar das correlações entre as variáveis mensuradas na campanha do túnel Jânio Quadros para o $\text{MP}_{2.5}$. Para tal, utilizaram-se os dados de temperatura e umidade relativa da estação meteorológica do IAG referentes ao período de 4 a 11 de maio de 2011 – para os dados do PP -; e os dados das variáveis meteorológicas registradas pelo amostrador dicotômico Partisol – para os dados do TJQ. As figuras 4.6.1 e 4.6.2 apresentam os painéis de correlações obtidos para as variáveis (Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , U_{rm} , T_{m}) da campanha do PP e TJQ respectivamente.

Observa-se das correlações entre os íons do PP associações positivas entre o íon potássio e outras espécies crustais, assim como o amônio e nitrato (destacados em vermelho). Cabe ressaltar os valores observados entre as variáveis termodinâmicas e o íon nitrato, o que é razoável com o equilíbrio termodinâmico desta espécie que discutido na seção 2. Entre as relações do íon amônio destacam-se as correlações positivas com sulfato, nitrato e cloreto (destacados como círculos pretos).

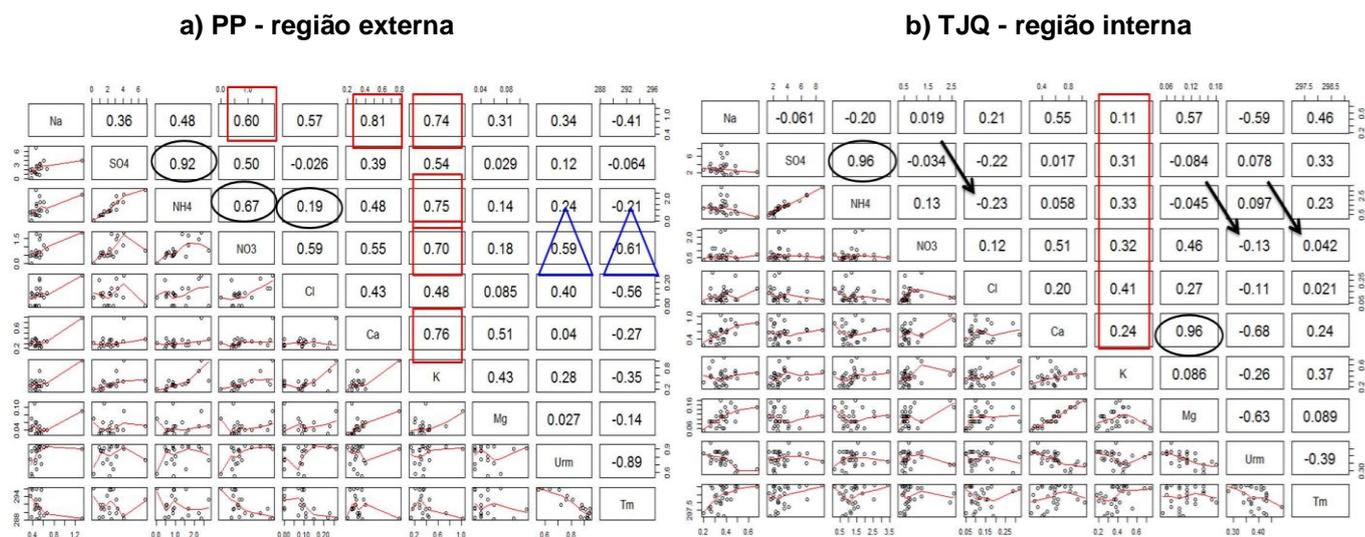


Figura 4.6.1 – Relação entre as espécies iônicas encontradas no MP_{2,5} para região interna (TJQ) e externa (PP) do túnel Janio Quadros através da correlação de Pearson. Os valores destacados são discutidos no texto.

Em relação ao painel do TJQ, notam-se algumas diferenças, por exemplo, a inversão do sinal de correlação entre os íons cloreto e amônio na região interna do túnel. Uma correlação significativa e positiva entre os íons magnésio e cálcio, o que sugere a ocorrência do fenômeno de saltação do material particulado fino. Outro aspecto é que as correlações significativas entre as variáveis meteorológicas e o íon nitrato não aparecem no interior do túnel, entretanto a relação entre o íon amônio e o sulfato aparece em ambas as amostragens com correlações positivas significativas (>0.90).

4.7 Modelos Preditivos para o NH₄⁺

Nesta seção serão descritos os resultados da análise múltipla referente aos dados de composição iônica do material particulado fino. Utilizaram-se cinco variáveis independentes para entender as conversões da espécie amônio, sendo este último, a variável dependente. Utilizando os painéis de correlações prévios

como base, propôs-se um modelo múltiplo linear, em que todas as variáveis participariam com o mesmo peso estatístico, segundo as equações abaixo.

$$[NH_4^+] = \beta_0 + \beta_1[SO_4^{2-}]$$

$$[NH_4^+] = \beta_0 + \beta_2[NO_3^-]$$

$$[NH_4^+] = \beta_0 + \beta_3[Cl^-]$$

$$[NH_4^+] = \beta_0 + \beta_1[SO_4^{2-}] + \beta_2[NO_3^-]$$

$$[NH_4^+] = \beta_0 + \beta_1[SO_4^{2-}] + \beta_2[NO_3^-] + \beta_3[Cl^-]$$

$$[NH_4^+] = \beta_0 + \beta_1[SO_4^{2-}] + \beta_2[NO_3^-] + \beta_3[Cl^-] + \beta_4[UR] + \beta_5[T]$$

Tabela 4.7.1 – Parâmetros do modelo de regressão múltipla para a região externa do túnel Jânio Quadros – PP.

PP								
Model	Variables		Model Parameters					
	dependent	independent	β_0	β_i	Prob (t)*	F value	R ^{2**}	
1	[NH ₄ ⁺]	[SO ₄ ²⁻]	0.052	0.45	< 0.0001		0.83	
2		[NO ₃ ⁻]	0.40	0.92	< 0.002		0.42	
3		[Cl ⁻]	0.97	1.8	< 0.5		~0	
4		[SO ₄ ²⁻]	-0.093	0.38	0.39	< 0.0001	< 0.0001	0.82
		[NO ₃ ⁻]						
5		[SO ₄ ²⁻]	-0.13	0.4	0.76	< 0.0001	< 0.0001	0.89
		[NO ₃ ⁻]						
		[Cl ⁻]						
6		[SO ₄ ²⁻]	-5.8	0.39	0.15	< 0.0001	< 0.0001	0.87
		[NO ₃ ⁻]						
		[Cl ⁻]						
		RH _m						
	T _m							

*Probabilidade de obter a hipótese nula para todos os coeficientes parciais; ** Coeficiente de determinação ajustado.

Dessa maneira, pode-se notar um ajuste bom ou deficiente na medida em que novas variáveis são incorporadas no modelo de regressão. Para avaliar a significância estatística de cada um dos parâmetros da regressão linear, isto é, os coeficientes parciais e o intercepto, calcularam-se testes de hipótese com base no teste *t de student*, a análise da estatística F e os resíduos para cada uma das

equações propostas. Espera-se que modelos bem ajustados apresentem uma homocedasticidade em toda a base de conjunto de dados.

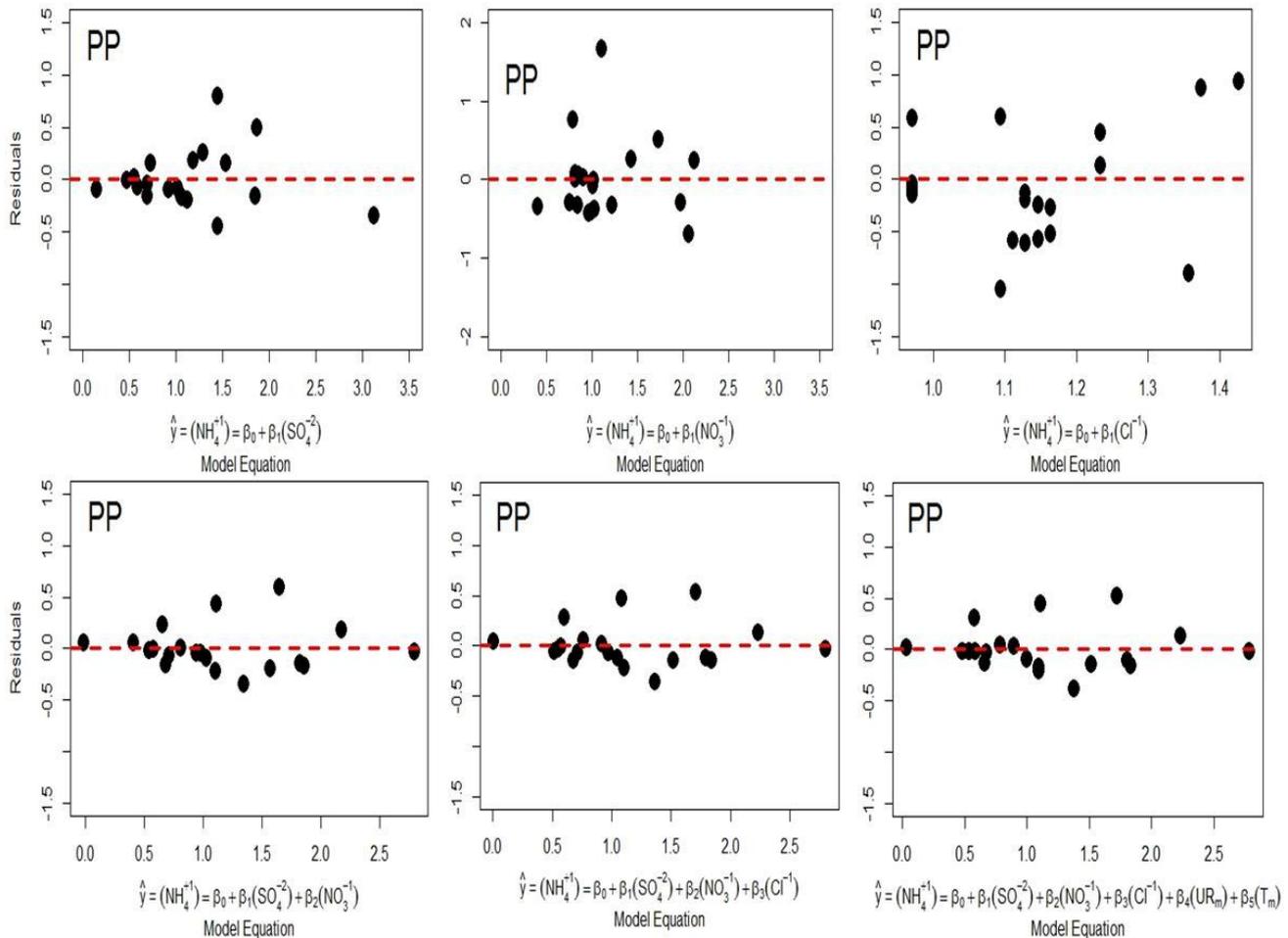


Figura 4.7.1 – Resíduos obtidos para cada uma dos modelos de equação de regressão referente aos dados da região externa do túnel Jânio Quadros – PP.

As tabelas 4.7.1 e 4.7.2 apresentam os valores para cada um dos parâmetros para o conjunto de dados do PP e TJQ, respectivamente. Os coeficientes de determinação apresentados são os ajustados, neste caso, o parâmetro leva em consideração o número de variáveis e de amostras. As tabelas da regressão indicam os valores p para os parâmetros encontrados, considerou-se nesta análise que um valor de p inferior a 0,05 é dito estatisticamente significativo. A fim de avaliar a extensão do poder explicativo do modelo, incluíram-se os íons sulfato, nitrato e cloreto individualmente e em grupos. Observa-se para os modelos regressão no PP,

que o modelo 3, que relaciona apenas o íon cloreto com a variável dependente, não apresenta um coeficiente parcial estatisticamente significativo ($Pr t > 0.5$), porém o modelo 5, que inclui apenas os íons, tem um coeficiente ligeiramente maior que o modelo 4 que exclui o cloreto.

A figura 4.7.1 apresenta os resíduos para cada um dos modelos propostos, nota-se que os modelos 4, 5 e 6 apresentam resíduos com uma boa distribuição, contudo analisando a diminuição do coeficiente de determinação é inconsistente julgar que as variáveis meteorológicas influenciem na concentração do íon amônio. Portanto, o modelo que mais se ajustou às condições externas ao túnel foi o quinto, o modelo que considera apenas os íons.

Tabela 4.7.2 – Parâmetros do modelo de regressão múltipla para a região interna do túnel Jânio Quadros – TJQ.

TJQ								
Model	Variables		Model Parameters					
	dependent	independent	β_0	β_i	Prob (t)*	F value	R ^{2**}	
1	[NH ₄ ⁺]	[SO ₄ ²⁻]	0.04	0.38	< 0.0001		0.92	
2		[NO ₃ ⁻]	1.14	0.17	<0.5		~0	
3		[Cl ⁻]	1.6	-2.5	<0.3		0.018	
4		[SO ₄ ²⁻]	-0.13		0.38	<0.0001	<0.0001	0.94
		[NO ₃ ⁻]			0.21	<0.001		
5		[SO ₄ ²⁻]		-0.074	0.37	<0.0001	<0.0001	0.94
		[NO ₃ ⁻]			0.21	<0.001		
		[Cl ⁻]			-0.38	<0.5		
6		[SO ₄ ²⁻]		33	0.39	<0.0001	<0.0001	0.95
		[NO ₃ ⁻]			0.22	<0.0001		
		[Cl ⁻]			-0.28	<0.6		
		RH _m			-0.062	0.9		
				T _m	-0.11	<0.05		

*Probabilidade de obter a hipótese nula para todos os coeficientes parciais; ** Coeficiente de determinação ajustado.

Dentre os modelos ajustados para o TJQ (tabela 4.7.2), nota-se que o modelo 4, $[NH_4^+] = \beta_0 + \beta_1[SO_4^{2-}] + \beta_2[NO_3^-] + \beta_3[Cl^-]$ não apresenta aumento do coeficiente de determinação para o interior do túnel, o que pode indicar que o amônio não

possui relação com os íons cloreto em um ambiente com altas concentrações de óxidos de enxofre. Observa-se uma maior dependência das variáveis termodinâmicas na região do túnel, cujo coeficiente de inclinação para a variável temperatura ($\text{Beta}[T] = -0.11$) com nível de significância de 5% ($p < 0.05$). Em relação aos resíduos, observa-se que para a região do TJQ apresenta boa distribuição para todos os modelos apresentados na tabela 4.7.2, no entanto com um coeficiente de determinação mais ajustado quando houve a inserção das variáveis termodinâmicas.

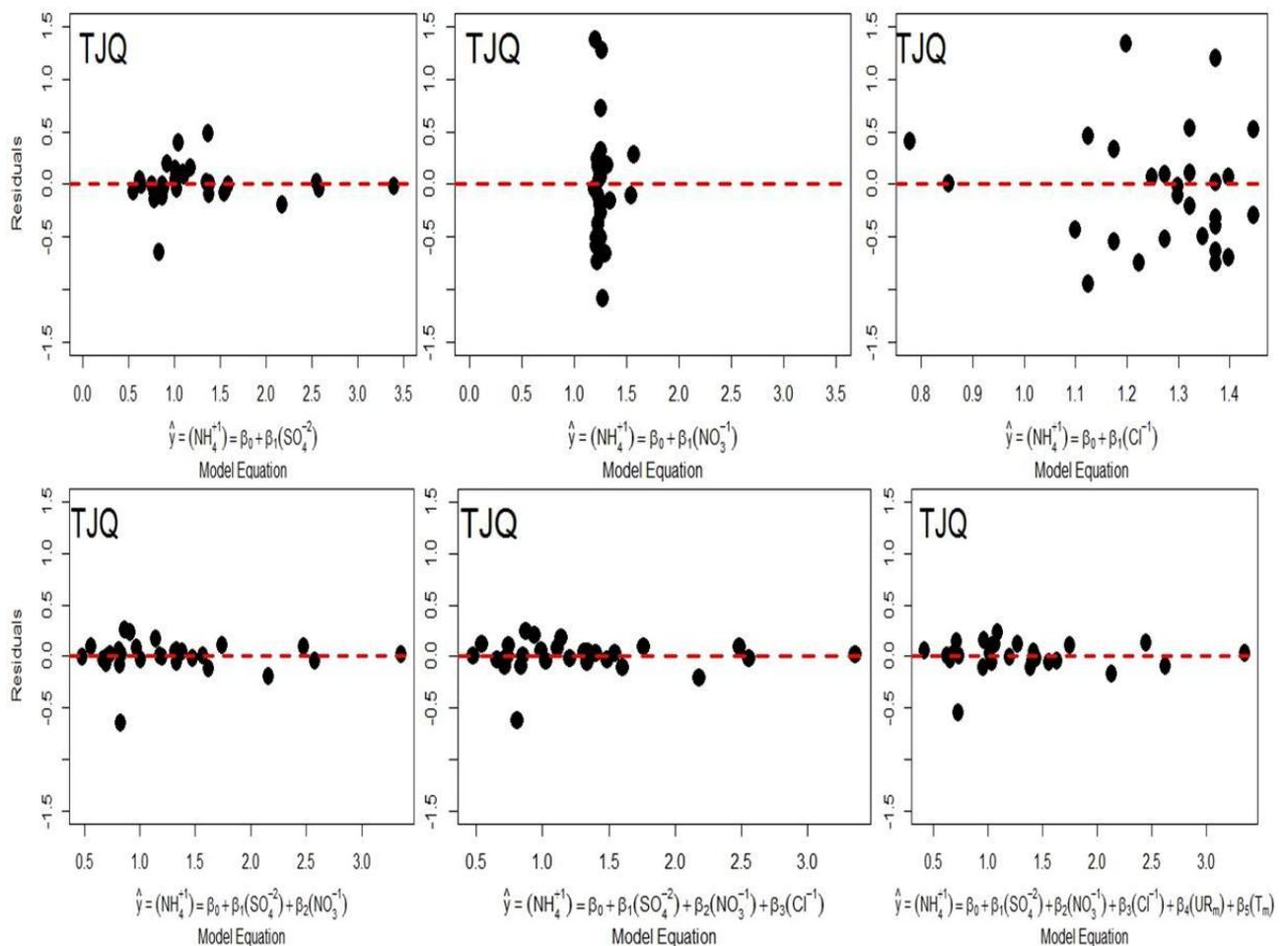


Figura 4.7.2 – Resíduos obtidos para cada uma dos modelos de equação de regressão referentes aos dados da região interna do túnel Jânio Quadros – TJQ.

4.8 Regressão Linear Stepwise

A partir dos resultados da regressão múltipla da seção anterior, fica evidente que o comportamento do amônio a partir dos modelos propostos possuem baixa significância estatística, em especial os coeficientes parciais relacionados ao íon cloreto e às variáveis termodinâmicas. Portanto, aplicou-se um método de seleção de variáveis mais robusto, do tipo *stepwise*, a partir do critério de Aikake. Em relação ao *input* de dados, utilizou-se o mesmo conjunto da análise anterior, isto é, compostos iônicos da fração solúvel do material particulado fino do TJQ e PP, tabelas 4.8.1 e 4.8.2, respectivamente. A vantagem em relação ao ajuste anterior é que o algoritmo utilizado na análise *stepwise* utiliza todas as variáveis do conjunto, e através de iterações consecutivas ajusta o modelo até um número ótimo de variáveis.

Tabela 4.8.1 – Seleção *stepwise* no ajuste da regressão linear múltipla utilizando o método do critério de informação de Aikake. As variáveis correspondem aos íons obtidos a partir da extração aquosa do material particulado fino da região externa do túnel (PP).

Outside - PP							
Model	dependent	Variables		Stepwise Backward			
		removed	independent	AIC _(i)	Δ	R ^{2**}	p-value
1			All	-61.72	7.78	0.93	10 ⁻⁶
2			[Cl⁻]	-63.88	5.62	0.94	10 ⁻⁷
3	[NH₄⁺]		[Na⁺]	-65.54	3.96	0.94	10 ⁻⁸
4			[Mg²⁺]	-67.46	2.04	0.95	10 ⁻⁸
5			[T_m]	-68.58	0.92	0.95	10 ⁻⁹
6			[RH_m]	-69.5	0	0.95	10 ⁻¹⁰

Os resultados foram gerados a partir do algoritmo do critério de informação de Aikake, utilizando a plataforma R, conforme especificado na seção 3. Na tabela 4.8.1 e 4.8.2 observaram-se os 6 passos até a obtenção do melhor ajuste; o modelo que apresentou o menor valor de AIC, e, conseqüentemente Δ nulo, é o de número 6

que relaciona a espécie $[\text{NH}_4^+]$ com $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{K}^+]$ para PP e $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{Na}^+]$ e $[\text{Mg}^{2+}]$ para TJQ.

Tabela 4.8.2 – Seleção stepwise no ajuste da regressão linear múltipla utilizando o método do critério de informação de Aikake. As variáveis correspondem aos íons obtidos a partir da extração aquosa do material particulado fino do TJQ.

Inside - TJQ							
Model	dependent	Variables		Stepwise Backward			
		removed	independent	AIC _(i)	Δ	R ^{2**}	p-value
1			All	-111.14	8.02	0.96	10 ⁻¹³
2			[Cl⁻]	-113.14	6.02	0.97	10 ⁻¹⁴
3			[Ca²⁺]	-115.13	4.03	0.97	10 ⁻¹⁵
4	[NH₄⁺]		[K⁺]	-117	2.16	0.97	10 ⁻¹⁶
5			[T_m]	-118.39	0.77	0.97	10 ⁻¹⁶
6			[RH_m]	-119.16	0	0.97	10 ⁻¹⁶

Os coeficientes parciais e os testes de significância para o modelo 6 das tabelas 4.8.1 e 4.8.2 estão apresentados na tabela 4.8.3. Observa-se que o coeficiente de determinação ajustado (R²), para os modelos de ambas as regiões (PP e TJQ), consegue explicar até 97% da concentração de amônio (TJQ). Ademais, o teste de significância indica que a hipótese nula é refutada para ambos os modelos (valor de p < E-10), o que indica que a espécie amônio é fortemente relacionada com os íons inorgânicos mensurados na campanha dos túneis. Outro resultado oriundo do ajuste de modelos é a associação com espécies crustais distintas, sódio e magnésio para a região interna do túnel; e cálcio e potássio na região externa.

Tabela 4.8.3 – Coeficientes parciais (β_i) e testes de significância referentes aos modelos lineares múltiplos ajustados pelo método de seleção stepwise (algoritmo de Aikake) para as regiões de TJQ e PP.

Stepwise - Backward - AIC method					
Variables		Model Parameters			
Model	dependent	independent	β_0	β_i	R^{2**}
TJQ	[NH ₄ ⁺]	[SO ₄ ²⁻]		0.37 ^a	0.97
		[Na ⁺]	0.26 ^b	-1.5 ^a	
		[NO ₃ ⁻]		0.16 ^a	
		[Mg ²⁺]		1.9 ^b	
PP	[NH ₄ ⁺]	[SO ₄ ²⁻]		0.34 ^a	0.95
		[NO ₃ ⁻]	-	0.17 ^c	
		[Ca ²⁺]	0.034 ^c	-1.1 ^b	
		[K ⁺]		1.6 ^a	

Probabilidade de obter a hipótese nula (H_0): a: <0.001 b: <0.05 c: >0.05

4.9 Simulação do modelo ISORROPIA II

Durante o período de campanha, a temperatura média e relatividade úmida registradas na região externa do túnel Jânio Quadros foram de $18,6 \pm 2,7^\circ\text{C}$ e $82 \pm 12\%$, respectivamente. As temperaturas máxima e mínima foram de 23°C e 15°C , respectivamente. Na RMSP, houve registros de eventos de chuvas esparsas entre os dias 8 e 9 de maio de 2011, e um evento mais forte depois do dia 12 (dados obtidos da estação meteorológica do IAG). Dentro do túnel as condições de temperatura e umidade relativa foram $25,1 \pm 0,6^\circ\text{C}$ e $38 \pm 1\%$, respectivamente, o que denota condições mais estáveis.

As tabelas 4.9.1 e 4.9.2 apresentam os dados de entrada para região interna e externa do túnel, respectivamente. Os dados relativos à temperatura (T) e umidade relativa (UR) são médios para o período de amostragem, apesar desses valores não

representarem a variação temporal desses parâmetros meteorológicos, optou-se por utilizá-los como primeira abordagem.

Tabela 4.9.1– Arquivo de entrada com as concentrações dos íons presentes na extração solúvel do material particulado da campanha do túnel Jânio Quadros. Os dados referentes à umidade relativa e temperatura foram obtidos diretamente do amostrador dicotômico PARTISOL. O período D representa - 08:00h até 14:00h, T – 14:00 até 20:00 e N – 20:00 – 08:00.

Data	Período	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	UR _m	T _m
		μgm ⁻³									K
04/05/2012	D	0,35	2,67	1,43	2,41	0,1	1,04	0,42	0,18	0,34	298,0
	T	0,44	1,59	0,63	0,92	0,16	0,93	0,38	0,17	0,36	298,2
	N	0,3	2,84	1,19	1,22	0,11	0,49	0,27	0,09	0,43	298,4
05/05/2012	D	0,39	3,53	1,85	2,57	0,1	0,9	0,51	0,15	0,34	298,6
	T	0,48	2,2	0,86	0,51	0,29	0,82	0,45	0,15	0,28	298,7
	N	0,28	2,8	1,19	1,21	0,32	0,52	0,68	0,09	0,39	298,9
06/05/2012	D	0,67	2,11	0,18	0,75	0,18	0,83	0,46	0,15	0,31	299,0
	T	0,5	1,96	0,63	0,42	0,08	0,74	0,35	0,13	0,3	299,0
	N	0,26	2,2	0,74	0,55	0,08	0,39	0,41	0,07	0,35	299,1
07/05/2012	D	0,35	6,7	2,57	0,37	0,08	0,66	0,46	0,11	0,35	299,1
	T	0,36	8,94	3,38	0,53	0,07	0,65	0,48	0,11	0,36	299,1
	N	0,37	5,68	1,97	0,69	0,05	0,4	0,34	0,06	0,41	299,0
08/05/2012	D	0,4	4,00	1,46	0,44	0,07	0,6	0,39	0,09	0,37	299,0
	T	0,48	3,58	1,39	0,52	0,08	0,54	0,49	0,09	0,33	299,0
	N	0,38	4,04	1,5	1,06	0,16	0,33	0,74	0,06	0,42	298,9
09/05/2012	D	0,37	3,01	1,32	0,66	0,13	0,59	0,41	0,11	0,41	298,8
	T	0,4	1,36	0,48	0,46	0,14	0,59	0,22	0,11	0,43	298,6
	N	0,31	1,97	0,7	0,41	0,07	0,27	0,18	0,06	0,43	298,5
10/05/2012	D	0,37	1,9	0,75	0,69	0,12	0,58	0,23	0,11	0,38	298,3
	T	0,41	6,76	2,53	0,72	0,15	0,64	0,36	0,13	0,42	298,2
	N	0,34	2,62	0,98	0,69	0,08	0,29	0,2	0,07	0,43	298,1
11/05/2012	D	0,31	2,58	1,05	0,61	0,08	0,57	0,25	0,11	0,37	298,0
	T	0,35	3,56	1,28	0,55	0,11	0,63	0,33	0,13	0,37	297,9
	N	0,26	4,11	1,58	0,69	0,18	0,33	0,38	0,07	0,49	297,7
12/05/2012	D	0,25	3,48	1,36	0,62	0,12	0,61	0,55	0,09	0,4	297,6
	T	0,27	2,35	1,12	0,49	0,1	0,48	0,39	0,09	0,37	297,4
	N	0,2	2,58	1,15	0,32	0,05	0,24	0,29	0,05	0,42	297,3
13/05/2012	D	0,33	2,26	0,85	0,53	0,09	0,43	0,34	0,09	0,43	297,2
	T	0,38	1,55	0,66	0,5	0,19	0,4	0,26	0,1	0,38	297,1

Tabela 4.9.2– Arquivo de entrada com as concentrações dos íons presentes na extração solúvel do material particulado da campanha do Parque do Povo (região externa ao túnel). Os dados referentes à umidade relativa e temperatura foram obtidos da estação meteorológica do IAG/USP. O período D representa - 08:00h até 20:00h e N – 20:00h até 08:00h.

Data	Período	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	UR _m	T _m
		μgm ⁻³							K		
04/05/2012	D	0,44	1,43	0,53	0,61	0,08	0,40	0,20	0,06	0,72	291,9
	N	0,47	2,52	1,37	1,81	0,15	0,37	0,33	0,06	0,93	288,2
05/05/2012	D	0,39	2,23	0,90	0,49	0,10	0,36	0,34	0,05	0,55	295,8
	N	0,38	1,42	0,64	0,68	0,11	0,32	0,44	0,04	0,87	288,8
06/05/2012	D	0,37	0,22	0,05	0,00	0,07	0,31	0,21	0,07	0,58	296,1
	N	1,32	4,05	2,36	1,88	0,26	0,79	1,02	0,09	0,90	288,3
07/05/2012	D	0,46	6,83	2,77	0,77	0,00	0,38	0,45	0,05	0,76	293,3
	N	0,61	4,00	1,69	1,12	0,07	0,33	0,42	0,04	0,92	289,1
08/05/2012	D	0,47	2,76	1,55	0,42	0,00	0,27	0,36	0,03	0,64	295,9
	N	0,53	3,11	2,24	1,45	0,23	0,31	0,73	0,05	0,93	289,7
09/05/2012	D	0,48	1,11	0,57	0,64	0,10	0,29	0,28	0,04	0,88	291,8
	N	0,66	2,25	0,89	0,89	0,11	0,33	0,33	0,04	0,94	289,8
10/05/2012	D	0,52	3,10	1,00	0,67	0,09	0,30	0,29	0,05	0,81	293,2
	N	0,51	2,15	0,93	0,66	0,00	0,26	0,28	0,03	0,89	291,1
11/05/2012	D	0,56	2,39	0,93	0,55	0,09	0,23	0,28	0,03	0,71	295,8
	N	0,54	3,29	1,68	1,71	0,15	0,27	0,45	0,04	0,94	290,9
12/05/2012	D	0,35	1,93	0,82	0,45	0,00	0,28	0,31	0,04	0,77	294,3
	N	0,43	1,51	0,88	0,45	0,00	0,25	0,39	0,11	0,91	290,8
13/05/2012	D	0,45	1,19	0,52	0,48	0,09	0,25	0,17	0,03	0,87	290,9
	N	0,53	0,93	0,46	0,38	0,22	0,20	0,14	0,03	0,92	288,5

A partir do conhecimento dos diagramas de fase para as substâncias consideradas no modelo, e da termodinâmica do aerossol, o modelo ISORROPIA resolveu o problema do tipo reverso. Isso indica que, a partir das concentrações obtidas no material particulado para os íons apresentados nas tabelas 4.9.1 e 4.9.2 em conjunto com as condições de UR e T, estimaram-se: (i) o conteúdo de água líquida no aerossol, (ii) a concentração dos compostos precursores destes íons; e (iii) a representatividade dos compostos inorgânicos na concentração total do material particulado fino (MP_{2,5}).

As figuras 4.9.1 e 4.9.2 apresentam a distribuição percentual das espécies aquosas, sólidas e do conteúdo de água no aerossol em relação à massa total do $MP_{2,5}$ para as campanhas do TJQ e PP. A estimativa da representatividade da massa total do material particulado fino (%) foi apresentada em seção anterior (4.3) através da somatória da concentração dos íons em $\mu\text{g m}^{-3}$ (Fig. 4.3.2). Contudo, essa estimativa desconsidera outros processos físico-químicos do aerossol, como: (i) formação de água líquida; e (ii) possíveis transferências entre a fase gasosa e de partículas, mudanças de fases. Por isso, a representatividade simulada pelo modelo tende a ser mais apurada. Essa simulação foi realizada considerando uma condição termodinamicamente estável, o que significa que o aerossol pode estar dividido em duas fases (líquida e sólida) – essa consideração é razoável como primeira aproximação para as campanhas experimentais.

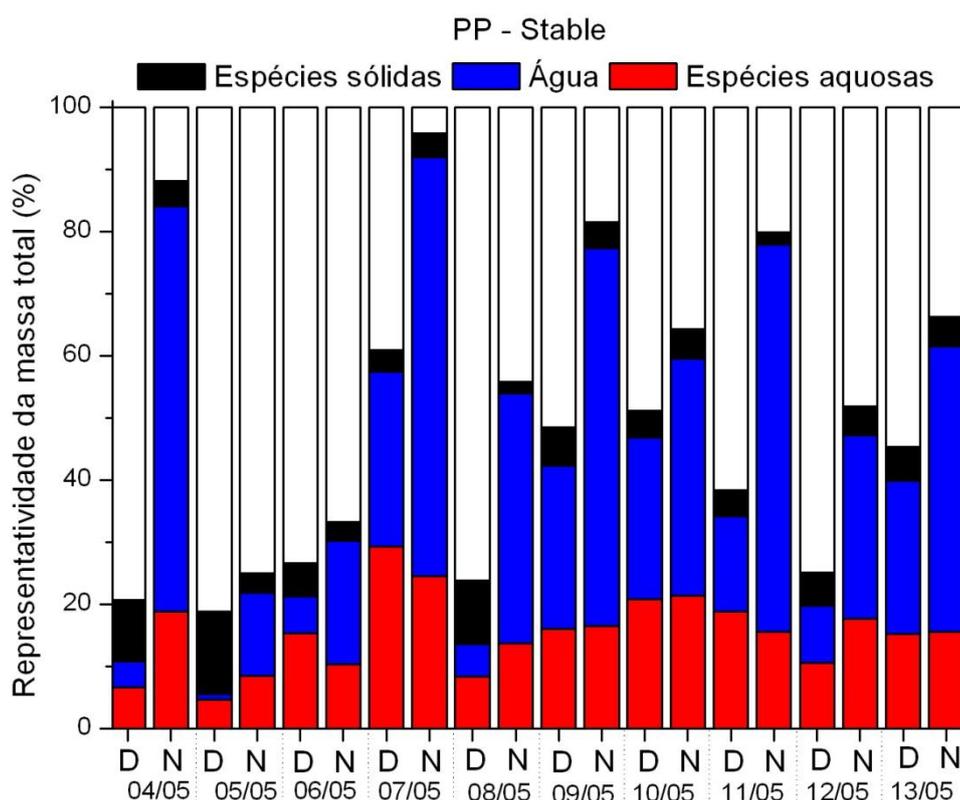


Figura 4.9.1 – Distribuição da representatividade das espécies sólidas, aquosas e da quantidade de água presente no aerossol em relação à massa total do material particulado fino. Simulação realizada através do modelo ISORROPIA II para a região externa do túnel Jânio Quadros – PP.

As espécies sólidas se dividem em 21 espécies – ver reações R.11 a R.20, e R.23 a R.32 da tabela 3.4.1 – e as espécies aquosas representam os íons análogos aos obtidos pela cromatografia iônica, com a adição dos íons bissulfato e hidrogênio (HSO_4^- e H^+).

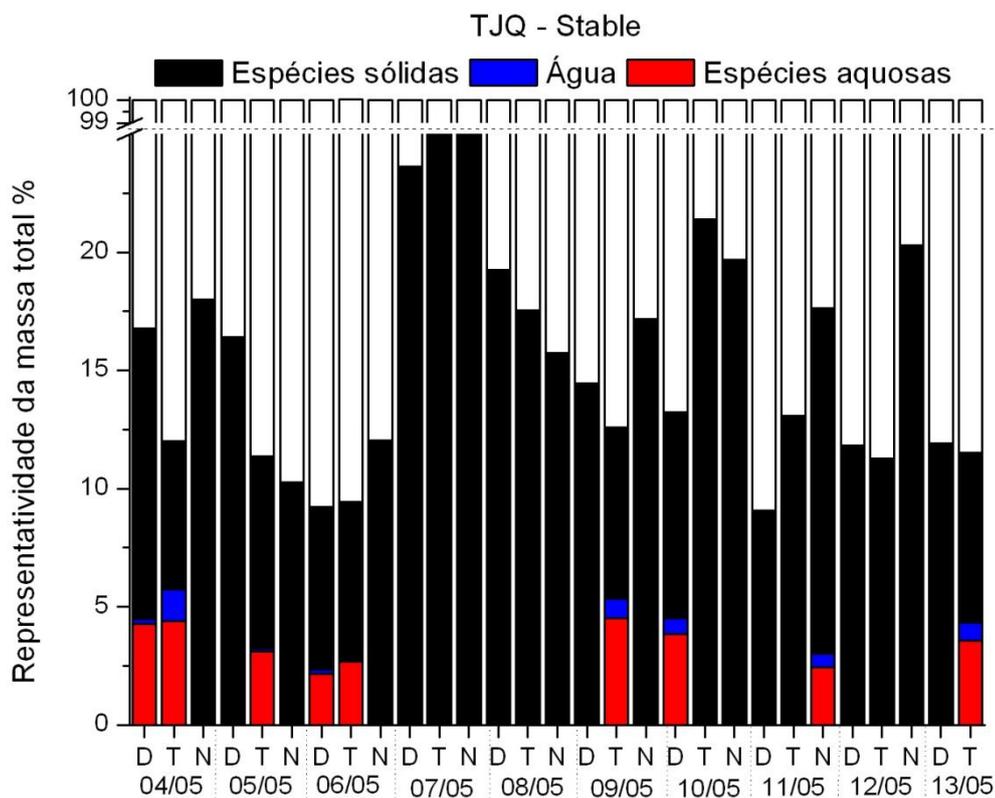


Figura 4.9.2 – Distribuição da representatividade das espécies sólidas, aquosas e da quantidade de água presente no aerossol em relação à massa total do material particulado fino Simulação realizada através do modelo ISORROPIA II para a região interna do túnel Jânio Quadros – TJQ.

Observa-se que, para região do PP – figura 4.9.1 –, a saída do modelo atribui grande parte da massa total do $\text{MP}_{2,5}$ às espécies inorgânicas. A representatividade para o período noturno é sempre maior em relação ao diurno, sendo que para o período N dos dias 04/05 e 07/05, a representatividade alcança 90%. Tal tendência é acompanhada pela quantidade de água líquida presente no aerossol; e isso é razoável, pois a UR para o período noturno – N – registra valores em torno de 90% ao longo de toda a campanha (ver tabela 4.9.2). No todo, observa-se que em 55%

das amostras de $MP_{2,5}$ obtidas na campanha PP, em torno de 50% de sua massa total, é atribuída às espécies inorgânicas, sendo o conteúdo de água líquida no aerossol um fator preponderante. Simulações anteriores através do ISORROPIA I, para o período de agosto a outubro de 2005 na região metropolitana de São Paulo representaram de maneira satisfatória o comportamento da água presente nas partículas (Oliveira, 2012). E ainda os autores destacam a importância significativa do conteúdo de água líquida no aerossol. Cabe ressaltar que a fração desconhecida do material particulado fino é composta pela concentração de Black Carbon (BC) e compostos orgânicos.

A representatividade estimada pelo modelo para os dados da campanha do TJQ (Figura 4.9.2) é limitada a no máximo 30% da massa total do $MP_{2,5}$, e observa-se uma dominância das espécies sólidas. Por exemplo, nos resultados referentes aos dias 07/05, 08/05 e 12/05, o aerossol é puramente sólido para todo o período de amostragem. A evidência das espécies sólidas é consequência dos baixos valores de umidade relativa obtidos pelo sensor do amostrador, sendo o valor máximo de 49% no dia 11/05 – ver tabela 4.9.1. Pode-se notar também a alta dependência das variáveis meteorológicas para conversão dos diagramas de fase realizadas pelo ISORROPIA II.

No intuito de verificar a partição dos compostos de nitrogênio – $NH_4^+_{(aq)}$, $NH_4HSO_{4(s)}$, $(NH_4)_2SO_{4(s)}$, $NH_4NO_{3(s)}$ e $NH_4Cl_{(s)}$ – no aerossol atmosférico para ambas as campanhas (PP e TJQ), construíram-se as figuras 4.9.3 e 4.9.4. As baixas concentrações dos sais de amônio (bissulfato de amônio, sulfato de amônio, nitrato de amônio e cloreto de amônio) na figura 4.9.3 indicam que a amônia gasosa não reagiu preferencialmente, através das reações R.16 até R.20 (tabela 3.4.1), com os compostos oriundos da oxidação de $SO_{X(g)}$ e $NO_{X(g)}$. A espécie NH_4^+ apresenta dominância em toda a série temporal para a campanha do PP, o que está ligado aos altos valores de umidade relativa e favorecimento da reação R.4 (tabela 3.4.1).

A partição dos compostos de nitrogênio nas amostras de MP - no sítio TJQ apresentou valores máximos de concentração de $9,0 \mu g m^{-3}$, em contrapartida, as amostras no PP não registraram um terço deste valor em toda a série temporal. Essa relação de 1:3 entre as concentrações é condizente com a figura 4.2.1 referente à concentração em massa.

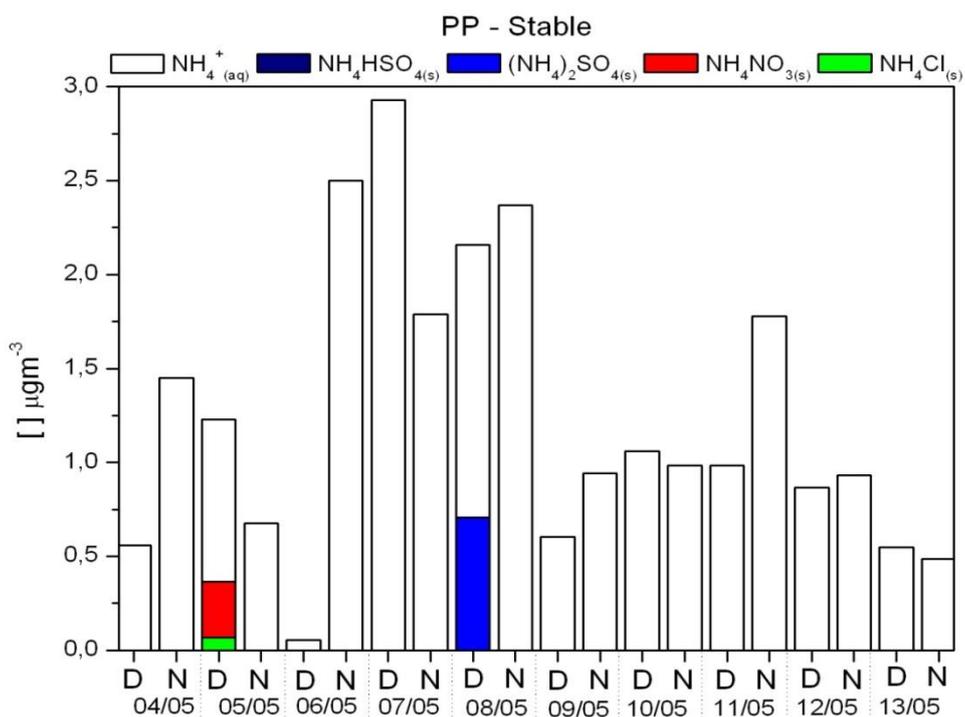


Figura 4.9.3 – Distribuição dos compostos de nitrogênio realizado através do modelo ISORROPIA II para a região externa do túnel Jânio Quadros – PP.

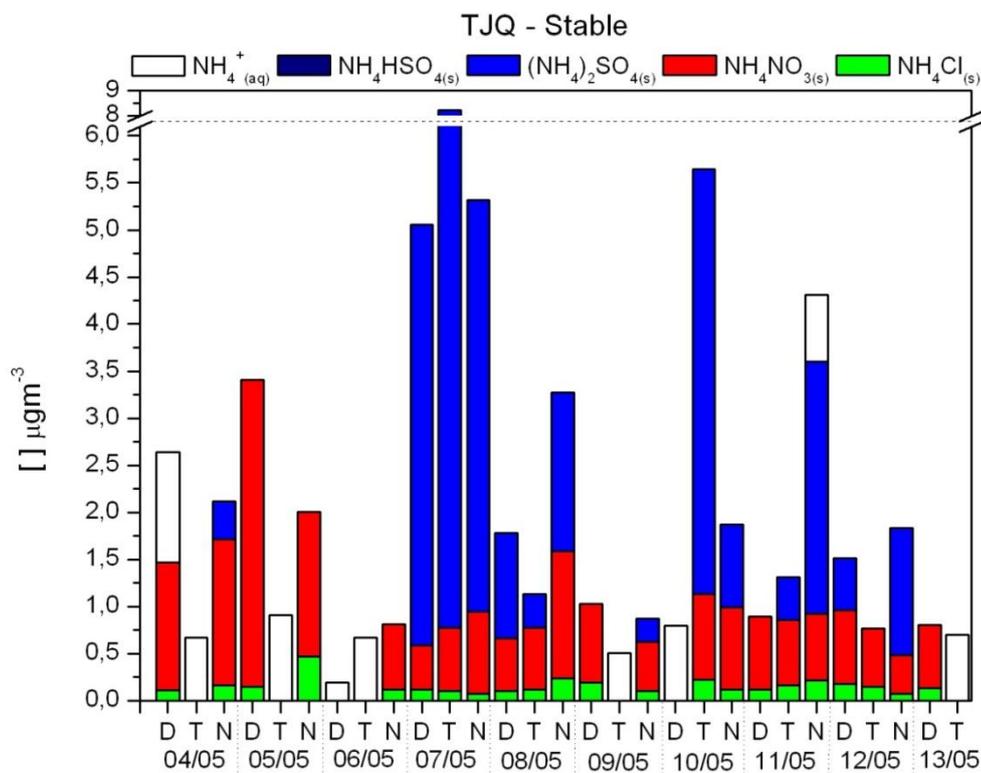


Figura 4.9.4 – Distribuição dos compostos de nitrogênio realizado através do modelo ISORROPIA II para a região interna do túnel Jânio Quadros – TJQ.

A distribuição dos compostos é variada no TJQ, com a dominância dos sais nitrato de amônio e sulfato de amônio, e diferentemente da condição observada no PP, a espécie NH_4^+ encontra-se limitada devido aos baixos níveis da concentração de água líquida no aerossol (ver figuras 4.9.2 e 4.9.4).

Parte III – Análise da distribuição de tamanho do material particulado na RMSP e o regime de neutralização da acidez atmosférica

Nesta seção do trabalho serão analisados os dados da campanha de inverno realizado em 2012 na cidade universitária. O índice de neutralização também será discutido para o material particulado e resolvido por tamanho para o íon amônio.

Campanha C: Avaliação da acidez e distribuição de tamanho do aerossol na RMSP

4.10 Composição Iônica em Função da Distribuição de Tamanho do MP_{2,5}

Optou-se por apresentar como análise preliminar a concentração média de cada um dos íons majoritários para cada faixa de diâmetro (Fig. 4.10.1), em que é possível se observar a predominância de certas espécies na fração fina ou grossa do material particulado. Por exemplo, os íons potássio, amônio e sulfato possuem máximos de concentração no intervalo de diâmetro menores que 1 μm ; no entanto sódio, cloreto, magnésio, nitrato e cálcio predominam na moda grossa das partículas. Em relação às concentrações, o íon sulfato apresentou máximo na ordem de 800 ngm^{-3} , seguido por um máximo de 400 ngm^{-3} de nitrato, as espécies restantes apresentam máximos inferiores a 150 ngm^{-3} .

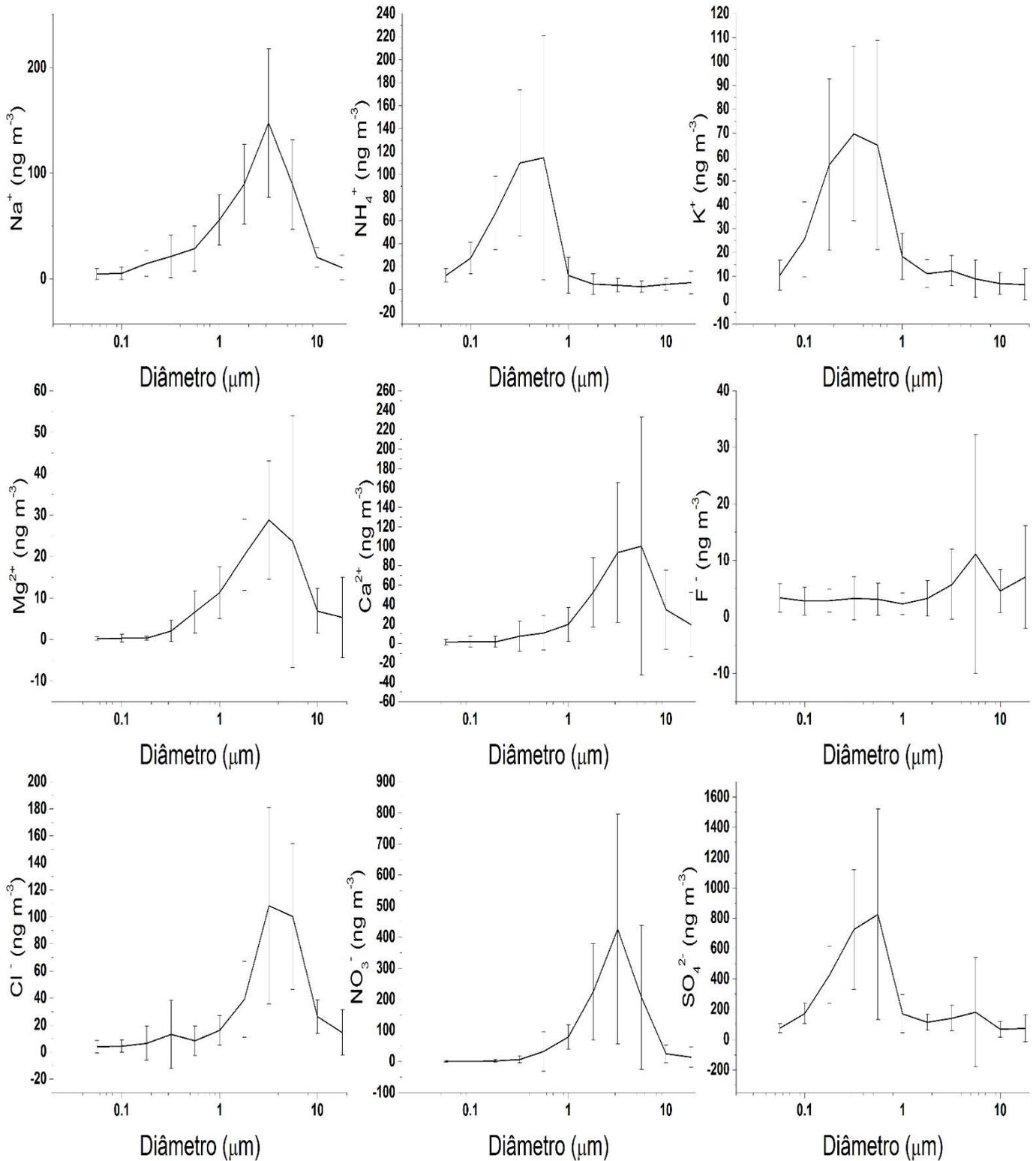


Figura 4.10.1 – Concentração média das espécies iônicas majoritárias distribuídas por tamanho no MP em São Paulo, campanha do inverno de 2012 (15/08 até 05/09).

A figura 4.10.2 apresenta a distribuição relativa para cada faixa de tamanho para os íons, organizaram-se os dados de maneira que as espécies dominantes na fração fina sejam apresentadas nas primeiras colunas, representadas por potássio, amônio e sulfato. A partir da figura 4.10.2 é possível verificar que cerca de 90% da concentração de NH_4^+ compreende-se na faixa de diâmetro menor que $1 \mu\text{m}$; em contraposição observa-se que cerca de 60% da concentração de Na^+ limita-se a fração superior a $1.8 \mu\text{m}$, e no caso do Ca^{2+} 85% de sua concentração encontra-se na fração grossa do material particulado.

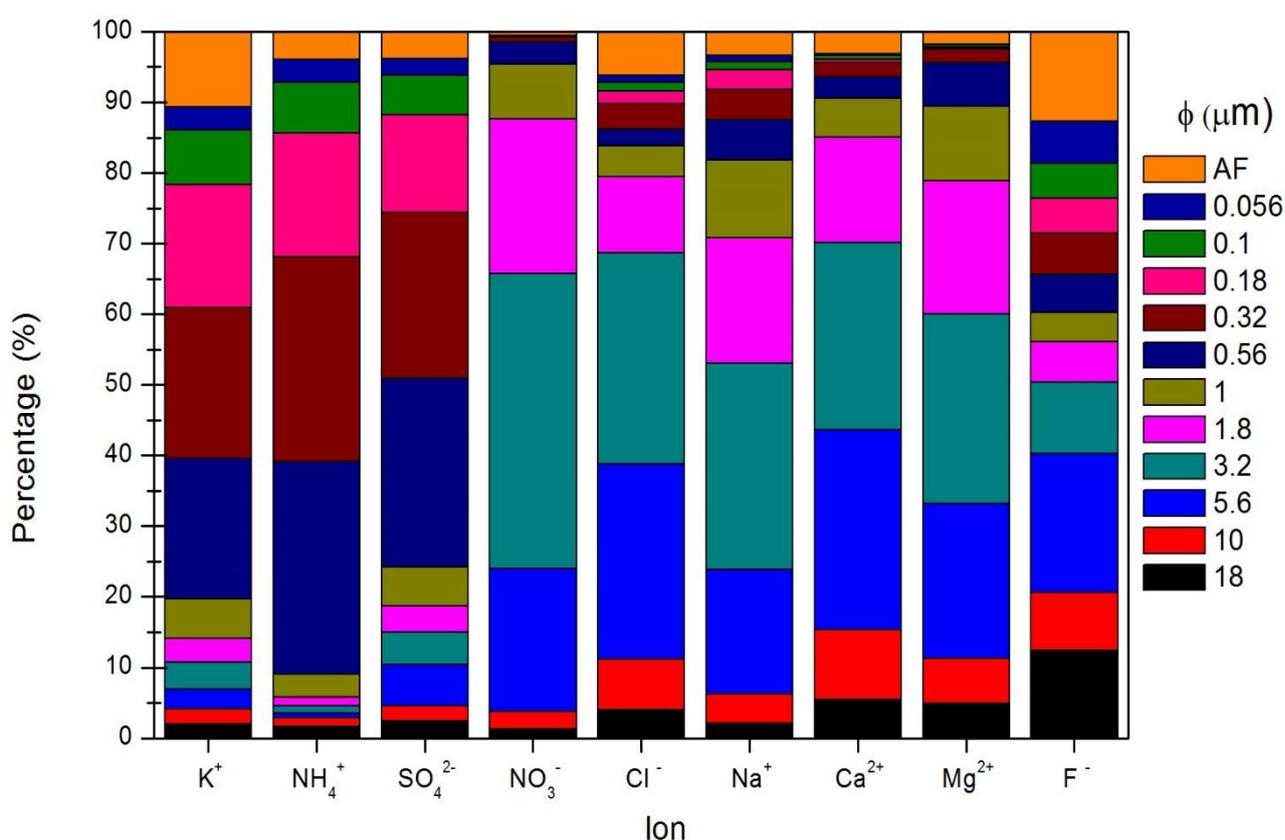


Figura 4.10.2 – Distribuição relativa dos íons para cada faixa de tamanho do material particulado em São Paulo, campanha do inverno de 2012 (15/08 até 05/09).

No caso específico do íon sódio, cabe ressaltar que conforme discutido na *Parte 1* (distribuição relativa das espécies iônicas) para a campanha dos túneis, cerca de 6% do material particulado fino analisado era composto de sódio. Tal presença pode indicar a presença de contribuição veicular e o fenômeno da saltação nos compostos de sódio, e não somente a contribuição pela ressuspensão/desgaste

do solo. No caso da figura 4.10.2, observa-se que cerca de 40% do sódio esteve presente na fração fina do material particulado (<1,8 μm), o que reforça essa hipótese. Alguns trabalhos sobre a composição iônica do material particulado apresentam uma fração significativa de sódio na moda fina (Paiva et al., 2009; Vasconcellos et al., 2010; Vieira-Filho et al., 2013).

De maneira a avaliar a acidez do aerosol na RMSP, construiu-se a figura 4.10.3. Evidenciando-se o processo de neutralização desencadeado pela amônia, mensurada na forma de amônio no material particulado. Compararam-se as concentrações dos íons de sulfato e nitrato com amônio em unidades de microequivalente molar. Os dados da concentração de sulfato, nitrato e amônio (figura 4.10.3), classificados a partir dos diferentes estágios do MOUDI (S0 até AF). Observa-se no ajuste em escala simples (esquerda) que mesmo para as frações mais finas do aerossol, a condições de neutralidade total não são atingidas. Em outras palavras, a concentração de amônio observada no aerossol foi responsável pela neutralização de aproximadamente 25% da acidez livre (considerando os íons livres de hidrogênio oriundos da dissociação dos ácidos sulfúrico e nítrico) no sistema.

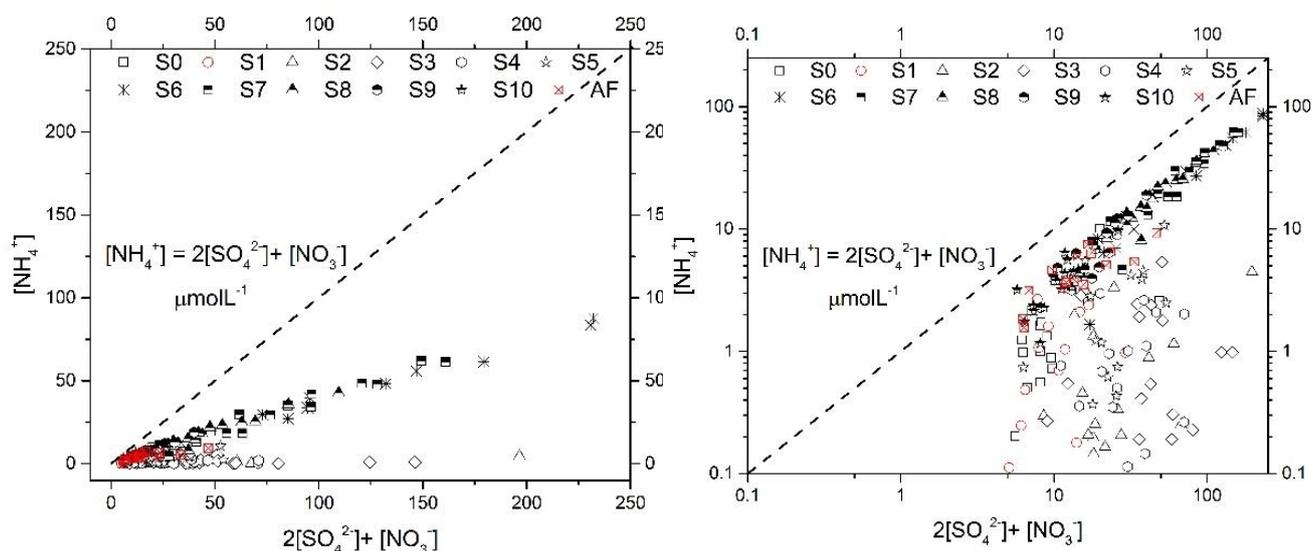


Figura 4.10.3 – Balanço iônico entre sulfato e nitrato em relação ao amônio (em unidades de equivalente molar) quantificado no material solúvel do material particulado fino (escala linear - esquerda; e escala logarítma - direita) durante a campanha de inverno em São Paulo (15/08 até 05/09).

Observa-se ainda da figura 4.10.3, que o ajuste na escala logaritma permite avaliar de maneira mais clara os estágios, ou a fração do aerossol com menor acidez; por exemplo, os estágios S6 até S10, que representam diâmetros menores do que 1 μm , foram os que apresentaram maiores concentrações de amônio, e por sua vez, menor acidez. De maneira geral, a partir dos resultados do balanço iônico entre as espécies pode-se indicar que o aerossol não se encontra totalmente neutralizado, e, portanto, tinham características ácidas.

Com a finalidade de avaliar a participação de espécies crustais e amônia gasosa no processo de neutralização do material particulado, uma razão média foi calculada para cada diâmetro analisado do aerossol utilizando as concentrações molares do material solúvel. O índice de neutralização total foi calculado utilizando a equação $\frac{[NH_4^+] + 2[Ca^{2+}]}{[NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}]}$ em μEqL^{-1} (Gioda et al., 2013; Phan et al., 2013) como apresentado na figura 4.10.4. Comparando as curvas de neutralização (total e somente a razão molar entre amônio e sulfato), observa-se a importância do cálcio na moda mais grossa, e o papel preponderante da amônia/amônia na fração fina, o que enfatiza a sua importância na formação do aerossol secundário.

Aprofundando a discussão para a classificação de um regime “rico em amônio” (*ammonium-rich aerosol*) ou “pobre em amônio” (*poor-ammonium*) para o aerossol, observa-se que o material particulado na RMSP apresentou acidez moderada, uma vez que a razão $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ encontra-se no intervalo de [0,08, 0,88], ou seja, todos $< 1,5$. O valor de 1,5 desta razão é considerado como limítrofe para caracterizar o regime do aerossol nos regimes *poor* ou *rich*, neste valor, subentende-se que devido à maior afinidade da NH_3 com o ácido sulfúrico, teremos favorecimento da formação de NH_4HSO_4 , contudo quando o valor da razão supera 2,0 para aerossóis atmosféricos, entende-se que o aerossol está totalmente neutralizado com excesso de amônia no ambiente (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999; Huang et al., 2011; Walker et al., 2004). O índice médio de neutralização para os 6 menores estágios do MOUDI (AF, 56, 100, 180, 320 e 560 nm) foi de 0,45, onde a razão média entre amônio e sulfato foi 0,80. Desse modo, pode-se caracterizar a atmosfera de São Paulo para a campanha de 2012 como amônia-limitante, devido aos níveis das razões de neutralização total e parcial dos ácidos precursores dos

sais de amônio. Tais valores estão de acordo com trabalhos publicados previamente (Albuquerque et al., 2012; Migliavacca et al., 2005; Vasconcellos et al., 2011) que mostram a dependência da composição química com o diâmetro do aerosol na RMSP.

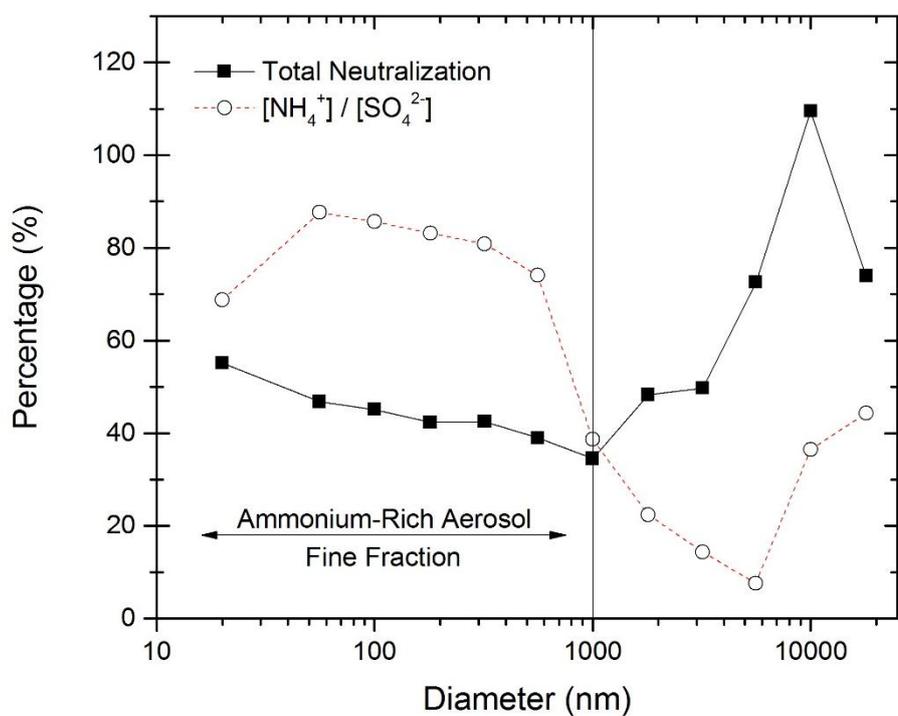


Figura 4.10.4 – Avaliação do índice de neutralização distribuído entre diferentes faixas de diâmetro do material particulado em São Paulo, campanha do inverno de 2012 (15/08 até 05/09).

Parte IV - Análise da amônia gasosa através de impingers no túnel Jânio Quadros

Nesta seção do trabalho (4.11 e 4.12) serão discutidos os dados de concentração de amônia gasosa, assim como o cálculo do fator de emissão e suas implicações na deposição de nitrogênio reativo.

Campanha D: Amônia: fator de emissão e sazonalidade na RMSP

4.11 Amônia Gasosa

Os sistemas impingers foram calibrados com o medidor de fluxo previamente descrito. Com os fluxos volumétricos, a concentração dos íons de amônio foi convertida em $\mu\text{g m}^{-3}$ de amônia gasosa nos dois locais estudados: (i) dentro do túnel– TJQ; e (ii) na região externa ao túnel, em um parque público – PP. Cabe ressaltar que esta conversão pressupõe que toda a concentração de amônio contida na solução absorvedora ($0,1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$) resultou da reação de neutralização entre o gás amônia e o ácido sulfúrico.

Uma significativa diferença entre as concentrações pode ser observada na figura 4.11.1. O gráfico do tipo *box-chart* apresenta algumas estatísticas descritivas como a média, mediana, desvio padrão e os quantis que sustentam a comparação entre as duas localidades (TJQ e PP). É nítido que as concentrações dentro do túnel atingem valores superiores, sendo que o quartil superior (de 75%), referente ao PP, não atinge, ao menos, a concentração mínima registrada no interior do túnel durante todo o período. A concentração média registrada no TJQ é de $46,5 (\pm 17,5) \mu\text{g m}^{-3}$, em contrapartida, o valor no PP alcançou $15,2 (\pm 11,3) \mu\text{g m}^{-3}$, ou seja, aproximadamente 33% do valor observado na região externa. Considerando que as regiões de amostragem (TJQ e PP) distanciam-se em menos de 1Km, é razoável atribuir que o tráfego no interior do túnel é o fator preponderante para a situação observada.

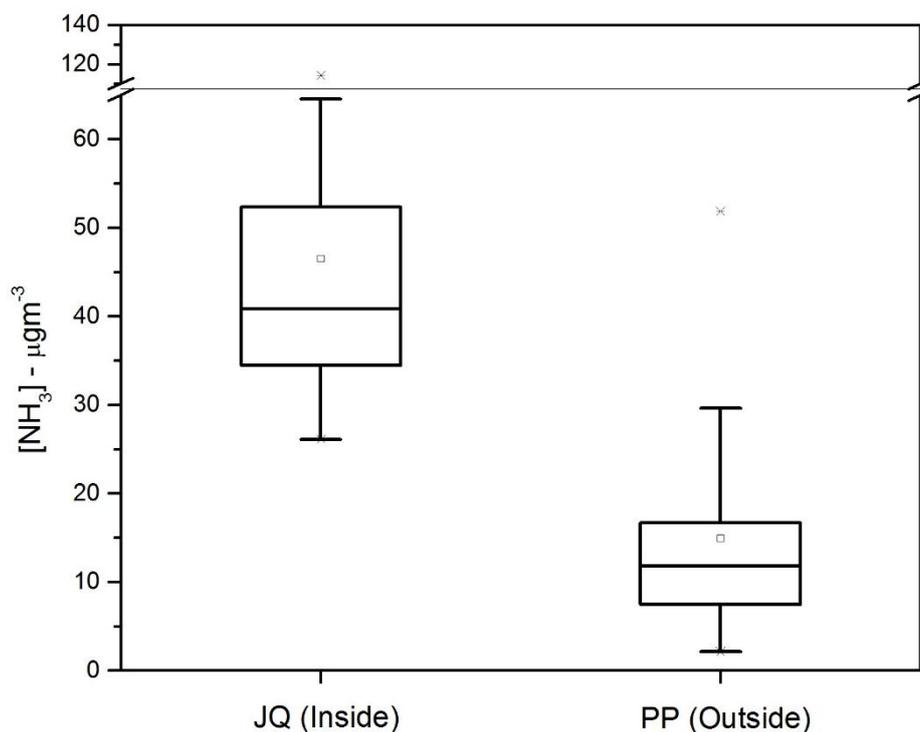


Figura 4.11.1 – Concentrações de amônia em μgm^{-3} nas duas localidades: (i) TJQ – referente as medidas realizadas no interior do túnel Jânio Quadros; e (ii) PP – referente as medidas na região externa.

Na tentativa de entender o impacto dos veículos nas concentrações, uma variação temporal foi construída, Fig. 4.11.2. O tráfego local de veículos no túnel Jânio Quadros possui um aumento expressivo no número de veículos durante as primeiras horas da manhã – 07:00 às 10:00 – e no final da tarde, estendendo-se até à noite – 17:00 até 21:00. Em contrapartida, as concentrações de amônia não apresentam uma tendência clara, por exemplo, durante o dia 06/05/2011 é nítido o aumento das concentrações a partir das 16h, como esperado pelo perfil do tráfego, porém o pico de concentração precedeu ao de veículos.

Um perfil distinto ocorre durante a manhã nos dois locais de amostragem, pois a correlação de Pearson apresentou valor negativo de -0,33 durante esse período – início da amostragem até as 12:00h, o que sugere uma inversão. Esse perfil pode ser justificado devido à alta solubilidade da amônia, e em condições de

menor disponibilidade de água líquida (gotículas), o gás não é incorporado, portanto as concentrações tendem a aumentar. Porém, no interior do túnel as mudanças de temperatura são amenas, e a umidade relativa se mantém praticamente constante, diferindo do perfil externo.

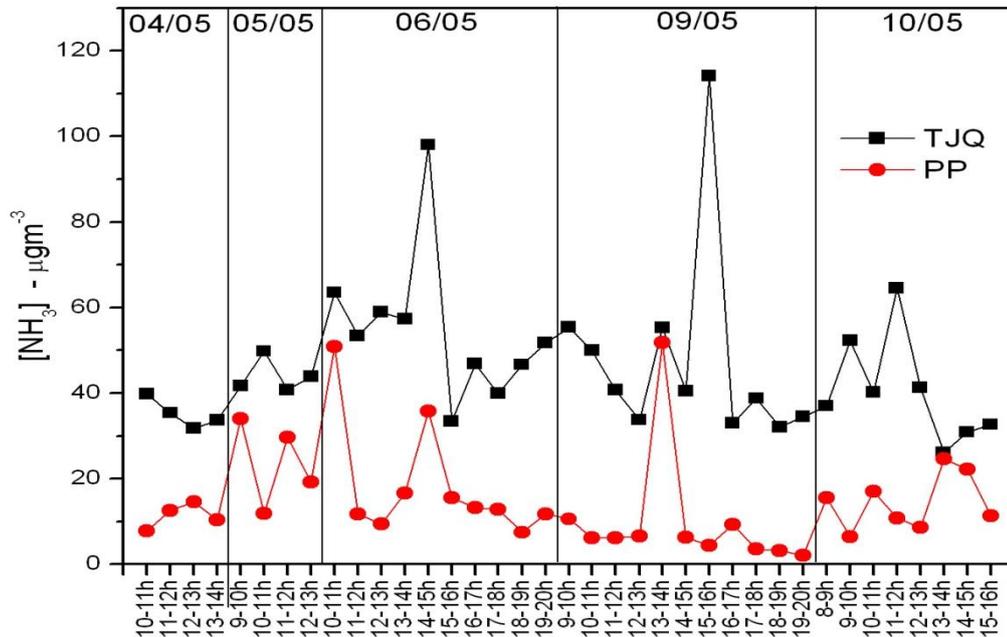


Figura 4.11.2 – Variação temporal das concentrações de amônia em $\mu g m^{-3}$ nas duas localidades: (i) TJJQ – referente as medidas realizadas no interior do túnel Jânio Quadros; e (ii) PP – referente as medidas na região externa.

4.12 Fator de Emissão de Amônia

A partir da contagem dos veículos que transitaram pelo túnel, comparou-se sua variação temporal horária com a concentração de amônia medida através do sistema Impinger-FIA, e a razão de mistura em ppm de monóxido de carbono (CO) obtida pelo monitor INNOVA - Figura 4.12.1. Nota-se dentro do período estudado – 04/05/11 a 10/05/11 – uma tendência de aumento do número de veículos ao longo da tarde e início da noite, porém o comportamento da concentração de amônia não segue tal padrão.

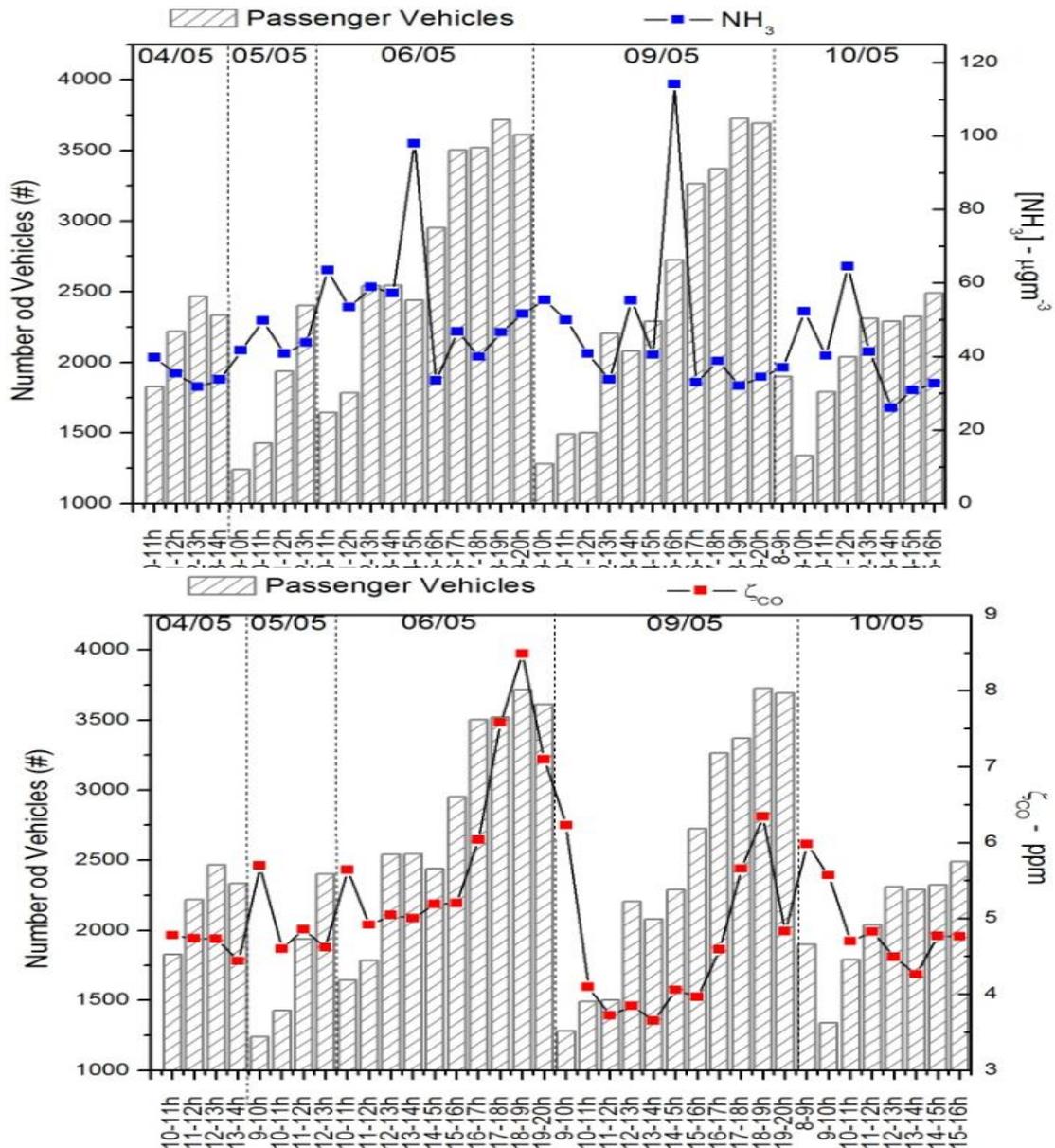


Figura 4.12.1 – Variação temporal da concentração de amônia ($\mu\text{g m}^{-3}$), monóxido de carbono (em ppm) e o número horário de veículos dentro do túnel Jânio Quadros.

Os máximos de concentração de amônia ocorrem no período da tarde (13:00 – 16:00), e do número de veículos nas primeiras horas da noite (19:00 – 20:00), isso é razoável com a correlação de Pearson entre as duas variáveis (-0,11), ou seja, que não há relação linear estabelecida entre estas variáveis – Tabela 4.12.1.

Observa-se que a razão de mistura de monóxido de carbono concorda com o aumento do número de veículos nos dias 06/05/11 e 09/05/11, tal característica reflete em uma correlação maior (0,46) entre estas variáveis quando comparada a $\text{NH}_3(\text{TJQ})$. No entanto, considerando que o monóxido de carbono é um poluente primário, e indicado como traçador veicular devido a sua baixa reatividade (CETESB, 2011), essa correlação não indica relação consistente entre as variáveis. A correlação entre as concentrações do gás amônia na região interna e externa do túnel apresentaram valor não significativo (0,19), o que denota fontes e/ou processos físico-químicos distintos para a mesma espécie.

Com o fim de estimar o fator de emissão veicular de amônia, foi considerado que a frota de HDVs dentro do túnel era numericamente insignificante quando comparada aos LDVs. Por exemplo, o número máximo de LDVs por hora era 14 vezes maior que o de HDVs – ver figura 4.1.1. Outro aspecto considerado era que CO e CO_2 eram as espécies majoritárias da concentração total de carbono na fase gasosa dentro do túnel, os compostos orgânicos não foram incluídos nessa estimativa. O fator de emissão foi calculado pelo balanço de carbono utilizando a seguinte equação:

$$EF = \left(\frac{\Delta \text{NH}_3}{\Delta \text{CO}_2 + \Delta \text{CO}} \right) \omega_c U_i$$

Onde o EF é o fator de emissão de amônia veicular (g km^{-1} de NH_3), ΔNH_3 é a variação de amônia em concentração de massa medida dentro do túnel (JQ) e fora (PP) em $\mu\text{g m}^{-3}$, ΔCO_2 e ΔCO indicam similarmente as concentrações com o seu respectivo background descontado ($\mu\text{g C m}^{-3}$). O parâmetro $\omega_c = 0,87$ é a fração de massa de carbono presente no combustível de São Paulo e U_i é a taxa média de consumo de combustível pela frota veicular em gramas de combustível por quilometro rodado (g km^{-1}). Nessa estimativa consideraram-se os parâmetros discutidos e abordados anteriormente por Nogueira et al., 2015; e Perez-Martinez, 2014.

Antes de calcular o fator de emissão, as concentrações de amônia foram padronizadas (Z) pela média e desvio padrão (onde amostras com $Z > 3$ foram

consideradas *outliers*). O fator de emissão de amônia foi equitativamente distribuído dentre todos os veículos dentro do JQ, os valores estão dentro do intervalo de 2,6 até 104 mg km⁻¹. O valor médio para a frota de LDVs nos dias úteis do experimento foi de 44 ±22 mg km⁻¹. Até o presente momento, nenhum outro fator de emissão para amônia foi reportado por diferentes estudos; porém a fim de comparação com outros estudos realizados pelo mundo estão resumidos na tabela 4.12.2.

Tabela 4.12.2 Comparação entre os fatores médios de emissão de NH₃ (± desv pad ou intervalo) de estudos diversos.

Year	Location	NH ₃ (EF) mg km ⁻¹	Experimental	Reference
1993	California, USA	61	Tunnel ^a	<i>Fraser and Cass (1998)</i>
2000	California, USA	78 ±6	Tunnel ^b	<i>Kean et al (2000)</i>
2014	Ispra, Italy	4 – 70	Tailpipe ^c	<i>Suarez-Bertoa et al., 2014</i>
2015	Ispra, Italy	8 - 12	Tailpipe ^c	<i>Suarez-Bertoa et al., 2015</i>
2013	Guangzhou, China	229.5 ±14.1	Tunnel ^d	<i>Liu et al., 2014</i>
2011	São Paulo, Brazil	44 ±22	Tunnel ^e	<i>Present study</i>

^a*Impregnated glass fiber backup filters with oxalic acid;* ^b*Glass annular denuders;* ^c*Chassis dynamometer with directive 70/220/EEC and High Resolution Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR) to 9 different vehicles;* ^d*Continuous chemiluminescence analyzer;* ^e*Impinger systems with sulfuric acid.*

Cabe ressaltar que a maior emissão observada foi em Guangzhou, China (Liu et al., 2014), apesar do fato de os autores terem destacado que há necessidade de maiores estudos para elucidar tal resultado. Os valores mais baixos apresentados por (Suarez-bertoa et al., 2015; Suarez-Bertoa et al., 2014) representam estudos realizados em emissões direta por escapamento, além de estudos clássicos dentro de túneis na Califórnia, Estados Unidos. O alto valor médio calculado em nosso estudo pode ser atrelado à heterogeneidade da frota veicular, incluindo uma gama variável de modelos, desgaste, tipo de motor e padrão de direção. É importante

destacar que o fator de emissão de 104 mg km^{-1} foi registrado durante pico de tráfego, e ainda assim nenhuma medida para controle ou monitoramento de emissões de amônia foi realizada no Brasil. Além disso, as emissões de amônia possuem tendência de crescimento devido à fase P7 do programa PROCONVE (CETESB) que estabelece o uso de catalisadores para HDVs utilizando uréia como agente redutor. Na RMSP, foi feito um relatório sobre a mobilidade urbana realizado pela companhia do Metrô, nesse documento estima-se que na região os veículos LDV realizam cerca de 29 milhões de viagens com trechos entre 12 a 18 km por dia. A partir desses dados, as características da frota veicular e o fator de emissão médio de 44 mg km^{-1} pode-se estimar mais de $7 \text{ Gg NH}_3 \text{ ano}^{-1}$ que conjuntamente com outros compostos de nitrogênio reativo podem causar problemas diversos em ecossistemas vizinhos.

Parte V – Análise da variação da amônia em uma atmosfera urbana

Nesta seção do trabalho serão apresentados os dados coletados durante o verão de 2013 até o final de 2014 do monitor contínuo de NH_3 localizado nas proximidades do IAG/USP. A relação com tráfego e a sazonalidade serão temas abordados a seguir.

4.13 Correlação de amônia com o tráfego na RMSP

Na figura 4.13.1 é apresentada a variação dos percentis dos valores de NH_3 obtidos no monitor para este período. Os dados obtidos na frequência de 3s foram agregados em medianas de 24 horas para construir a figura seguinte, optou-se por apresentar os valores em percentis e seus intervalos de confiança (0.95) por tornarem os valores mais robustos. Observa-se que o percentil de 50% apresentou

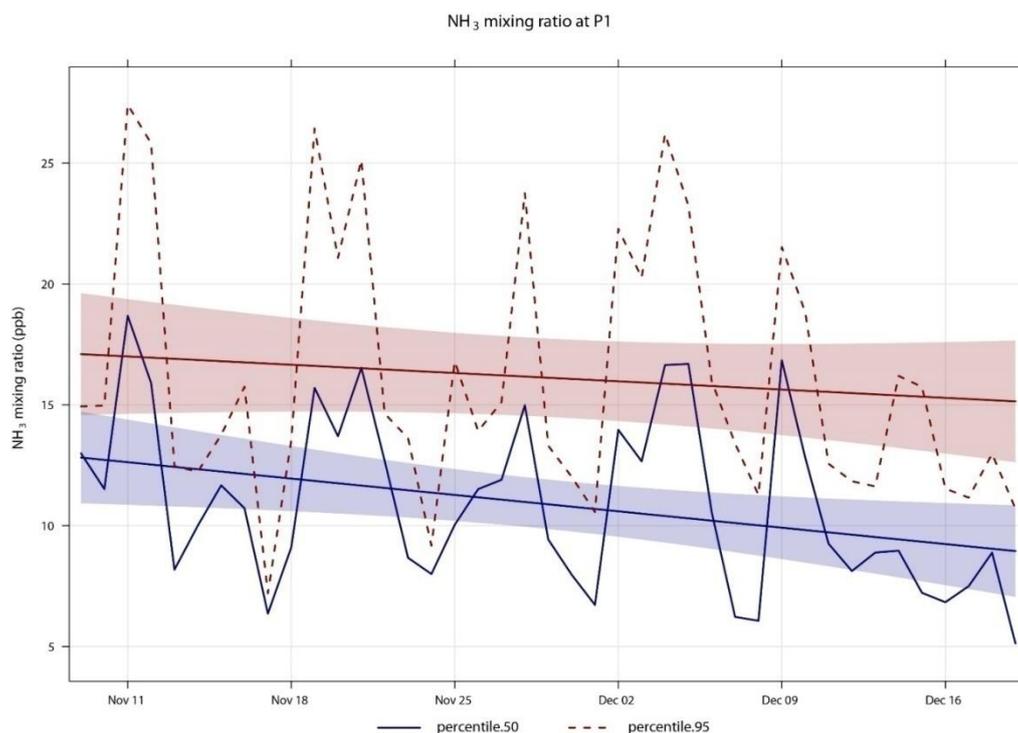
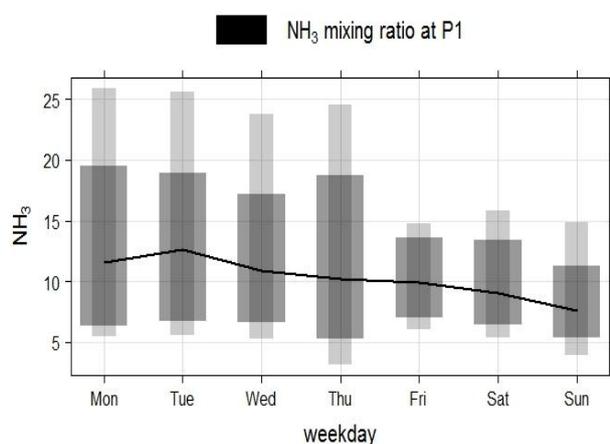


Figura 4.13.1 – Razões de mistura de amônia apresentados em ppb para toda a campanha da Rua Alvarenga, próximo ao P1 da USP. A linha sólida apresenta a mediana da variação média diária, e a linha tracejada apresenta o percentil de 95%.

valores mínimos superiores a 5 ppb, o que indica concentrações consideráveis e acima do limite de detecção do monitor. Em relação aos máximos do percentil de 95%, nota-se que durante 5 dias os valores ultrapassaram 25 ppb (para medianas de 24h). Segundo relatório da estação meteorológica do IAG, houve registro de precipitação acumulada de 8,5mm no dia 02 de dezembro de 2013 e presença de um sistema frontal a partir do dia 9 com registro de chuvas até dia 13 de dezembro na estação da água funda. Esses dados meteorológicos podem ser associados à tendência de diminuição dos valores de amônia no mês de dezembro.

a)



b)

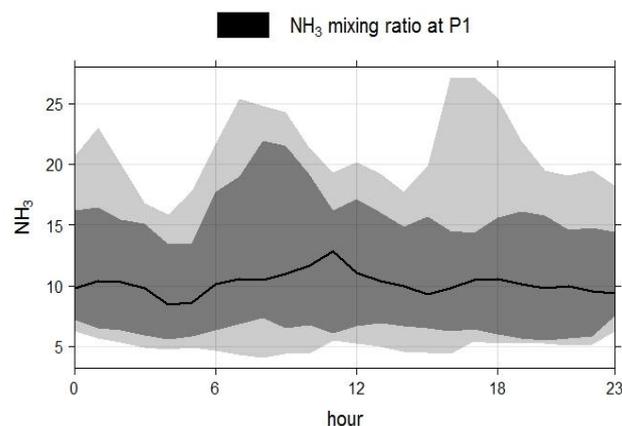


Figura 4.13.2 – Variação semanal média em percentis (box chart) – item a – e perfil médio horário em percentis – item b – das razões de mistura de amônia apresentados em ppb para toda a campanha da Rua Alvarenga, próximo ao P1 da USP. A linha sólida apresenta a mediana, e os hachurados apresentam os quartis de (5th/25th e 75th/95th).

No intuito de observar o perfil do ciclo diário das concentrações de amônia, construiu-se a figura 4.13.2 que apresenta a variação das médias horárias dividida por percentis, e a variação semanal média para todo o período. Cabe ressaltar o perfil trimodal nos dados horários quando se observa o percentil de 95%, porém o perfil da mediana não apresenta um comportamento parecido. Observando a variação semanal, observa-se que as sextas e finais de semana apresentam uma concentração mais baixa em relação aos outros dias da semana. Tal fato pode

contribuir para um perfil anômalo nos dados médios horários (Fig. 4.13.2). Como registrados na estação meteorológica, a segunda semana de dezembro registrou a presença de sistemas precipitantes, o que certamente contribui para níveis de razão de mistura mais baixos da espécie estudada.

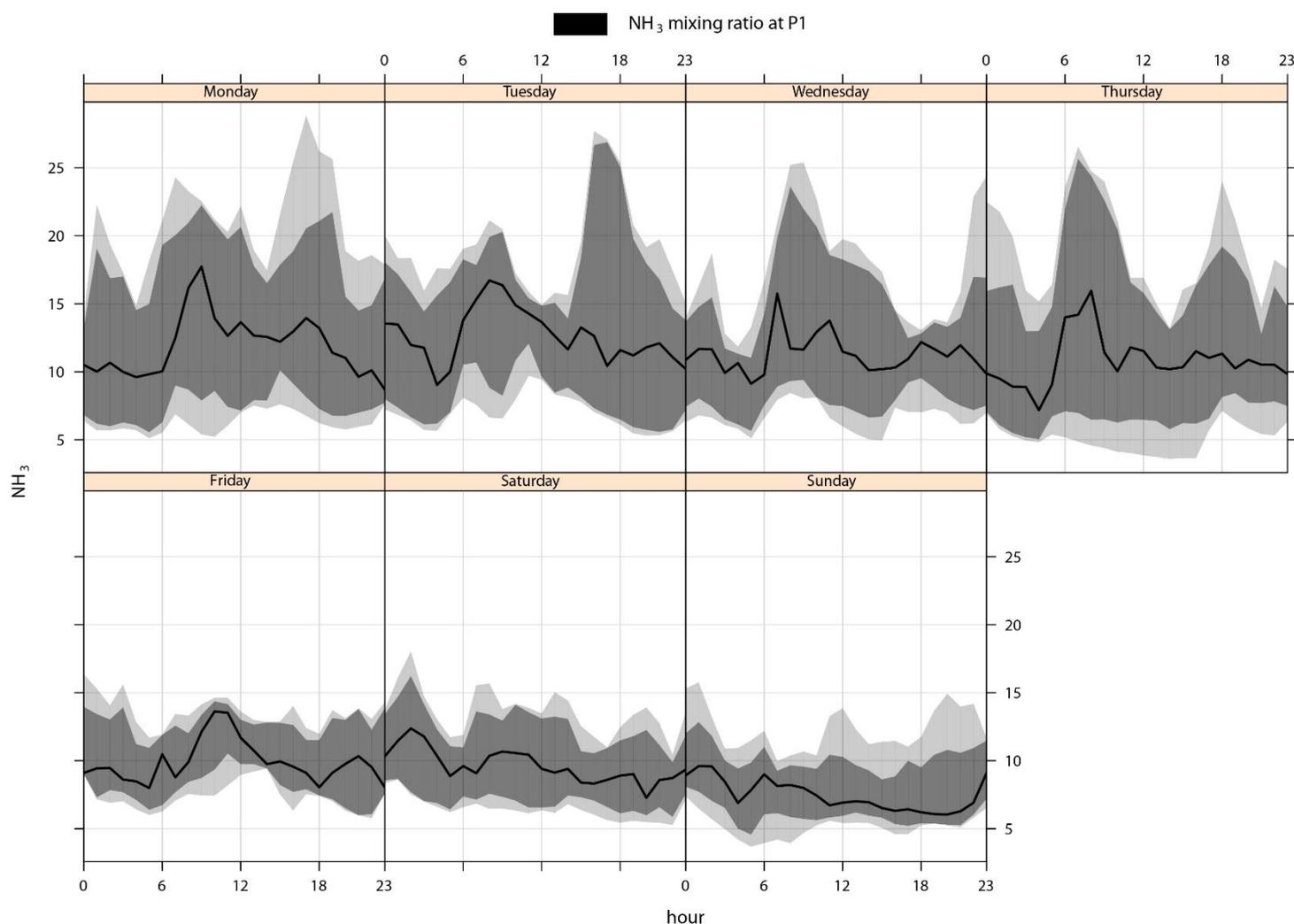


Figura 4.13.3 – Variabilidade média horária de amônia dividida por dias da semana para a campanha da rua Alvarenga. A linha sólida apresenta a mediana, e os hachurados apresentam os quartis de (5th /25th e 75th/95th).

A fim de elucidar o perfil médio horário semanal, contruiu-se a figura 4.13.3. Nota-se que as segundas, terças, quintas apresentam um perfil bi-modal que se assemelha aos picos de tráfego. Não obstante, as quartas apresentaram apenas um perfil de sino com um máximo no período da manhã. Observa-se novamente um perfil completamente anômalo na sexta-feiras, com concentrações semelhantes aos

dos finais de semana. Apesar dessa comparação com o perfil bimodal veicular ser visual, ela foi importante para que a análise seguinte fosse realizada, comparando-se com dados obtidos de monóxido de carbono.

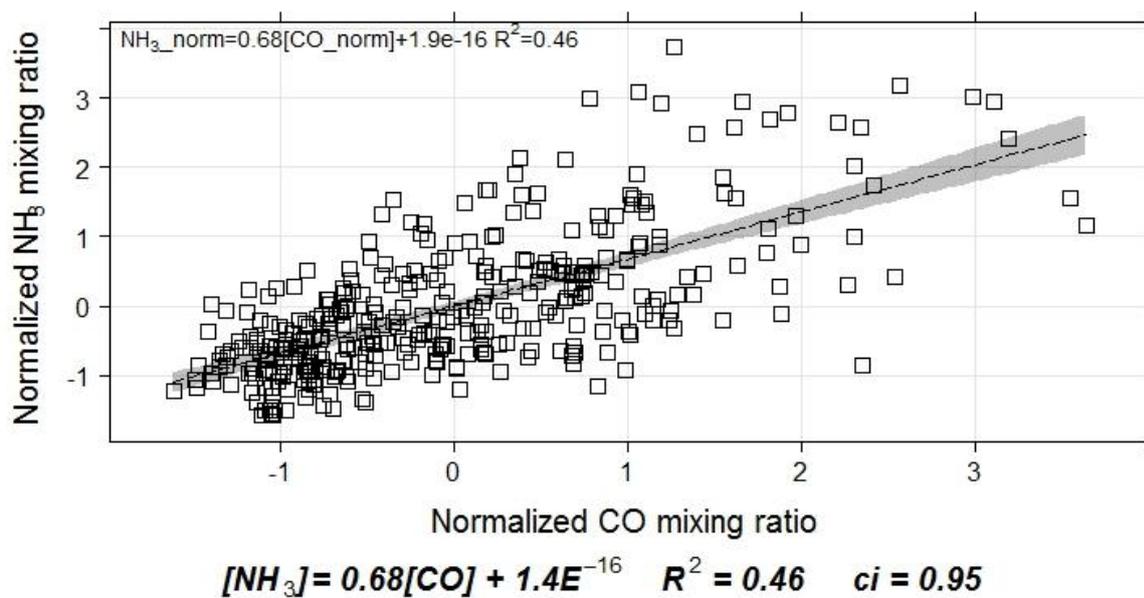


Figura 4.13.4 – Gráfico de dispersão das concentrações normalizadas de amônia e monóxido de carbono para a campanha da rua Alvarenga. O intervalo de confiança (de 95%) para regressão linear está apresentado na forma hachurada.

A fim de verificar a correlação com as emissões dos sistemas exaustores de veículos, utilizaram-se os dados de razão de mistura de monóxido de carbono obtidos pelo monitor INNOVA no mesmo ponto amostral. Para tal análise padronizaram-se os dados em relação à média e desvio padrão para ambas as espécies (Z). Dessa maneira obteve-se o ajuste linear total ($[NH_3] = 0,68*[CO] + 1,4 \times 10^{-16}$) apresentado na figura 4.13.4. Observa-se a partir da regressão linear uma boa correlação com R^2 ajustado de 0,46, e inclinação de 0,68 entre as espécies, além de um coeficiente linear próximo de zero (~ 0). O ajuste não ideal de determinação pode ser entendido devido à presença dos dados dos finais de semana, e em partes devido às quartas e sextas. Realizando um novo ajuste, apresentado na figura 4.13.5, para cada um dos dias da semana, percebe-se que o

ajuste com monóxido de carbono varia de acordo com o perfil da figura 4.13.3. Para os dias em que o perfil apresenta padrão bi-modal, o ajuste é mais apurado com coeficientes de determinação que chegam até 0,65 (terças).

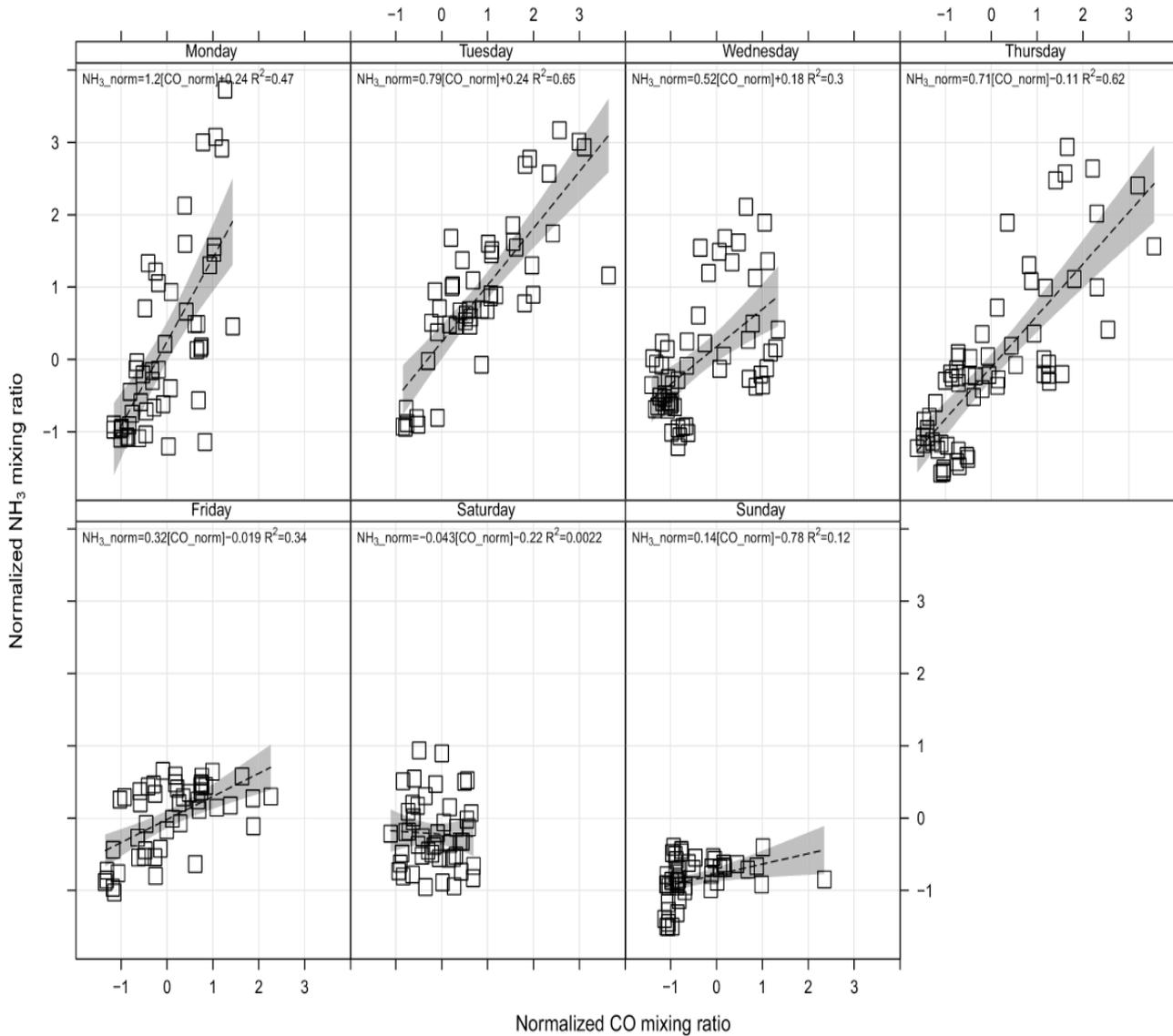


Figura 4.13.5 – Regressão linear para as concentrações normalizadas de amônia e monóxido de carbono para a campanha da rua Alvarenga divididos em dias da semana. O intervalo de confiança (de 95%) para regressão linear está apresentado na forma hachurada.

Em suma, coeficientes angulares (a) entre as espécies NH_3 e CO estão compreendidas entre o intervalo de [1,2, 0,52] para os primeiros quatro dias úteis da semana. E considerando apenas os ajustes que apresentaram coeficiente de determinação (R^2) significativo, i.e, maior que 0.60, distinguem-se os ajustes lineares de terça e quinta. As equações de reta obtidas foram respectivamente: $[\text{NH}_3] = 0,79*[\text{CO}] + 0,24$; e $[\text{NH}_3] = 0,71*[\text{CO}] - 0,11$. Observa-se a partir dos coeficientes lineares (b), que há fonte distintas na série amostral, e o coeficiente angular (a) indica uma forte associação entre as concentrações dessas espécies em um ambiente não controlado com tráfego intenso. Tais observações confirmam que mesmo em uma campanha curta em uma avenida de tráfego intenso, encontrou-se uma associação significativa entre amônia e monóxido de carbono, o que sugere a frota veicular da RMSP como fonte da espécie de interesse.

4.14 Análise da variação sazonal de amônia na RMSP

Nesta seção serão apresentados dados filtrados obtidos através de amônia monitorada a partir do telhado do departamento de Ciências Atmosféricas (IAG/USP), o período cobre todo o ano de 2014. A figura 4.14.1 apresenta a variação das razões de mistura de amônia agregada em médias diárias, e apresenta os seus respectivos percentis de 50 e 95. Cabe destacar que os valores do percentil de 95% (representados pela reta tracejada) no mês de junho atingiram o máximo da série, outro ponto importante foram os valores acima de 15ppb, que também podem ser observados em diferentes pontos da variação temporal.

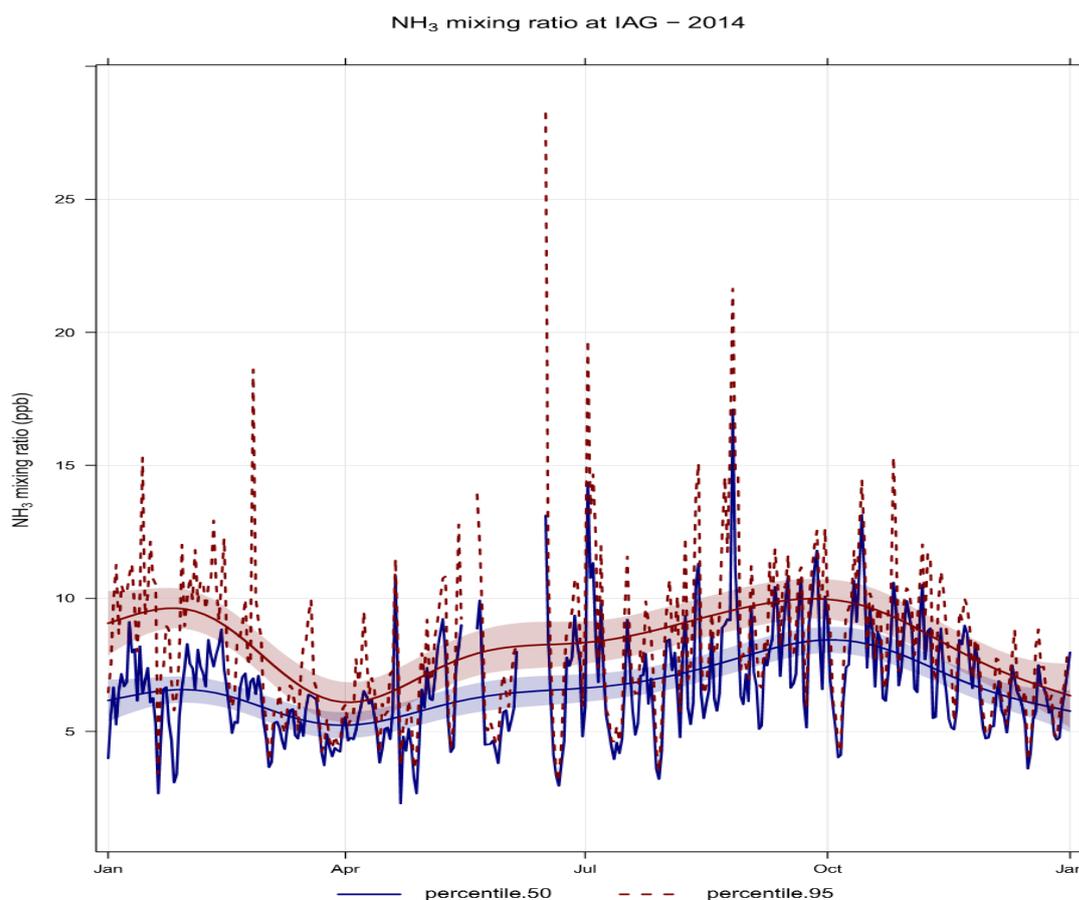


Figura 4.14.1 – Razões de mistura (ppb) de amônia agregados em médias diárias obtidos no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas no período de janeiro até dezembro de 2014. A linha sólida apresenta a mediana da variação média diária, e a linha tracejada apresenta o percentil de 95%.

A figura 4.14.2 apresenta a variação temporal de amônia em diferentes escalas temporais. Observa-se que o ciclo diário médio de amônia não apresenta uma variação significativa ao longo do dia, o intervalo se limitou entre [6,6 , 7,0] ppb ao longo da média. Variações similares podem ser observadas no gráfico direito, onde a variação para os dias da semana também se limita em um intervalo curto. A variação mensal apresentou diferenças mais significativas, atingindo um mínimo (média de 5,2 ppb) para os meses de março e abril; e valores máximos (acima de 8,2 ppb) para os meses de agosto, setembro e outubro.

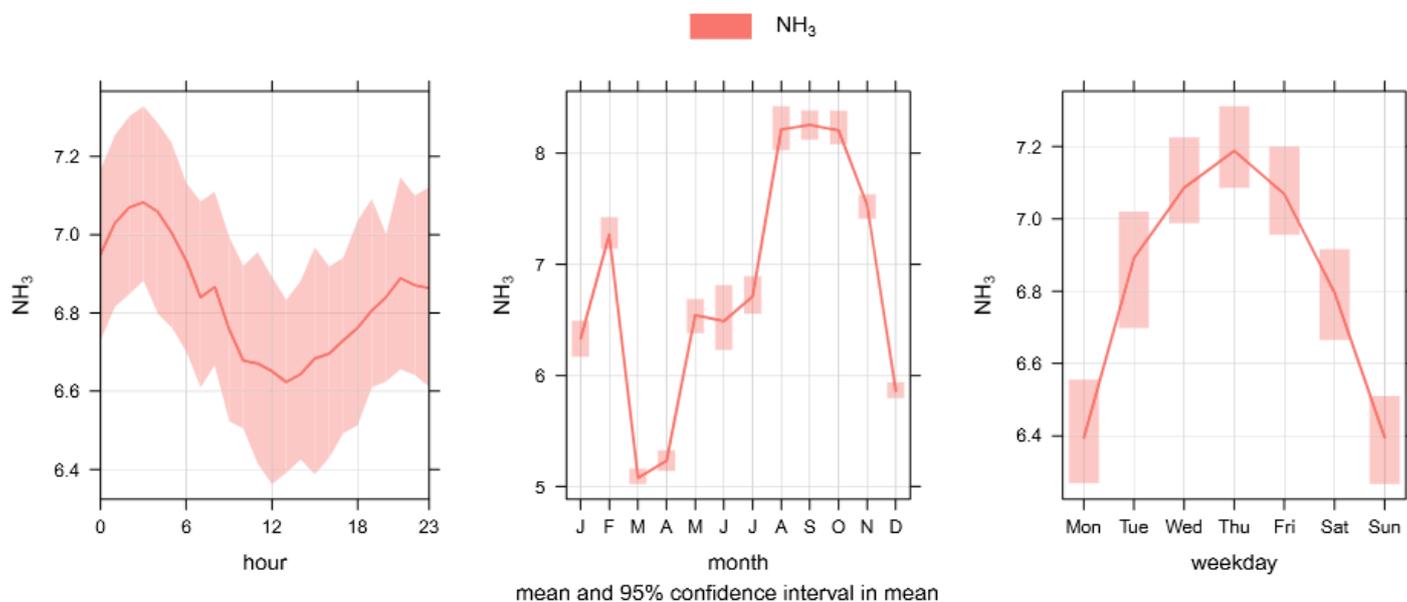


Figura 4.14.2 – Diagramas da variação mensal (centro), semanal (direita) e do ciclo diário (esquerda) das concentrações de amônia em razão de mistura (ppb) obtidos no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas no período de janeiro até dezembro de 2014. A linha solida apresenta a média, e os hachurados representam o intervalo de confiança de 95%

Entretanto, a fim de evidenciar a variação, calculou-se o ciclo diário a partir dos quantis de 25, 50, 75 e 95% divididos pelas 4 estações do ano - figura 4.14.3. Nota-se que a variabilidade de amônia é mais significativa nos quantis de 75 e 95 quando comparada com a mediana. Os maiores valores foram observados durante o inverno (até 16,0 ppb), porém a estação apresenta um ciclo diário com um padrão de acumulação (quantil de 95%). A maior modulação do ciclo diário ocorreu no verão, e tal padrão é refletido no ciclo diário total (ver figura 4.14.2). Tal fato pode estar diretamente relacionado aos maiores gradientes de temperatura, e/ou maior frequência de chuvas no período. Nessa perspectiva, utilizaram-se os dados da estação meteorológica do IAG/USP a fim de verificar correlações com a concentração de amônia, a figura 4.14.4 apresenta a variabilidade temporal dessas variáveis.

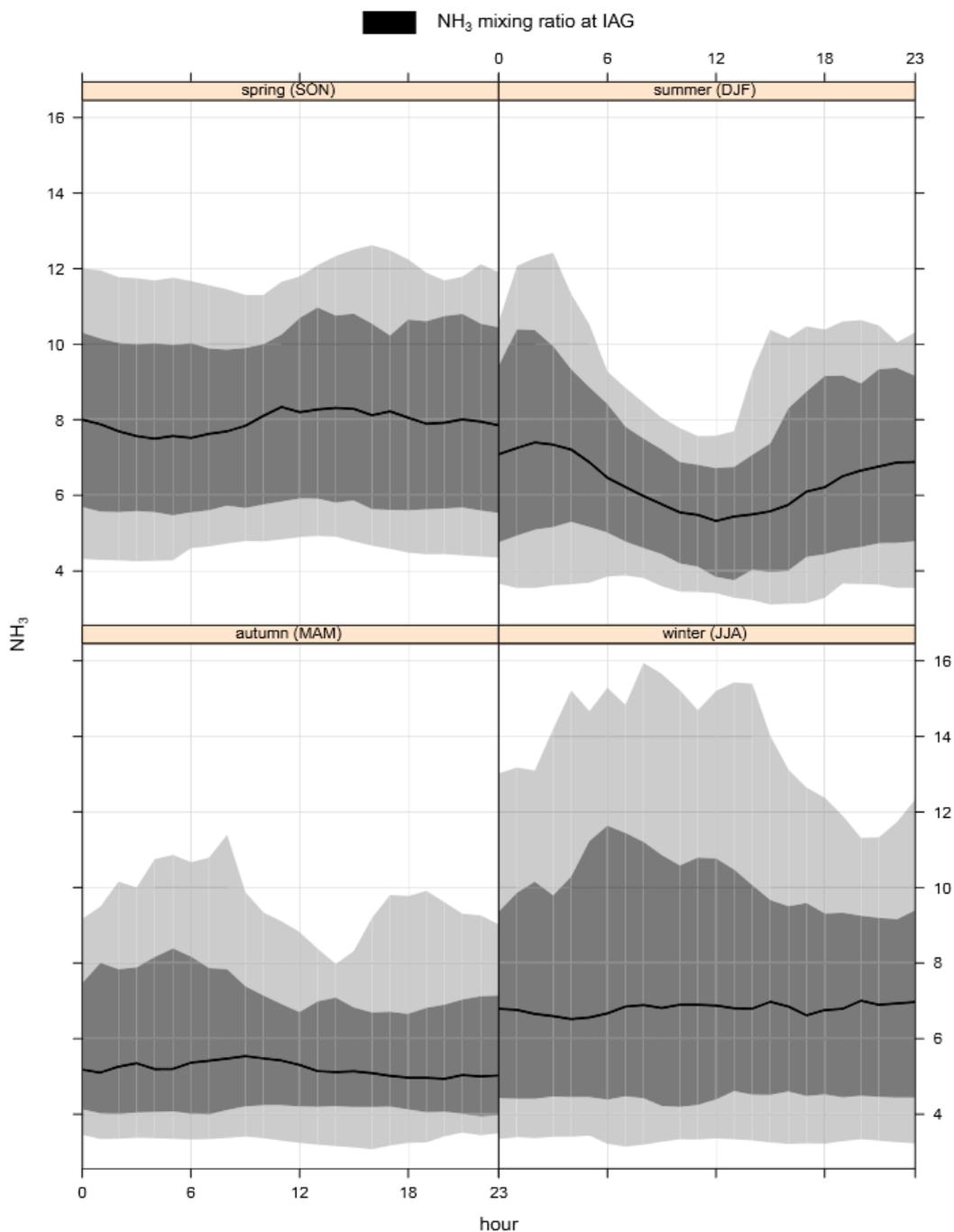


Figura 4.14.3 – Variação sazonal das razões de mistura de amônia (ppb) obtidos no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas no período de janeiro até dezembro de 2014. A linha sólida apresenta a mediana, e os hachurados apresentam os quartis de (5th/25th e 75th/95th).

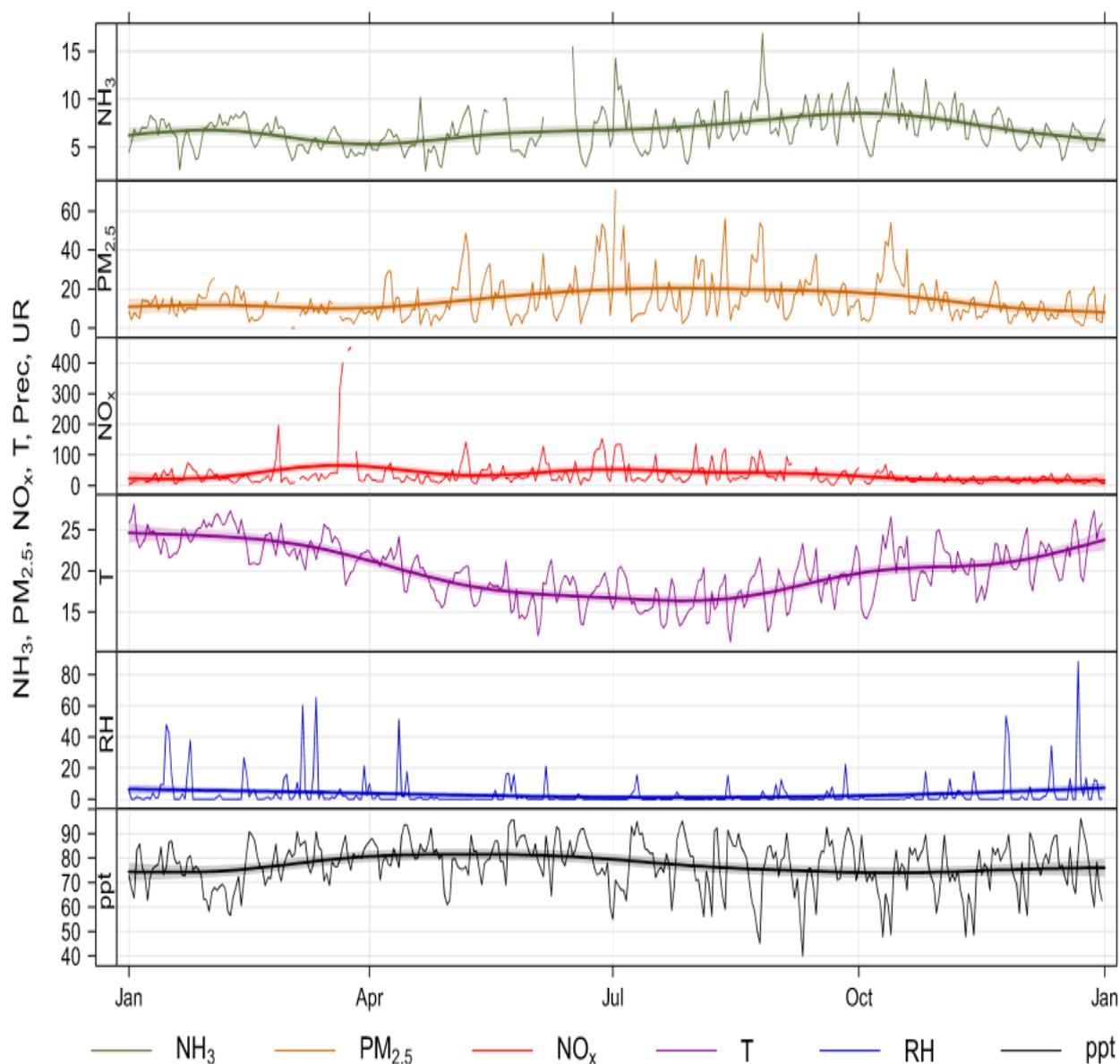


Figura 4.14.4 – Variação temporal das razões de mistura (ppb) de amônia obtidos no IAG/USP; concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{MP}_{2.5}$ e NO_x no prédio do IPEN obtidos pela rede de monitoramento da CETESB; e dos dados meteorológicos oriundos da EM do IAG/USP, todas as variáveis cobrem o período de janeiro até dezembro de 2014. O intervalo de confiança de 95% é apresentado para cada espécie.

Os dados referentes aos poluentes $\text{MP}_{2.5}$ e NO_x foram comparados com os dados de NH_3 a fim de encontrar correlações com quantidade de material particulado fino, ou dos óxidos de nitrogênio. Os poluentes legislados foram obtidos da estação automática localizada no IPEN/USP. A figura 4.14.4 apresenta a variação temporal

das três espécies agregadas em médias diárias. Observou-se que o $MP_{2.5}$ e NH_3 apresentaram tendência de aumento durante o inverno e início do outono, assim como o NO_x porém máximos podem ser observados durante a primavera (MAM) de até $468 \mu g m^{-3}$. Ademais, todas as espécies apresentam mínimas no período chuvoso, que se estendeu até abril como mostra a variação temporal da precipitação (mm). Além disso, observaram-se maiores variações da umidade relativa (RH em %) nos meses de primavera que coincidem com os máximos de razão de mistura de amônia.

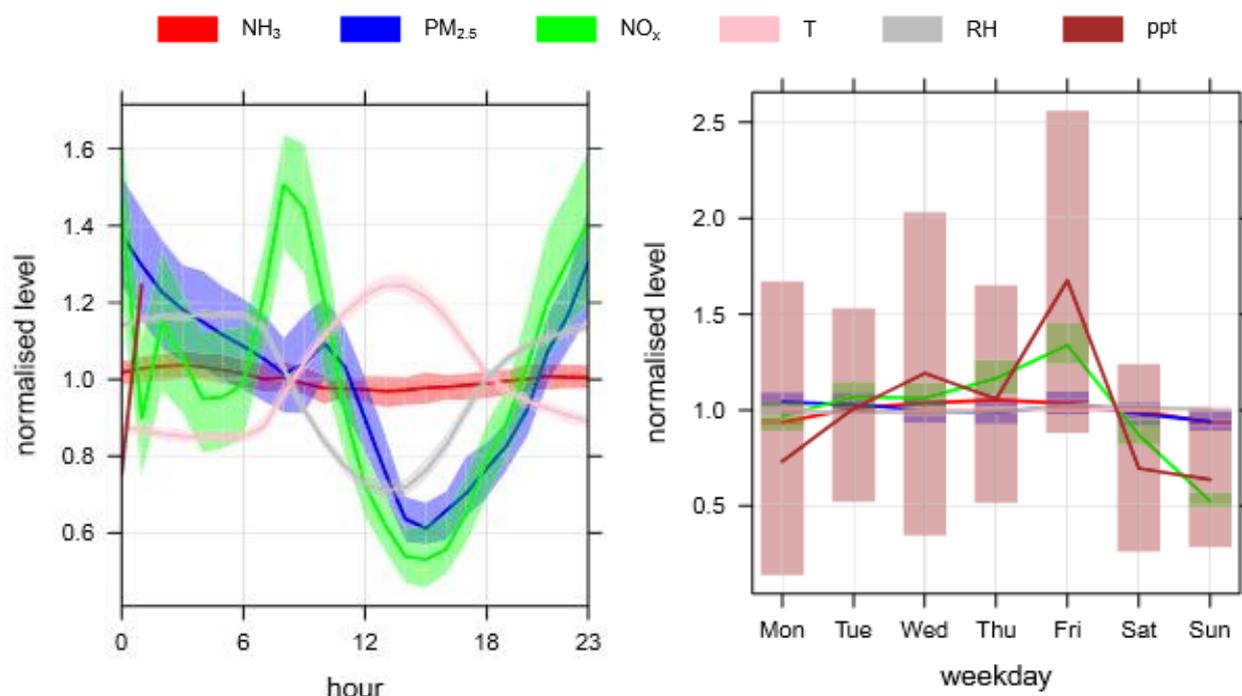


Figura 4.14.5 – Diagramas do ciclo diário (esquerda), e semanal (direita) da razões de mistura de amônia (ppb) obtidos no IAG/USP; concentração de material particulado fino ($MP_{2.5}$) e óxidos de nitrogênio (NO_x) no prédio do IPEN obtidos pela rede de monitoramento da CETESB; e dos dados meteorológicos oriundos da EM do IAG/USP, todas as variáveis cobrem o período de janeiro até dezembro de 2014. O intervalo de confiança de 95% é apresentado para cada espécie.

Devido às diferentes escalas das espécies abordadas, optou-se por padronizar as mesmas pela média e desvio padrão (Z) e comparar as variações

mensais, diárias assim como os ciclos diários, a figura 4.14.5 apresenta tais análises. Observa-se, a partir dos ciclos diários padronizados, que o ciclo do NO_x é bem marcado, com padrão bi-modal, seguindo os horários de maior fluxo de veículos. Os máximos relativos ocorrem entre as 7:00 e 10:00 hora local, e um outro que se inicia a partir das 18:00h (horários de máximo tráfego local). Todavia, o $\text{MP}_{2.5}$ e NH_3 apresentam uma configuração mais complexa do que os poluentes primários, e não apresentam o máximo relativo do período da manhã. A partir da variação semanal média (figura 4.14.5 à direita), fica evidente a queda abrupta do NO_x durante os finais de semana e o máximo durante as sextas-feiras, tal padrão sugere uma associação com o fluxo veicular e/ou consumo do NO_x por reações de formação do ozônio troposférico. No entanto tal comportamento não é repetido nas séries de amônia e do material particulado fino.

Tabela 4.14.1 Variação sazonal das espécies $\text{MP}_{2.5}$, NH_3 e NO_x para o período de janeiro a dezembro de 2014. Os dados apresentados foram obtidos no IAG/USP e IPEN/USP através da rede de monitoramento da CETESB.

Período	$\text{MP}_{2.5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	NO_x ($\mu\text{g m}^{-3}$)	NH_3 (ppb)
Verão (DJF)	10.7 ± 9.3	22.8 ± 21.1	6.32 ± 1.6
Outono (MAM)	11.7 ± 13.8	36.5 ± 55.8	5.57 ± 1.70
Inverno (JJA)	20.3 ± 21.3	47.6 ± 61.3	7.23 ± 2.90
Primavera (SON)	15.4 ± 14.3	24.6 ± 27.6	8.00 ± 2.10

A variação mensal das espécies é apresentada na figura 4.14.6 em conjunto com os dados de precipitação acumulada ao longo do ano de 2014, observou-se que durante os primeiros meses do ano, o padrão de amônia e do material particulado fino parece concordar. Além disso, todas as espécies apresentaram máximos relativos durante o período hachurado, que coincide com os meses de menor pluviosidade (o acumulado mensal no período não excedeu 60 mm). A média mensal de umidade relativa não variou significativamente devido à escolha nas escalas, No entanto apresenta seu mínimo durante o inverno. A média de $\text{MP}_{2.5}$,

NO_x e NH_3 para todo o período de 2014 foi de $14.8 \mu\text{g m}^{-3}$, $33.5 \mu\text{g m}^{-3}$ e 6.83 ppb , respectivamente. Os valores foram divididos por estações do ano e apresentados na tabela 4.14.1 com seus respectivos desvios-padrão. Nota-se que os maiores valores para as médias foram obtidos durante o inverno (JJA), exceto para a amônia que apresentou um máximo relativo de $8.00 \pm 2.10 \text{ ppb}$ nos meses de primavera (SON). Cabe ressaltar que apesar de o valor da média sazonal ser observado no outono, o maior desvio padrão de amônia foi registrado durante o inverno, o que mostra maior variabilidade no período, corroborando com o ciclo diário observado na figura 4.14.3.

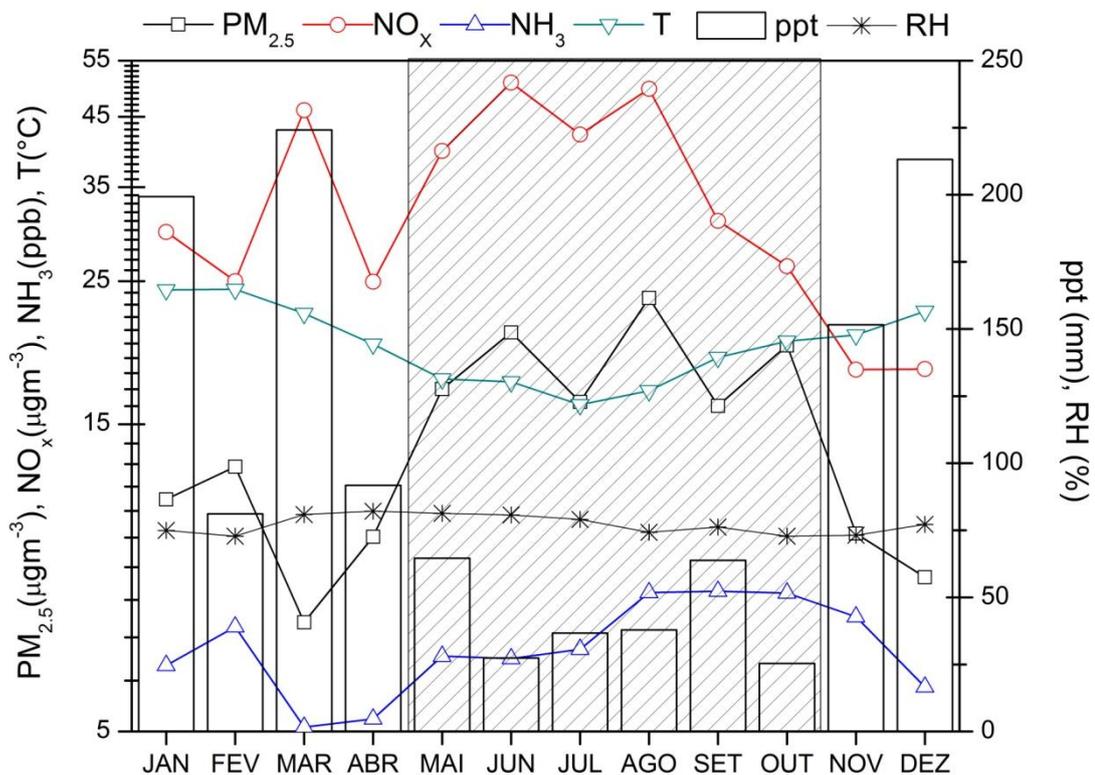


Figura 4.14.6 – Variação mensal (em linhas) da razões de mistura de amônia (ppb) obtidos no IAG/USP; concentração de material particulado fino (MP_{2.5}) e óxidos de nitrogênio (NO_x) no prédio do IPEN obtidos pela rede de monitoramento da CETESB; e dos dados meteorológicos oriundos da EM do IAG/USP, todas as variáveis cobrem o período de janeiro até dezembro de 2014. O gráfico de barras apresenta os acumulados de precipitação para todos os meses de 2014. O período hachurado apresenta o período seco.

A fim de compreender as correlações observadas ao longo dos meses entre as variáveis analisadas, construiu-se a figura 4.14.7. A figura apresenta a correlação de Pearson entre as variáveis para todo o período da campanha. É razoável esperar associações negativas entre o acumulado de precipitação mensais com todas as espécies estudadas, e valores de $r > 0$ para temperatura. Outras associações negativas entre temperatura e as espécies também indicam essa relação de maiores concentrações no período de inverno (período seco) - ver figura 4.14.6. Nota-se à direita do gráfico um dendograma que apresenta a distribuição da análise de cluster utilizando a distância euclidiana como medida de similaridade entre as variáveis (ver figura 4.14.7).

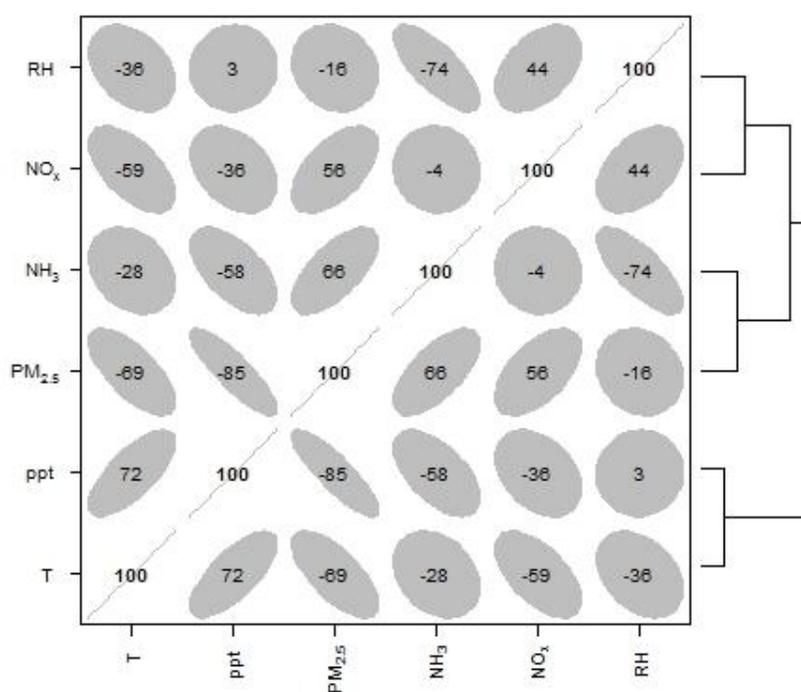


Figura 4.14.7 – Painel de correlação de Pearson entre as variáveis mensuradas durante os meses de 2014. Os dados apresentados de razões de mistura de amônia (ppb) foram obtidos no IAG/USP; concentração de material particulado fino (PM_{2.5}) e óxidos de nitrogênio (NO_x) no prédio do IPEN através da rede de monitoramento da CETESB; e do dados meteorológicos oriundos da EM do IAG/USP. As elipses representam gráficos de dispersão, onde uma associação perfeita e positiva é apresentada por uma reta a 45° em relação ao eixo das abcissas, de maneira análoga, uma associação perfeita e negativa é apresentada por uma reta a 135°. O agrupamento em clusters das variáveis está apresentado à direita através do método ligação simples.

Cabe ressaltar que o dendograma distingue três grupos principais: (i) T e ppt; (ii) NH_3 e $\text{PM}_{2,5}$; e (iii) RH e NO_x . O primeiro *cluster* é razoável devido aos maiores acumulados de precipitação serem registrados durante os meses de verão; e o segundo *cluster* pode indicar uma relação entre o valor de equilíbrio de fase (constante de dissociação) entre a amônia e o ácido nítrico. Ademais, impende ressaltar a associação entre amônia e do material particulado fino quando analisados através das médias mensais, esta associação do *cluster* e seu índice $r = 0,66$ sugerem a importância da participação dessa espécie na formação dos aerossóis secundários. Contudo, essa relação não é linear e a reação de amônia com os ácidos majoritários dependem de processos de diferentes escalas temporais que não estão representados nas médias mensais correlacionadas nesta análise.

Capítulo 5 - Conclusões

Este trabalho envolveu a análise dos principais compostos inorgânicos encontrados no material particulado na RMSP. O foco do trabalho foi analisar a participação dos compostos de nitrogênio, em especial o amônio e amônia (NH_3 e NH_4^+) na acidez livre do aerossol, na participação e geração do aerossol secundário inorgânico e seu comportamento na atmosfera durante o período de um ano. Nessa perspectiva, a pesquisa foi dividida em quatro campanhas principais: (a) campanha dos túneis Jânio Quadros e Rodoanel I; (b) modelagem estatística e aspectos termodinâmicos; (c) avaliação da acidez livre na RMSP; e (d) fator de emissão e sazonalidade da amônia na RMSP.

A partir da campanha (a) do túnel Jânio Quadros (TJQ) pode-se destacar que o número médio de veículos leves (LDVs) foi de 2247 veículos h^{-1} com máximo de 3200 veículos h^{-1} as 19:00 hora local. Cabe ressaltar que o número de veículos pesados (HDVs) foi 14 vezes menor em média do que os leves, portanto a gasolina/gasohol e o etanol foram os principais combustíveis queimados pela frota neste túnel. Em contrapartida, o perfil do túnel Rodoanel I (TRA) apresentou perfil distintivo quanto à proporção entre veículos leves e pesados com taxa de até 750 veículos pesados por hora.

Os íons amônio e sulfato no $\text{MP}_{2,5}$ do TJQ apresentaram maiores concentrações médias e medianas no interior (TJQ) em relação à região externa (PP) do túnel; e no $\text{MP}_{2,5-10}$ observaram-se concentrações menores (aproximadamente 1:4 da moda fina) em relação a todos os íons majoritários. O íon cálcio foi dominante no $\text{MP}_{2,5-10}$ das duas localidades, o que é razoável devido ao desgaste do solo urbano e intensa atividade de construção civil. Porém, um comportamento distinto em relação ao íon sulfato ocorreu no $\text{MP}_{2,5-10}$, onde no TJQ as concentrações medianas atingiram o quartil inferior (25%) do cálcio, o que denota uma participação significativa. E no PP o nitrato foi o segundo íon dominante no $\text{MP}_{2,5-10}$.

As concentrações iônicas observadas no MP do TRA atingiram máximo de 30 μgm^{-3} para o sulfato, que pode ser devido ao maior número de veículos pesados que queimam diesel. Nota-se também a maior participação do íon nitrato na moda

fina do TRA, o que é razoável visto a maior participação de emissores de NO_x . Entretanto, essa disparidade não ocorreu com o íon amônio, que apresentou concentrações medianas semelhantes em ambas as campanhas dos túneis.

Cabe destacar que a fração solúvel observada no material particulado obtido no túnel Rodoanel I foi desprezível em relação à massa total da moda fina. Em contrapartida, a representatividade dos íons no túnel Jânio Quadros apresentou valores que excedem 30% da massa total para algumas amostras, e na região externa cerca de 55% do material particulado fino em média. Tais observações reforçam a maior presença de espécies solúveis na distribuição de compostos no material particulado na campanha do túnel Jânio Quadros, todavia, na campanha do Túnel Rodoanel I a massa solúvel é restrita a <1% da massa total.

Entre os principais resultados da modelagem estatística no túnel Jânio Quadros, cabe destacar que o modelo ajustado para o íon amônio consegue explicar até 97% da concentração da espécie. Além disso, o modelo indica que a espécie amônio é fortemente relacionada com os íons inorgânicos mensurados na campanha dos túneis através da equação: $[\text{NH}_4^+]_{\text{TJQ}} = 0,26 + 0,37[\text{SO}_4^{2-}] - 1,5 [\text{Na}^+] + 0,16[\text{NO}_3^-] + 1,9 [\text{Mg}^{2+}]$

A partir dos resultados do modelo termodinâmico ISORROPIA II, pode-se notar a extensão da representatividade dos íons inorgânicos na massa das partículas finas. Observou-se que na região externa (PP) o conteúdo de água líquida no aerossol foi um fator preponderante. A espécie NH_4^+ apresentou dominância em toda a série temporal para a campanha do PP, o que está ligado aos altos valores de umidade relativa e favorecimento da reação: $\text{NH}_{3(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$. No interior do túnel observou-se dominância das espécies sólidas. Para algumas amostras, o modelo sugere um aerossol puramente sólido no interior do túnel. A distribuição dos compostos no TJQ apresentou a dominância dos sais nitrato de amônio e sulfato de amônio.

Dentre os resultados da campanha (c), cabe ressaltar que cerca de 90% da concentração de NH_4^+ compreendeu-se na faixa de diâmetro menor que $1 \mu\text{m}$; e cerca de 40% do sódio analisado estava presente na fração fina do material

particulado ($<1,8 \mu\text{m}$). E que mesmo para as frações mais finas do aerossol, a condições de neutralidade total não foram atingidas. Dessa forma, a concentração de amônio observada no aerossol foi responsável pela neutralização de apenas 25% da acidez livre (considerando os íons livres de hidrogênio oriundos da dissociação dos ácidos sulfúrico e nítrico) no sistema. Em outras palavras, pode-se indicar que o aerossol não se encontra totalmente neutralizado, e, portanto, tinham características ácidas durante a campanha de inverno de 2012. E por fim, o índice médio de neutralização para os 6 menores estágios do MOUDI (AF, 56, 100, 180, 320 e 560 nm) foi de 0,45, onde a razão média entre amônio e sulfato foi 0,80. Desse modo, pode-se caracterizar a atmosfera de São Paulo para a campanha de 2012 como amônia-limitante, devido aos níveis das razões de neutralização total e parcial dos ácidos precursors dos sais de amônio.

Durante a última campanha deste trabalho foram verificadas as características específicas da amônia gasosa, campanha (d). Dentre os principais resultados destaca-se que as regressões lineares entre as espécies NH_3 e CO estiveram compreendidas entre o intervalo de [1,2, 0,52] para valores de coeficiente angular, com coeficiente de determinação (R^2) significativo, i.e, maior que 0.60. Tais resultados indicam a importância da emissão veicular, considerando-se o CO como traçador de emissão veicular.

Além disso, observou-se que a concentração média de amônia registrada no TJQ foi de $46,5 (\pm 17,5) \mu\text{g m}^{-3}$, em contrapartida, o valor no PP alcançou $15,2(\pm 11,3) \mu\text{g m}^{-3}$, ou seja, aproximadamente 33% do valor observado na região externa. O fator de emissão de amônia equitativamente distribuído para os dias úteis foi de $44 \pm 22 \text{ mg km}^{-1}$. Até o presente momento, nenhum outro fator de emissão para amônia foi reportado por diferentes estudos.

É importante destacar que o fator de emissão de 104 mg km^{-1} foi registrado durante pico de tráfego, e ainda assim nenhuma medida para controle ou monitoramento de emissões de amônia foram realizadas no Brasil. Além disso, as emissões de amônia possuem tendência de crescimento devido a fase P7 do programa PROCONVE (CETESB) que estabelece o uso de catalisadores para HDVs utilizando ureia como agente redutor. Estimou-se a partir das características da frota

veicular e o fator de emissão médio de 44 mg km^{-1} uma emissão de mais de $7 \text{ Gg NH}_3 \text{ y}^{-1}$. Estima-se que a contribuição humana de nitrogênio reativo no ciclo biogeoquímico de nitrogênio é da ordem de 15 Tg N y^{-1} , tal estimativa considera manejo de plantio, outras atividades agrícolas e emissão veiculares e industriais de NO_x . Em perspectiva para atividades agrícolas, a emissão de $7 \text{ Gg NH}_3 \text{ y}^{-1}$ é comparável a emissão de uma população de aproximadamente 10 milhões de aves galiformes e fasianídeas.

Durante a análise dos dados de razão de mistura para todo o ano de 2014 observou-se que a variabilidade de amônia é mais significativa nos quantis de 75 e 95 quando comparada com a mediana. A maior modulação do ciclo diário ocorreu no verão, e tal padrão foi refletido no ciclo diário total da espécie. A média de $\text{MP}_{2.5}$, NO_x e NH_3 para todo o período de 2014 foi de $14.8 \mu\text{gm}^{-3}$, $33.5 \mu\text{gm}^{-3}$ e 6.83 ppb , respectivamente. Observaram-se maiores valores para as médias durante o inverno (JJA), exceto para a amônia que apresentou um máximo relativo de $8.00 \pm 2.10 \text{ ppb}$ nos meses de primavera (SON). Cabe ressaltar que apesar do valor máximo da média sazonal ser observado no outono, o maior desvio padrão de amônia foi registrado durante o inverno, o que mostra maior variabilidade no período. A partir da análise da correlação de Pearson para as médias mensais, observou-se associações negativas entre o acumulado de precipitação mensais com todas as espécies estudadas, e valores de $r > 0$ para temperatura. Ademais, impende ressaltar a associação entre amônia e do material particulado fino quando analisados através das médias mensais, essa associação do *cluster* e seu índice $r = 0,66$ sugerem a importância da participação dessa espécie na formação dos aerossóis secundários. No entanto, essa relação não é linear e a reação de amônia com os ácidos majoritários dependem de processos de diferentes escalas temporais que não estão representados nas médias mensais correlacionadas nesta análise.

Em suma, através das 4 campanhas desenvolvidas desde 2011, observou-se a importância da amônia na acidez do aerossol, sua participação no processo de nucleação e gênese do material particulado fino, também sua associação com a frota veicular da cidade de São Paulo e, por fim, sua sazonalidade. Cabe destacar que a partir de dados sobre circulação média de veículos fornecido por órgãos

estaduais e federais estima-se a emissão de nitrogênio reativo acima de 7 Gg por ano, apenas na forma de amônia. Em conjunto com outras formas de nitrogênio reativo, estes podem ser depositados em lagos, rios ou outros corpos d'água devido à degradação biológica dos sais de amônio, causando uma série de danos a estes ecossistemas. Portanto, é de interesse global o monitoramento desta espécie a fim de mitigar futuros impactos ambientais.

Capítulo 6 - Perspectivas Futuras

Este trabalho teve o propósito de relacionar e compreender a importância dos compostos inorgânicos da atmosfera na participação da formação do aerossol secundário, na acidez do material particulado e seus aspectos termodinâmicos. Dessa forma, destaca-se o papel preponderante da espécie NH_3 tanto na contribuição da formação do aerossol secundário como no regime de acidez livre. Porém, trata-se de uma espécie volátil e com tempo de residência curto na troposfera. Portanto, cabe aqui ressaltar a importância do contínuo monitoramento dessa espécie a fim de elucidar episódios de altas concentrações de partículas finas em uma região urbana. Outro aspecto importante é a distribuição espacial da espécie em uma megacidade como São Paulo, devido a suas inúmeras fontes e particularidades locais, tal perspectiva não foi abordada nesta pesquisa. Propõe-se que na continuidade da investigação da extensão do papel da NH_3 em uma atmosfera urbana através do uso de amostradores passivos. Os amostradores do tipo passivo, por exemplo, Radiello são ideais para avaliar tendências e distribuições espaciais da espécie de interesse, o intervalo de amostragem pode variar de 24 a 168 horas.

As fontes agrícolas não foram estudadas nesta pesquisa, entretanto seu papel quando consideramos o Estado de São Paulo e possível aporte de espécies de nitrogênio reativo para o centro urbano ou em ecossistemas é potencial. Sabe-se que plantações de milho, soja e outra leguminosas podem ser fontes significativas de amônia, além do próprio gado (bovinos, suínos e caprinos). Sabe-se de trabalhos anteriores que a NH_3 possui um fluxo bidirecional em solos, isto é, varia de acordo com o pH e características da interface solo-atmosfera. Para compreender tal fenômeno só é possível a partir de medidas com certo grau de precisão dos fluxos em solos utilizados em atividades agrícolas. As medidas dos fluxos bidirecionais de amônia podem ser obtidos utilizando uma diversidade de métodos, entretanto a técnica REA (Relaxed Eddy Accumulation) destaca-se pois é um método de simples implementação. O método apresentou eficiência e já foi utilizado para avaliar os fluxos de diversos compostos na literatura como isoprenos, metano e COVs, Porém não há trabalhos no Brasil nesta área.

Capítulo 7 - Referências

- Aas, W., Shao, M., Jin, L., Larssen, T., Zhao, D., Xiang, R., Zhang, J., Xiao, J., Duan, L., 2007. Air concentrations and wet deposition of major inorganic ions at five non-urban sites in China, 2001-2003. *Atmos. Environ.* 41, 1706 – 1716.
- Akaike, H., 1974. A new look at the statistical model identification. *IEEE Trans. Automat. Contr.* 19. doi:10.1109/TAC.1974.1100705
- Akaike, H., 1973. Information Theory as an Extension of the Maximum Likelihood Principle., in: *Second International Symposium on Information Theory.* p. Pp. 267–81.
- Akaike, H., Parzen, E., Tanabe, K., Kitagawa, G., 1998. *Selected Papers of Hirotugu Akaike*, Springer Series in Statistics. doi:10.1007/978-1-4612-1694-0
- Allen, R., Myles, L., Heuer, M.W., 2011. Ambient ammonia in terrestrial ecosystems: A comparative study in the Tennessee Valley, USA. *Sci. Total Environ.* 409, 2768–2772. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.04.017
- Alves Brito-Neto, J.G., Fracassi Da Silva, J.A., Blanes, L., Do Lago, C.L., 2005. Understanding capacitively coupled contactless conductivity detection in capillary and microchip electrophoresis. Part 1. Fundamentals. *Electroanalysis* 17, 1198–1206. doi:10.1002/elan.200503237
- Andrade, M., Miranda, R.M., Fornaro, A., Kerr, A., Oyama, B., de Andre, P.A., Saldiva, P., 2012. Vehicle emissions and PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Qual. Atmos. Heal.* 5, 79–88. doi:10.1007/s11869-010-0104-5
- Aneja, V.P., Blunden, J., James, K., Schlesinger, W.H., Knighton, R., Gilliam, W., Jennings, G., Niyogi, D., Cole, S., 2008. Ammonia assessment from agriculture: U.S. status and needs. *J. Environ. Qual.* 37, 515–520. doi:10.2134/jeq2007.0002in
- Asman, W.A.H., Sutton, M.A., Schjorring, J.K., 1998. Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. *New Phytol.* 139, 27–48. doi:10.1046/j.1469-8137.1998.00180.x
- Austin, a T., Bustamante, M.M.C., Nardoto, G.B., Mitre, S.K., Perez, T., Ometto, J.P.H.B., Ascarrunz, N.L., Forti, M.C., Longo, K., Gavito, M.E., Enrich-Prast, A., Martinelli, L. a, 2013a. Latin America's Nitrogen Challenge. *Science* (80-.). 340, 149–149. doi:10.1126/science.1231679
- Austin, a T., Bustamante, M.M.C., Nardoto, G.B., Mitre, S.K., Pérez, T., Ometto, J.P.H.B., Ascarrunz, N.L., Forti, M.C., Longo, K., Gavito, M.E., Martinelli, L. a, 2013b. Latin America ' s Nitrogen Challenge. *Science* (80). 340, 149. doi:10.1126/science.1231679
- Bartels-Rausch, T., Jacobi, H.W., Kahan, T.F., Thomas, J.L., Thomson, E.S., Abbatt,

- J.P.D., Ammann, M., Blackford, J.R., Bluhm, H., Boxe, C., Domine, F., Frey, M.M., Gladich, I., Guzmán, M.I., Heger, D., Huthwelker, T., Klán, P., Kuhs, W.F., Kuo, M.H., Maus, S., Moussa, S.G., McNeill, V.F., Newberg, J.T., Pettersson, J.B.C., Roeselová, M., Sodeau, J.R., 2014. A review of air-ice chemical and physical interactions (AICI): Liquids, quasi-liquids, and solids in snow. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 1587–1633. doi:10.5194/acp-14-1587-2014
- Bell, M.L., Davis, D.L., Fletcher, T., 2008. A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: The role of influenza and pollution, in: *Urban Ecology: An International Perspective on the Interaction Between Humans and Nature*. pp. 263–268. doi:10.1007/978-0-387-73412-5_15
- Beusen, A.H.W., Bouwman, A.F., Heuberger, P.S.C., Van Drecht, G., Van Der Hoek, K.W., 2008. Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems. *Atmos. Environ.* 42, 6067–6077. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.03.044
- Bouwman, a. F., Van Grinsven, J.J.M., Eickhout, B., 2010. Consequences of the cultivation of energy crops for the global nitrogen cycle. *Ecol. Appl.* 20, 101–109. doi:10.1890/08-0608.1
- Bouwman, a. F., Van Vuuren, D.P., Derwent, R.G., Posch, M., 2002. A global analysis of acidification and eutrophication of terrestrial ecosystems. *Water, Air, Soil Pollut.* 141, 349–382. doi:10.1023/A:1021398008726
- Bozdogan, H., 2000. Akaike's Information Criterion and Recent Developments in Information Complexity. *J. Math. Psychol.* 44, 62–91. doi:10.1006/jmps.1999.1277
- Brandt, E.P., Grizzle, J.W., 2000. Dynamic modeling of a three-way catalyst for SI engine exhaust emission control. *IEEE Trans. Control Syst. Technol.* 8, 767–776. doi:10.1109/87.865850
- Braz, H.L., Ito, D.T., da Silva, J. a F., do Lago, C.L., Pedrotti, J.J., 2011. Trace levels determination of ammonium by flow injection analysis using gas-diffusion and capacitively coupled contactless conductivity detection. *Electroanalysis* 23, 2594–2600. doi:10.1002/elan.201100317
- Brito, J., Rizzo, L. V., Herckes, P., Vasconcellos, P.C., Caumo, S.E.S., Fornaro, a., Ynoue, R.Y., Artaxo, P., Andrade, M.F., 2013. Physical-chemical characterization of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 20839–20883. doi:10.5194/acp-13-12199-2013
- Buchanan, B.B., Grisse, W., Jones, R.L., 2000. *Biochemistry and Molecular Biology of Plants, Insect Biochemistry and Molecular Biology*. doi:10.1016/j.ibmb.2010.02.006
- Burnham, K.P., 2004. Multimodel Inference: Understanding AIC and BIC in Model Selection. *Sociol. Methods Res.* 33, 261–304. doi:10.1177/0049124104268644

- Canfield, D.E., Glazer, A.N., Falkowski, P.G., 2010. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle. *Science* 330, 192–196. doi:10.1126/science.1186120
- Carslaw, D.C., K. Ropkins, 2012. openair --- an R package for air quality data analysis. *Environ. Model. Software*. Volume 27-, 52–61.
- Carslaw, D.C., Ropkins, K., 2012. openair --- an R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software* Volume 27-, 52–61.
- Carvalho, V.S.B., Freitas, E.D., Martins, L.D., Martins, J.A., Mazzoli, C.R., Andrade, M. de F., 2015. Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. *Environ. Sci. Policy* 47, 68–79. doi:10.1016/j.envsci.2014.11.001
- Castanho, A.D.A., Artaxo, P., 2001. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmos. Environ.* 35, 4889–4902. doi:10.1016/S1352-2310(01)00357-0
- CETESB, 2015. *Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2014*. São Paulo.
- Coelho, L.H.G., Melchert, W.R., Rocha, F.R., Rocha, F.R.P., Gutz, I.G.R., 2010. Versatile microanalytical system with porous polypropylene capillary membrane for calibration gas generation and trace gaseous pollutants sampling applied to the analysis of formaldehyde, formic acid, acetic acid and ammonia in outdoor air. *Talanta* 83, 84–92. doi:10.1016/j.talanta.2010.08.045
- Colberg, C. a., Tona, B., Catone, G., Sangiorgio, C., Stahel, W. a., Sturm, P., Staehelin, J., 2005. Statistical analysis of the vehicle pollutant emissions derived from several European road tunnel studies. *Atmos. Environ.* 39, 2499–2511. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.07.037
- Daly, A., Zannetti, P., 2007. An Introduction to Air Pollution – Definitions , Classifications , and History. *Sci. Technol.* 1–14.
- de Almeida Albuquerque, T.T., de Fátima Andrade, M., Ynoue, R.Y., 2012. Characterization of atmospheric aerosols in the city of São Paulo, Brazil: comparisons between polluted and unpolluted periods. *Environ. Monit. Assess.* 184, 969–984. doi:10.1007/s10661-011-2013-y
- de Mello, W., 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Pollut.* 114, 235–242. doi:10.1016/S0269-7491(00)00209-8
- de Souza, P.A., Ponette-González, A.G., de Mello, W.Z., Weathers, K.C., Santos, I.A., 2015. Atmospheric organic and inorganic nitrogen inputs to coastal urban and montane Atlantic Forest sites in southeastern Brazil. *Atmos. Res.* 160, 126–137. doi:10.1016/j.atmosres.2015.03.011
- Durbin, T.D., Wilson, R.D., Norbeck, J.M., Miller, J.W., Huai, T., Rhee, S.H., 2002. Estimates of the emission rates of ammonia from light-duty vehicles using

- standard chassis dynamometer test cycles. *Atmos. Environ.* 36, 1475–1482.
- Erismann, J., Sutton, M., Galloway, J., 2008. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nat. Geosci.* 1, 636–639.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., Jr., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications.*
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N.J., 1999. Chapter 1: Overview of the Chemistry of Polluted and Remote Atmospheres, in: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.* pp. 1–14. doi:10.1016/j.jhin.2011.08.011
- Fornaro, A., Gutz, I.G.R., 2003. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2—contribution of formic and acetic acids. *Atmos. Environ.* 37, 117–128. doi:10.1016/S1352-2310(02)00885-3
- Fountoukis, C., Nenes, a, 2007a. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ – Ca^{2+} – Mg^{2+} – NH_4^+ – Na^+ – SO_4^{2-} – NO_3^- – Cl^- – H_2O aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 4639–4659. doi:10.5194/acp-7-4639-2007
- Fountoukis, C., Nenes, A., 2007b. and Physics ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for 4639–4659.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., 1998. Detection of excess ammonia emissions from in-use vehicles and the implications for fine particle control. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1053–1057. doi:10.1021/es970382h
- Galy-Lacaux, C., Laouali, D., Descroix, L., Gobron, N., Liousse, C., 2008. Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger). *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* doi:10.5194/acpd-8-5761-2008
- Gillies, J. a, Gertler, a W., Sagebiel, J.C., Dippel, W. a, 2001. On-Road Particulate Matter ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) Emissions in the Sepulveda Tunnel , Los Angeles ,. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1054–1063.
- Gioda, A., Mayol-Bracero, O.L., Scatena, F.N., Weathers, K.C., Mateus, V.L., McDowell, W.H., 2013. Chemical constituents in clouds and rainwater in the Puerto Rican rainforest: Potential sources and seasonal drivers. *Atmos. Environ.* 68, 208–220. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.017
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1985. *Chemistry of the elements.*, Crystal Research and Technology. doi:10.1002/crat.2170200510
- Habermann, M., 2014. Socioeconomic inequalities and exposure to traffic-related air pollution in the city of São Paulo , Brazil Desigualdades socioeconômicas e exposição aos poluentes gerados pelo tráfego veicular em São Paulo , Brasil Desigualdades socioeconômicas y exposici 30, 119–125.
- Hall, K.R., 1984. *The principles of chemical equilibrium*, 4th ed. by K. G. Denbigh, Cambridge University Press, 1981, 494 pages,\$59.50. *AIChE J.* 30, 350–350.

doi:10.1002/aic.690300227

- Heald, C.L., Kroll, J.H., Jimenez, J.L., Docherty, K.S., Decarlo, P.F., Aiken, A.C., Chen, Q., Martin, S.T., Farmer, D.K., Artaxo, P., 2010. A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere 37. doi:10.1029/2010GL042737
- Held, G., Allen, A.G., Lopes, F.J.S., Gomes, A.M., Cardoso, A.A., Landulfo, E., 2012. Review of Aerosol Observations by Lidar and Chemical Analysis in the State of São Paulo , Brazil.
- Hinds, W.C., 1982. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, Wiley. ed.
- Huai, T., Durbin, T.D., Miller, J.W., Pisano, J.T., Sauer, C.G., Rhee, S.H., Norbeck, J.M., 2003. Investigation of NH₃ Emissions from New Technology Vehicles as a Function of Vehicle Operating Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4841–4847. doi:10.1021/es030403+
- Huang, X., Qiu, R., Chan, C.K., Ravi Kant, P., 2011. Evidence of high PM_{2.5} strong acidity in ammonia-rich atmosphere of Guangzhou, China: Transition in pathways of ambient ammonia to form aerosol ammonium at [NH₄⁺]/[SO₄²⁻]=1.5. *Atmos. Res.* 99, 488–495. doi:10.1016/j.atmosres.2010.11.021
- Husar, R.B., Patterson, D.E., Blumenthal, D.L., White, W.H., Smith, T.B., 1977. Three-Dimensional Distribution of Air Pollutants in the Los Angeles Basin. *J. Appl. Meteorol.* 16, 1089–1096. doi:10.1175/1520-0450-16.10.1089
- Hussain., J., Palaniradja., K., Alagumurthi., N., Manimaran., R., 2012. Effect of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on Performance and Emission of a Compression Ignition Engine with Staged Combustion (Insertion of Unburned Hydrocarbon). *Int. J. Energy Eng.*
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* (80-.). 326, 1525–1529. doi:10.1126/science.1180353
- Junge, C.F., 1977. Fate of pollutants in the air and water environment. *Basic Considerations about Trace Const. Atmos. as Relat. to Fate Glob. Pollut.*

- Karanasiou, a., Diapouli, E., Cavalli, F., Eleftheriadis, K., Viana, M., Alastuey, a., Querol, X., Reche, C., 2011. On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols. *Atmos. Meas. Tech.* 4, 2409–2419. doi:10.5194/amt-4-2409-2011
- Kean, A.J., Harley, R. a., Littlejohn, D., Kendall, G.R., 2000. On-road measurement of ammonia and other motor vehicle exhaust emissions. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3535–3539.
- Kean, A.J., Littlejohn, D., Ban-weiss, G.A., Harley, R.A., Kirchstetter, T.W., Lunden, M.M., 2009. Trends in on-road vehicle emissions of ammonia. *Atmos. Environ.* 43, 1565–1570. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.085
- Kolb, C.E., Worsnop, D.R., 2012. Chemistry and Composition of Atmospheric Aerosol Particles. *Annu. Rev. Phys. Chem.* doi:10.1146/annurev-physchem-032511-143706
- Kristensson, A., Rissler, J., Löndahl, J., Johansson, C., Swietlicki, E., 2013. Size-resolved respiratory tract deposition of sub-micrometer aerosol particles in a residential area with wintertime wood combustion. *Aerosol Air Qual. Res.* 13, 24–35. doi:10.4209/aaqr.2010.04.0025
- Lara, L., Artaxo, P., Martinelli, L., Camargo, P., Victoria, R., Ferraz, E., 2005. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.* 39, 4627–4637. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.04.026
- Lawrence, S., Sokhi, R., Ravindra, K., Mao, H., Prain, H.D., Bull, I.D., 2013. Source apportionment of traffic emissions of particulate matter using tunnel measurements. *Atmos. Environ.* 77, 548–557. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.040
- Lenzi, E., Favero, L.O., 2009. *Introdução a Química da Atmosfera: Ciência, Vida e Sobrevivência*, LTC. ed. Rio de Janeiro.
- Liu, B.Y.H., Pui, D.Y.H., Whitby, K.T., 1978. The aerosol mobility chromatograph: a new detector for sulfuric acid aerosols. *Atmos. Environ.* doi:10.1016/0004-6981(78)90192-0
- Liu, T., Wang, X., Wang, B., Ding, X., Deng, W., Lü, S., Zhang, Y., 2014. Emission factor of ammonia (NH₃) from on-road vehicles in China: tunnel tests in urban Guangzhou. *Environ. Res. Lett.* 9, 064027. doi:10.1088/1748-9326/9/6/064027
- Livingston, C., Rieger, P., Winer, A., 2009. Ammonia emissions from a representative in-use fleet of light and medium-duty vehicles in the California South Coast Air Basin. *Atmos. Environ.* 43, 3326–3333. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.009
- Mancilla, Y., Mendoza, A., 2012. A tunnel study to characterize PM 2.5 emissions from gasoline-powered vehicles in Monterrey, Mexico. *Atmos. Environ.* 59, 449–460. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.05.025

- Manly, B.J.F., 2008. Métodos Estatísticos Multivariados, 3rd ed. Bookman.
- Martens, C.S., Wesolowski, J.J., Harriss, R.C., Kaifer, R., 1973. Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco Bay area marine aerosols. *J. Geophys. Res.* 78, 8778–8792. doi:10.1029/JC078i036p08778
- Martins, M.C.H., Fatigati, F.L., Martins, L.C., Pereira, L.A.A., Martins, M.A., Saldiva, H.N., Braga, A.L.F., 2004. Influence of socioeconomic conditions on air pollution adverse health effects in elderly people: an analysis of six regions in São Paulo, Brazil. doi:10.1136/jech.58.1.41
- Mellon, C., 2009. ISORROPIA v2.1 REFERENCE MANUAL.
- Migliavacca, D., 2004. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmos. Environ.* 38, 1641–1656. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.040
- Migliavacca, D., Teixeira, E.C., Wiegand, F., Machado, A.C.M., Sanchez, J., 2005. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guai´ba hydrographic basin, Brazil 39, 1829–1844. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.12.005
- Nenes, A., Pandis, S.N., Pilinis, C., 1998. ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquat. Geochemistry* 4, 123–152. doi:10.1023/A:1009604003981
- Neto, A.P., Favarin, J.L., dos Reis, A.R., Tezotto, T., de Almeida, R.E.M., Lavres Junior, J., Gallo, L.A., 2014. Nitrogen metabolism in coffee plants in response to nitrogen supply by fertigation. *Theor. Exp. Plant Physiol.* 27, 41–50. doi:10.1007/s40626-014-0030-2
- Nogueira, T., 2011. Eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato aplicada à avaliação da qualidade de biocombustíveis (biodiesel e etanol) e ao estudo sobre os processos de oxidação do biodiesel. Universidade de São Paulo.
- Nogueira, T., de Souza, K., Fornaro, A., Andrade, M. de F.A., de Carvalho, L.R., 2015. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.* 1–10.
- Oliveira, M.G.L., 2012. Impacto dos Aerossóis Atmosféricos na Formação de Nuvens e Precipitação sobre a Região Metropolitana de São Paulo 135.
- Paerl, H.W., 1995. Coastal eutrophication in relation to atmospheric nitrogen deposition: Current prospective. *Ophelia.* 41, 237–259.
- Paiva, A., Oliveira, D., Villa, R.D., Cristina, K., Antunes, P., Magalhães, A. De, Castro, E., 2009. Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry decomposition for the sample preparation. *Fuel* 88, 764–766. doi:10.1016/j.fuel.2008.10.006

- Paiva, R.P., Pires, M.A.F., Munita, C.S., Andrade, M.F., Gonçalves, F.L.T., Massambani, O., 1997. A preliminary study of the anthropogenic contribution to São Paulo rainfall. *Fresenius Environ. Bull.*
- Pantaroto, H.L., Júnior, M. V., Figueiredo, P.J.M., 2007. A ELIMINAÇÃO DO CHUMBO DA GASOLINA.
- Pardiwala, J.M., Patel, F., Patel, S., 2011. Review paper on Catalytic Converter for Automotive Exhaust Emission. INSTITUTE OF TECHNOLOGY, NIRMA UNIVERSITY, AHMEDABAD.
- Pauliquevis, T., Lara, L.L., Antunes, M.L., Artaxo, P., 2007. Aerosol and precipitation chemistry in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 7, 11465–11509. doi:10.5194/acpd-7-11465-2007
- Pelicho, A.F., Martins, L.D., Nomi, S.N., Solci, M.C., 2006. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). *Atmos. Environ.* 40, 6827–6835. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.05.075
- Pérez-Martínez, P.J., de Fátima Andrade, M., de Miranda, R.M., 2015. Traffic-related air quality trends in São Paulo, Brazil. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120, 6290–6304. doi:10.1002/2014JD022812
- Pérez-Martínez, P.J., Miranda, R.M., Nogueira, T., Guardani, M.L., Fornaro, a., Ynoue, R., Andrade, M.F., 2014. Emission factors of air pollutants from vehicles measured inside road tunnels in São Paulo: case study comparison. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* doi:10.1007/s13762-014-0562-7
- Perez-martinez, P.J., Perez-martinez, P.J., 2014. International Journal of Environmental Science and Technology EMISSION FACTORS MEASURED IN TWO ROAD TUNNELS IN SÃO PAULO :
- Perrino, C., Catrambone, M., 2004. Development of a variable-path-length diffusive sampler for ammonia and evaluation of ammonia pollution in the urban area of Rome, Italy. *Atmos. Environ.* 38, 6667–6672. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.08.032
- Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., Allegrini, I., 2002. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmos. Environ.* 36, 5385–5394. doi:10.1016/S1352-2310(02)00469-7
- Phan, N.T., Kim, K.H., Shon, Z.H., Jeon, E.C., Jung, K., Kim, N.J., 2013. Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere. *Atmos. Environ.* 65, 177–185. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.049
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., Wang, P.K., 1998. Microphysics of Clouds and Precipitation. *Aerosol Sci. Technol.* doi:10.1080/02786829808965531

- Pundir, B.P., 2013. Introduction to Pollutant Formation - National Programme on Technology Enhanced Learning (NPTEL) [WWW Document]. URL http://nptel.ac.in/courses/112104033/lecture3/3_3.htm (accessed 6.27.15).
- Reis, B.F., 1996. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. *Quim. Nova*.
- Rhoads, K.P., 2003. Size-resolved ultrafine particle composition analysis 1. Atlanta. *J. Geophys. Res.* 108, 8418. doi:10.1029/2001JD001211
- Rocha, F.R., Fracassi da Silva, J.A., Lago, C.L., Fornaro, A., Gutz, I.G.R., 2003. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Atmos. Environ.* 37, 105–115. doi:10.1016/S1352-2310(02)00722-7
- Rochette, P., Angers, D. a., Chantigny, M.H., Gasser, M.-O., MacDonald, J.D., Pelster, D.E., Bertrand, N., 2013. Ammonia Volatilization and Nitrogen Retention: How Deep to Incorporate Urea? *J. Environ. Qual.* 42, 1635. doi:10.2134/jeq2013.05.0192
- Saiki, M., Santos, J.O., Alves, E.R., Genezini, F.A., Marcelli, M.P., Saldiva, P.H.N., 2014. Correlation study of air pollution and cardio-respiratory diseases through NAA of an atmospheric pollutant biomonitor 773–779. doi:10.1007/s10967-013-2698-1
- Santiago, C.M., Paulo, S., City, M., City, N.Y., Cifuentes, L., Borja-aburto, V.H., Gouveia, N., Thurston, G., Cifuentes, L., Borja-aburto, V.H., Gouveia, N., Thurston, G., Davis, D.L., 2015. Assessing the Health Benefits of Urban Air Pollution Reductions Associated with Climate Change Mitigation (2000-2020): Santiago , Sao Paulo , Mexico City , and New York City.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, 2o ed. ed. John Wiley, New York.
- Shelef, M., Gandhi, H.S., 1972. *Industrial and Engineering Chemistry, Production Research and Development* 11.
- Sons, J.W., 2006. Safe Design and Operation of Process Vents and Emission Control Systems. doi:10.1002/0470038071
- Staehelin, J., Keller, C., Stahel, W. a., Schläpfer, K., Steinemann, U., Bürgin, T., Schneider, S., 1997. Modelling emission factors of road traffic from a tunnel study. *Environmetrics* 8, 219–239. doi:10.1002/(SICI)1099-095X(199705)8:3<219::AID-ENV254>3.0.CO;2-M
- Stelson, A.W., Seinfeld, J.H., 1982. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.* doi:10.1016/0004-6981(82)90184-6

- Stephens, G.L., Tsay, S.-C., Stackhouse, P.W., Flatau, P.J., 1990. The Relevance of the Microphysical and Radiative Properties of Cirrus Clouds to Climate and Climatic Feedback. *J. Atmos. Sci.* doi:10.1175/1520-0469(1990)047<1742:TROTMA>2.0.CO;2
- Suarez-Bertoa, R., Zardini, a. a., Astorga, C., 2014. Ammonia exhaust emissions from spark ignition vehicles over the New European Driving Cycle. *Atmos. Environ.* 97, 43–53. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.07.050
- Suarez-bertoa, R., Zardini, A.A., Lilova, V., Meyer, D., Nakatani, S., Hibel, F., Ewers, J., Clairotte, M., Hill, L., 2015. Intercomparison of real-time tailpipe ammonia measurements from vehicles tested over the new world-harmonized light-duty vehicle test cycle (WLTC) 7450–7460. doi:10.1007/s11356-015-4267-3
- Tang, I.N., Munkelwitz, H.R., 1994. Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. *J. Geophys. Res.* doi:10.1029/94JD01345
- Team, R.C., 2012a. R: A language and environment for statistical computing, R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria.
- Team, R.C., 2012b. R: A language and environment for statistical computing.
- Tsai, P.L., Hatfield, T.H., 2011. Global Benefits From the Phaseout of Leaded Fuel.
- U.S.E.P.A., 2011. Reactive Nitrogen in the United States: An Analysis of Inputs, Flows, Consequences, and Management Options.
- Vasconcellos, P.C., Souza, D.Z., Ávila, S.G., Araújo, M.P., Naoto, E., Nascimento, K.H., Cavalcante, F.S., Dos, M., Smichowski, P., Behrentz, E., 2011. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. *Atmos. Environ.* 45, 5770–5777. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.018
- Vasconcellos, P.C., Souza, D.Z., Sanchez-ccoylo, O., Oscar, J., Bustillos, V., Lee, H., Santos, F.C., Nascimento, K.H., Araújo, M.P., Saarnio, K., Teinilä, K., Hillamo, R., 2010. Science of the Total Environment Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban , biomass burning and forest areas in São Paulo , Brazil. *Sci. Total Environ.* 408, 5836–5844. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.012
- Venables, W. N., Ripley, B.D., 2002. *Modern Applied Statistics with S*, Fourth Edi. ed. Springer, New York.
- Vet, R., Artz, R.S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C.U., Aas, W., Baker, A., Bowersox, V.C., Dentener, F., Galy-Lacaux, C., Hou, A., Pienaar, J.J., Gillett, R., Forti, M.C., Gromov, S., Hara, H., Khodzher, T., Mahowald, N.M., Nickovic, S., Rao, P.S.P., Reid, N.W., 2014. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmos. Environ.* 93, 3–100. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.10.060

- Vieira-filho, M., Fornaro, A., 2011. Avaliação da composição química de águas de chuva nas cidades de São Paulo e Cubatão 1823–1826.
- Vieira-Filho, M.S., Pedrotti, J.J., Fornaro, A., 2013. Contribution of long and mid-range transport on the sodium and potassium concentrations in rainwater samples, São Paulo megacity, Brazil. *Atmos. Environ.* 79, 299–307. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.05.047
- Walker, J.T., Whitall, D.R., Robarge, W., Paerl, H.W., 2004. Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. *Atmos. Environ.* 38, 1235–1246. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.027
- Wark, K., Warner, C.F., Davis, W.T., 1997. *Air Pollution: Its Origin and Control*, 3rd editio. ed.
- Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1991. Second-generation inorganic aerosol model. *Atmos. Environ. Part A. Gen. Top.* doi:10.1016/0960-1686(91)90203-J
- Whitby, K.T., Cantrell, B., 1976. Atmospheric aerosols- Characteristics and measurement, in: *International Conference on Environmental Sensing and Assessment*, Las Vegas, Nev. p. 1.
- WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, 2005.
- Yang, P., Liou, K., Bi, L., Liu, C., Yi, B., Baum, B.A., 2015. On the Radiative Properties of Ice Clouds: Light Scattering, Remote Sensing, and Radiation Parameterization 32, 32–63. doi:10.1007/s00376-014-0011-z.1.
- Ynoue, R.Y., 2004. Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na região metropolitana de São Paulo. USP.
- Zhang, L., Vet, R., 2006. A review of current knowledge concerning size-dependent aerosol removal. *China Particuology* 4, 272–282. doi:10.1016/S1672-2515(07)60276-0
- Zhou, R., Wang, S., Shi, C., Wang, W., Zhao, H., Liu, R., Chen, L., Zhou, B., 2014. Study on the Traffic Air Pollution inside and outside a Road Tunnel in Shanghai, China. *PLoS One* 9, e112195. doi:10.1371/journal.pone.0112195