

Universidade de São Paulo

INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

SIMONE VALARINI

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO EM CUBATÃO

São Paulo

SIMONE VALARINI

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO EM CUBATÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo como condição para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Versão corrigida. O original encontra-se disponível na biblioteca do Instituto.

Área de concentração: Meteorologia

Orientadora: Profa. Dr^a. Rita Yuri Ynoue

São Paulo

2011

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Eliane.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e estar comigo em todos os momentos e por ter me dado coragem para continuar quando tantas vezes pensei em desistir.

À minha mãe, às minhas avós: Yvonne e Elza, às minhas tias Márcia, Nancy e Regina e a todos os familiares que torceram e acreditaram em mim.

À professora Rita pela orientação, paciência, apoio, ensinamentos e confiança.

Às professoras: Adalgiza, Fátima e Rose pelos ensinamentos e conselhos.

Aos técnicos do Lapat: Beatriz, Guilherme, Regina e Rosana, pelas dicas, ajuda e compreensão.

Ao pessoal do CEPEMA, em especial a Débora, Erick, Luciano, Marcela e Ricardo pela coleta de dados.

Às secretárias Ana, Bete e Sônia; ao Lelis da gráfica, aos funcionários da pósgraduação e informática; e a todos os funcionários do IAG.

Ao laboratório MASTER por ter me cedido às imagens de satélite, em especial aos amigos Daniel e Jean.

Ao amigo Fábio Leke pelas caronas e programas.

Ao Thiago Veríssimo por ter instalado e explicado tão pacientemente como se usa o WinQXAs.

Ao meu amigo Igor, por ter aceitado e revisado minha dissertação com muito cuidado.

Às minhas amigas que são como irmãs: Amanda, Bárbara e Tatiana.

Aos meus amigos de sempre: Camila, Fábio (Cabelo), Felipe (Dilon), João, Luciana Eto, Luciana Prado e Marcelo.

Aos meus amigos de conversa, café e coizzz: Angélica, Bruna, Bruno, Carol, Cassiano (Pira), Dani, Luiz, Márcio, Samantha, Silvia, Vanessa, Zanon.

Aos meus colegas de sala: Aline e Wagner (Au).

À CAPES e à FUSP pelo suporte financeiro e à CETESB pelos dados utilizados.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite e participarem da revisão deste trabalho.

A todos aqueles que foram omitidos, mas que de alguma forma torceram por mim.

Epígrafe

"Fui até lá de livre vontade. Fui até lá com meu vestido mais lindo minhas jóias mais preciosas e minha coroa de Rainha do Céu. No Inferno diante de cada um dos sete portões fui desnuda sete vezes de tudo o que pensava ser até que fiquei nua daquilo que de fato sou."

(trecho do verso proferido pela Deusa sumeriana do amor)

"Non! Rien de rien Non! Je ne regrette rien."

(Edit Piaf)

VALARINI, S. **Caracterização do material particulado em Cubatão**. 2011. 134 p. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Neste trabalho foi feita uma caracterização do material particulado coletado no Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA) localizado na cidade de Cubatão, na Baixada Santista. As coletas ocorreram entre março de 2009 e novembro de 2010, utilizando amostradores de material particulado fino, grosso e inalável (Mini-Vol) e um impactador em cascata (MOUDI) para as várias frações do material particulado, durante oito campanhas experimentais. Foi realizada uma caracterização climatológica com os dados de temperatura, pressão atmosférica, umidade relativa, velocidade e direção do vento das estações da CETESB em Cubatão: Centro (10 anos), Vila Parisi (10 anos) e Vale do Mogi (4 anos). Os dados de chuva foram obtidos da Defesa Civil para a cidade de Santos. A maior parte das coletas de 2009 ocorreu em períodos em que houve precipitação, ao passo que as coletas de 2010 foram amostradas em períodos mais secos. O material particulado fino (MPF) teve concentrações médias de: 15,7 e 18,8 µg m⁻³ em 2009 e 2010, respectivamente, quando coletado pelo MOUDI; e 15,8 e 23,6 µg m⁻³, quando coletado pelo Mini-Vol. O material particulado grosso (MPG) teve concentrações médias de: 11,4 e 14,1 µg m⁻³ em 2009 e 2010, respectivamente, quando coletado pelo MOUDI; e 18,9 e 13,4 µg m⁻³, quando coletado pelo Mini-Vol. As análises de refletância mostraram que o Black Carbon está quase totalmente no MPF, chegando a 15% (20%) da massa do MPF quando coletado pelo MOUDI (Mini-Vol). Os íons dominantes são sulfato (SO₄²⁻), nitrato (NO₃⁻), sódio (Na⁺), amônio (NH₄⁺) e cálcio (Ca^{2+}) e os elementos dominantes são enxofre (S), silício (Si) e ferro (Fe). As distribuições de tamanho mostram uma moda de nucleação bastante pronunciada para o S, K, Cl e P, indicando a contribuição de fontes antropogênicas e formação secundária do aerossol. As maiores concentrações de Si, Cl, Ca, Fe, Ca²⁺, NO₃⁻ e Na⁺ se encontram no MPG. Para o Cl⁻ e Na⁺, foram encontradas maiores concentrações nas amostras diurnas com vento do quadrante sul-sudoeste na estação do Centro, demonstrando a contribuição marinha.

Palavras-chave: material particulado, Cubatão, distribuição de tamanho, BC, íons, composição elementar.

Abstract

This work evaluated the particulate matter (PM) collected at the Environmental Research and Training Center (CEPEMA) located in Cubatão City. Sampling was made between 2009, March and 2010, November for fine, coarse and inhalable aerosol (Mini-Vol) and for the various fractions of PM with a cascade impactor (MOUDI) during eight experimental campaigns. A climatological study was performed for temperature, pressure, relative humidity, wind speed and direction using data from CETESB stations: Centro (10 years), Vila Parisi (10 years) and Vale do Mogi (4 years). Precipitation data was obtained from the Civil Defense for the city of Santos. Most samplings made during 2009 were concomitant with rainy days, whereas 2010 samplings were made in drier periods. Fine particulate matter (FPM) had average concentrations of: 15.7 and 18.8 µg m⁻³ in 2009 and 2010, respectively, with MOUDI and 15.8 and 23.6 µg m⁻³, with Mini-Vol. Coarse Particulate Matter (CPM) had average concentrations of: 11.4 and 14.1 µg m⁻³ in 2009 and 2010, respectively, with MOUDI, and 18.9 and 13.4 µg m⁻³, with Mini-Vol. Reflectance analysis showed that the Black Carbon is almost completely in the FPM, reaching up to 15 % (20 %) of the FPM mass when sampled with MOUDI (Mini-Vol). Dominant ions are sulfate $(SO4^{2-})$, nitrate $(NO3^{-})$, sodium (Na^{+}) , ammonium $(NH4^{+})$ and calcium (Ca^{2+}) and the dominant elements are sulfur (S), silicon (Si) and iron (Fe). The size distributions shows a very pronounced nucleation mode for the S, K, P and Cl, indicating the contribution of anthropogenic sources and secondary aerosol formation. The highest concentrations of Si, Cl, Ca, Fe, Ca²⁺, NO3⁻ and Na⁺ are in CPM. For Cl⁻ and Na⁺, major concentrations were found in samples with diurnal south-southwest wind indicating marine aerosol contribution.

Key-words: particulate matter, Cubatão, size distribution, BC, ionic and elemental composition

SUMÁRIO

Lista de	e Abreviaturas	ix
Lista de	Figuras	X
Lista de	Tabelas	XV1
1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
1.2.	CUBATÃO	9
1.3.	OBJETIVOS	12
2.	CLIMATOLOGIA DE CUBATÃO	14
2.1.	PRINCIPAIS SISTEMAS METEOROLÓGICOS	14
2.2.	CLIMATOLOGIA	19
2.3.	COMPARAÇÃO ENTRE OS ANOS DE 2009/2010 E A CLIMATOLOGIA	36
3.	EXPERIMENTOS	42
3.1.	LOCAL DE AMOSTRAGEM	42
3.2.	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	43
3.3.	MÉTODOS ANALÍTICOS	47
4.	RESULTADOS	52
4.1.	PRIMEIRA CAMPANHA	55
4.2.	SEXTA CAMPANHA	
4.3.	SÉTIMA CAMPANHA	81
5.	DISCUSSÃO	
5.1.	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA E DE REFLETÂNCIA	
5.2.	ANÁLISE DE FLORESCÊNCIA DE RAIOS-X	101
5.3.	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	108
5.4.	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO	112
5.5.	COMPARAÇÃO ENTRE FLUORESCÊNCIA E CROMATOGRAFIA	118
6.	CONCLUSÃO	120
7.	BIBLIOGRAFIA	123

LISTA DE ABREVIATURAS

- ASAS Alta Subtropical do Atlântico Sul
- BC Black Carbon ou Carbono Elementar
- CEPEMA Centro de Capacitação e Pesquisas em Meio Ambiente

CEPTEC/INPE – Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos/Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

- CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DAEE Departamento de Águas e Energia Elétrica
- EPA Environmental Protection Agency
- EDX-RF Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
- FMC Fumaça
- GrADS Grid Analisys and Display System
- IAEA Agência Nacional de Energia Atômica
- INMET Instituto Nacional de Meteorologia
- H.L. Hora Local
- MP2.5 Material Particulado cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 2,5 µm
- MP2.5-10 Material Particulado cujo diâmetro aerodinâmico está entre 2,5 e 10 µm
- MP10 Material Particulado cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 10 µm
- MP Material Particulado
- MPF Material Particulado Fino (=MP2.5)
- MPG Material Particulado Grosso (=MP2.5-10)
- MOUDI Microorifice Uniform Deposit Impactor
- OMS Organização Mundial da Saúde
- OLR Radiação de Onda Longa Emergente (Outgoing Longwave Radiation)
- PIXE Particle-Induced X-Ray Emission
- PTS Partículas Totais em Suspensão
- RPBC Refinaria Presidente Bernardes Cubatão
- RMPS Região Metropolitana de São Paulo
- TSM Temperatura da Superfície do Mar
- UR Umidade Relativa
- WRPlot Wind Roses Plots
- ZCAS Zona de Convergência do Atlântico Sul

Figura 1.1: Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. A hipótese original
de Whitby e colaboradores é mostrada pela linha sólida, com três modas. A quarta moda
(moda das partículas ultra-finas), bem como os dois picos por vezes observados na moda
de acumulação são mostrados pelas linhas pontilhadas (figura extraída de YNOUE,
2004, adaptado de FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000)
Figura 1.2: Imagem de Cubatão9
Figura 1.3: Imagem de Cubatão: distância de aproximadamente 2km entre o CEPEMA e a CETESB Centro
Figura 2.1: ZCAS ocorrida na primeira campanha de 2009: a) Média da OLR (Wm ⁻²) (Fonte:
NCEP-NCAR/Reanalysis); b) Precipitação acumulada entre 25 e 30 de março de 2009
(Fonte: CPTEC-INPE)15
Figura 2.2: Imagem de satélite de um sistema frontal se aproximando do Estado de São Paulo.
Em azul está a frente fria, em vermelho está a frente quente e em roxo está a frente
oclusa. Fonte: Blog Paulo Tempo (wwwpaulotempo.blogspot.com/)16
Figura 2.3: Circulação da brisa marítima e terrestre. Fonte: to-campos.planetaclix.pt17
Figura 2.4: Circulação da brisa de vale-montanha. Fonte: www.meted.ucar.edu/17
Figura 2.5: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais e
desvio padrão das médias mensais da pressão atmosférica para a estação de Cubatão-
Centro
Figura 2.6: Média horária da pressão atmosférica para a estação de Cubatão-Centro21
Figura 2.7: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais e
desvio padrão das médias mensais da temperatura para a estação: a) Centro; b) Vale do
Mogi
Figura 2.8: Média horária da temperatura para a estação de: a) Centro; b) Vale do Mogi22
Figura 2.9: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais e
desvio padrão das médias mensais da UR para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi22
Figura 2.10: Média horária da UR para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi

Figura 2.11: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais
e desvio padrão das médias mensais da velocidade do vento para a estação: a) Centro; b)
Vale do Mogi; c) Vila Parisi23
Figura 2.12: Média horária da velocidade do vento para a estação de: a) Centro; b) Vale do
Mogi; c) Vila Parisi
Figura 2.13: Rosa dos Ventos para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi25
Figura 2.14: Rosa dos Ventos para: a) verão na estação Centro; b) inverno para a estação
Centro; c) verão na estação Vale do Mogi; d) inverno para a estação Vale do Mogi; e)
verão na estação Vila Parisi; f) inverno para a estação Vila Parisi
Figura 2.15: Velocidade e direção do vento no Centro para inverno (a) 00 H.L., c) 03 H.L., e)
06 H.L., g) 09 H.L., i) 12 H.L., k) 15 H.L., m) 18 H.L., o) 21 H.L.) e verão
(b,d,f,h,j,l,n,p). Continua
Figura 2.16: Velocidade e direção do vento no Vale do Mogi para inverno (a) 00 H.L., c) 03
H.L., e) 06 H.L., g) 09 H.L., i) 12 H.L., k) 15 H.L., m) 18 H.L., o) 21 H.L.) e verão
(b,d,f,h,j,l,n,p). Continua
Figura 2.17: Velocidade e direção do vento no Vale do Mogi para inverno (a) 00 H.L., c) 03
H.L., e) 06 H.L., g) 09 H.L., i) 12 H.L., k) 15 H.L., m) 18 H.L., o) 21 H.L.) e verão
(b,d,f,h,j,l,n,p). Continua
Figura 2.18: Comparação entre os valores médios de precipitação do DAEE de Cubatão com a
Defesa Civil de Santos para o período de 1961 a 1996
Figura 2.19: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais
e desvio padrão das médias mensais do MP10 para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi;
c) Vila Parisi
Figura 2.20: Média horária do MP ₁₀ para a estação de: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila
Parisi (Note que a escala máxima está diferente nos gráficos)35
Figura 2.21: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 2010 para a estação
de Cubatão-Centro36
Figura 2.22: Comparação entre a climatologia e a média mensal das temperaturas diárias de
2009 e 2010 para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi

Figura 2.23: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 2010 para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi
Figura 2.24: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 2010 para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi
Figura 2.25: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 201038
Figura 2.26: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 2010 para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi
Figura 3.1: Trajetória das partículas no MOUDI43
Figura 3.2: MOUDI
Figura 3.3: Curvas de eficiência de coleta do material particulado pelo MOUDI45
Figura 3.4: Mini-Vol: a) <i>Inlet</i> para PM10, amostragem de MPF e MPG; b) <i>Inlet</i> para PM10 para amostragem de PM10 e <i>inlet</i> para PMF para amostragem de PMF46
Figura 3.5: Foto da balança eletrônica e neutralizador de carga estática utilizados48
Figura 3.6: Foto do refletômetro utilizado
 Figura 4.1: Dia 26 de março de 2009. a) Carta Sinótica e b) Imagens de Satélite do GOES-12 no infravermelho das 18UTC; média diária da c) Radiação de Onda Longa Emergente, d) Temperatura do ar e vetor vento e e)velocidade e direção do vento para o dia 26 de março de 2009; f) velocidade e direção do vento para o período de 25 a 30 de março de 2009.
Figura 4.2: Comparação entre as concentrações em massa do (a) MPF do MOUDI (MD_MPF) e Mini-Vol (MV_MPF); b) MPG do MOUDI (MD_MPG) e Mini-Vol (MV_MPG) e c) MP ₁₀ do MOUDI (MD_MP), Mini-Vol (MV_MP) e CETESB (CETESB_MP) para as amostragens diurnas (D) e noturnas (N) do período
Figura 4.3: Concentração de MP ₁₀ com relação à precipitação do período59
Figura 4.4: Distribuição de tamanho da concentração em massa ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$)59
Figura 4.5: Comparação entre o BC do a) MPF do MOUDI (MD_MPF) e Mini-Vol (MV_MPF) e b) MPG do MOUDI (MD_MPG) e Mini-Vol (MV_MPG) para as amostragens diurnas (D) e noturnas (N) do período
Figure 4.6: Distribuição de temenho de concentração de BC ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$) 60

Figura 4.7: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras de MPF coletadas pelo Mini-Vol
Figura 4.8: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras de MPG coletadas pelo Mini-Vol
Figura 4.9: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras de MPF coletadas pelo MOUDI
Figura 4.10: Distribuição de tamanho das concentrações dos elementos (ng m ⁻³ μ m ⁻¹): a) silício; b) fósforo; c) enxofre; d) cloro; e) cálcio; f) potássio; g) ferro
Figura 4.11: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m ⁻³), separados por período do Mini-Vol no MPF a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato
Figura 4.12: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m ⁻³), separados por período do Mini-Vol para o MPG a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato
Figura 4.13: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m ⁻³), separados por período do MOUDI a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato
Figura 4.14: Distribuição de tamanho da concentração dos íons (ng m ⁻³ µm ⁻¹): a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato
Figura 4.15: Correlação entre o enxofre do ED-XRF com o sulfato da cromatografia, para o MPF do MOUDI (em ng m ⁻³)70
Figura 4.16: Correlação entre o enxofre do ED-XRF com o sulfato da cromatografia, para a) MPF; b) MPG do Mini-Vol (em ng m ⁻³)70
 Figura 4.17: Dia 15 de abril de 2010. a) Carta Sinótica e b) Imagens de Satélite do GOES-12 no infravermelho das 18UTC; médias diárias da c) Radiação de Onda Longa Emergente, d) Temperatura do ar e vetor vento, e e) velocidade e direção do vento; f) velocidade e direção do vento para o período
Figura 4.18: Comparação da concentração em massa do a) MPF (MD_MPF) e MPG (MD_MPG) do MOUDI; b) MP ₁₀ do MOUDI (MD_MP) e CETESB (CETESB_MP) para as amostragens de 24 horas

Figura 4.19: Concentração de MP ₁₀ com relação à precipitação do período74
Figura 4.20: Distribuição de tamanho da concentração em massa ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$)74
Figura 4.21: Comparação entre o BC do MPF do MOUDI (MD_MPF) e MPG do MOUDI (MD_MPG) para as amostragens de 12 horas75
Figura 4.22: Distribuição de tamanho da concentração de BC ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$)
Figura 4.23: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras de MPF coletadas pelo MOUDI
 Figura 4.24: Distribuição de tamanho da concentração dos elementos (ng m⁻³ μm⁻¹): a) silício; b) fósforo; c) enxofre; d) cloro; e) cálcio; f) potássio; g) ferro
Figura 4.25: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m ⁻³), separados por estágio do MOUDI: a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato
Figura 4.26: Distribuição de tamanho da concentração dos íons (ng m ⁻³ µm ⁻¹): a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e)cloro; f) nitrato; g) sulfato
Figura 4.27: Correlação entre o enxofre do ED-XRF com o sulfato da cromatografia, para o MPF (em ng m ⁻³)
 Figura 4.28: Dia 09 de junho de 2010. a) Carta Sinótica e b) Imagens de Satélite do GOES-12 no infravermelho das 18UTC; médias diárias da c) Radiação de Onda Longa Emergente, d) Temperatura do ar e vetor vento, e e) velocidade e direção do vento; f) velocidade e direção do vento para o período.
Figura 4.29: comparação da gravimetria do a) MPF (MD_MPF) e MPG (MD_MPG) do MOUDI; b) MP ₁₀ do MOUDI (MD_MP) e CETESB (CETESB_MP) para as amostragens de 12 horas
Figura 4.30: Concentração de MP ₁₀ com relação a precipitação do período
Figura 4.31: Distribuição de tamanho da concentração em massa ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$)
Figura 4.32: Comparação entre o BC do MPF do MOUDI (MD_MPF) e MPG do MOUDI (MD_MPG) para as amostragens de 24horas
Figura 4 33: Distribuição de tamanho da concentração de BC ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$) 85

Figura 4.34: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras
de MPF coletadas pelo MOUDI86
 Figura 4.35: Distribuição de tamanho da concentração dos elementos (ng m⁻³ µm⁻¹): a)silício; b) fósforo; c) enxofre; d) cloro; e) cálcio; f) potássio; g) ferro
Figura 4.36: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m ⁻³), separados por estágio do MOUDI: a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato
Figura 4.37: Distribuição de tamanho da concentração dos íons (µg m ⁻³ µm ⁻¹): a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato90
Figura 4.38: Correlação entre o enxofre do ED-XRF com o sulfato da cromatografia, para o MPF (em ng m ⁻³)
Figura 5.1: Concentração de MP ₁₀ de todas as amostragens de 2009 e 2010 (médias de 24 horas)
Figura 5.2: Concentração de MPF de todas as amostragens de 2009 e 2010 (médias de 24 horas)
Figura 5.3: Condição sinótica do dia 21 e 22 de setembro de 2009. a) carta sinótica de superfície do dia 21 de setembro de 2009 as 6Z; b) carta sinótica de superfície do dia 22 de setembro de 2009 as 6Z. Fonte: CPTEC-INPE
Figura 5.4: Condição sinótica do dia 09 de novembro de 2010. a) carta sinótica de superfície do dia 09 de novembro de 2010 às 6Z; b) direção e velocidade do vento para o dia 09 de novembro de 2010
Figura 5.5: MP ₁₀ do MOUDI e Mini-Vol para todos os períodos de amostragem com a precipitação96
Figura 5.6: a) direção e velocidade predominante no ano de 2009; b) distribuição de freqüência da velocidade do vento em 2009; c) direção e velocidade predominante no ano de 2010; d) distribuição de freqüência da velocidade do vento em 2010
Figura 5.7: Média dos elementos traço do MPF do MOUDI de 2009 e 2010102
Figura 5.8: Média dos elementos traço do MPF do Mini-Vol de 2009 e 2010103
Figura 5.9: Concentração dos íons do MPF coletados em 2009 e 2010 pelo MOUDI 109

Figura 5.10: Concentração dos íons do MPF coletados em 2009 e 2010 pelo Mini-Vol...... 109

- Figura 5.14: Correlação entre o enxofre do EXD-RF com o sulfato da cromatografia, para o MPF do MOUDI em a) 2009; b) 2010 (valores em ng m⁻³)......119

Tabela 2.1: Descrição dos dados obtidos da Estação da CETESB de Cubatão-Centro19
Tabela 2.2: Descrição dos dados obtidos da Estação da CETESB de Cubatão-Vale do Mogi.
Tabela 2.3: Descrição dos dados obtidos da Estação da CETESB de Cubatão-Vila Parisi 19
Tabela 3.1: Diâmetros de corte para o MOUDI. 45
Tabela 4.1: Média da temperatura, pressão, umidade relativa e velocidade do vento (estação da CETESB de Cubatão-Centro) e precipitação (estação da Defesa Civil em Santos) para cada dia amostrado.
Tabela 4.2: Média da temperatura, pressão, umidade relativa, velocidade e direção do vento(estação da CETESB de Cubatão-Centro) e precipitação (estação da Defesa Civil em Santos) para cada dia amostrado.
Tabela 4.3: Média da temperatura, pressão, umidade relativa, velocidade e direção do vento(estação da CETESB de Cubatão-Centro) e precipitação (estação da Defesa Civil em Santos) para cada dia amostrado. 83
Tabela 5.1: Concentrações médias e desvio padrão do MP e BC no ano de 2009 e 201093
Tabela 5.2: Concentração dos elementos traço de 2009 e 2010 do MPF do MOUDI, MPF,MPG e MP do Mini-Vol
Tabela 5.3: Média dos elementos traço em San Nicolas, Viena e Nanjing (ng m-3)105
Tabela 5.4: Média dos elementos traço em Tókio; Santiago e Madri (ng m-3)105
Tabela 5.5: Média dos elementos traço em Porto Alegre; Belo Horizonte e São Paulo (ng m ⁻³)
Tabela 5.6: Média dos elementos traço Cubatão, São Paulo: coleta de 1984 e 1988 (ng m ⁻³).
Tabela 5.7: Concentração dos íons em 2009 e 2010 do MPF do MOUDI, MPF, MPG e MP do Mini-Vol. 108
Tabela 5.8: Média dos íons: na China e nos EUA no MPF e MP ₁₀ , para o MPF da RMSP e Porto Alegre

Tabela 5.9: Média dos íons em: Buenos Aires (MPF e MPG), México (MPF) e Madri (MPF e
MP ₁₀)
Tabela 5.10: Distribuição de tamanho de massa e de BC pelo diâmetro aerodinâmico no MPF
do MOUDI (μg m ⁻³)
Tabela 5.11: Distribuição de tamanho dos elementos pelo diâmetro aerodinâmico no MPF do
MOUDI (ng m ⁻³)115
Tabela 5.12: Distribuição de tamanho dos íons pelo diâmetro aerodinâmico no MPF do
MOUDI (ng m ⁻³)

1. INTRODUÇÃO

Em 1950, Cubatão foi escolhida para sediar a Refinaria Presidente Bernardes (RPBC), que foi a maior obra industrial de seu tempo no Brasil. No seu encalço, vieram outras indústrias petroquímicas, siderúrgicas e de fertilizantes. Na década de 1980, Cubatão era a cidade mais poluída do mundo, ficando conhecida mundialmente pelo apelido de "Vale da Morte".

Dada a gravidade da situação, em 1984 foi realizado um estudo pela CETESB e pelo GEPA (Grupo de Estudos de Poluição do Ar do Instituto de Física da USP) com o objetivo de caracterizar o problema local de poluição do ar. Devido a repetidas declarações de estados de alerta e emergência causados pelas altas concentrações de material particulado na atmosfera, foi efetivado o Plano de Prevenção de Episódios Agudos de Poluição do Ar e a CETESB começou a autuar as indústrias poluidoras (CETESB, 2008; COUTO, 2003). Diehl (1996) relata que na época da implementação desse programa, foram identificadas 320 fontes de poluição e que, em 1992, de acordo com a CETESB, 90 % das fontes encontravam-se devidamente controladas quanto à sua capacidade poluidora. A partir de 1995 não se atingiu os níveis de poluição que exigissem declarações de "Alerta" ou "Emergência", e os estados de "Atenção" passaram de 66 em 1986 a zero em 1996 (CETESB, 2001).

Apesar da melhora no controle das emissões industriais, ainda ocorrem ultrapassagens do Padrão de Qualidade do Ar em Cubatão. Sabe-se que a qualidade do ar depende não somente da quantidade de material particulado emitido, mas também das condições meteorológicas e das reações químicas que podem acontecer na atmosfera. Os fenômenos de dispersão e remoção dos poluentes são comandados pelas características da atmosfera, tais como localização, topografia, ilha de calor, solo, velocidade e direção do vento, precipitação, entre outros (TORRES; MARTINS, 2005). Para partículas podemos destacar os processos de deposição seca (associados à remoção de material pela rugosidade da superfície, solubilidade das espécies em água, precipitação na região, etc.), sedimentação (devido à ação gravitacional) e deposição úmida (associada ao processo de precipitação de material por água de chuva, neve e etc.) (SEINFELD; PANDIS, 1998).

Sabendo-se disso, o presente trabalho realizou uma caracterização de longo período (aproximadamente 10 anos) com base nos dados meteorológicos das estações da CETESB em Cubatão: Centro, Vila Parisi e Vale do Mogi, para que se pudesse conhecer as condições meteorológicas locais. De acordo com a Organização Meteorológica Mundial (OMM), uma série climatológica ideal deve ser realizada com 30 anos de dados de uma determinada região. Num encontro nos Estados Unidos em 1989, foi recomendado que na falta de longas séries de dados, a normal climatológica fosse chamada de Normal Climatológica Provisória (SUGAHARA, 1999). Neste estudo será chamada apenas de "climatologia". Como a qualidade do ar não depende somente da quantidade de material particulado emitido, mas também de caracterização físico-química na atmosfera, foram realizadas análises de refletância, fluorescência de raios-x e cromatografia iônica, bem como suas distribuições de tamanho para as campanhas realizadas ao longo do ano de 2009 e 2010.

1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa sessão foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o que é e como surge o MP e suas distribuições de tamanho. O MP também possui efeitos na saúde (em casos extremos pode levar a morte) e no clima (reduzindo a visibilidade, por exemplo), sendo necessário o monitoramento e controle dessas partículas. Apresenta-se também um histórico da Cidade de Cubatão para que se possa compreender por que foi considerada a cidade mais poluída do mundo pela Organização Mundial da Saúde (OMS) na década de 1980.

1.1.1. MATERIAL PARTICULADO

O aerossol ou material particulado (MP) é constituído por partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera. Sua composição e tamanho dependem das fontes de emissão e dos processos físico-químicos que ocorrem no ambiente. Seu tamanho pode variar de nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μ m) de diâmetro (MANAHAN, 2005). Nesse estudo será dada ênfase aos MP₁₀ ou partículas inaláveis, que possuem um diâmetro aerodinâmico menor que 10 μ m, e ao MP_{2.5}, partículas menores que 2,5 μ m, pois essas partículas são muito finas e podem causar sérios problemas pulmonares (SCHWARTZ; NEAS, 2000).

1.1.2. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO

O aerossol pode ser dividido, grosseiramente, em modas de acordo com seu diâmetro, utilizando uma função log-normal e, com isso, diferentes picos de distribuição podem ocorrer (JACOBSON, 2002). Nessas modas são incluídas a moda de nucleação ou Aitken, moda de acumulação e a moda grossa. Na Figura 1.1 é mostrado um esquema idealizado dos fenômenos que influenciam os tamanhos das partículas e seus processos de remoção (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

A moda de Aitken ou nucleação compreende partículas com diâmetros menores que 100 nm (0,1 µm). As partículas nessa moda são formadas pela condensação dos vapores emitidos

durante o processo de combustão e por meio da nucleação homogênea, a partir da conversão química de gases para vapores de baixa volatilidade, formando novas partículas. Elas se extinguem, principalmente, na coagulação com partículas maiores (SEINFELD; PANDIS, 1998).

A moda da acumulação se estende para partículas com diâmetro entre 0,1 e 2,5 µm. As fontes de partículas na moda de acumulação são a coagulação das partículas na moda de Aitken e da condensação dos vapores em partículas existentes, gerando o crescimento de tamanho. A moda de acumulação recebe esse nome devido aos mecanismos de remoção serem menos eficientes e, por esse motivo, as partículas se acumularem (SEINFELD; PANDIS, 1998). Essa é a moda mais importante, pois são partículas que afetam a saúde (penetrando nos pulmões) e a visibilidade (por estarem próximas ao comprimento de onda do visível). As partículas da moda de acumulação e nucleação são partículas da moda fina (JACOBSON, 2002).

Partículas da moda grossa, ou seja, com diâmetro maior que 2,5 µm, são geralmente formadas por processos mecânicos. Os mecanismos de remoção desta moda são mais eficientes que da moda fina e, com isso, permanecem na atmosfera por um período de tempo mais curto (SEINFELD; PANDIS, 1998).

Neste trabalho serão utilizadas as seguintes denominações:

- Material Particulado Fino (MPF ou MP_{2.5}): são partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm;
- Material Particulado Grosso (MPG ou MP _{2.5-10}): são partículas com diâmetro aerodinâmico compreendidas entre 2,5 e 10 μm;
- Material Particulado Inalável (MP₁₀): são partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm. O MP₁₀ pode ser calculado através da soma do MPF com o MPG.



Figura 1.1: Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. A hipótese original de Whitby e colaboradores é mostrada pela linha sólida, com três modas. A quarta moda (moda das partículas ultra-finas), bem como os dois picos por vezes observados na moda de acumulação são mostrados pelas linhas pontilhadas (figura extraída de YNOUE, 2004, adaptado de FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

1.1.3. FONTE E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO NA ATMOSFERA

O material particulado na atmosfera pode-se originar tanto de fontes naturais quanto de fontes antropogênicas. As partículas naturais podem vir de vulcões, queimadas, incêndios, *sprays* marinhos e plantas, e podem ser constituídas de pólen, sal marinho, bactérias, etc.

O material particulado antropogênico tem origem em várias fontes, como indústrias, processos extrativos de materiais – tais quais rochas e minérios –, bem como seu preparo e utilização, ou formação de *sprays* em torres de refrigeração, e também processos de combustão (LENZI; FAVERO, 2009).

No caso de processos de combustão enquadram-se termelétricas, fornos, motores de carros e queimadas, que geram particulados gerados de natureza orgânica e inorgânica (LENZI; FAVERO, 2009).

Dentre o MP gerado em processos de combustão, encontra-se o *Black Carbon* (BC). A comunidade climática define o BC como sendo o componente do aerossol atmosférico que absorve radiação no visível. Ele é composto por carbono elementar e carbono orgânico (HIGHWOOD; KINNERSLEY, 2006).

O carbono elementar é uma fração do aerossol carbonáceo, suas propriedades ópticas, térmicas e químicas dependem das fontes e do tempo de vida do aerossol. A determinação analítica do carbono elementar é complexa, requerendo filtro de fibra de quartzo (que não contém carbono) e metodologias que exigem tempo de análise mais longo, além de maior custo com reagentes e equipamentos (CYRYS et al., 2003).

O carbono orgânico representa a fração dos aerossóis carbonáceos que são liberados na atmosfera por meio de combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa (STREETS et al., 2001). O carbono orgânico absorve pouco da região do visível, sendo constituído por uma variedade de hidrocarbonetos. Para sua determinação analítica é necessária a utilização de métodos químicos. Esse tipo de análise apresenta grandes dificuldades, pois não se consegue uma separação eficiente do carbono elementar (AFONSO; PIO; OLIVEIRA, 2004).

A maioria dos combustíveis (fósseis e não fósseis) possui elementos-traços que correspondem às ordens de: macronutrientes (K, Ca, Mg, S, etc.), micronutrientes (Zn, Cu, Mn, Fe, etc.) e poluentes (Hg, Pb, Cr, Ni, etc.). Após a combustão, sobram apenas as cinzas desses metais, ou seja, seus óxidos (LENZI; FAVERO, 2009).

O Dióxido de Enxofre (SO₂) é resultado da combustão de elementos fósseis, como carvão e petróleo, e tem como fontes principais os veículos a diesel e as termelétricas. Uma vez lançado na atmosfera, parte do SO₂ é oxidado, formando ácido sulfúrico (H₂SO₄) (BRAGA; PEREIRA; SALDIVA, 2002). Dissolvidos nas gotas de água presentes na atmosfera, encontramos os aerossóis ácidos mais comuns: sulfato (SO₄^{2–}) e bissulfato (HSO₄[–]). O ácido sulfúrico (H₂SO₄) é o aerossol ácido mais irritante para o trato respiratório, apresentando pH menor que um. O H₂SO₄ e seus sais de amônia constituem a maior parte das partículas finas inorgânicas (BRAGA; PEREIRA; SALDIVA, 2002).

1.1.4. EFEITOS NO CLIMA

Os aerossóis influenciam o balanço de radiação terrestre diretamente, pelo espalhamento e pela absorção da radiação solar e, indiretamente, atuando como núcleos de condensação de nuvens (YNOUE, 2004).

Devido a isso, as partículas podem diminuir a radiação que atinge a superfície, aumentando/diminuindo o albedo planetário. Se a partícula for absorvedora, causa aquecimento da atmosfera; se for espalhadora, causa um resfriamento na superfície terrestre. O BC é um exemplo de partícula absorvedora de luz visível. As partículas finas de sulfato são um exemplo de espalhadoras da radiação solar (ALBUQUERQUE, 2005).

Um dos efeitos mais evidentes da poluição é a redução da visibilidade, que é devido à absorção e ao espalhamento de luz por gases e partículas. Os principais aerossóis que contribuem para reduzir a visibilidade são os que envolvem compostos de sulfatos, nitratos, orgânicos, carbono elementar e poeira do solo. Partículas com diâmetros entre 0,1 e 1 µm são as que mais contribuem para a redução da visibilidade (MIRANDA, 2001).

1.1.5. EFEITOS NA SAÚDE

A queima de biomassa, utilizada desde a pré-história para produção de energia, tem sido uma das importantes fontes antropogênicas de poluição atmosférica. A partir da Revolução Industrial, surgiram novas fontes de poluição do ar devido à queima de combustíveis fósseis dentro dos motores a combustão, nas indústrias siderúrgicas, nos veículos automotivos. Estes processos não foram acompanhados de análises que pudessem avaliar seu impacto sobre o meio ambiente, a toxicidade dos resíduos produzidos e os prováveis danos à saúde (CANÇADO et al., 2006).

Como poluente, o MP começou a ser investigado no início do século XX, quando ocorreram três episódios (Vale do Meuse, na França; Donora, nos EUA; Londres, na Inglaterra) de elevações abruptas nos níveis de poluição do ar, causando aumento da mortalidade (CANÇADO et al., 2006).

1.1.6. PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

A Resolução n° 3 de 1990 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) foi assinada a fim de ampliar a relação de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no Brasil. Nela é estabelecido que um poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou característica em desacordo com os níveis estabelecidos e que possam tornar o ar impróprio ou nocivo, inconveniente ao bem estar público, danoso a materiais, fauna e flora ou prejudicial às atividades normais da comunidade.

Nessa resolução também ficam estabelecidos os padrões primários e secundários de qualidade do ar. Os padrões primários são concentrações de poluentes que, se ultrapassados os limites, podem afetar a saúde da população. Os secundários são concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê um dano mínimo ao bem estar da população, fauna e flora. (CONAMA, 1990).

A legislação do COMANA define um padrão primário e secundário de qualidade do ar para o MP_{10} de 150 µg m⁻³ para uma média de 24 horas. No Brasil não existe uma legislação para o $MP_{2.5}$ e devido a isso, foi adotado neste trabalho o padrão de qualidade do ar da Agência de Proteção Ambiental (EPA) de 35 µg m⁻³ para uma média de 24 horas.

1.2. CUBATÃO

Em 24 de dezembro de 1948, foi assinado pelo então governador do Estado de São Paulo, Adhemar de Barros, a Lei nº 233 que criou o município de Cubatão, a partir de 1º de janeiro de 1949 (COUTO, 2003).

A cidade de Cubatão situa-se entre as latitudes de 23° 50' S e 23° 55' S e longitude 46° 30' O. Ocupando uma área de 148 km², encontra-se a 57 km da Capital de São Paulo, 16 km de Santos ou São Vicente, 25 km de São Bernardo do Campo e Santo André. A região é formada por duas províncias geomórficas: a área serrana (compreendendo escarpas e piemonte) e a área de planícies (compreendendo morros isolados e planície). A altitude máxima é atingida na Serra do Mar, com 700 metros, e a mínima na planície é de aproximadamente 3 metros (www.cubatao.sp.gov.br).



Figura 1.2: Imagem de Cubatão. [Fonte: Amônio na atmosfera de Cubatão, 1998]



Figura 1.3: Imagem de Cubatão: distância de aproximadamente 2km entre o CEPEMA e a CETESB Centro.

[Fonte: Google Maps em 18 fev. 2011]

1.2.1. HISTÓRIA

Em 1956, Juscelino Kubitschek apresentou à nação seu Plano de Metas, que tinha por objetivo fazer o país crescer "cinqüenta anos em cinco". Tal Plano tratava de um ambicioso projeto de transformar o Brasil numa nação industrializada dentro do menor tempo possível e era formado de 31 metas, que se dividiam em seis categorias (www.memorial.rs.gov.br):

- Energia: elétrica, nuclear, carvão, produção de refino de petróleo.
- Transporte: reativação de estradas de ferro, de rodagem, portos, barragens, marinha mercante e aviação.
- Alimentação: trigo, armazenagem e silos, frigoríficos, matadouros, tecnologia no campo e fertilizantes.
- Indústrias de Base: alumínio, metais não ferrosos, álcalis, papel e celulose, borracha, exportação de ferro, indústrias de automóveis e construção naval.
- Educação: expansão do ensino primário, com ênfase na ciência e tecnologia e ensino superior.
- Brasília: construção de uma nova capital na região do Planalto Central.

A década de 1950 foi um período de grande esperança para o país e, quando observada à distância, tornou-se a "Era de Ouro". Havia chaminés, fumaça, progresso, emprego e esperança de dias melhores (COUTO, 2003).

Cubatão entrou nessa onda de otimismo quando, em 1950, foi escolhida para a instalação da RPBC. Em seguida vieram outras indústrias: petroquímicas, siderúrgicas e de fertilizantes. Com isso, Cubatão passou a ser citada em cinco setores do Plano de Metas: energia elétrica, refinação de petróleo e petroquímica, fertilizantes e siderurgia (COUTO, 2003).

1.2.2. QUALIDADE DO AR

De acordo com Couto (2003), de um pobre vilarejo a um dos maiores centros industriais do país, Cubatão pagaria um preço muito alto: a ruína do seu meio ambiente. Em 20 anos a Serra do Mar tinha árvores sem folhas, rios sem vida e uma atmosfera poluída. O que outrora era progresso, agora era decadência.

Os moradores mais antigos lembram que, na época da instalação da RPBC, a maior preocupação era o risco de uma explosão e não a poluição do ar ou da água. Os jornais orgulhavam-se das emissões de fumaças das chaminés, pois isso significava o progresso. Mas, em 1956, logo depois das primeiras refinarias entrarem em funcionamento, alguns estudantes foram atendidos no Pronto Socorro por intoxicação e, em 1957, ocorreu o primeiro caso documentado de intoxicação aguda por poluição.

Em 1961 começaram as primeiras reclamações de poluição atmosférica e do forte cheiro, proveniente da Estireno. Em 1963, as populações de Santos e de São Vicente reclamaram sobre a precipitação de um pó preto oriundo ou da RPBC ou da Copebrás. Em 1968, são registrados no pronto socorro dez casos de intoxicação por poluentes, identificados como gás cloro proveniente da Carbocloro. Em 1970, deu-se início ao primeiro contato entre indústrias e prefeitura com o objetivo de reduzir as emissões. Cubatão, então, se tornou pioneira na luta pela defesa do meio ambiente no país.

Em 1971, a prefeitura de Cubatão realizou o I Seminário de Poluição do Ar e das Águas na Baixada Santista, com o objetivo de discutir possíveis soluções aos problemas da poluição. Obtendo sucesso, em 1972 foi realizado o II Seminário de Poluição do Ar e das Águas na Baixada Santista visando objetivos mais concretos que teóricos. No mesmo ano, foram instaladas as três estações de medição de poluição do ar da CETESB na cidade. Sem esquecer de que a industrialização brasileira foi tratada pelo Estado como interesse nacional a qualquer custo. Em 1975, o então presidente da república, General Ernesto Geisel, retirou dos municípios o direito de fechar suas indústrias poluidoras (COUTO, 2003).

As coisas só começaram a mudar quando, no mesmo ano, um funcionário da Clorogil/Rhodia morreu por intoxicação por pentaclorofenato (o "pó da China"). Em 1980, a CETESB admitiu que se nenhuma medida fosse tomada, haveria uma catástrofe e somente com o nascimento de crianças anencéfalas foi que o caso de Cubatão chegou à televisão sob expressão "Vale da Morte". Com a mudança do governador do Estado de São Paulo foi concedida prioridade ao controle ambiental em Cubatão, sendo as indústrias autuadas pela CETESB. Em setembro de 1984, foi decretado estado de emergência devido à quantidade de material particulado na atmosfera.

De acordo com Gutberlet (1996), as características físicas da Serra do Mar, principalmente as topográficas e orográficas, comportam-se como uma barreira natural, dificultando a dispersão das emissões industriais.

Diferentemente daquela época, Cubatão vive a realidade do crescimento sustentado: produção industrial sem agressão ao meio ambiente. As árvores estão verdes, com folhas e sem poeira (COUTO, 2003). Entretanto isso não impede que os padrões de qualidade do ar sejam ultrapassados.

1.3. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a caracterização físico-química do material particulado da atmosfera de Cubatão. Para isso foram realizadas oito campanhas experimentais, para as quais foram feitas:

 caracterização física do material particulado, por meio de distribuição de tamanho ou identificação das frações do particulado inalável, grosso e fino;

- caracterização química do material particulado, identificando sua composição em termos de *Black Carbon*, elementos químicos e íons inorgânicos;
- caracterização sinótica para verificação da influência das condições meteorológicas na variabilidade das concentrações dos aerossóis.

Assim, esta dissertação se organiza da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta a climatologia de Cubatão, tendo em vista que o conhecimento da climatologia local é fundamental na interpretação de medidas meteorológicas e que poucas informações eram disponíveis. No capítulo 3 são descritos o local de amostragem, os equipamentos e métodos de análise. No capítulo 4 são apresentados os resultados de três campanhas experimentais, selecionadas por terem a distribuição de tamanho e o período de amostragem diurno e noturno. A discussão destes resultados, bem como comparações com outras localidades é feita no capítulo 5. Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões bem como sugestões para trabalhos futuros.

2. CLIMATOLOGIA DE CUBATÃO

O tempo meteorológico em um determinado local depende das condições da circulação geral da atmosfera, dos sistemas sinóticos e de meso-escala. O clima de uma região corresponde ao "tempo médio" da mesma. Devido à falta de estudos sobre o clima de Cubatão, neste capítulo foi realizada uma climatologia utilizando-se os dados da CETESB para as estações Centro (10 anos), Vale do Mogi (4 anos) e Vila Parisi (10 anos). Foram descritos também os sistemas meteorológicos de grande e média escala que atuaram nas campanhas experimentais realizadas em 2009 e 2010.

2.1. PRINCIPAIS SISTEMAS METEOROLÓGICOS

2.1.1. ZONA DE CONVERGÊNCIA DO ATLÂNTICO SUL

A Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) é caracterizada como uma faixa de nebulosidade persistente, orientada no sentido noroeste-sudeste do interior do Brasil.

Ela tem um papel fundamental em modular a precipitação sobre a região sudeste e o Estado de São Paulo, uma vez que causa precipitações intensas e persistentes por no mínimo quatro dias, podendo causar danos econômicos e perdas de vidas (CARVALHO; JONES, 2009). Ou seja, pode chover por vários dias seguidos em grandes áreas, diminuindo consideravelmente a concentração de poluentes na atmosfera.



Figura 2.1: ZCAS ocorrida na primeira campanha de 2009: a) Média da OLR (Wm⁻²) (Fonte: NCEP-NCAR/*Reanalysis*); b) Precipitação acumulada entre 25 e 30 de março de 2009 (Fonte: CPTEC-INPE).

2.1.2. SISTEMAS FRONTAIS

O encontro de massas de ar com diferentes propriedades formam um sistema frontal. Um sistema frontal é composto, classicamente, por uma frente fria, uma frente quente e um centro de baixa pressão em superfície, denominado ciclone (que gira no sentido horário quando no Hemisfério Sul e no sentido anti-horário se ocorrer no Hemisfério Norte) (AHRENS, 1994).

Há quatro tipos de frente: quente, fria, oclusa e estacionária. As frentes quentes ocorrem quando uma massa de ar quente avança sobre uma massa de ar frio. São habitualmente mais amenas que as frentes frias, movendo-se mais lentamente. Na maioria das vezes, com a passagem de uma frente quente, a temperatura, a umidade e a pressão atmosférica se elevam e, embora os ventos mudem de direção, a passagem de uma frente quente não é tão pronunciada quanto a passagem de uma frente fria. Antecedendo a frente quente tem-se precipitação, em forma de chuva, neve ou chuvisco, assim como chuvas convectivas e temporais.

As frentes frias ocorrem quando uma massa de ar mais fria avança sobre outra mais quente. Na frente fria a massa de ar frio segue a massa de ar quente e, pelo fato da massa de ar frio ser mais densa, empurra a massa de ar quente, fazendo-a a subir. Geralmente, com a passagem de uma frente fria, a temperatura e a umidade se reduzem, a pressão atmosférica se eleva e o vento muda de direção. Durante a passagem da frente fria, normalmente, tem-se precipitação (AHRENS, 1994).

À medida que as depressões se intensificam, a frente fria avança sobre a frente quente resultando em oclusão. A linha onde as duas frentes se encontram é a frente oclusa.

As frentes estacionárias ou semi- estacionárias são frentes com nenhum ou pouco deslocamento observado desde o seu último registro de posição.

Assim, as frentes estão, normalmente, associadas a ventos mais intensos, nebulosidade e precipitação. Os ventos mais intensos podem aumentar a concentração do MPG; a nebulosidade pode diminuir as reações fotoquímicas, as quais podem gerar MP secundário.



Figura 2.2: Imagem de satélite de um sistema frontal se aproximando do Estado de São Paulo. Em azul está a frente fria, em vermelho está a frente quente e em roxo está a frente oclusa. Fonte: Blog Paulo Tempo (wwwpaulotempo.blogspot.com/)

2.1.3. BRISA

O aquecimento diferenciado entre continente e um reservatório de água (oceanos, lagos e rios) geram gradientes de temperatura, que originam uma célula de circulação (ATKINSON, 1983). Durante o dia, a superfície terrestre se aquece mais rápido que o oceano (maior capacidade térmica) e, então, a circulação próxima à superfície é dirigida do oceano para o

continente. Neste caso, tem-se a brisa marítima. À noite, a direção do escoamento se inverte, dando origem à brisa terrestre (Figura 2.3).



Figura 2.3: Circulação da brisa marítima e terrestre. Fonte: to-campos.planetaclix.pt

As brisas de vale-montanha (Figura 2.4) se desenvolvem ao longo das encostas das montanhas e possuem o mesmo mecanismo da brisa marítima-terrestre, ou seja, depende do contraste térmico na superfície, sendo reforçado em dias de céu claro e em solos secos. Sua orientação e intensidade dependem da orientação da encosta em relação ao Sol e ao fluxo sinótico dominante.



Figura 2.4: Circulação da brisa de vale-montanha. Fonte: www.meted.ucar.edu/

Ambos regimes de brisa são influenciados pela topografia, pela curvatura da costa, pela altitude e, principalmente, pelas situações sinóticas e de circulação geral (OLIVEIRA; SILVA DIAS, 1982) e podem interagir entre si. Essas interações vale-montanha e marítima-oceânica são muito complexas, visto que há a sobreposição dos dois fenômenos. Assim, as montanhas ao longo da costa atuam como fontes elevadas de calor e, eventualmente, influenciando a distribuição da brisa marítima.

De acordo com Freitas et al. (2007), a brisa marítima tende a permanecer sobre a cidade de São Paulo devido ao efeito da circulação da ilha de calor, o que pode causar padrões de fluxo convergente. Isso ocorre especialmente em cidades próximas à costa, pois os efeitos

dinâmicos e termodinâmicos da ilha de calor na convecção local são amplificados pelo aumento da umidade resultante da penetração de uma brisa marítima. Como ar urbano é mais quente e seco, quando misturado ao ar úmido e frio, aumenta a instabilidade convectiva, uma vez que, mesmo rasa, a frente de brisa também promove o levantamento, incrementando a instabilidade do ar (PEREIRA FILHO, 2000).

É possível afirmar que a brisa é de grande importância para o litoral brasileiro e para a RMSP, pois transportam massa e umidade (ARMANI, 2006), que podem causar precipitação e grandes inundações, como também ajudam na dispersão de poluentes.

Distribuição espacial do vento em Cubatão

O estudo feito com modelo numérico por Diehl (1996) mostrou que as distribuições espaciais horárias do vento em superfície indicam a penetração da brisa marítima e terrestre no domínio do modelo. Durante a madrugada, o fluxo observado tem direção predominante de norte-nordeste, do continente para o mar, descendo a Serra do Mar. Observou-se no Vale do Mogi, no período da madrugada, a convergência dos ventos, que descem as montanhas de ambos os lados, em um fraco fluxo na direção do mar, saindo do vale. Durante o dia, o fluxo é oposto, de sudeste-sul, do mar para o continente e ascendendo a Serra do Mar. No Vale do Mogi os ventos também vão em direção a serra, com fluxo adentrando o vale.
2.2. CLIMATOLOGIA

A Tabela 2.1, Tabela 2.2 e Tabela 2.3 apresentam a descrição dos parâmetros obtidos no site da CETESB (www.cetesb.sp.gov.br) utilizados na realização da climatologia da região de Cubatão. Foram utilizadas as três estações da CETESB em Cubatão: Centro (Rua Salgado Filho, 121 – Parque Fernando Jorge), Vale do Mogi (Av. Engenheiro Plínio de Queiroz s/nº – Jardim São Marcos) e Vila Parisi (Rua Prefeito Armando Cunha, 70 – Vila Parisi).

Todas as variáveis obtidas no site são de médias horárias. A partir dessas médias horárias, foi desenvolvido um programa em Fortran 95 cujas saídas eram médias diárias, médias das máximas e mínimas diárias e seus desvios padrão.

Tabela 2.1: Descrição dos dados obtidos da Estação da CETESB de Cubatão-Centro.

Estação Meteorológica	Parâmetros	Período
Estação automática da CETESB Cubatão- Centro	Temperatura	1998-2009
	Pressão	1998-2009
	UR	1998-2009
	Velocidade do Vento	2000-2009
	MP_{10}	1998-2009

Tabela 2.2: Descrição dos dados obtidos da Estação da CETESB de Cubatão-Vale do Mogi.

Estação Meteorológica	Parâmetros	Período
	Temperatura	2006-2009
Estação automática da	UR	2006-2009
CETESB Cubatão-	Velocidade do	2006 2000
Vale do Mogi	Vento	2000-2009
	MP_{10}	2006-2009

Tabela 2.3: Descrição dos dados obtidos da Estação da CETESB de Cubatão-Vila Parisi.

Estação Meteorológica	Parâmetros	Período
Estação automática da	Velocidade do	1000 2000
CETESB Cubatão-	Vento	1999-2009
Vila Parisi	MP_{10}	1999-2009

2.2.1. VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS

As variáveis meteorológicas são: temperatura, pressão atmosférica, umidade relativa, precipitação, velocidade e direção do vento, entre outros.

Pelo fato de nem todas essas variáveis serem monitoradas pela CETESB em Cubatão, a climatologia foi obtida por meio das seguintes variáveis:

- Centro: pressão atmosférica, temperatura, umidade relativa e velocidade do vento;
- Vale do Mogi: temperatura, umidade relativa e velocidade do vento;
- Vila Parisi: velocidade do vento.

Pressão Atmosférica

A Figura 2.5 mostra a variação mensal da pressão. No gráfico observam-se as médias diárias, médias das máximas e mínimas diárias e desvio padrão das médias diárias.

A pressão média para a estação Centro é de 1019 hPa. Observa-se que a pressão atmosférica vai aumentando durante o ano, atingindo seu máximo valor no inverno, devido às temperaturas menores sobre a terra, facilitando, assim, a migração da Alta Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) para o continente. O oposto ocorre durante o verão (BASTOS; FERREIRA, 2000).



Figura 2.5: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais e desvio padrão das médias mensais da pressão atmosférica para a estação de Cubatão-Centro.

A Figura 2.6 mostra a variação horária da pressão atmosférica. Para as diferentes estações, a pressão possui o mesmo comportamento durante o ano todo, com valores maiores durante o inverno (Junho-Julho-Agosto) e menores durante o verão (Dezembro-Janeiro-Fevereiro). Observa-se que a variação diária possui dois máximos (as 8 H.L. e as 23 H.L., aproximadamente) e dois mínimos (às 16 H.L. e às 5 H.L., aproximadamente). Esses

máximos e mínimos são devidos a maré barométrica que, é a variação da pressão em ciclos diários.



Figura 2.6: Média horária da pressão atmosférica para a estação de Cubatão-Centro.

Temperatura do Ar

A Figura 2.7 mostra a variação mensal da temperatura. No gráfico observam-se as médias diárias, médias das máximas e mínimas diárias e desvio padrão das médias diárias. A temperatura média da estação Centro é de 23,3 °C e na estação Vale do Mogi é 22,9 °C

Nota-se que a proximidade com o oceano faz com que a temperatura não varie muito ao longo do ano.



Figura 2.7: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais e desvio padrão das médias mensais da temperatura para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi.

Na Figura 2.8 tem-se a variação horária da temperatura para as diferentes estações do ano. A temperatura possui um mesmo comportamento durante o ano todo, atingindo seu máximo entre às 13 H.L. e 14 H.L. e a mínima às 6 H.L., aproximadamente.



Figura 2.8: Média horária da temperatura para a estação de: a) Centro; b) Vale do Mogi.

Umidade Relativa

A Figura 2.9 mostra a variação mensal da umidade relativa (UR). No gráfico observamse as médias mensais, médias das máximas e mínimas mensais e o desvio padrão das médias mensais.

A média mensal da UR na estação Centro é de 86,5 % e na estação Vale do Mogi é de 88,4 %. A UR é maior nos meses de verão, pois pode estar relacionada tanto com as chuvas convectivas, que ocorrem no fim da tarde durante o verão, quanto com a proximidade do mar, pois a TSM está mais alta – fazendo com que haja maior evaporação da água. Com a entrada da brisa, essa umidade é aportada para o continente. Como Cubatão está próxima ao oceano, a UR não varia tanto e está acima do ideal recomendado pela OMS (Organização Mundial da Saúde) – entre 50 e 80 %.



Figura 2.9: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais e desvio padrão das médias mensais da UR para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi.

A Figura 2.10 mostra a variação horária da UR por estação do ano. Maiores valores da UR são encontrados entre 21 H.L. e 8 H.L. e a mínima entre as 13 H.L. e 14 H.L., aproximadamente. Nota-se que esse comportamento é o inverso do que ocorre com os valores diários da temperatura. Nota-se também que a estação do Vale do Mogi apresenta variação maior de UR ao longo do dia e do ano, quando comparada a estação Centro.



Figura 2.10: Média horária da UR para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi

Velocidade do Vento

A Figura 2.11 mostra a variação mensal da velocidade do vento. No gráfico observamse as médias diárias, médias das máximas e mínimas diárias e desvio padrão das médias diárias. A média diária da velocidade do vento para a estação Centro é de 1,22 ms⁻¹, para a estação Vale do Mogi é de 2,70 ms⁻¹ e para a estação Vila Parisi, 1,71 ms⁻¹.



Figura 2.11: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais e desvio padrão das médias mensais da velocidade do vento para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi.

A Figura 2.12 mostra a variação horária da velocidade do vento ao longo das estações. A velocidade do vento possui um mesmo comportamento durante o ano para todas as estações, exceto pelos meses de inverno (JJA) da estação Vale do Mogi. Para a estação Centro e Vila Parisi o comportamento da velocidade do vento é semelhante, sendo uma curva gaussiana com máxima velocidade às 15 H.L. e a mínima à partir das às 23 H.L. até as 8 H.L., aproximadamente.

Para a estação Vale do Mogi, a velocidade comporta-se de forma diferente, com dois picos máximos diurnos nos meses de verão (DJF), primavera (Setembro-Outubro-Novembro) e outono (Março-Abril-Maio). Para os meses de inverno (JJA), nota-se apenas um pico de máximo e um de mínimo. Esses picos estão relacionados com a circulação local, pois essa estação está situada entre vales e montanhas, o que faz com que haja uma interação entre as brisas de vale- montanha e marítimo- terrestre.





Figura 2.12: Média horária da velocidade do vento para a estação de: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi.

Rosa dos Ventos

Para melhor descrever a direção e velocidade do vento, foi feita uma rosa dos ventos utilizando o *software* WRPlot (<u>http://www.weblakes.com/</u>). Nota-se que para as estações Centro e Vila Parisi, os ventos mais fortes vêm do quadrante norte, predominantemente e que a maioria dos ventos estão no quadrante sul (sul, sudeste e sudoeste). Para a estação Vale do Mogi, o vento predominantemente e mais intenso é de nordeste, tanto em quantidade quanto em intensidade.

A Figura 2.13 seguinte mostra o comportamento da velocidade e direção do vento no inverno e no verão para as três estações de Cubatão. Nos três casos, a maior velocidade ocorre no quadrante norte-nordeste. Para as estações Centro e Vila Parisi, o comportamento do vento é semelhante, enquanto que para o Vale do Mogi é predominantemente de nordeste, o que pode ser justificado pela sua localização.



Figura 2.13: Rosa dos Ventos para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi.

Pela rosa dos ventos nota-se que nas estações Centro e Vila Parisi, entre as 00 H.L. e as 8 H.L. o vento é predominante NNE. A partir das 9 H.L. o vento gira e se torna de SSW, permanecendo nesta direção até as 18H.L., para a partir das 19 H.L. voltar a ser de NNE. A velocidade do vento em ambas as estações se torna mais intensa a partir das 9 H.L., isso, provavelmente, deve estar relacionado com a entrada da brisa marítima, atingindo sua máxima velocidade por volta das 14 H.L..

A estação do Vale do Mogi apresenta um comportamento diferente. Nela o vento é de NE das 19 H.L. às 11 H.L. e no quadrante sul entre 12 H.L. e 18 H.L.. Desta forma, nota-se uma intensa associação entre a circulação montanha-vale e brisa terrestre atingindo intensidades máximas, por volta das 7 H.L. e de brisa marítima com a circulação vale-montanha, atingindo a velocidade máxima por volta das 14 H.L..



Figura 2.14: Rosa dos Ventos para: a) verão na estação Centro; b) inverno para a estação Centro; c) verão na estação Vale do Mogi; d) inverno para a estação Vale do Mogi; e) verão na estação Vila Parisi; f) inverno para a estação Vila Parisi.



Figura 2.15: Velocidade e direção do vento no Centro para inverno (a) 00 H.L., c) 03 H.L., e) 06 H.L., g) 09 H.L., i) 12 H.L., k) 15 H.L., m) 18 H.L., o) 21 H.L.) e verão (b,d,f,h,j,l,n,p). Continua.







Figura 2.16: Velocidade e direção do vento no Vale do Mogi para inverno (a) 00 H.L., c) 03 H.L., e) 06 H.L., g) 09 H.L., i) 12 H.L., k) 15 H.L., m) 18 H.L., o) 21 H.L.) e verão (b,d,f,h,j,l,n,p). Continua.





Figura 2.16: Conclusão.



Figura 2.17: Velocidade e direção do vento no Vale do Mogi para inverno (a) 00 H.L., c) 03 H.L., e) 06 H.L., g) 09 H.L., i) 12 H.L., k) 15 H.L., m) 18 H.L., o) 21 H.L.) e verão (b,d,f,h,j,l,n,p). Continua.







Precipitação

A precipitação é um dos fatores meteorológicos que mais influenciam na qualidade do ar, pois ajudam a "limpar" a atmosfera. Assim, foi realizada uma comparação com a climatologia do DAEE para Cubatão (1961-1990) e a climatologia da Defesa Civil para Santos (1961-1990 – dados do INMET). Essa comparação foi realizada, um vez que a estação do DAEE de Cubatão foi desativada em 1999 e, como a precipitação tem grande influência no material particulado, foi necessária a obtenção dos dados da Defesa Civil para Santos.

A Figura 2.18 mostra a comparação das normais climatológicas das duas estações. Nota-se que a precipitação em Cubatão é maior na maioria dos meses, mas é menor entre maio e julho.



Figura 2.18: Comparação entre os valores médios de precipitação do DAEE de Cubatão com a Defesa Civil de Santos para o período de 1961 a 1996.

2.2.2. PARÂMETROS DE QUALIDADE DO AR

Apesar do MP_{10} não ser uma variável meteorológica, suas concentrações médias foram calculadas, tendo em vista uma comparação entre os valores amostrados nas campanhas com seus valores de longo tempo.

Material Particulado

A Figura 2.19 mostra a variação mensal do MP_{10} . No gráfico observam-se as médias diárias, médias das máximas e mínimas diárias e desvio padrão das médias diárias. A média diária da estação Centro é de 34,8 µg m⁻³, para a estação Vale do Mogi tem-se 51,5 µg m⁻³ e para a estação Vila Parisi, 92,0 µg m⁻³.

Nota-se que a estação de Vila Parisi possui as maiores concentrações de MP₁₀. Sua média é quase o dobro da concentração medida na estação Vale do Mogi e quase três vezes maior que as medidas na estação Centro.



Figura 2.19: Médias mensais e seus desvios- padrão, médias das máximas e mínimas mensais e desvio padrão das médias mensais do MP_{10} para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi.

A Figura 2.20 mostra a variação horária sazonal do MP_{10} . A estação Centro possui vários picos de máxima concentração. A primeira máxima ocorre por volta das 00 e 01 H.L.; a segunda às 09 H.L.; a terceira máxima às 13 H.L.; e a quarta as 19 H.L.; a mínima concentração ocorre às 24 H.L., aproximadamente. Os valores de máximo podem corresponder aos picos de trânsito no local.

O pico das 09 H.L. pode estar associado com a emissão veicular bem como com a transição entre uma camada estável da manhã com o início da turbulência térmica. O pico secundário das 13 H.L. pode estar associado ao transporte de poluentes emitidos na Baixada Santista, uma vez que os ventos vêm daquela direção. O pico das 19 H.L. pode estar associado a emissão veicular e a uma menor altura da camada limite. O pico entre 00 e 01 H.L. tendo em vista que a direção predominante é de NNE, pode ser devido a emissão industrial na Vila Parisi.

Para a estação Vale do Mogi, nota-se que a máxima concentração ocorre às 12 H.L.. Esse valor deve estar associado ao transporte de MP emitido pelas indústrias de Cubatão, uma vez que o vento vem daquela direção. Os ventos de NE estão associados a concentrações menores.

Para a estação Vila Parisi nota-se que há um máximo por volta das 01 H.L. e outro às 08 H.L. e a mínima às 16 H.L., aproximadamente. O máximo das 08 H.L., provavelmente, está associado a transição entre uma camada mais estável da madrugada com o inicio da camada limite convectiva. A partir desse horário observa-se a entrada da brisa com ventos mais intensos, fazendo com que as concentrações mínimas ocorram por volta das 16 H.L.. A partir das 19 H.L. os ventos ficam mais fracos, vindos de NNE, podendo favorecer um retorno da poluição advectada.



Figura 2.20: Média horária do MP₁₀ para a estação de: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi (Note que a escala máxima está diferente nos gráficos).

2.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS ANOS DE 2009/2010 E A CLIMATOLOGIA

Nesta sessão, é feita uma comparação entre climatologia realizada com as médias diárias das estações da CETESB de Cubatão (Centro, Vale do Mogi e Vila Parisi) com os anos de 2009 e 2010.

2.3.1. VARIÁVEIS METEOROLÓGICAS

Pressão Atmosférica

A Figura 2.21 mostra a comparação entre a climatologia e as médias diárias dos anos de 2009 e 2010 da pressão atmosférica. Nota-se que a pressão atmosférica para o ano de 2009 está abaixo da curva climatológica, com exceção do mês de janeiro, e para 2010 está acima, com exceção de novembro.

Para o ano de 2009, entre os dias 29 de janeiro a 24 de março, e para 2010, entre os dias 01 de julho a 31 de outubro e 02 a 16 de novembro, não há medidas na estação.



Figura 2.21: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 2010 para a estação de Cubatão-Centro.

Temperatura do Ar

A Figura 2.22 mostra a comparação entre a climatologia e as médias diárias dos anos de 2009 e 2010 da temperatura. A temperatura nos anos de 2009 e 2010 seguem a curva climatológica em ambas as estações.

Para o ano de 2009, entre os dias 14 a 16 de março e a partir do dia 08 de maio não há medidas na estação Centro. E entre os dias 27 de fevereiro e 03 de março, 29 de julho e 01 de dezembro não há medidas na estação Vale do Mogi. Com relação ao ano de 2010, não há medidas na estação de Vale do Mogi para o período de 14 de setembro a 24 de novembro.



Figura 2.22: Comparação entre a climatologia e a média mensal das temperaturas diárias de 2009 e 2010 para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi.

Umidade Relativa

A comparação entre a climatologia e as médias diárias dos anos de 2009 e 2010 da UR podem ser vistas na Figura 2.23. Nos anos de 2009 e 2010, a UR segue a curva climatológica.

Para o ano de 2009, entre os dias 14 a 16 de março e a partir do dia 01 de junho não há medidas na estação Centro. E entre os dias 27 e 28 de fevereiro, 19 a 23 de março, 29 de julho e 01 de dezembro não houve medidas na estação Vale do Mogi. Para o ano de 2010, não há medidas na estação Centro. E entre os dias 14 de setembro a 24 de novembro de 2010 não há medidas na estação de Vale do Mogi.



Figura 2.23: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 2010 para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi.

Velocidade do vento

A climatologia e as médias diárias dos anos de 2009 e 2010 da velocidade do vento nas três estações foi comparada na Figura 2.24. Observa-se que, para os anos de 2009 e 2010, a

velocidade do vento segue a curva climatológica em todas as estações. Entre os dias 09 e 11 de janeiro 2010 não há medidas na estação de Vila Parisi.





Figura 2.24: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 2010 para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi.

Precipitação

A Figura 2.25 mostra a comparação entre a climatologia e as médias diárias dos anos de 2009 e 2010 da precipitação na estação da Defesa Civil em Santos. Nota-se que a precipitação não segue a curva climatológica para a maioria dos meses. Nos meses de março, abril, maio e outubro de 2009 a precipitação chegou a 55 % (maio) abaixo da climatologia. Em contrapartida, no mês de julho choveu 66 % a mais que a média climatológica, devido a sistemas frontais.



Figura 2.25: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 2010.

Para o ano de 2010, os meses de maio, junho e outubro ficaram abaixo da média climatológica, chegando em 46 % no mês de outubro. Em contrapartida, a precipitação no

mês de julho ficou 53 % acima da média climatológica. Os dados do mês de dezembro de 2010 não estão disponíveis no site da Defesa Civil (www.defesacivil.sp.gov.br).

2.3.2. PARÂMETROS DE QUALIDADE DO AR

Material Particulado

Na Figura 2.26 tem-se a comparação entre a climatologia e as médias diárias dos anos de 2009 e 2010 do MP_{10} . Nota-se que o MP_{10} , entre 2009 e 2010, segue a curva climatológica para a maioria dos meses nas três estações.

Não há medidas na estação Centro para o ano de 2009, nos períodos de 14 a 16 de março e 23 do mesmo mês. Na estação Vale do Mogi não há medidas em 2009 para os dias 06 de janeiro, 5 a 12 de fevereiro, 27 de fevereiro a 03 de março e 01 de dezembro. Na estação Vila Parisi, os dias 19 e 20 de janeiro, 18 de fevereiro, 16 de agosto e 01 e 02 de novembro não apresentam medidas.



Figura 2.26: Comparação entre a climatologia e a média diária de 2009 e 2010 para a estação: a) Centro; b) Vale do Mogi; c) Vila Parisi.

Para o ano de 2010, os dias 1°, 8, 9 e 14 de agosto e 14 de setembro não possuem medidas para a estação Centro. Na estação Vale do Mogi, os dias 22 de fevereiro, 30 de março a 11 de abril, 16 e 17 de julho e 24 a 26 de julho também não apresentam dados. Já

para a estação Vila Parisi, não há medidas dos períodos de 9 a 11 de janeiro e de 16 a 19 de julho de 2010.

Síntese da Climatologia de Cubatão

A climatologia anual das variáveis meteorológicas segue um padrão previamente esperado para um clima tropical e úmido, tais como verões quentes e úmidos e invernos relativamente frios e secos. Assim, a pressão é maior nos meses de inverno, devido à maior freqüência de entradas de massas de ar polares. Com isso, a UR durante o dia pode chegar aos valores mínimos anuais, mas à noite, como a temperatura é mais baixa, torna a aumentar.

O MP é maior nos meses de inverno em razão de vários fatores, como a baixa umidade, que faz com que o MP permaneça na atmosfera por mais tempo; ou a baixa precipitação, que o removeria da atmosfera. Também as temperaturas mais baixas colaboram na maior quantidade de MP, pois diminuem a turbulência térmica, fazendo com que a altura da camada de mistura diminua, aumentando assim sua concentração.

A climatologia diária das variáveis meteorológicas também segue um padrão esperado, como a pressão atmosférica e a UR diminuírem ao longo do dia à medida que a temperatura aumenta. A pressão oscila devido à maré barométrica; a umidade devido à temperatura ou inclusão de massas de ar com diferentes propriedades. A velocidade do vento aumenta, pois a diferença de gradiente entre o oceano e o continente é maior durante o dia, gerando a circulação de brisa marítima.

A evolução diurna do MP está relacionada à associação de vários fatores, sendo os principais:

1. Emissão; por exemplo: a variação temporal das emissões industriais e veiculares, a ressuspensão de partículas aumentando a concentração do MPG;

2. Condições Atmosféricas; por exemplo: aumento da temperatura, que aumenta a turbulência térmica, que faz com que a altura da camada limite se eleve e diminua a concentração do MP; as chuvas e as UR mais altas fazem com que o MP diminua; a nebulosidade pode diminuir as reações químicas que ocorrem na atmosfera, importantes na

geração de MP secundário, como o sulfato; ventos mais intensos ressuspendem mais poeira, mas ao mesmo tempo, auxiliam na dispersão de poluentes.

Quanto à comparação entre as normais climatológicas e as séries de 2009 e 2010, notase que pressão, temperatura, UR e velocidade do vento foram correspondentes à média climatológica para ambos os anos analisados. A precipitação ficou bem acima da média para julho e setembro de 2009 e para janeiro, abril e julho de 2010. Esse aumento da precipitação em 2009 teve influência sobre o MP, que foi menor que a climatologia para esses meses. Para 2010, essa precipitação acima da média teve influência na estação Vila Parisi e Centro.

3. EXPERIMENTOS

Nesse capítulo são descritos a localização do CEPEMA, local onde foram realizadas todas as campanhas ocorridas durante os anos de 2009 e 2010; o funcionamento dos amostradores, MOUDI e Mini- Vol, utilizados nas campanhas, e os métodos analíticos empregados (gravimetria, refletância, fluorescência de raios-x e cromatografia) para que se pudesse conhecer a massa, o BC, os elementos-traços e os íons de cada amostra.

3.1. LOCAL DE AMOSTRAGEM

As coletas do MP foram realizadas no CEPEMA (Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio-ambiente), localizado na latitude 23° 50' S e na longitude 46° 24' O, na rodovia Cônego Domenico Rangoni, km 270, em Cubatão – SP.

Para a validação das coletas realizadas no CEPEMA, foram utilizados os dados da CETESB-Centro (rua Salgado Filho, 121 – Parque Fernando Jorge), em Cubatão, à distância de 3,3km do CEPEMA.

A manutenção dos equipamentos e as trocas dos filtros das campanhas de um a cinco ficaram sob responsabilidade dos funcionários do CEPEMA – Erick Henrique de Almeida e Ricardo José dos Santos – e da zeladoria – Luciano Marcos Maia Azevedo. As campanhas seis a oito ficaram sob responsabilidade das funcionárias, Deborah Cristina de Assis Freitas e Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar.

O CEPEMA foi construído pela Petrobrás como parte de um acordo de compensação ambiental em Cubatão e transferido à USP, que, atualmente, é responsável pelo funcionamento do Centro de Pesquisas.

3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para a coleta do MP foram utilizados um impactador em cascata (MOUDI) e um amostrador de pequenos volumes (Mini-Vol), cujos princípios de funcionamento são descritos a seguir.

3.2.1. MOUDI

Os impactadores inerciais têm sido muito empregados na coleta de partículas em suspensão para análises gravimétricas ou químicas. Eles são utilizados no monitoramento da qualidade do ar, na amostragem e em outras aplicações em que a única função do impactador é coletar e separar as partículas em intervalos finitos de tamanhos. (MARPLE; BENJAMIN, 1974).

Normalmente, um impactador em cascata é composto de vários estágios de separação do material particulado. Ele consiste em um bocal e uma placa de impactação, dispostos como o indicado na Figura 3.1. Para cada estágio, o fluxo de ar passa pelo bocal através dos orifícios o aerossol colide com a placa. As partículas muito pequenas geralmente são coletadas no *after-filter* (AF) (MARPLE; WILLEKE, 1976).



Fig. 1. Streamlines and particle trajectories for a typical impactor.

Figura 3.1: Trajetória das partículas no MOUDI. [fonte: MARPLE, WILLEKE, 1976] O MOUDI (*Microorifice Uniform Deposit Impactor*) modelo 100 da MSP *Corporation* (Minneapolis) (Figura 3.2) é um impactador em cascata, que possui dez estágios (Tabela 3.1). Suas placas de impactação rotativas são necessárias para que haja uma deposição uniforme em áreas circulares de aproximadamente 25 mm de diâmetro. O princípio de operação do MOUDI é semelhante ao de outros impactadores de cascata com múltiplos orifícios: o diâmetro aerodinâmico das partículas coletadas depende da velocidade do jato de ar e da geometria do estágio (distância entre a entrada de ar e a placa de impactação).



Figura 3.2: MOUDI

Para a coleta do material particulado é necessária a utilização de filtros, para que aquele fique retido e possa ser analisado posteriormente. Neste trabalho foram utilizados filtros de policarbonato da Nucleopore® com diâmetro de 47 mm com 0,4 μ m de orifício e para o *after-filter* utiliza-se um filtro de teflon de 37 mm de diâmetro e 0,2 μ m de orifício, que permite a coleta de todas as partículas menores que 0,1 μ m.

A velocidade do jato de ar ou fluxo possui uma média de 30 L min⁻¹. É necessário que esse fluxo se mantenha constante para que ocorra uma deposição uniforme ao longo das placas.

A curva de eficiência do MOUDI para a coleta do MP foi calculada por Marple, Rubow e Behm (1991) e é apresentada na Figura 3.3 – lembrando que o equipamento utilizado não possui os estágios 8A e 10A. Assim, os diâmetros de corte da Tabela 3.1 são os diâmetros aerodiâmicos das partículas com 50 % de eficiência de coleta (MARPLE; RUBOW; BEHM, 1991).

Estágio	Diâmetro de corte (µm)	Número de Orifícios
Inlet	18,0	1
1A	10,0	1
2A	5,6	10
3A	3,2	10
4A	1,8	20
5A	1,0	80
6A	0,56	900
7A	0,32	900
9A	0,10	2000
AF	<0,10	#

Tabela 3.1: Diâmetros de corte para o MOUDI.

Marple, Rubow e Behm (1991), mostram que as perdas para partículas sólidas são inferiores quando comparadas com as para partículas líquidas; mas são maiores para partículas maiores (35 % para líquidos e 20 % para partículas sólidas de cerca de 15 μ m de diâmetro). No entanto, as perdas diminuíram rapidamente conforme as partículas foram diminuindo de tamanho. Essas perdas são inferiores a 2 % entre os estágios 3 e 8, mas para os estágios 9 e 10 as perdas aumentaram novamente por causa dos efeitos do aumento de difusão (MARPLE; RUBOW; BEHM, 1991).



Figura 3.3:Curvas de eficiência de coleta do material particulado pelo MOUDI. [Fonte: MARPLE; RUBOW; BEHM, 1991]

3.2.2. MINI-VOL

O Mini-Vol é um amostrador de MP composto de uma bomba controlada por um *timer* também controlável, um totalizador de tempo – que registra o número de horas que a bomba esteve em funcionamento – e um rotâmetro – que mede o fluxo de ar durante a amostragem (OLIVEIRA, 2007). O fluxo de ar que passa pelo Mini-Vol é de 5 L min⁻¹.

Neste estudo foram utilizados dois Mini-Vol com métodos de amostragem diferentes, mas do mesmo fabricante: *Airmetrics*. Na primeira, segunda e terceira campanha foi utilizado o Mini-Vol com um inlet para MP₁₀ e a separação entre MPG e MPF se dava por filtração. Foram utilizados filtros de policarbonato, sendo um com diâmetro de 47 mm e 8,0 μ m de orifício – para coleta de MPG e o outro, do mesmo tamanho, com orifício de 0,4 μ m – para coleta de MPF. Na oitava campanha foi necessária a substituição do Mini-Vol por problemas técnicos. O outro Mini-Vol utilizado possui as mesmas características do anterior, com a diferença que naquele deve-se fazer uma escolha quanto à amostragem do material particulado uma vez que o inlet pode ser para MPF ou MP₁₀. Nesta 8^a. Campanha, foram utilizados dois Mini-Vol, um com um *inlet* de MPF e outro com um inlet de MP₁₀. Para ambas as amostragens foram utilizados os filtros de policarbonato, com diâmetro de 47 mm e orifícios de 0,4 μ m.



Figura 3.4: Mini-Vol: a) *Inlet* para PM10, amostragem de MPF e MPG; b) *Inlet* para PM10 para amostragem de PM10 e *inlet* para PMF para amostragem de PMF.

3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

As amostras coletadas foram submetidas à análise gravimétrica (quantificação da concentração em massa de MP), de refletância (quantificação da concentração de BC), à fluorescência de raios-X (quantificação da concentração dos elementos: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rh, Pb) e à cromatografia iônica (quantificação da concentração dos íons: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄⁻²).

3.3.1. GRAVIMETRIA

Para a avaliação da concentração em massa dos filtros amostrados com o MOUDI e o Mini-Vol foram, primeiramente, pesados os filtros antes e depois da amostragem. Para esse procedimento, deve-se colocar os filtros sob ação de um neutralizador de carga estática para serem descarregados eletrostaticamente, pois as pequenas forças elétricas, que eventualmente possam existir, influenciam a medida acurada da massa. Então o filtro é pesado numa balança eletrônica de precisão de 1 μ m (Figura 3.5). São feitas quatro pesagens (duas antes e duas depois do filtro amostrado, respeitando um intervalo de 24 horas entre uma pesagem e outra). Esse procedimento é realizado dentro de uma sala com temperatura controlada, que pode variar entre 20 °C a 25 °C e umidade relativa de aproximadamente 50 %.

De posse das massas antes e depois da amostragem e do volume total amostrado (obtido por meio de um totalizador de volume do amostrador utilizado), são calculadas as concentrações em massa depositadas, subtraindo-se os valores dos filtros de controle, isto é, não amostrados. Esses filtros não amostrados são chamados de "brancos", os quais são utilizados para determinar uma possível contaminação durante o processo de transporte, manuseio e realização dos experimentos (OLIVEIRA, 2007).



Figura 3.5: Foto da balança eletrônica e neutralizador de carga estática utilizados.

3.3.2. Refletância

Para a determinação de concentração de BC contido nas amostras, foi realizada a análise de refletância. Esta técnica consiste na incidência de luz de uma lâmpada de tungstênio no filtro amostrado, o qual reflete uma intensidade inversamente proporcional à quantidade de BC presente (YAMASOE, 1994). Para o ajuste do aparelho é necessária sua calibração com os filtros de controle (filtros brancos). Esse procedimento é realizado duas vezes com cada filtro amostrado para depois ser tirada a média.

A curva de calibração da luz refletida, que indica como, a partir da refletância medida, pode-se determinar a massa do BC presente na amostra, foi obtida empiricamente para os equipamentos utilizados neste trabalho (Figura 3.6).

Para as amostras 1 a 19 do MOUDI e 1 a 41 do Mini-Vol, foi utilizado o aparelho M43D *Digital Smokestain Reflectometer*, emprestado pela Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, cuja curva de calibração é dada por:

$$BC[\mu gm^{-3}] = \frac{81,953 - (71,832 \times \log(MR) + 15,43 \times \log(MR)^2 \times A)}{V}$$
 Equação 3.1

Para as amostras 20 a 28 do MOUDI e 40 a 58 do Mini-Vol, foi utilizado o aparelho M43D *Digital Smokestain Reflectometer*, do LAPAt (Laboratório de Análises dos Processos Atmosféricos do IAG-USP), cuja curva de calibração obtida é dada por:

$$BC[\mu gm^{-3}] = \frac{82,794 - (73,206 \times \log(MR) + 15,901 \times \log(MR)^2 \times A)}{V}$$
 Equação 3.2

onde: *MR* é a média da refletância (%); *A* é a área do filtro (no caso dos filtros de policarbonato utilizados no Mini-Vol, as áreas são de 13,2 cm² e 11,9 cm² e no MOUDI, 5,7 cm²; para o filtro de teflon utilizado no MOUDI a área é de 7,31 cm²); e *V* é o volume do ar amostrado (m³).



Figura 3.6: Foto do refletômetro utilizado.

3.3.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

As amostras de material particulado coletados nos filtros pelo MOUDI (MPF) e do Mini-Vol (MPF, MPG e MP10) foram analisadas pelo método da Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia.

A ED-XRF é um método analítico quali-quantitativo, multielementar, baseado nas medidas de raios-X característicos emitidos por átomos previamente excitados presentes na amostra.

Essa técnica pode ser classificada como de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios-X, um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas (efeito fotoelétrico) (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

Para provocar a emissão dos raios-X característicos, a excitação pode ser feita de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons; excitação por raios-X, partículas alfa ou raios gamas emitidos por radionuclídeos; por tubos de raios-X.

Os raios-X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que, por sua vez, emitem fotons com energias características do elemento químico desse átomo (SCAPIN, 2004), fazendo com que a energia de radiação envolvida possa ser utilizada na identificação da espécie em questão. Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para esse trabalho foi utilizado o software WinQXAS da Microsoft Corp. (http://www.iaea.or.at). A sigla QXAS (Quantitative X-Ray Analysis System) indica os conteúdos do pacote de software que visam melhorar a avaliação de dados da Fluorescência de Raios-X. A primeira versão do sistema de QXAS foi para MS-DOS (Microsoft Corp.), elaborado e patrocinado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), da Universidade de Antuérpia (Bélgica) entre 1987 a 1994, e desenvolvido posteriormente nos Laboratórios da IAEA em Seibersdorf (ESTEVAM, 2005).

Para o Windows (Microsoft Corp.) foi desenvolvido uma versão do sistema de QXAS, o WinQXAS. O programa é resultado de esforços contínuos da Agência Internacional de Energia Atômica para ajudar os laboratórios do mundo inteiro em técnicas analíticas de espectroscopia de raios-X, em que são aplicadas análises elementares de amostras diferentes. O WinQXAS é escrito em C++, com exceção de algumas sequências de dados, que são escritas em FORTRAN.

3.3.4. CROMATOGRAFIA IÔNICA

Antes de ser realizada a análise de Cromatografia Iônica, foi necessário fazer a extração aquosa dos íons presentes nas amostras coletadas. Há de se lembrar que ¹/₄ de cada filtro amostrado foi utilizado na análise de ED-XRF. Os ³/₄ restantes do filtro são colocados em um tubo de ensaio de plástico com capacidade para 50 mL e são adicionados 20 mL de água ultrapura, tipo Milli-Q. Esses tubos são colocados numa mesa agitadora tipo Shaker, ficando ali por 1 hora. Logo após, a solução é filtrada em filtro Millex da marca Millipore, cujo poro possui 0,22 µm de diâmetro. Então, a solução está pronta para análise cromatografica.

A cromatografia iônica ou de troca iônica é uma técnica cromatográfica líquida que se baseia em mecanismos de troca e supressão de íons com detecção condutométrica para separação e determinação de cátions e ânions. A cromatografia iônica em geral utiliza duas colunas: separadora e supressora, sendo a última instalada entre a coluna separadora e o detector condutométrico. A coluna supressora tem como função diminuir quimicamente a condutividade dos íons do eluente (supressão do sinal de fundo) que saem da coluna separadora e, ao mesmo tempo, converter as espécies de interesse numa forma mais condutora, como ácidos ou bases, que são então monitorados pela célula condutométrica. A cromatografia iônica é um método versátil, seletivo e sensível e que tem sido aplicado em vários campos envolvendo analises iônicas para amostras clínicas, industriais, farmacêuticas, alimentares e do meio ambiente (OLIVEIRA, 2007).

No presente estudo, para as análises dos cátions (Na⁺, K+, Ca²⁺, Mg²⁺ e NH₄⁺) e dos ânions (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, F⁻) na fase aquosa do material particulado, utilizou-se o Cromatógrafo *Metrohm* modelo 850 *Professional* IC com detecção condutométrica. Condições analíticas para determinação dos ânions foram: coluna aniônica Metrosep ASupp5 (250 x 4mm); solução eluente de Na₂CO₃ 4,0 mmol L⁻¹ / NaHCO₃ 1,0 mmol L⁻¹; vazão de 0,7 mL min⁻¹; e 20 μ L de amostra injetada. Para a determinação de cátions utilizou-se: Metrosep C4 (150 x 4 mm); solução eluente de ácido oxálico (C₂H₂O₄ · 2H₂O) 4,0 mmol L⁻¹; vazão de 0,9 mL min⁻¹; 193,3 μ L de amostra injetada.

4. RESULTADOS

Das oito campanhas realizadas, estão aqui apresentados apenas os resultados da primeira, sexta e sétima campanhas. A primeira campanha foi realizada no período de 25 a 30 de março de 2009, com amostragens a cada 12 horas. Essa é a única campanha que possuiu amostragens com o MOUDI e o Mini-Vol ao mesmo tempo.

A segunda e a terceira campanhas foram realizadas entre os dias 25 e 29 de maio de 2009 e de 13 a 24 de junho de 2009, respectivamente. Em ambas, o MP foi coletado em amostragens de 12 horas com o Mini-Vol. Essas campanhas não foram escolhidas para apresentação, pois, durante a amostragem, houve entrada de sistemas frontais que diminuíram muito a concentração de MP.

As quarta e quinta campanhas foram realizadas entre os dias 24 de setembro e 1º de outubro de 2009 e entre os dias 3 e 4 de novembro de 2009, respectivamente. Nos dois períodos o MP foi coletado com o MOUDI em amostragens de 24 horas. A quarta campanha não foi escolhida pelo mesmo motivo das anteriores e a quinta por não possuir um conjunto de dados representativo.

As sexta e sétima campanhas foram realizadas entre os dias 12 e 16 de abril de 2010 e também de 7 a 11 de junho de 2010. O MP foi coletado pelo MOUDI nas duas ocasiões, em amostragens de 12 horas. A oitava campanha ocorreu entre os dias 8 e 12 de novembro de 2010. Nessa etapa foi utilizado o Mini-Vol, com amostragens de 12 horas. Essa campanha não foi escolhida pelo fato de ter ocorrido precipitação.

Os resultados estão dispostos da seguinte maneira: análise sinótica e descrição dos resultados da gravimetria, refletância, fluorescência e cromatografia; e uma breve comparação entre as medidas de fluorescência e da cromatografia para o enxofre e o sulfato.

Para realizar a análise sinótica, foram utilizados campos de radiação de onda longa emergente (OLR), temperatura e vento na superfície gerados pelo GrADS (*Grid Analysis and Display System*) com os dados médios diários de superfície da NCEP/NCAR *Reanalisys 1*, obtidos no site da NOAA (www.cdc.noaa.gov). Também foram utilizadas cartas sinóticas de superfície e imagens de satélite no infra-vermelho próximo (IR) das 18 UTC, obtidos no site

do CPTEC/INPE (<u>www.cptec.inpe.br</u>). Foram feitas rosas do vento com os dados de direção e velocidade, obtidos na estação Centro com o programa WRPlot.

A utilização da temperatura numa análise sinótica é importante, pois a diminuição considerável sugere a entrada de uma massa de ar frio sobre a região. O campo de pressão representa o deslocamento dos centros de alta e baixa pressão, e sua diminuição pode indicar condições favoráveis ao aumento da instabilidade atmosférica, favorecendo a formação de nuvens; enquanto que um aumento de pressão desfavorece a formação de nuvens (www.inmet.gov.br/).

O campo de OLR contribui para a análise da dinâmica de regiões com convecção intensa. Séries temporais destes campos permitem a análise climatológica da distribuição regional e da evolução da convecção (CABALLOS; LIMA; SOUZA, 2002). Lau, Wu e Bony (1997) associaram a uma convecção profunda uma OLR menor que 240 Wm⁻² e maior que 240 Wm⁻² como céu claro. Para centrar a atenção em áreas de convecção mais profunda e intensa, foi utilizado um limiar de 200 Wm⁻² (HOREL; HAHMANN; GEISLER, 1989; VALARINI; GOMES, 2009).

Para cada campanha, na análise da situação sinótica, são mostrados para cada campanha: a) Análise sinótica de superfície e b) Imagem de Satélite para o horário das 18 UTC, mais representativo em caso de convecção, c) Campo de OLR e d) Campo da temperatura e vento em superfície, e) rosa dos ventos para o dia mais representativo da campanha e f) rosa dos ventos para o período todo da campanha.

Com relação às análises do MP, para as comparações entre o MP coletado pelos diferentes amostradores, foi feita a seguinte equivalência e adotadas as seguintes nomenclaturas:

- MD_MPF: material particulado fino do MOUDI = soma do MP coletado nos estágios AF, 9A, 7A, 6A, 5A e 4A;
- MD_MPG: material particulado grosso do MOUDI = soma do MP coletado nos estágios 3A, 2A e 1^a;
- MD_MP: material particulado inalável do MOUDI = MD_MPF + MD_MPG;
- MV_MPF: material particulado fino do Mini-Vol;

- MV_MPG: material particulado grosso do Mini-Vol;
- MV_MP: material particulado inalável do Mini-Vol (= MV_MPF + MV_MPG para as campanhas 1, 2 e 3).

Como a análise de Cromatografia Iônica foi feita apenas para os filtros dos estágios 9A, 7A, 6A, 5A e 4A do MOUDI, a soma MD_MPF para esta análise considera apenas os filtros citados anteriormente.
4.1. PRIMEIRA CAMPANHA

A primeira campanha foi realizada entre os dias 25 e 30 de março de 2009, com amostragens de 12 horas (das 7 h às 19 h; das 19 h às 7 h), com os amostradores de material particulado Mini-Vol e MOUDI.

4.1.1. ANÁLISE SINÓTICA

Conforme discutido na sessão 2.3, no mês de março as variáveis meteorológicas precipitação, pressão, umidade relativa e velocidade do vento ficaram ligeiramente abaixo da média climatológica, enquanto que a temperatura foi correspondente à climatologia do mês.

De acordo com o Infoclima do CPTEC (http://infoclima1.cptec.inpe.br), a média da precipitação para o período ficou acima da média climatológica para a região Sudeste, confirmada pela estação de Santos da Defesa Civil. Essa precipitação foi causada pela atuação da ZCAS.

A situação sinótica do dia 26 de Marco de 2009 é mostrada na Figura 4.1a-d. Nos três primeiros dias de coleta do MP, havia um sistema de alta pressão atuando no litoral de São Paulo. Na Figura 4.1d, nota-se que o vento médio diário permaneceu a maior parte do tempo na direção sudeste e a temperatura média foi de 21 °C. Na Figura 4.1c, pode ser observado que a OLR foi de aproximadamente 260 Wm⁻². Isso significa que não houve convecção profunda para esse período. A Figura 4.1e mostra que a velocidade do vento na estação centro no dia 26 ficou abaixo de 2,5 ms⁻¹ com direção predominante de NNE. A Figura 4.1f mostra que a velocidade durante a campanha foi inferior a 3,5 ms⁻¹ e a direção predominante de NNE e SSW. Com isso pode-se notar a importância das circulações locais, que produzem ventos diferentes da escala sinótica.

A Tabela 4.1 mostra a média para cada dia amostrado de temperatura, pressão, umidade relativa e velocidade do vento de acordo com os dados da CETESB de Cubatão- Centro e a precipitação acumulada de 24 horas da estação da Defesa Civil de Santos. A chuva registrada no dia 29 foi devido à atuação da ZCAS, que se posicionou mais ao sul com relação aos dias anteriores.



Figura 4.1: Dia 26 de março de 2009. a) Carta Sinótica e b) Imagens de Satélite do GOES-12 no infravermelho das 18UTC; média diária da c) Radiação de Onda Longa Emergente, d) Temperatura do ar e vetor vento e e)velocidade e direção do vento para o dia 26 de março de 2009; f) velocidade e direção do vento para o período de 25 a 30 de março de 2009.

Tabela 4.1: Média da temperatura, pressão, umidade relativa e velocidade do vento (estação da CETESB de Cubatão-Centro) e precipitação (estação da Defesa Civil em Santos) para cada dia amostrado.

Dia	Temperatura (°C)	Pressão (hPa)	UR (%)	Vel. do Vento (ms ⁻¹)	Precipitação (mm)
25/mar	24,6	1016	82	1,06	1,2
26/mar	24,9	1014	83	1,04	0
27/mar	25,4	1012	83	0,93	0
28/mar	24,4	1010	93	0,73	0
29/mar	25,5	1011	88	0,91	8,5
30/mar	25,9	1012	87	1,01	0

4.1.2. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Na Figura 4.2 são apresentados os resultados da variação temporal do material particulado fino (MPF), material particulado grosso (MPG) e a comparação do MP10 (soma do MPF e MPG) com os dados da CETESB de Cubatão-Centro.

Nota-se que, para as três primeiras e na última amostragens, a concentração de MPF foi maior para o MOUDI que para o Mini-Vol, mas isso se inverteu nas demais amostragens. Para o MPG, as concentrações do Mini-Vol foram muito maiores que as concentrações do MOUDI em todo período amostrado, chegando a ser três vezes maior na amostragem de 27 de março de dia. Quando comparado o MP₁₀ do MOUDI e Mini-Vol com os dados da CETESB, vê-se que as amostragens feitas pelo Mini-Vol foram maiores que as da CETESB em quase todo o período.

A maior concentração do MPF ocorreu dia 28 de março, no período diurno, com 24,3 μ g m⁻³ para o MOUDI e 26,5 μ g m⁻³ para o Mini-Vol. O vento era predominante de SW, com velocidade entre 1,5 e 2,5 m.s⁻¹; mas o vento mais forte foi de SSE. Para o MPG, a maior concentração do MOUDI foi de 13,4 μ g m⁻³ para o dia 26 de março, no período diurno e para o Mini-Vol foi de 28,5 μ g m⁻³ no dia 27 de março, também no período diurno.

A menor amostragem do MPF e MPG, tanto do MOUDI quanto do Mini-Vol, ocorreu dia 29 de março, no período noturno. A análise sinótica do dia 29 de março mostra uma OLR menor que 200 Wm^{-2} , podendo significar chuva fraca devido à influência da ZCAS. A

Tabela 4.1 mostra que neste dia houve uma precipitação de 8,5 mm em Santos, ocorrência que pode ter se estendido por todo litoral e, consequentemente, até Cubatão. Esse tipo de condição meteorológica facilita o processo de remoção e, portanto, a concentração do MP diminui.

A Figura 4.23 mostra a concentração de MP_{10} com relação à chuva. No dia 29 de março de 2009 houve precipitação e isso fez com que a concentração de MP_{10} diminuísse. Nesta campanha, a média gravimétrica do MPF foi de 14,9 µg m⁻³ para o MOUDI e 15,1 µg m⁻³ para o Mini-Vol; para o MPG foi de 9,3 µg m⁻³ para o MOUDI e 18,1 µg m⁻³ para o Mini-Vol.

A Figura 4.34 apresenta a distribuição de tamanho da massa das partículas coletadas pelo MOUDI. A concentração em massa apresenta três modas, uma menor que 0,1 µm, outra entre 0,32 e 0,56 µm e a terceira entre 3,2 e 5,6 µm. Isso mostra que uma parte do aerossol coletado tem distribuição parecida com a mostrada na Figura 1.1; a primeira moda seria a de nucleação; a segunda, de acumulação e a terceira, a moda grossa.





Figura 4.2: Comparação entre as concentrações em massa do (a) MPF do MOUDI (MD_MPF) e Mini-Vol (MV_MPF); b) MPG do MOUDI (MD_MPG) e Mini-Vol (MV_MPG) e c) MP₁₀ do MOUDI (MD_MP), Mini-Vol (MV_MP) e CETESB (CETESB_MP) para as amostragens diurnas (D) e noturnas (N) do período.



Figura 4.3: Concentração de MP₁₀ com relação à precipitação do período.



Figura 4.4: Distribuição de tamanho da concentração em massa (µg m⁻³ µm⁻¹).

4.1.3. ANÁLISE DE REFLETÂNCIA

Os resultados das variações temporais da refletância tanto do material particulado fino (MPF) quanto do material particulado grosso (MPG) são apresentados na Figura 4.5.

A concentração de BC no MPF é cerca de 90 % maior que o BC no MPG. Esse resultado era esperado, já que o BC é resultado da queima de combustíveis fósseis (principalmente do óleo diesel) e processos industriais, predominantemente, de processos de combustão incompleta (OLIVEIRA, 2007; CASTANHO, 1999). O BC é considerado um traçador de emissões veiculares (OLIVEIRA, 2007).

Para quase todas as amostragens, o BC foi maior para o Mini-Vol que para o MOUDI, tanto no MPF quanto no MPG.

A maior concentração de BC do MPF ocorreu dia 26 de março, no período diurno, com 5,0 μ g m⁻³ para o MOUDI e 4,9 μ g m⁻³ para o Mini-Vol. Para o MPG, a maior concentração do MOUDI foi de 0,15 μ g m⁻³ em 27 de março, período diurno, e, para o Mini-Vol, foi de 0,96 μ g m⁻³ no dia 26 de março, também no período diurno.

A Figura 4.6 apresenta a distribuição de tamanho do BC das partículas coletadas pelo MOUDI. Observa-se duas modas: a principal, com partículas menores que 0,1 μ m (moda de nucleação) e uma secundária, com partículas entre 0,56 e 1,0 μ m (moda de acumulação).



Figura 4.5: Comparação entre o BC do a) MPF do MOUDI (MD_MPF) e Mini-Vol (MV_MPF) e b) MPG do MOUDI (MD_MPG) e Mini-Vol (MV_MPG) para as amostragens diurnas (D) e noturnas (N) do período.



Figura 4.6: Distribuição de tamanho da concentração de BC (μ g m⁻³ μ m⁻¹).

4.1.4. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Na Figura 4.7, Figura 4.8 e Figura 4.9 são apresentados os resultados das concentrações médias dos elementos traço coletados pelo Mini-Vol (MPF e MPG) e MOUDI (MPF). Para a maioria das amostragens diurnas, as concentrações dos elementos traço Si, P, S, K, V, Fe e Pb

foram, no geral, maiores para o MOUDI que para o Mini-Vol. Para as concentrações das amostragens noturnas, as concentrações de Cl, Al, Si, P, Ca e Mn do MOUDI são maiores que as do Mini-Vol.

Nota-se (Figura 4.7) que a maioria dos elementos traço no MPF coletados pelo Mini-Vol, são maiores durante o período noturno que no período diurno em até 73 % (Ca). Em contrapartida, o Al coletado na amostragem diurna é 86 % maior que o coletado na amostragem noturna.

Os elementos que mais se destacaram na amostragem diurna foram: enxofre - S (701 ng m⁻³), Fe (97 ng m⁻³) e Si (94 ng m⁻³). Na amostragem noturna, os elementos que mais se destacaram foram: S (927 ng m⁻³), Fe (198 ng m⁻³) e K (119 ng m⁻³).

Na Figura 4.8 são apresentados os resultados médios da concentração dos elementos traço coletados pelo Mini-Vol no MPG. As concentrações são maiores para as amostragens diurnas, exceto por Mg, Br e Rh.

Os elementos que apresentaram uma maior concentração na amostragem diurna foram: Si (765 ng m⁻³), Fe (714 ng m⁻³) e Ca (500 ng m⁻³).

Observa-se (Figura 4.9) que a maioria dos elementos traço no MPF coletados pelo MOUDI são maiores durante o período diurno. Os elementos que mais se destacaram na amostragem desse período são: S (893 ng m⁻³), Si (207 ng m⁻³) e Fe (103 ng m⁻³). Na amostragem noturna, os elementos que mais se destacaram foram: S (412 ng m⁻³), Si (146 ng m⁻³) e K (42 ng m⁻³).

A Figura 4.10 mostra a distribuição de tamanho média diurna e noturna de alguns elementos. O S, que possui suas maiores concentrações no MPF conforme medido pelo Mini-Vol, possui também seu pico na moda de nucleação, mais pronunciado durante o dia. Por outro lado, o Ca, que possui suas maiores concentrações no MPG, possui seu pico no estágio 4A e, provavelmente, em estágios maiores que esse. O mesmo comportamento é observado para o ferro. É interessante observar a distribuição de tamanho do Si. Por ser um elemento associado à composição da crosta terrestre, normalmente, espera-se uma distribuição parecida com a do Fe e Ti. Como esperado, a maior concentração de Si se encontra no MPG. Entretanto, nota-se um pico na moda de acumulação. O Cl geralmente está associado ao aerossol marinho e durante o dia, o Cl no MPG é maior que no MPF. Nota-se, no entanto, um pico na moda de nucleação.

Para todos os elementos selecionados, o período diurno prevaleceu como o período de maior concentração, principalmente para a moda de nucleação.



Figura 4.7: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras de MPF coletadas pelo Mini-Vol.



Figura 4.8: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras de MPG coletadas pelo Mini-Vol.



Figura 4.9: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras de MPF coletadas pelo MOUDI.



Figura 4.10: Distribuição de tamanho das concentrações dos elementos (ng m⁻³ μ m⁻¹): a) silício; b) fósforo; c) enxofre; d) cloro; e) cálcio; f) potássio; g) ferro.

4.1.5. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13 mostram as concentrações dos cátions e ânions inorgânicos amostrados pelo Mini-Vol (fino e grosso) e pelo MOUDI ao longo das coletas.

Para o MPF do Mini-Vol, as concentrações são maiores na amostragem diurna para os íons NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Para o Na^+ e Cl^- , as amostragens diurnas se tornam maiores a partir de 28 de março.

Para o MPG do Mini-Vol, as concentrações são normalmente maiores no período diurno que noturno, com exceção F^- , que possui aumento de 55 % no período noturno (não mostrado). Para o K⁺ a concentração diurna é maior no dia 28 de março.

Em quase todas as amostragens as concentração dos elementos do MPF amostrado pelo MOUDI são menores que quando amostrado pelo Mini-Vol. A maioria das concentrações do MOUDI é de 30 a 40 % menor que as concentrações do Mini-Vol, com exceção do F⁻, que é 86 % menor. As amostragens diurnas do MOUDI apresentam, na maior parte das coletas, concentrações maiores do que as noturnas.

É interessante notar que no MPF do Mini-Vol e do MOUDI, os íons NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} possuem as maiores concentrações na amostragem diurna do dia 28 de março, coincidindo com a maior concentração gravimétrica.

A Figura 4.14 mostra a distribuição de tamanho da concentração de alguns íons obtidos com a cromatografia. É importante lembrar que somente os filtros dos estágios 9A a 4A do MOUDI foram analisados por cromatografia iônica, não tendo sido possível a análise do filtro mais fino por ser de material diferente (teflon) e, portanto, necessitar de procedimentos diferentes para sua análise. O SO_4^{2-} , o K⁺ e o NH₄⁺ possuem maior concentração no intervalo entre 0,32 e 0,56 µm. O Cl⁻, mais uma vez, possui duas distribuições de tamanho – uma entre 0,1 e 0,32 µm e outra entre 1,8 e 3,2 µm. As distribuições do K⁺, Ca²⁺ e SO_4^{2-} são semelhantes às obtidas pelo ED-XRF.



Figura 4.11: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m⁻³), separados por período do Mini-Vol no MPF a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato.



Figura 4.12: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m⁻³), separados por período do Mini-Vol para o MPG a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato.



Figura 4.13: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m⁻³), separados por período do MOUDI a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato.



Figura 4.14: Distribuição de tamanho da concentração dos íons (ng m⁻³ μ m⁻¹): a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato.

4.1.6. COMPARAÇÃO ENTRE FLUORESCÊNCIA E CROMATOGRAFIA

Na Figura 4.15 tem-se a correlação entre o sulfato, analisado pela cromatografia de íons, e o enxofre, analisado pela fluorescência de raios-X, ambos do MP coletado pelo MOUDI. Ao se comparar o S com o $SO_4^{2^-}$, é preciso lembrar que a massa atômica do S é 32 e a massa molecular do $SO_4^{2^-}$ é 96 u, ou seja, a razão entre eles é de ¹/₃. Nota-se que para os filtros do MOUDI, a cromatografia mede muito mais $SO_4^{2^-}$ do que o ED-XRF mede S.



Figura 4.15: Correlação entre o enxofre do ED-XRF com o sulfato da cromatografia, para o MPF do MOUDI (em ng m⁻³).

A Figura 4.16 mostra a correlação entre o sulfato, analisado pela cromatografia de íons, e o enxofre, analisado pela fluorescência de raios-X, encontrados no MP coletado pelo Mini-Vol. Nota-se que os valores de correlação são bem melhores do que o encontrado na comparação dos filtros do MOUDI. Para o MPF, a cromatografia continua dando valores maiores que os do ED-XRF, entretanto, para o MPG, a razão se encontra próxima de ¹/₃.



Figura 4.16: Correlação entre o enxofre do ED-XRF com o sulfato da cromatografia, para a) MPF; b) MPG do Mini-Vol (em ng m^{-3}).

4.2. SEXTA CAMPANHA

A sexta campanha foi realizada entre os dias 12 e 16 de abril de 2010, com amostragens de 12 horas (das 9h às 17h e das 17h às 9h), com coletas realizadas pelo amostrador de material particulado MOUDI.

4.2.1. ANÁLISE SINÓTICA

Conforme discutido na sessão 2.3, no mês de abril as variáveis meteorológicas temperatura e velocidade do vento foram correspondentes à média climatológica; as variáveis pressão, precipitação e umidade relativa ficaram acima da média climatológica.

De acordo com o Infoclima do CPTEC, a primeira quinzena de abril foi marcada por chuvas acima da média na região Sudeste. Essa precipitação foi causada por um sistema frontal que passou por São Paulo no dia 05 de abril.

Durante toda a coleta do MP, havia um sistema de alta pressão atuando no litoral de São Paulo. Neste período, observa-se que a OLR esteve acima de 260 Wm^{-2} , indicando que não houve precipitação no período. As temperaturas ficaram amenas e o vento mudou de direção conforme um sistema frontal se aproximava do estado de São Paulo. Esse sistema frontal estava na Argentina no início da coleta, quando a direção do vento era de sudeste; no fim da semana, esse sistema frontal encontrava-se no Paraná e a direção do vento mudou para nordeste, assim permanecendo. Observa-se na Figura 4.17 que a velocidade do vento em Cubatão ficou abaixo de 2,0 ms⁻¹, com direção predominante entre sudeste e sudoeste.

A Tabela 4.2 mostra a média para cada dia amostrado de pressão e velocidade do vento de acordo com os dados da CETESB de Cubatão- Centro e a precipitação acumulada de 24 horas da estação da Defesa Civil de Santos.



Figura 4.17: Dia 15 de abril de 2010. a) Carta Sinótica e b) Imagens de Satélite do GOES-12 no infravermelho das 18UTC; médias diárias da c) Radiação de Onda Longa Emergente, d) Temperatura do ar e vetor vento, e e) velocidade e direção do vento; f) velocidade e direção do vento para o período.

Tabela 4.2: Média da temperatura, pressão, umidade relativa, velocidade e direção do vento(estação da CETESB de Cubatão-Centro) e precipitação (estação da Defesa Civil em Santos) para cada dia amostrado.

Dia	Temperatura (°C)	Pressão (hPa)	UR (%)	Vel. do Vento (ms ⁻¹)	Precipitação (mm)
12/abr	*	1022	*	0,75	5,6
13/abr	*	1030	*	0,80	0
14/abr	*	1027	*	0,85	0
15/abr	*	1025	*	0,87	0
16/abr	*	1026	*	0,93	0

4.2.2. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Na Figura 4.18 são apresentados os resultados da variação temporal do material particulado fino (MPF), do material particulado grosso (MPG) e também a comparação do MP₁₀ (soma do MPF e MPG) com os dados da CETESB de Cubatão-Centro.

As concentrações de MPF foram maiores que as concentrações de MPG, exceto na amostragem diurna de 13 de abril. Quando comparado o MP_{10} do MOUDI com os dados da CETESB, nota-se que as amostragens feitas pelo MOUDI foram, no geral, maiores que as da CETESB, no caso do período diurno. Para as amostragens noturnas, isso se inverte.

Pela Tabela 4.2 nota-se que houve precipitação apenas no primeiro dia de amostragem, o que faz com que a concentração de MP fosse menor no segundo dia desta etapa.

A concentração de MP_{10} com relação à chuva é apresentada na Figura 4.19. No dia 12 de abril de 2010, a precipitação fez com que a concentração de MP_{10} diminuísse no dia seguinte, mas durante a semana ela tornou a aumentar. A média gravimétrica do MPF foi de 21,3 µg m⁻³ e, para o MPG, foi de 15,2 µg m⁻³. A maior amostragem ocorreu no período diurno de 16 de abril.

A Figura 4.20 mostra a distribuição de tamanho da massa partículas coletadas pelo MOUDI. Nota-se que a mesma distribuição de tamanho obtida na primeira campanha.



Figura 4.18: Comparação da concentração em massa do a) MPF (MD_MPF) e MPG (MD_MPG) do MOUDI; b) MP₁₀ do MOUDI (MD_MP) e CETESB (CETESB_MP) para as amostragens de 24 horas.



Figura 4.19: Concentração de MP₁₀ com relação à precipitação do período.



Figura 4.20: Distribuição de tamanho da concentração em massa ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$).

4.2.3. ANÁLISE DE REFLETÂNCIA

Os resultados da variação temporal da refletância tanto do material particulado fino (MPF) quanto material particulado grosso (MPG) são dados na Figura 4.21. Nota-se o mesmo padrão encontrado na primeira campanha, com as concentrações diurnas maiores que as noturnas.

A maior concentração do MPF e MPG ocorreu dia 16 de abril, para a amostragem diurna, com 5,55 μ g m⁻³ e 0,33 μ g m⁻³, respectivamente.

A Figura 4.22 mostra a distribuição de tamanho do BC das partículas coletadas pelo MOUDI, com padrão semelhante ao encontrado na primeira campanha.



Figura 4.21: Comparação entre o BC do MPF do MOUDI (MD_MPF) e MPG do MOUDI (MD_MPG) para as amostragens de 12 horas.



Figura 4.22: Distribuição de tamanho da concentração de BC ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$).

4.2.4. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Os resultados médios da concentração dos elementos traço coletados pelo MOUDI no MPF estão na Figura 4.23. As concentrações diurnas são maiores que as noturnas, como na primeira campanha. Os elementos que apresentaram maior concentração na amostragem diurna foram: S (637 ng m⁻³), P (90 ng m⁻³) e Si (71 ng m⁻³). Para as amostragens noturnas o S aparece em concentração de 297 ng m⁻³, o Si em concentração de 42 ng m⁻³, e o Fe, 23 ng m⁻³.

A Figura 4.24 mostra a distribuição de tamanho das partículas com relação a seu diâmetro aerodinâmico obtidas com o ED-XRF. Nesta figura, nota-se que a moda de nucleação é muito maior que as outras modas para quase todos os elementos, com exceção do Ca. Na primeira campanha, o Si e o K tinham uma moda de acumulação mais pronunciada e as concentrações de Fe aumentavam com o diâmetro.



Figura 4.23: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras de MPF coletadas pelo MOUDI.



Figura 4.24: Distribuição de tamanho da concentração dos elementos (ng m⁻³ μ m⁻¹): a) silício; b) fósforo; c) enxofre; d) cloro; e) cálcio; f) potássio; g) ferro.

4.2.5. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A Figura 4.25 apresenta a evolução temporal das concentrações de alguns cátions e ânions inorgânicos. Nota-se que as concentrações foram maiores no período diurno, com exceção do dia 13 de abril.

A Figura 4.26 mostra a distribuição de tamanho das partículas com relação a seu diâmetro aerodinâmico obtidas com a cromatografia. Nota-se que as maiores concentrações

são observadas durante o dia, com algumas exceções. Nesta campanha, o material particulado entre 0,32 e 0,56 μ m (moda de acumulação) teve concentrações maiores do que com relação à primeira campanha. Comparando-se as distribuições de tamanho obtidas pela cromatografia com as obtidas pelo ED-XRF, nota-se que as do Ca/Ca²⁺ e Cl/Cl⁻ diferem. As de S/SO₄²⁻ e K/K⁺ são bastante semelhantes.



Figura 4.25: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m⁻³), separados por estágio do MOUDI: a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato.



Figura 4.26: Distribuição de tamanho da concentração dos íons (ng m⁻³ μ m⁻¹): a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e)cloro; f) nitrato; g) sulfato.

4.2.6. FLUORESCÊNCIA VERSUS CROMATOGRAFIA

A Figura 4.27 mostra a correlação entre o sulfato (analisado pela cromatografia de íons) e o enxofre (analisado pela fluorescência de raios-X). Nota-se uma correlação de 0,87, mas a cromatografia medindo mais que o ED-XRF.



Figura 4.27: Correlação entre o enxofre do ED-XRF com o sulfato da cromatografia, para o MPF (em ng m^{-3}).

4.3. SÉTIMA CAMPANHA

A sétima campanha foi realizada entre 07 e 11 de junho de 2010, com amostragens de 12 horas (das 9h às 17h e das 17h às 9h), com coletas realizadas pelo amostrador de material particulado MOUDI.

4.3.1. ANÁLISE SINÓTICA

Conforme discutido na sessão 2.3, no mês de junho a variável meteorológica umidade relativa foi correspondente à média climatológica; as variáveis pressão, temperatura e velocidade do vento ficaram acima da média climatológica.

Durante o início da coleta do MP, havia um sistema de alta pressão atuando no litoral de São Paulo e um sistema frontal no Uruguai. Com o passar da semana, esse sistema frontal se deslocou para o oceano e não houve entrada de mais nenhum sistema no continente no período. Nessa semana, a OLR esteve acima de 230 Wm⁻², ou seja, não houve convecção neste período. A temperatura permaneceu amena, por volta dos 15 °C, e a direção do vento ficou entre sudoeste e sudeste. A Figura 4.28 mostra que, em Cubatão, a velocidade do vento ficou abaixo de 2,0 ms⁻¹, com direção predominante entre norte e nordeste.

A Tabela 4.3 apresenta a média para cada dia amostrado de pressão e velocidade do vento de acordo com os dados da CETESB de Cubatão-Centro e a precipitação acumulada de 24 horas da estação da Defesa Civil de Santos.



Figura 4.28: Dia 09 de junho de 2010. a) Carta Sinótica e b) Imagens de Satélite do GOES-12 no infravermelho das 18UTC; médias diárias da c) Radiação de Onda Longa Emergente, d) Temperatura do ar e vetor vento, e e) velocidade e direção do vento; f) velocidade e direção do vento para o período.

amostrado.							
Dia	Temperatura (°C)	Pressão (hPa)	UR (%)	Vel. do Vento (ms ⁻¹)	Precipitação (mm)		
07/jun	*	1026	*	1,08	0		
08/jun	*	1031	*	0,86	0		

*

1,00

0,98

1.35

0

3,6

0.8

1031

1028

1035

Tabela 4.3: Média da temperatura, pressão, umidade relativa, velocidade e direção do vento(estação da CETESB de Cubatão-Centro) e precipitação (estação da Defesa Civil em Santos) para cada dia amostrado.

4.3.2. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

*

*

*

09/jun

10/jun

11/jun

Na Figura 4.29 são apresentados os resultados da variação temporal do material particulado fino (MPF) e do material particulado grosso (MPG), além da comparação do MP_{10} (soma do MPF e MPG) com os dados da CETESB de Cubatão-Centro.

Nesta campanha, as concentrações de MPF foram maiores que as concentrações de MPG, exceto pelos dias 08 e 11 de junho, ambos amostragens diurnas. Quando comparado o MP₁₀ do MOUDI com os dados da CETESB, percebe-se que as amostragens diurnas feitas pelo MOUDI foram maiores que as da CETESB. Para as amostragens noturnas, ocorreu o inverso, exceto pelo dia 10 de junho.

A Figura 4.30 mostra a concentração de MP_{10} em relação à chuva. Nota-se que, em 10 de junho de 2010, houve registro precipitação e isso fez com que a concentração de MP_{10} diminuísse. A média gravimétrica do MPF foi de 16,5 µg m⁻³ e do MPG, 12,9 µg m⁻³. A maior amostragem ocorreu durante o dia, em 07 de junho, para o MPF e, também durante o dia, na amostragem de 08 de junho para o MPG. Nas amostragens dos dias 07 e 08, a direção predominante do vento estava entre sul e sudoeste, o que diferia era sua velocidade; dia 07, estava entre 2,5 e 3,5 ms⁻¹ e dia 08 de junho, entre 1,5 e 2,5 ms⁻¹. A menor amostragem ocorreu na noite do dia 09 de junho, para o MPF, e do dia 10 de junho, para o MPG. Nessas amostragens, a direção predominante do vento estava entre o MPF, e norte e nordeste com velocidade de 0-1,5 ms⁻¹ e a oeste, com velocidade de 1,5-2,5 ms⁻¹.

A Figura 4.31 mostra a distribuição de tamanho da massa das partículas coletadas pelo MOUDI. O padrão de distribuição corresponde às obtidas nas campanhas anteriores. Entretanto, o pico da moda grossa da noite foi deslocado para partículas menores, com diâmetros entre 1,8 e 3,2 μm.



Figura 4.29: comparação da gravimetria do a) MPF (MD_MPF) e MPG (MD_MPG) do MOUDI; b) MP₁₀ do MOUDI (MD_MP) e CETESB (CETESB_MP) para as amostragens de 12 horas.



Figura 4.30: Concentração de MP₁₀ com relação a precipitação do período.



Figura 4.31: Distribuição de tamanho da concentração em massa (µg m⁻³ µm⁻¹).

4.3.3. ANÁLISE DE REFLETÂNCIA

São apresentados, na Figura 4.32, os resultados da variação temporal da refletância do material particulado fino (MPF) e do material particulado grosso (MPG). Nota-se que a concentração de BC durante o dia é maior que durante a noite.

A maior concentração do MPF ocorreu dia 07 de junho, na amostragem diurna, com 2,97 μ g m⁻³ e a menor, para o dia 11 de junho (D) com 0,9 μ g m⁻³. Para o MPG, a maior concentração foi de 0,18 μ g m⁻³ para 08 de junho, amostragem diurna, e a menor, 0,04 μ g m⁻³ no dia 09 de junho à noite.

A Figura 4.313 mostra a distribuição de tamanho do BC das partículas coletadas pelo MOUDI. Nota-se a mesma distribuição das outras campanhas, porém, com concentrações relativamente menores na moda de nucleação.



Figura 4.32: Comparação entre o BC do MPF do MOUDI (MD_MPF) e MPG do MOUDI (MD_MPG) para as amostragens de 24horas.



Figura 4.33: Distribuição de tamanho da concentração de BC (μ g m⁻³ μ m⁻¹).

4.3.4. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Na Figura 4.34 estão os resultados médios da concentração dos elementos traço coletados pelo MOUDI no MPF.

Na amostragem diurna, os elementos que apresentam maior concentração são o S (665 ng m⁻³), o Si (121 ng m⁻³) e o Fe (116 ng m⁻³). Para as amostragens noturnas, são os mesmo

elementos que apresentam maior concentração: S (400 ng m⁻³), Si (57 ng m⁻³) e Fe (52 ng m⁻³).

Com relação à distribuição de tamanho (Figura 4.35), as concentrações diurnas são maiores que as noturnas. O Si apresenta uma moda de nucleação secundária (como na sexta campanha), mas, para o restante da distribuição, as concentrações aumentam com o diâmetro. O S e K deixam de apresentar o pico na moda de nucleação, tendo suas máximas concentrações apenas na moda de acumulação. O P apresenta duas modas: a da nucleação e a da acumulação; esta mais pronunciada que das outras campanhas. O Cl também não apresenta a moda de nucleação, apenas a moda grossa. O Ca tem distribuição semelhante à do Si: as concentrações aumentam com o diâmetro, mas há um pico secundário na moda de nucleação. O Fe apresenta uma distribuição diurna com as três modas, enquanto a noturna é composta apenas da moda de nucleação e a moda deslocada para partículas entre 1,0 e 1,8 µm.



Figura 4.34: Concentração média diurna e noturna dos elementos traço presentes nas amostras de MPF coletadas pelo MOUDI.



Figura 4.35: Distribuição de tamanho da concentração dos elementos (ng m⁻³ μ m⁻¹): a)silício; b) fósforo; c) enxofre; d) cloro; e) cálcio; f) potássio; g) ferro.

4.3.5. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Nas Figura 4.36 mostra a evolução temporal de alguns íons no MPF coletado pelo MOUDI (soma dos estágios 4A, 5A, 6A, 7A e 9A). Normalmente, as concentrações diurnas são maiores que as noturnas, com exceção do dia 10 de junho para o Na⁺, NH₄⁺, Ca⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻; e para o dia 08 de junho para o NH₄⁺, K⁺, SO₄²⁻.

Note-se que, no MPF do MOUDI, os íons K^+ , Ca^{2+} e SO_4^{2-} possuem as maiores concentrações nos mesmos dias em que há maior concentração gravimétrica, na amostragem diurna de 07 de junho.

Vê-se na Figura 4.37 a distribuição de tamanho das partículas em relação a seu diâmetro aerodinâmico obtidas com a cromatografia. O $SO_4^{2^-}$, o K⁺ e o NH_4^+ possuem claramente a moda de acumulação, maior concentração no intervalo entre 0,32 e 0,56 µm; o NO_3^- , Cl^- e o Na^+ possuem duas modas: a moda de nucleação, entre 0,1 e 0,32 µm e outra entre 1,0 e 1,8 µm; o Ca^{2+} apresenta uma distribuição de tamanho quase uniforme durante o dia, com um mínimo para partículas maiores que 1,8 µm, à noite há uma pequena acumulação entre 1,0 e 1,8 µm. As distribuições de K+, Cl^- e SO_4^{2-} se assemelham às obtidas com o ED-XRF. Ao se comparar com as distribuições iônicas das outras campanhas, apenas o K+ e o SO_4^{2-} apresentam o mesmo comportamento.



Figura 4.36: Variação temporal dos íons de maior concentração (ng m⁻³), separados por estágio do MOUDI: a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato.



Figura 4.37: Distribuição de tamanho da concentração dos íons ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$): a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato.

4.3.6. COMPARAÇÃO ENTRE FLUORESCÊNCIA E CROMATOGRAFIA

A Figura 4.38 mostra a correlação entre o sulfato, analisado pela cromatografia de íons e o enxofre, analisado pela fluorescência de raios-X, para saber quanto do enxofre encontra-se na forma de sulfato. Nesta campanha, a correlação foi bem menor (0,15), entretanto, a razão foi próxima de $\frac{1}{3}$.


Figura 4.38: Correlação entre o enxofre do ED-XRF com o sulfato da cromatografia, para o MPF (em ng m⁻³).

5. DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os valores médios da massa, BC, elementos-traço e íons, para 2009 e 2010. Essas médias são importantes para se avaliar o quanto as condições atmosféricas tiveram impacto nas concentrações de MP, bem como poder fazer uma comparação trabalhos do Brasil e de outros lugares do mundo.

5.1. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA E DE REFLETÂNCIA

Ao se observar a variação da concentração média de MP nas estações de Cubatão Centro e Vila Parisi, nota-se que os anos de 2009 e 2010 foram anos com médias menores do que a média de longo prazo, com exceção de agosto e setembro de 2010. A precipitação maior foi, sem dúvida, uma das grandes responsáveis pela melhor qualidade do ar em termos de material particulado.

Analisando as concentrações médias anuais de massa e BC (Tabela 5.1) calculadas para as cinco campanhas de 2009 e três campanhas de 2010, nota-se que as concentrações do MOUDI para o ano de 2009 são menores que as de 2010. Para o Mini-Vol, exceto pelo MPG, as concentrações também são menores para o ano de 2009, mas isso pode ter sido em razão da troca de aparelho em 2010. Entretanto, as concentrações de PM₁₀ calculadas com os dados da CETESB-Centro para os mesmos períodos das campanhas mostram o inverso, maior concentração média em 2009.

As comparações entre o MOUDI e o primeiro Mini-Vol (utilizado no ano de 2009) só são possíveis para a primeira campanha. Pode-se afirmar que, em termos de massa, o MV_MPF é parecido com o MD_MPF, mas como o MV_MPG é muito maior que o MD_MPG, o MV_MP acaba sendo maior que o MD_MP. É difícil fazer uma comparação entre as medidas de MV_MP com as da CETESB.

Entretanto, com relação ao MOUDI e ao segundo Mini-Vol, pode-se dizer que, na maioria dos casos, o MD_MP e o MV_MP eram maiores que os da CETESB durante o dia; e o MD_MP era menor que os da CETESB durante a noite. Também foi possível notar que ambos os amostradores coletavam mais MP nas amostragens diurnas, quando comparadas às

noturnas. Além disso, nas coletas diurnas, o MPF era bem maior que o MPG. Nota-se, portanto, melhor concordância entre os resultados do MOUDI com o segundo Mini-Vol.

As concentrações de BC também foram maiores em 2010, estando na fração mais fina do material particulado e, normalmente, concentrações diurnas maiores que noturnas para todas as amostras de todos os amostradores. É interessante notar que o BC do MV_MPF é maior que o BC do MD_MPF. Isso provavelmente está associado à técnica utilizada. O MP coletado pelo Mini-Vol é depositado de maneira uniforme sobre os filtros, ao passo que o MP coletado pelo MOUDI se acumula em anéis. Assim, as análises de refletância (bem como do ED-XRF) são influenciadas por esta "geometria" distinta entre os equipamentos de coleta.

	MOUDI		Mini	CETESB		
Ano	µgm⁻³	Massa	BC	Massa	BC	Massa
	MPF	15,7±9,2	2,17±1,09	$15,8\pm 8,0$	3,45±1,55	*
2009	MPG	11,4±6,5	$0,24{\pm}0,47$	$18,9\pm8,8$	0,51±0,26	*
	MP_{10}	26,3±14,8	*	34,6±16,0	*	32,6±15,0
	MPF	18,8±8,9	$2,49{\pm}1,34$	23,6±17,5	$4,05{\pm}1,65$	*
2010	MPG	14,1±8,0	$0,10{\pm}0,07$	13,4±7,3	*	*
	MP_{10}	31,7±17,1	*	37,0±18,5	4,05±1,67	29,5±12,4

Tabela 5.1: Concentrações médias e desvio padrão do MP e BC no ano de 2009 e 2010.

Na Figura 5.1 tem-se a concentração de MP_{10} do MOUDI, Mini-Vol e CETESB de todas as amostragens de 2009 e 2010. Neste gráfico é interessante notar que nenhuma delas ultrapassou o padrão de qualidade do ar de 150 µg m⁻³, média de 24 horas, definido pelo CONAMA.



Figura 5.1: Concentração de MP₁₀ de todas as amostragens de 2009 e 2010 (médias de 24 horas).

A EPA também define um padrão para o MPF, de 35 μ g m⁻³ em 24 horas. Esse padrão foi ultrapassado três vezes durante as amostragens ocorridas nos anos de 2009 e 2010 (Figura 5.2). A primeira foi de 38,5 μ g m⁻³ no dia 22 de setembro de 2009, segundo medidas obtidas pelo MOUDI; a segunda foi de 43,4 μ g m⁻³ em 16 de abril de 2010, também com o MOUDI; a terceira foi de 43,2 μ g m⁻³, dia 09 de novembro de 2010, com o Mini-Vol.



Figura 5.2: Concentração de MPF de todas as amostragens de 2009 e 2010 (médias de 24 horas).

No dia 21 de setembro havia uma frente estacionária sobre o litoral de São Paulo e no dia 22, a configuração sinótica favoreceu a formação de uma zona de convergência de umidade (Figura 5.3) o que fez com que o MP diminuísse nos dias seguintes, permanecendo baixo (menos de 12 µg m⁻³) durante toda semana, em decorrência da precipitação. Em termos de velocidade de vento, a estação Centro registrou ventos calmos (menores que 0,5 ms⁻¹) durante quase todo o dia 22 e madrugada do dia 23. A partir das 09 H.L. do dia 23, os ventos começaram a se intensificar, atingindo 7,6 ms⁻¹ às 11 H.L.. Os ventos fracos do dia 22 desfavoreceram a dispersão dos poluentes



Figura 5.3: Condição sinótica do dia 21 e 22 de setembro de 2009. a) carta sinótica de superfície do dia 21 de setembro de 2009 as 6Z; b) carta sinótica de superfície do dia 22 de setembro de 2009 as 6Z. Fonte: CPTEC-INPE.

O acúmulo de MP na semana do dia 16 de abril foi apresentado na Figura 4.18, na descrição da sexta campanha.

Nos dias 08 e 09 de novembro de 2010 (Figura 5.4), praticamente todo o sudeste, incluindo o litoral de São Paulo, estava influenciado pela ASAS. Isso significa que o litoral do estado estava sob influência de um sistema de alta pressão. A ASAS, associada a ventos fracos durante a noite e madrugada, fez com que o MP se acumulasse durante o dia. No dia 10 de manhã, uma frente fria se desloca para o estado de São Paulo, aumentando a intensidade do vento e provocando precipitação. Com isso, as concentrações de MP diminuem no resto da semana.



Figura 5.4: Condição sinótica do dia 09 de novembro de 2010. a) carta sinótica de superfície do dia 09 de novembro de 2010 às 6Z; b) direção e velocidade do vento para o dia 09 de novembro de 2010.

Um dos fatores que fizeram com que o MP ficasse abaixo do padrão de qualidade do ar proposto foi o fato de que, dos 51 dias amostrados, em 24 deles houve precipitação. Essa precipitação foi causada por ZCAS, sistemas frontais e até mesmo por alguma convecção local.





Figura 5.5: MP₁₀ do MOUDI e Mini-Vol para todos os períodos de amostragem com a precipitação.

Outro fator que ajuda na dispersão do MP é o vento. Nota-se que o vento entre sul e sudoeste com velocidade entre $1,5 e 2,5 ms^{-1}$ foi predominante tanto no ano de 2009 quanto no ano de 2010. Mas em 2009, 7,4 % da velocidade do vento estiveram acima de 2,5 ms⁻¹



(entre 2,5 e maior que 5,0 ms⁻¹); para 2010 não houve nenhuma velocidade acima de 4,5 ms⁻¹ (Figura 5.6).

Figura 5.6: a) direção e velocidade predominante no ano de 2009; b) distribuição de freqüência da velocidade do vento em 2009; c) direção e velocidade predominante no ano de 2010; d) distribuição de freqüência da velocidade do vento em 2010.

As concentrações médias obtidas neste experimento são comparáveis às encontradas no período de verão para a RMSP. Entre janeiro e março de 1998, foi realizado um experimento para a RMSP, e encontrou-se $32 \ \mu g \ m^{-3}$ para o MP₁₀. Essa relação foi relativamente baixa, mas pode ser explicada pelas condições meteorológicas favoráveis à dispersão dos poluentes durante o verão, em que frequentemente há precipitação (CASTANHO; ARTAXO, 2001). Outro experimento foi realizado para RMSP em 1998 e observou-se que a média para o mês de março do MPF era de 19,4 $\mu g \ m^{-3}$ enquanto que para o MP₁₀ foi de 30,6 $\mu g \ m^{-3}$ (MIRANDA,2001).

Comparada com cidades mais interioranas do Brasil, nota-se que Cubatão tem maiores concentrações de MP. Na área urbana de Londrina, entre março e abril de 2007, foram realizadas amostragens de 12 horas com o objetivo de caracterizar a emissão de poluentes de

diferentes fontes. Nessas amostragens, obtiveram-se a média e o desvio padrão do MPF, MPG e MP₁₀. Para o MPF obtiveram-se $17,5\pm5,04 \ \mu g \ m^{-3}$; para o MPG obtiveram-se $7,3\pm1,73 \ \mu g \ m^{-3}$; e para o MP₁₀ registraram 23,7±4,78 $\mu g \ m^{-3}$ (FREITAS; SOLCI, 2009). Entre abril e junho de 2005, foram realizadas seis amostragens de 24 horas em Espírito Santo do Pinhal, São Paulo. Essa região está localizada próxima a uma outra que possui indústrias químicas, de cerâmica, papel, celulose. Nesse experimento, o valor máximo encontrado de MP₁₀ foi 43,71 $\mu g \ m^{-3}$, o mínimo de 9,86 $\mu g \ m^{-3}$ e com média de 21,52 $\mu g \ m^{-3}$ (TRESMONDI et al., 2008).

Nota-se que a localização do CEPEMA com relação às fontes de emissão influencia nas concentrações de MP₁₀, da mesma forma que em Cuiabá, MT. Entre setembro e novembro de 2006, foram realizadas amostragens de 24 horas de MP nesta cidade. Cuiabá possui indústrias ligadas à metalurgia, química e ao refino de petróleo, mas seu forte é a construção civil. A concentração média diária de MP₁₀ variou entre 15 μ g m⁻³ e 143 μ g m⁻³, com uma média de 46 μ g m⁻³ (MARQUES,2006).

A influência das condições meteorológicas também pode ser vista nas amostragens de aerossol realizadas entre julho e setembro de 1996 em Gotuzo, centro de Santiago, no Chile. Foram medidas concentrações de MP₁₀, MPF e MPG. Foram encontrados 148,4 μ g m⁻³ para o MP₁₀, 54,4 μ g m⁻³ para o MPF e 94,0 μ g m⁻³ para o MPG. As concentrações foram muito altas, indicando sérios problemas de poluição na cidade (ARTAXO; OYOLA; MARTINEZ, 1999).

Entre outubro e novembro de 2006, foi realizado um experimento em Buenos Aires. As principais fontes de poluição são o tráfego e as três usinas localizadas na costa. A média e o desvio padrão do MP₁₀ foram de $31\pm10 \ \mu g \ m^{-3}$ e a média e desvio padrão do MPF foram de $12\pm5 \ \mu g \ m^{-3}$ (ARKOULI et al., 2010).

Outro exemplo de área urbano industrial é Xalostoc na Cidade do México, México, que possui metalúrgicas, manutenção de veículos e indústrias químicas. Durante o inverno de 1997 foram realizadas amostragens de 24 horas de MP₁₀ e MPF. Aproximadamente 50 % do MP₁₀ era MPF e oito das 28 amostragens ficaram acima do padrão anual, de 65 μ g m⁻³ para o MPF e 150 μ g m⁻³ para o MP₁₀. Mas o valor médio foi de 54,6 μ g m⁻³ para o MP₁₀ e 49,0 μ g m⁻³ para o MPF (CHOW et al., 2002).

Um estudo realizado entre 2001 e 2004 na área urbana de Gênova, Itália, para o MP₁₀ e MPF amostrados, revelou uma média para o MPF de 22,3 μ g m⁻³, enquanto que para o MP₁₀ foi de 41,2 μ g m⁻³. Gênova é cidade mais populosa da costa nordeste da Itália. Seu crescimento centenário se deve à proximidade com o porto. Possui siderúrgicas importantes no seu entorno (ARIOLA et al., 2006).

Na área metropolitana de Atenas, Grécia, amostragens de MPG e MPF foram realizadas entre junho de 1999 e maio de 2000. A média anual e o desvio padrão de MPG foram $35,3\pm14,5 \ \mu g \ m^{-3}$ e de MPF foi de $40,2\pm16,7 \ \mu g \ m^{-3}$ (CHALOULAKOU et al., 2003).

Alcobendas é uma área urbana localizada na periferia de Madri, Espanha. Sofre influência do tráfego das auto-estradas e do transporte da poluição proveniente de Madri. Foi, então, realizado um experimento entre fevereiro e dezembro 2001, obtendo a média do MP_{10} de 33 µg m⁻³ e do MPF de 21 µg m⁻³ (ARTÍÑANO, 2004).

Durante o inverno de 1997, fora realizada uma campanha de 30 dias na África do Sul para medição de MP₁₀ e MPF. A média do MPF foi de 73 μ g m⁻³ e a média do MP₁₀ foi de 85 μ g m⁻³ (ENGELBRECHT et al., 2001).

Amostragens de aerossol também foram realizadas, entre julho e setembro de 1996, em Gotuzo, Chile. Foram encontrados para o 10,4 μ g m⁻³ de BC no MPF (ARTAXO; OYOLA; MARTINEZ, 1999).

Entre janeiro e março de 1998 foi realizado um experimento para a RMSP, e registraram-se 7,2 μ g m⁻³ de BC no inverno e 4,1 μ g m⁻³ de BC no verão, para o MPF (CASTANHO; ARTAXO, 2001). Em 2008, observou-se que a média para o BC no MPF era de 6,5 μ g m⁻³ (OYAMA, 2010).

Num distrito do interior da cidade de Viena, Áustria, foi realizado um experimento entre junho de 1999 e maio de 2000. Nele, a média do BC no MPF encontrada foi de 3,3 μ g m⁻³ (PUXBAUM et al., 2004).

 MP_{10} foi coletado na ilha de Okinawa, Japão, entre março e junho de 2008. A área de amostragem, Hedo6, sofre apenas a influência das massas do Oceano Pacífico e foram encontrados 50,8 ng m⁻³ de BC no MP_{10} . Para o Hedo7, uma área que sofre influência tanto

das massas do Oceano Pacífico quanto do continente, registraram-se 58,6 ng m⁻³ de BC no MP_{10} (HANDA et al., 2010).

Assim, é possível dizer que Cubatão tem concentrações parecidas com outras cidades mais urbanizadas e/ou industrializadas. A maior diferença encontrada nas comparações foi com relação ao BC. Aparentemente, as concentrações de BC em Cubatão são menores do que as encontradas em regiões poluídas.

5.2. ANÁLISE DE FLORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Analisando as concentrações médias anuais dos elementos traço (Tabela 5.2), notou-se que para a maior parte dos elementos, as concentrações do MOUDI e do Mini-Vol para o ano de 2009 são menores que as de 2010. Alguns desvios são maiores que o próprio valor amostrado, pois há uma grande variabilidade nas amostragens (BRUM, 2010). Não há valores de desvio padrão indicados com '*' por haver somente uma amostra com o elemento traço.

Com relação à Figura 5.7, merece destaque o elemento Si amostrado pelo MOUDI que teve concentrações significativamente maiores em 2009 que em 2010; os elementos Mg, Cl e Rh tiveram concentrações significativamente maiores em 2010, quando comparados com 2009. Com relação ao Mini-Vol (Figura 5.8), a análise é feita somente com relação ao MPF: os elementos Al, V e Cu tiveram maiores concentrações em 2009, ao passo que Mg, Cl e Mn tiveram maiores concentrações em 2010.

Com relação à variação diurna, as concentrações dos elementos das amostragens diurnas foram, na maior parte das vezes, maiores que as noturnas. Os elementos Al, Si, Ca, Ti, Mn e Fe tiveram suas maiores concentrações no MPG e os elementos S, V, Ni, e Pb, no MPF. Entretanto, merecem destaque os elementos P, K e Br, que tiveram maiores concentrações no MPF nas amostragens diurnas e maiores concentrações no MPG nas amostragens noturnas. Em algumas amostragens, o Ca, V e Ni tiveram o mesmo comportamento. Os elementos Cl, Al, Cu e Mg tiveram, em algumas coletas, maiores concentrações no MPG durante o dia e maiores concentrações no MPF à noite.

		2009		2010			
Elemento (ng m ⁻³)	MOUDI	MPF	MPG	MOUDI	MPF	MP	
Mg	$0,6{\pm}1,1$	71±43,8	71,6±69,4	$7,8\pm7,0$	135,1±*	99,5±44,3	
Al	24,9±38,3	$140,5\pm 86,8$	258,8±167,2	32,1±23,0	94,0±*	224,5±176,7	
SI	146,0±96,9	123,6±92,7	544,3±404,0	75,5±47,6	99,5±65,0	573,6±625,1	
Р	26,1±27,1	$37,2\pm40,7$	34,4±45,5	36,0±70,8	29,7±24,6	34,6±24,7	
S	550,1±470,3	853,0±612,9	242,8±173,7	516,7±379,6	999,2±950,6	1073,1±945,6	
Cl	22,4±24,1	$12,5\pm12,8$	452,5±401,6	43,1±56,9	246,3±223,9	1255,1±796,8	
K	52,8±58,7	130,3±71,9	161,8±127,0	59,3±90,7	138,1±168,4	244,0±175,9	
Ca	24,5±24,5	81,8±60,5	365,1±309,5 21,8±25,0		93,8±102,9	486,7±473,9	
Ti	3,6±3,2	$6,9{\pm}6,7$	28,5±23,1	3,1±1,9	5,5±3,7	30,6±28,3	
V	3,3±3,2	7,1±5,7	3,1±2,2	3,6±4,1	3,7±2,6	5,4±1,3	
Cr	0,9±1,0	2,2±1,4	9,2±8,2	$1,5\pm0,9$	2,8±2,6	$2,8\pm3,9$	
Mn	$7,5\pm10,2$	3,4±2,9	57,9±173,0	16,2±21,5	7,2±5,7	15,6±19,4	
Fe	63,6±68,8	215,7±117,0	537,9±443,6	59,7±55,9	184,7±154,3	610,0±519,8	
Ni	$1,3{\pm}1,5$	4,5±3,7	3,0±2,9	3,6±2,5	3,4±2,4	3,3±1,7	
Cu	3,2±4,7	21,5±27,2	$5,5\pm6,7$	6,4±3,3	9,0±8,7	7,0±1,3	
Zn	5,2±4,3	13,4±10,9	15,5±9,7	9,0±10,6	18,0±14,6	$19,8{\pm}16,2$	
Br	$1,4{\pm}1,1$	$2,2\pm 2,4$	9,1±8,5	2,7±1,3	2,4±1,3	3,0±3,9	
Rh	$0,5{\pm}1,1$	*	6,2±6,0	3,1±2,5	*	*	
Pb	3,4±4,7	6,0±3,5	9,6±12,3	$3,9\pm 5,9$	9,1±4,9	8,1±2,5	

Tabela 5.2: Concentração dos elementos traço de 2009 e 2010 do MPF do MOUDI, MPF, MPG e MP do Mini-Vol.



Figura 5.7: Média dos elementos traço do MPF do MOUDI de 2009 e 2010



Figura 5.8: Média dos elementos traço do MPF do Mini-Vol de 2009 e 2010

Para melhor visualização e comparação com outros resultados, foram feitas tabelas (Tabela 5.3, Tabela 5.4, Tabela 5.5 e Tabela 5.6) com os valores dos elementos traço encontrados, utilizando-se de diferentes técnicas (como o PIXE e o WDXRF) em diferentes épocas (mês e ano), em diferentes cidades do mundo. Porém, todas as cidades são industrializadas. Abaixo, algumas características dos locais a serem comparados:

- San Nicolas, Argentina, está localizada a 250 km a noroeste de Buenos Aires. Essa área é considerada muito industrializada, possuindo siderúrgicas que produzem aço a partir de minério de ferro e sucata. Na região, existe tráfego de veículos e estradas, calçadas não pavimentadas (GOMÉZ et al., 2005). A partir daí, foi realizado um estudo de três meses, coletando amostras MP₁₀.
- O MPF foi coletado no interior de *Viena*, Áustria, entre junho de 1999 e maio de 2000, com amostragens de 24 horas (PUXBAUM et al.,2004).
- Um estudo realizado em *Nanjing*, área industrial da China, em abril de 2001, com MPF e MP₁₀ (WANG et. al., 2002).
- Um experimento com partículas de até 2 μm realizado no topo do prédio da Universidade de Chuo, em *Tóquio*, Japão, entre maio de 1995 e dezembro de 2004 (FURUTA et. al., 2005).
- Em *Santiago*, Chile, foi coletado MP₁₀ durante o inverno de 2004 e analisado pelo método PIXE (MORATA el. al., 2008).
- Na área industrializada de *Madri*, Espanha, foi coletado o MP₁₀ entre 1999 e 2000 (ARTÍÑANO et. al., 2003).

- Entre setembro e outubro de 2006, foi realizado um experimento em São Mateus do Sul (PR), para poder avaliar os efeitos na saúde da população que mora próxima a uma indústria de xisto (FERREIRA, 2009). Foram comparados os resultados do MPF da região F3 (leste da indústria de xisto).
- Num experimento realizado nas áreas urbanas de *Porto Alegre* (RS) e *Belo Horizonte* (MG), entre 2007 e 2008, foi coletado o MPF para que se pudesse avaliar os efeitos locais (BRUM, 2010).
- No inverno de 2003, foi coletado o MPF no centro da Região Metropolitana de *São Paulo* (SP) a cada 12 horas, com o amostrador MOUDI (ALBUQUERQUE, 2005).
- Entre outubro e novembro de 1984 foi realizada uma campanha experimental em Cubatão Vila Parisi e Cubatão- Centro chegando à conclusão de que o MP coletado no Centro era menor que a metade do MP coletado na Vila Parisi (KERR, 1995); e entre maio e novembro de 1988 foi realizada uma campanha experimental com o objetivo de se medir as funções respiratórias das crianças em seis diferentes escolas (Vila Parisi, Jardim das Indústrias, Vila Nova, Jardim Nova república, Cota 95 e Cota 200) bem como as concentrações de MP (ECHALAR, 1991). Para isso foi coletado MPF e MPG em *Cubatão*.

Elemento	San Nicolas (MP ₁₀)	Viena (MPF)	Nanjing (MPF)	Nanjing (MP ₁₀)
Mg			535	564
Al			11,79	26,34
Si				
Р				
S				
Cl				
K	18,0		3347	3787
Ca			4197	6539
Ti	39,0		0,69	1,3
V		1,3	1,71	2,29
Cr	1,0	0,4	2,77	1,48
Mn	13,0	2,4	10,06	6,62
Fe	588,0		4,71	17,6
Ni	1,0	1,2	7,42	4,33
Cu	74,0	3,1	14,69	18,57
Zn		22	11,25	7,37
Br				
Rh				
Pb	4,0	17	0,45	nd

Tabela 5.3: Média dos elementos traço em San Nicolas, Viena e Nanjing (ng m⁻³).

Tabela 5.4: Média dos elementos traço em Tókio; Santiago e Madri (ng m⁻³).

Elemento	Tókio (MP ₂)	Santiago (MP ₁₀)	Madri (MP ₁₀)
Mg	37,3		0,25
Al	135	3211,4	
Si		7839,3	
Р			
S		2916,1	
Cl		1480,9	0,38
К	193	3043,0	0,39
Ca	141	6122,7	1,92
Ti	10,3	689,3	
V	4,63		4
Cr	2,58	498,9	9
Mn	16,3	367,9	22
Fe	229	8649,9	1,93
Ni	3,19		4
Cu	11,9	339,5	112
Zn	121	600,3	93
Br			
Rh			
Pb	39,2		118

Elemento	Porto Alegre (MPF)	Belo Horizonte (MPF)	São Paulo (MPF)
Mg	10,7	22,4	
Al	43,2	52,7	272,95
Si	80,9	199,8	293,35
Р	10,1	6,6	
S	354,2	366,7	1108,25
Cl	97,5	10,3	
K	271,6	192,5	211,15
Ca	37,1	97,1	63,8
Ti	4,15	5,0	11,75
V	0,88	1,58	2,9
Cr	1,01	0,7	
Mn	4,5	39,9	7,45
Fe	80,2	129,3	195
Ni	1,91	0,83	3,55
Cu	3,57	3,1	22,6
Zn	16,7	14,7	170,75
Br	2,91	2,43	
Rh			
Pb	7,34	5,39	34,6

Tabela 5.5: Média dos elementos traço em Porto Alegre; Belo Horizonte e São Paulo (ng m⁻³).

Tabela 5.6: Média dos elementos traço Cubatão, São Paulo: coleta de 1984 e 1988 (ng m-3).

Elemento	Cubatão MPF	Cubatão MPF	Cubatão MPG	Cubatão MPG
24	(1904)	(1900)	(1904)	(1900)
Mg	104,0		917,0	
Al	113,0		2210,0	1397,9
Si	2150,0	1702,9	6290,0	7109,9
Р	295,0	127,2	2730,0	4253,4
S	2160,0	1279,9	3170,0	4770,4
Cl	0,0	146,2	2690,0	1946,5
K	256,0	92,3	1132,0	2440,8
Ca	835,0	222,3	11300,0	13801,9
Ti	11,0	7,1	159,0	280,5
V	15,0	12,4	30,0	21,2
Cr	9,0	12,8	57,0	18,0
Mn	36,0	9,4	223,0	196,9
Fe	704,0	379,6	4930,0	5229,4
Ni	8,0	3,8		12,8
Cu	6,0	5,6	7,0	23,4
Zn	23,0	21,9	101,0	249,7
Br	23,0	6,1		9,4
Rh				
Pb		24,4		41,7

As concentrações de todos os elementos medidos em Santiago são muito maiores do que as medidas em Cubatão. Com relação a San Nicolas, o K é bem menor e o Cu bem maior

que Cubatão. Para Viena, o V tem concentrações menores e o Pb, maiores. Com relação ao MPF medido em Nanjing, o K e o Ca têm concentrações muito maiores, o Mg e Ni, maiores; o Ti e V, muito menores e o Pb, menores. Com relação a Tókio, o Ca apresenta valores maiores e o Zn e Pb valores muito maiores que os de Cubatão. Madri possui valores muito menores para Mg, Cl, K, Ca e Fe, mas valores muito maiores para Cu, Zn e Pb.

Dentro do Brasil, a RMSP possui valores muito maiores de Zn e Pb, valores maiores para Si, P, S, K e Ti e valores menores para o V. Belo Horizonte apresenta valores maiores para o Si e Mn, valores menores para o S, V, Cr e Ni e muito menor para o P. Porto Alegre tem valores maiores para o K, mas menores para o P, S, V e Mn.

Comparando as concentrações com as medidas feitas em Cubatão para o MPF, é possível notar uma redução drástica de quase todos os elementos entre 1984 e 1988. Desde 1988, houve redução da maioria dos elementos, principalmente do Si e P. Os elementos Cl, Mn, Ni e Cu continuam com valores parecidos. As reduções nas concentrações dos elementos no MPG foram ainda mais intensas. Entretanto, o Cu e o Br continuam com valores próximos aos medidos no final da década de 1980.

5.3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Cl⁻

NO₃

SO₄²⁻

83,1±70,1

235,3±121,1

2340,6±2563,8

Analisando as concentrações médias anuais dos íons (Tabela 5.7, Figura 5.9 e Figura 5.10) nota-se que as concentrações do MOUDI para o ano de 2009 são, no geral, menores que as de 2010. Isso não ocorre apenas para o amônio (NH_4^+) , o potássio (K^+) , o fluoreto (F^-) e o sulfato $(SO_4^{2^-})$. As maiores variações ocorrem para o Mg^{2^+} , Ca^{2^+} , Cl^- e NO_3^{-} , com concentrações muito maiores em 2010 e para o F⁻, com concentrações muito menores em 2010.

Para o MPF do Mini-Vol, todos os íons apresentaram maiores concentrações no ano de 2010, com exceção do K⁺. As variações, no entanto, foram muito grandes, principalmente para o Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻. Este fato pode ser devido também à troca de aparelho.

O erro das concentrações é muito alto, chegando, em alguns casos, ser maior que a média. Isso ocorre em razão da grande variabilidade das concentrações na localidade (BRUM, 2010).

Vol.								
		2009		2010				
Íons (ng m ⁻³)	MOUDI	MPF	MPG	MOUDI	MPF	MP		
Na^+	314,3±108,4	444,6±163,1	872,3±546,6	440,4±351,2	812,8±33,6	1907,3±648,7		
$\mathbf{NH_4}^+$	820,2±1057,6	775,1±904,5	100,7±45,9	602,3±579,0	846,7±1020,7	832,6±970,7		
\mathbf{K}^{+}	194,6±161,1	459,3±502,9	130,1±57,8	163,7±97,8	199,3±250,3	464,6±391,2		
Mg^{2+}	30,4±13,9	68,2±45,0	182,4±90,4	$106,5\pm 52,0$	119,0±45,5	318,3±129,8		
Ca ²⁺	143,5±72,9	473,8±233,5	961,2±382,0	566,9±295,7	750,3±228,3	1088,9±475,2		
\mathbf{F}^{-}	9,3±6,6	37,0±66,3	53,6±,58,9	$2,2\pm 4,5$	45,8±51,7	39,8±52,9		

308,8±256,7

583,0±750,5

914,9±574,8

92,8±120,7

297,3±197,6

2990,1±2332,7

115,2±163,7

559,1±385,6

1837,1±1472,9

 $181,1\pm140,8$

740,1±533,1

3750,2±3312,7

751,3±453,8

2405,0±2363,3

4179,2±3487,6

Tabela 5.7: Concentração dos íons em 2009 e 2010 do MPF do MOUDI, MPF, MPG e MP do Mini-



Figura 5.9: Concentração dos íons do MPF coletados em 2009 e 2010 pelo MOUDI.



Figura 5.10: Concentração dos íons do MPF coletados em 2009 e 2010 pelo Mini-Vol.

Para melhor visualização e comparação com resultados de outras localidades, as tabelas (Tabela 5.8 e Tabela 5.9) apresentam os valores dos íons encontrados em diferentes épocas (mês e ano), em diferentes cidades do mundo, sendo todas as cidades são industrializadas. Abaixo algumas características dos locais a serem comparados.

- Um estudo realizado em *Nanjing*, a área industrial da China abril de 2001, com MPF e MP₁₀ (WANG et. al., 2002).
- Estudo realizado nos EUA, numa estrada não pavimentada com predominância de areia entre 2001 e 2002 (LABBAN et al., 2004).
- MPF e MPG coletados, entre outubro de 2006 e outubro de 2007, no telhado da *Comisión Nacional de Energía Atómica* (CNEA), em *Buenos Aires*, Argentina, próximo

à influencia marítima, emissões residenciais e área de trafego urbano (DOS SANTOS et al., 2009). Apenas as médias do inverno são apresentadas aqui.

- Entre 1997 e 1998, foram colhidos MPF no estado de Hidalgo, México, nas áreas de *La Merced, Xalostoc* e *Xochimilco* (rodovias pavimentadas). Esse estudo fez parte do "Programa Integral Contra a Poluição Atmosférica", que reconhecia a importância do MP natural e antropogênico na atmosfera da cidade (VEGA et al., 2001).
- Entre 1999 e 2000, foram coletados MPF e MP₁₀ em *Madri*, Espanha (ARTÍÑANO et al., 2004). O SO₄²⁻ foi separado em marinho e não marinho. Neste trabalho serão apresentados os resultados do marinho.
- No mês de agosto de 1999 e 2000 foi realizada uma coleta de MP na *RMSP*, utilizando o MOUDI, com o objetivo de simular numericamente o transporte e a formação de poluentes atmosféricos gerados tanto da RMSP quanto pela queima de biomassa ni interior paulista e no Brasil Central (YNOUE, 2004).
- O experimento realizado na área urbana de *Porto Alegre* (RS) entre 2007 e 2008, foi coletado o MPF para que se pudesse avaliar os efeitos locais (BRUM, 2010).

Íons (ng m ⁻³)	China MP ₁₀	China MPF	EUA MPF	EUA MP ₁₀	RMSP	Porto Alegre
Na^+					148,8	187,4
$\mathbf{NH_4}^+$			115±41	103±32	553,8	346
\mathbf{K}^+					223,7	323,8
Mg^{2+}					25,4	
Ca ²⁺					164,0	37,1
\mathbf{F}^{-}						
Cl.			30±39	37±29		148,7
NO ₃ ⁻	6,37	6,13	0,0±38	7±28		431,6
SO ₄ ²⁻	25,13	23,75	28±38	69±29		1167,8

Tabela 5.8: Média dos íons: na China e nos EUA no MPF e MP_{10} , para o MPF da RMSP e Porto Alegre.

Íons (ng m ⁻³)	CNEA MPF	CNEA MPG	México	Madri MPF	Madri, MP ₁₀
Na^+	272	406	140±70		
$\mathbf{NH_4}^+$	137	87,3	160±90	1150	1410
\mathbf{K}^{+}			$110{\pm}70$		
Mg^{2+}					
Ca ²⁺					
F ⁻					
CI [.]	186	623	60 ± 70		
NO ₃			$0,00\pm80$	2090	1330
SO ₄ ²⁻	615	545	230±90	80	30

Tabela 5.9: Média dos íons em: Buenos Aires (MPF e MPG), México (MPF) e Madri (MPF e MP₁₀).

Quando comparados os valores amostrados com outros estudos, observa-se que os valores encontrados em Cubatão são maiores que em todos os lugares, exceto para Madri, cujos valores são mais altos que em Cubatão.

As concentrações de SO_4^{2-} em Cubatão são as mais elevadas com relação aos estudos (exceto Shangai) e chega a ser quatro vezes maior (Mini-Vol -2010) quando comparado com a RMSP e três vezes maior quando comparado com Porto Alegre.

5.4. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO

As Figura 5.11, Figura 5.12 e Figura 5.13 mostram a distribuição de tamanho da massa, do BC, da fluorescência e da cromatografia de 2009 e 2010.

Na Figura 5.11a, a distribuição de tamanho de massa é tri-modal. A primeira moda é a moda de nucleação, com partículas menores que 0,1 µm, a segunda compreende a moda de acumulação, com pico em 2009 para as partículas entre 0,32 e 0,56 µm, e em 2010 para as partículas entre 1,0 e 1,8 µm; e a terceira moda, com partículas entre 3,2 e 5,6 µm, representando a moda grossa. Isso demonstra que as partículas coletadas em Cubatão têm diferentes origens. A maior parte das partículas na moda grossa provém de fontes como solo e mar, tendo os elementos com maiores concentrações: Al, Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe. A maior parte das partículas na moda de acumulação provém de fontes antropogênicas: da queima de combustíveis e das indústrias, tendo como principais elementos: BC, S, V, Ni, Cu, Zn, Pb e Cr. Convém notar que a moda das partículas grossas varia com relação ao período amostrado. Para as amostragens diurnas, a moda grossa se encontrava com valor máximo para partículas entre 5,6 e 10 µm. Para as amostragens noturnas, o pico oscilou entre 1,8-3,2 e 3,2-5,6 µm.

A Figura 5.11b apresenta a distribuição de tamanho do BC, que também possui uma distribuição tri-modal. A primeira e maior moda é a de nucleação (omitida por dificultar a observação das demais modas; ver Tabela 5.10); a segunda moda é a moda de acumulação, entre 0,56 e 1,0 µm; e a terceira moda é a grossa, entre 3,2 e 5,6 µm. O BC medido em Cubatão é proveniente de fontes antropogênicas, muito provavelmente de fontes veiculares, uma vez que o CEPEMA fica ao lado da Rodovia, caracterizada por intenso trânsito de veículos a diesel.



Figura 5.11: Distribuição de tamanho pelo diâmetro aerodinâmico da : a) gravimetria; b) refletância.

	2009		201	10
Diâmetro (µm)	Massa	BC	Massa	BC
<0,1	7,41	3,13	8,77	3,60
0,1-0,32	0,91	0,02	2,43	0,03
0,32-0,56	4,56	0,10	7,42	0,19
0,56-1,0	4,95	0,29	3,60	0,21
1,0-1,8	6,02	0,12	3,88	0,14
1,8-3,2	3,29	0,13	4,48	0,05
3,2-5,6	6,74	0,19	9,33	0,09
5,6-10	2,88	0,08	4,72	0,02
10-18	1,81	0,03	2,89	0,02

Tabela 5.10: Distribuição de tamanho de massa e de BC pelo diâmetro aerodinâmico no MPF do MOUDI ($\mu g m^{-3}$).

Na Figura 5.12, observam-se as distribuições de tamanho dos elementos Si, P, S, Cl, K, Ca e Fe. Todos os elementos possuem a moda da nucleação muito bem definida. O Si, P, S, K, Ca e Fe possuem a moda de acumulação com picos oscilando entre 0,32 e 1,0 μm. Apenas o Cl possui a moda de acumulação entre 1,0 e 3,2 μm.

Todos os elementos possuem duas modas bem definidas, uma na de acumulação e outra que varia conforme o elemento. O silício e o ferro possuem a segunda moda entre 0,56 e 1,0 μ m; a segunda moda do fósforo encontra-se entre 0,32 e 0,56 μ m, em 2009, e entre 0,56 e 1,0 μ m, em 2010. O enxofre também possui sua segunda moda entre 0,56 e 1,0 μ m. O cloro possui uma moda que, assim como o fósforo, muda conforme o ano, estando entre 1,0 e 1,8 μ m, em 2010, e 1,8 e 3,2 μ m, em 2009, do mesmo modo que o cálcio. Destes elementos, o único que teve o padrão de distribuição de tamanho constante ao longo de todos os experimentos foi o S. O Cl e K também tiveram padrões semelhantes, entretanto, com maiores variações.



Figura 5.12: Distribuição de tamanho pelo diâmetro aerodinâmico dos elementos coletados pelo MOUDI ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$): a)silício; b) fósforo; c) enxofre; d) cloro; e) cálcio; f) potássio; g) ferro.

	Diâmetro							
Ano	(µm)	Si	Р	S	Cl	K	Ca	Fe
	<0,1	30	14	283	16	22	4	12
	0,1-0,32	26	2	6	7	1	3	3
	0,32-0,56	23	5	85	1	15	2	10
2009	0,56-1,0	29	5	75	2	8	4	12
	1-1,8	21	3	35	18	4	6	13
	1,8-3,2	26	3	16	14	5	10	20
	<0,1	32	17	360	16	25	4	16
	0,1-0,32	7		1	2	1	1	1
2010	0,32-0,56	6	3	101		19	2	10
	0,56-1,0	8	1	38	2	7	2	8
	1-1,8	10	0	12	23	4	5	11
	1,8-3,2	14	0	8	25	5	10	14

Tabela 5.11: Distribuição de tamanho dos elementos pelo diâmetro aerodinâmico no MPF do MOUDI (ng m⁻³).

A Figura 5.13 mostra a distribuição de tamanho dos íons selecionados por serem os mais significativos do conjunto de amostra. O sódio, cloreto e o cálcio são íons com distribuição bi-modal. O Na⁺ possui sua primeira moda entre 0,32 e 0,56 μ m, enquanto que o Cl⁻ está entre 0,1 e 0,32 μ m, em 2009, e 0,32 e 0,56 μ m, em 2010. A segunda moda desses íons está entre 1,8 e 3,2 μ m. O Ca²⁺ tem uma moda de acumulação entre 0,56 e 1,0 μ m e notase um aumento da concentração para partículas mais grossas. O SO₄²⁻, NH₄⁺, e o K⁺ possuem pico entre 0,32 e 0,56 μ m. O NO₃⁻ tem sua máxima concentração entre 1,8 e 3,2 μ m, mas nota-se a contribuição da moda de acumulação também.

De acordo com Chuaybamroomg, Wu e Lundgren (2006) o Na⁺ e o Cl⁻ estão concentrados na moda grossa, mas o Cl⁻ possui duas modas, uma na moda grossa e outra, mais concentrada, moda fina em ambientes poluídos. É interessante notar a influência das fontes antropogênicas no Cl-. Nota-se que em algumas amostragens (1^a. e 7^a. Campanhas) a moda de nucleação para o Cl (Figura 4.10 e Figura 4.24) é bem pronunciada, sendo possível notar também na cromatografia (Figura 4.14 e Figura 4.37). Este Cl provavelmente está associado às emissões de Cloro e HCl vindas da Carbocloro e Usiminas, conforme o Relatório de Qualidade do Ar da CETESB para o ano de 2009. Para o Cl⁻ e o Cl, nos dias de maior concentração, o vento estava fraco e nos quadrantes norte (entre norte e nordeste) e sul (entre sul e sudoeste), podendo, então, ser proveniente da Carbocloro e da Engeclor, no primeiro caso, ou da Rhodia, no segundo caso. Nota-se que para partículas com tamanhos maiores que

0,32 μm, a distribuição de tamanho do Cl e do Na são parecidas, podendo indicar a contribuição do sal marinho.

A formação secundária do $SO_4^{2^-}$ a partir de reações químicas que ocorrem na atmosfera dos óxidos de enxofre emitidos por várias indústrias (principalmente USIMINAS, PETROBRÁS, PetroCoque e Ultrafértil) explica a moda de nucleação vista nitidamente nas distribuições do ED-XRF. A oxidação do SO₂ durante o dia é favorecida pelos processos fotoquímicos e pela abundância de vapor d'água. Este processo parece bastante eficiente em Cubatão, uma vez que não se tem mais a ultrapassagem do padrão de qualidade do ar para o SO₂ nem mesmo na estação de Vila Parisi. A moda de acumulação, entre 0,32 e 0,56 µm, está associada processos de crescimento, como coagulação e condensação, desta forma, pode estar associada com o crescimento das partículas ao longo de seu transporte a partir de sua formação. O S e o $SO_4^{2^-}$ transportados, nas três campanhas analisadas anteriormente, o dia de maior concentração do $SO_4^{2^-}$, o vento estava no quadrante sul, mais precisamente entre sul e sudoeste.

Sabe-se que os íons e os elementos o NO_3^- , NH_4^+ , P, K e K⁺ são utilizados na fabricação de fertilizantes. É interessante notar que o NH_4^+ , P e K/K+ têm distribuições de tamanho parecidas com a do $S/SO_4^{2^-}$, indicando processos parecidos na atmosfera. Sabe-se que o NH_4^+ está intimamente associado ao sulfato, sendo comum que este seja quase totalmente neutralizado pelo NH_4^+ . Quando observada a direção do vento, nota-se que, nos dias de maior concentração desses elementos, o vento estava entre sul e sudoeste.



Figura 5.13: Distribuição de tamanho pelo diâmetro aerodinâmico dos íons coletados pelo MOUDI ($\mu g m^{-3} \mu m^{-1}$): a) sódio; b) amônio; c) potássio; d) cálcio; e) cloro; f) nitrato; g) sulfato.

	Diâmetro							
Ano	(µm)	Na^+	$\mathbf{NH_4}^+$	\mathbf{K}^+	Ca ⁺²	Cľ	NO ₃	SO ₄ ²⁻
	0,1-0,32	32	6	9	15	10	23	21
	0,32-0,56	59	237	76	25	15	34	658
2009	0,56-1,0	52	201	46	25	8	20	572
	1-1,8	80	164	34	32	27	60	466
	1,8-3,2	96	28	17	37	39	87	146
	0,1-0,32	92	22	11	158	29	101	76
	0,32-0,56	116	457	132	179	21	88	1267
2010	0,56-1,0	110	321	77	181	21	81	966
	1-1,8	77	88	18	96	15	115	274
	1,8-3,2	104	13	8	105	31	206	88

Tabela 5.12: Distribuição de tamanho dos íons pelo diâmetro aerodinâmico no MPF do MOUDI (ng m⁻³).

5.5. COMPARAÇÃO ENTRE FLUORESCÊNCIA E CROMATOGRAFIA

As Figura 5.14 e Figura 5.15 mostram a correlação entre o sulfato, analisado pela cromatografia de íons, e o enxofre, analisado pela fluorescência de raios-X do MPF, ambos coletado pelo MOUDI. Em 2009, a correlação foi de 0,64, enquanto que, em 2010, apenas 0,007. Para o MPF do Mini-Vol, em 2009, a correlação foi de 0,41 e, no ano de 2010, 0,99. Para o MPG do Mini-Vol, 0,14 em 2009 e 1,00 em 2010.

Parte desta diferença pode ser explicada pelo fato de o enxofre não se encontrar totalmente na forma de sulfato, mas na forma de outros íons, como o dimetilsulfeto (DSM), que é um dos responsáveis pelo cheiro característico do mar ou compostos de enxofre reduzido. Entretanto, é bastante provável que se verifique a mesma influência já comentada com relação à análise de refletância. A concentração do MP em anéis nos filtros coletados pelo MOUDI pode influenciar a concentração dos elementos medida pelo ED-XRF. Entretanto, para a análise cromatográfica é feita uma solução deste material, contribuindo para concentrações maiores. Isso pode ser verificado quando se compara as duas técnicas utilizando os filtros do Mini-Vol. As correlações são melhores pois nestes filtros, a deposição do MP é mais uniforme.



Figura 5.14: Correlação entre o enxofre do EXD-RF com o sulfato da cromatografia, para o MPF do MOUDI em a) 2009; b) 2010 (valores em ng m⁻³).



Figura 5.15: Correlação entre o enxofre do EXD-RF com o sulfato da cromatografia, para o MPF do Mini-Vol em a) 2009; b) 2010 (valores em ng m^{-3}).

6. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo caracterizar o Material Particulado da atmosfera de Cubatão. A caracterização físico-química do MP é fundamental para a compreensão de seu efeito tanto na saúde quanto no clima.

Foram realizadas oito campanhas experimentais entre os anos de 2009 e 2010 no CEPEMA. Nestas campanhas, o MP foi coletado ora pelo Mini-Vol, que faz a partição entre MPF e MPG ou MPF e MP10, ora pelo MOUDI, que fornece a distribuição de tamanho do MP. As análises de gravimetria e refletância foram realizadas para todos os filtros, portanto, as distribuições de tamanho estão disponíveis para as concentrações em massa e de BC. As análises de ED-XRF foram realizadas em todos os filtros do Mini-Vol mas apenas para os filtros dos estágios finos do MOUDI (AF, 9A, 7A, 6A, 5A e 4A). Assim, a distribuição de tamanho dos elementos só está disponível para a moda fina. As análises de cromatografia iônica foram realizadas para todos os filtros do Mini-Vol, mas apenas para os filtros dos estágios finos do MOUDI (9A, 7A, 6A, 5A e 4A).

Tendo em vista que a principal contribuição deste trabalho é a distribuição de tamanho dos vários componentes do MP, foram apresentadas em detalhe apenas três campanhas: a primeira, a sexta e a sétima, que possuem um conjunto de dados de cinco dias, com amostragens a cada 12 horas pelo MOUDI. Como as concentrações de qualquer poluente são influenciadas pelos processos de emissão e de remoção, pela meteorologia e pela química atmosférica, também foi realizada uma análise das condições sinóticas representativas dos períodos das campanhas selecionadas. Além disso, tendo em vista que a circulação atmosférica de Cubatão é bastante complexa devido à interação entre os sistemas de escala sinótica e de meso-escala, foi realizado um estudo sobre a climatologia local com dados das estações Centro, Vila Parisi e Vale do Mogi. Neste contexto, foram apresentados os principais sistemas meteorológicos que podem influenciar a qualidade do ar na região de Cubatão: ASAS, ZCAS, sistemas frontais, brisa marítima e circulação vale-montanha.

A climatologia revelou aspectos interessantes quando comparada com a média de longo prazo do MP. A entrada da brisa é bem marcada por volta das 09 H.L. nas estações Centro e Vila Parisi. A circulação na estação Vale do Mogi mostra a interação entre as brisas marítima/terrestre e vale-montanha. Supondo que as fontes principais de emissão de poluentes sejam as indústrias (próximas à Vila Parisi) e as veiculares (próximas à estação Centro), foi possível notar o impacto da estabilidade atmosférica e do transporte de poluentes pelo vento nas concentrações do MP nas diferentes estações.

O padrão de qualidade do ar para média de 24 horas definido pelo CONAMA é de 150 μ g m⁻³ para o MP₁₀ e a EPA (*Environmental Protection Agency*) adotou o valor de 35 μ g m⁻³ para o MPF. Notou-se que nenhuma amostragem ultrapassou esse padrão para o MP₁₀, mas houve três ultrapassagens para o MPF. Essas ultrapassagens foram associadas a ventos fracos, às atribuições das ASAS e a um anti-ciclone migratório, que impediram a dispersão desses poluentes. Baixas concentrações estavam mais associadas à precipitação. O material particulado fino (MPF) teve concentrações médias de: 15,7 e 18,8 μ g m⁻³ em 2009 e 2010, respectivamente, quando coletado pelo MOUDI; e 15,8 e 23,6 μ g m⁻³, quando coletado pelo Mini-Vol. O material particulado grosso (MPG) teve concentrações médias de: 11,4 e 14,1 μ g m⁻³ em 2009 e 2010, respectivamente, quando coletado pelo MOUDI; e 18,9 e 13,4 μ g m⁻³, quando coletado pelo Mini-Vol. As análises de refletância mostraram que o *Black Carbon* está quase totalmente no MPF, chegando a 15 % (20 %) da massa do MPF quando coletado pelo MOUDI (Mini-Vol).

A distribuição de tamanho das concentrações em massa do MP de Cubatão mostra três modas muito bem definidas: nucleação, acumulação e grossa. As partículas de BC se encontram quase totalmente na moda de nucleação. Foi interessante notar que os íons K^+ e $SO_4^{2^-}$ e os elementos P, S, K e Ca possuem sua máxima concentração no mesmo dia da máxima concentração gravimétrica. A influência antropogênica nas concentrações de Cl, S, P e K são bastante evidentes, tendo uma moda de nucleação bastante pronunciada. Nota-se também a influência das reações fotoquímicas na atmosfera, uma vez que as partículas da moda de nucleação têm maiores concentrações durante o dia. Emissões de Na e Cl da fonte natural oceânica também puderam ser observadas, com maiores concentrações no MPG e distribuições de tamanho parecidas para partículas com diâmetro maior que 0,32µm. Elementos associados ao solo (Al, Si, Ti, Mn e Fe) também se encontram em maior quantidade no MPG. Entretanto, em algumas distribuições de tamanho, foi verificado que o Si e o Fe apresentam moda de nucleação.

Sugestões para trabalhos futuros

Percebeu-se nesse estudo que o Vale do Mogi e Vila Parisi ainda possuem ultrapassagem de padrão de qualidade do ar. Sabendo-se disso, sugere-se que haja campanhas experimentais com o MOUDI e o Mini-Vol para esses lugares, e assim poder fazer uma comparação melhor.

Seria interessante que os amostradores trabalhassem juntos e com amostragens a cada 12 horas. Outra sugestão é realizar uma única campanha com duração de um ano corrido, possibilitando uma caracterização sazonal do MP, verificando diferenças com relação a dias de semana e dias de finais de semana e identificação de fontes.

7. BIBLIOGRAFIA

- AFONSO, J.; PIO, C.; OLIVEIRA T. Avaliação da Determinação de Carbono Orgânico e Carbono Negro por um Método Termo Óptico. Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente, Lisboa, Portugal, 2004.
- AHRENS, C.D. Meteorology today: an introduction to weather, climate and the environment. Weast Pulishing Company, New York, 1994.
- ALBUQUERQUE, T.A.A. Distribuição de tamanho, composição química e identificação das fontes do aerossol atmosférico de São Paulo: um estudo de caso para o inverno de 2003. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- ARKOULI, M.; ULKE, A.G.; ENDLICHER, W.; BAUMBACH, G.; SCHULTZ, E.; VOGT,
 U.; MÜLLER, M.; DAWIDOWSKI, L.; FAGGI, A.; WOLF-BENNING, U.;
 SCHEFFKNECHT,G. Distribution and temporal behavior of particulate matter over the urban area of Buenos Aires. Atmospheric Pollution Research, v. 1, p. 1-8, 2010.
- ARIOLA, V.; D'ALESSANDRO, A.; LUCARELLI, F.; MARCAZZAN, G.; MAZZEI, F.; NAVA, S.; GARCIA-ORELLANA, I.; PRATI, P.; VALLI, G.; VECCHI, R.; ZUCCHIATTI, A. Elemental characterization of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the town of Genoa (Italy). Chemosphere, v. 62, p. 226-232, 2006.
- ARMANI, G.; TAVARES, R.; ROCHA, B.N. A influência das brisas marítima e terrestre na gênese das chuvas no transecto Cubatão-São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Meteorologia, 14, 2006, Florianópolis. Anais..., Florianópolis: USP, 2006.

- ARTAXO, P.; OYOLA, P.; MARTINEZ, R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 150, p. 409-416, 1999.
- ARTÍÑANO, B.; SALVADORA, P.; ALONSO, D.G.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.
 Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain).
 The Science of the Total Environment, v. 334-335, p. 111-123, 2004.
- ARTÍÑANO, B.; SALVADORA, P.; ALONSO, D.G.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.
 Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain).
 Analysis of high concentration episodes. Environmental Pollution, v. 125, p. 453-465, 2003.
- ATKINSON, B.W. **Meso-scale atmospheric circulations.** Academic Press. 2nd ed. 1983. p.125-214; 215-279.
- BASTOS, C.C.; FERREIRA, N.J. Análise climatológica da Alta Subtropical do Atlântico Sul.In: Congresso Brasileiro de Meteorologia, 11, 2000, Rio de Janeiro. Anais..., Rio de Janeiro: UNIPAV, INPE, 2000.
- BRAGA, A.; PEREIRA, L.A.A.; SALDIVA, P.H.N. Poluição atmosférica e seus efeitos na saúde humana. In: Sustentabilidade na geração e uso de energia no Brasil: os próximos vinte anos. Campinas: UNICAMP, 2002. Disponível em https://www.comciencia.br/reportagens/cidades/paper_saldiva.pdf>. Acesso em 04 mar. 2011.

- BRUM, D.R. Estudo da composição química do material particulado fino (MP_{2.5}) em Porto Alegre e Belo Horizonte. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 40-63, 2010.
- CABALLOS, J.C.; LIMA, W.F.A.; SOUZA, J.M. Radiação de onda longa emergente no topo da atmosfera: uma comparação entre estimativas com GOES-8 IMAGER e dados do NCEP. In: Congresso Brasileiro de Meteorologia, 12, 2002, Foz do Iguaçu. Anais..., Foz do Iguaçu: CPTEC/INPE, 2002.
- CANÇADO, J.E.D.; BRAGA, A.; PEREIRA, L.A.A.; ARBEX, M.A.; SALDIVA, P.H.N., SANTOS, U.P. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. J. bras. pneumol. v.32, n.2, p. S23-S29, 2006.
- CARVALHO, L.M.V; JONES, C. Zona de Convergência do Atlântico Sul. In: CAVALCANTI, I.F.A.; FERREIRA, N.J.; JUSTI da SILVA, M.G.A.; SILVA DIAS, M.A.F. (Coord.). Tempo e Clima no Brasil. Oficina de Textos, v.1, p.95-109, 2009.
- CASTANHO, A.D.A. A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera de São Paulo. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- CASTANHO, A. D.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

- CETESB, 2001. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, Brasil, **Série Relatórios** ISSN 0103-4103.
- CETESB, 2008. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, Brasil, **Série Relatórios** ISSN-0103-4103.
- **CETESB Centro de Pesquisas do Meio Ambiente**. Disponível em <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em 05 mai. 2009.
- CHALOULAKOU, A.; KASSOMENOS, P.; SPYRELLIS, N.; DEMOKRITOUC, P.; KOUTRAKIS, P. Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} particle concentrations in Athens, Greece. Atmospheric Environment, v. 37, p. 649-660, 2003.
- CHOW, J.C.; WATSON, J.G.; EDGERTON, S.; VEGA, E. Chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5} in Mexico City during winter 1997. The Science of the Total Environment, v. 287, p. 177-201, 2002.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio-Ambiente), **Resolução n°3 de 1990.** Disponível em http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=1990. Acesso em 05 mar. 2011.
- CHUAYBAMROONG, P.; WU, C. Y.; LUNDGREN, D.A. Aerosol Source Sampling in a Mid-Scale City, Gainesville, FL. Aerosol. Air Qual. Res. v.6, n° 2, p. 213-230, 2006.
- COUTO, J.M. Entre estatais e transnacionais: o Pólo Industrial de Cubatão. Tese (Doutorado) – Unicamp, 2003. Disponível em http://www.novomilenio.inf.br/cubatao/ch100a.htm >. Acesso em 21 fev. 2010.
- CYRYS, J.; HEINRICH, J.; HOEK, G.; MELIEFSTE, K.; LEWNE, M.; GEHRING, U.; BELLANDER,T.; FISCHER, P.; VLIET, P. V.; BRAUER, M.; WICHMANN, H.E.; BRUNEKREEF, B. Comparison between different traffic-related particle indicators: Elemental carbon (EC), PM_{2.5} mass, and absorbance. J. Expo. Anal. Env. Epid. v. 13, p. 134-143, 2003.
- Centro de Previsão e Estudos Climáticos. Disponível em <u>http://www.cptec.inpe.br/</u>. Acesso em 15 jul. 2009.
- **Defesa Civil do Governo de São Paulo**. Disponível em <www.defesacivil.sp.gov.br>. Acesso em 23 out. 2010.
- DIEHL, P. M. Estudo da circulação atmosférica na Região de Cubatão- São Paulo: Impactos sobre a dispersão de poluentes. Dissertação (Mestrado em Meteorologia)-Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- DOS SANTOS, M.; GÓMEZ, D.; DAWIDOWSKI, L.; GAUTIER, E.; SMICHOWSKI, P. Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 133-139, 2009.
- ECHALAR, F.A.M. Estudo de estrutura de fontes de aerossóis em Cubatão com o uso de PIXE e modelos receptores. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

- ENGELBRECHT, J.; SWANEPOEL, L.; CHOW, J.C.; WATSON, J.G.; EGAMI, R.T. PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations from the Qalabotjha low-smoke fuelsmacro-scale experiment in South Africa. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 68, p. 1-15, 2001.
- **Environmental Protection Agency.** Disponível em < http://www.epa.gov/pm/ >. Acesso em 13 jan. 2011.
- ESTEVAM, M. Utilização de Softwares em Análises Espectrais de XRF. Laboratório de Física Nuclear Aplicada – Departamento de Física – Universidade Estadual de Londrina, 2005.
- FERREIRA, A.B. Avaliação do risco humano a poluentes atmosféricos por meio de biomonitoramento passivo: um estudo de caso em São Mateus do Sul, Paraná. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- FINLAYSON-PITTS, B.J., PITTS JR., J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere – Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, 2000.
- FREITAS, A.M.; SOLCI, M.C. Caracterização do MP₁₀ e MP_{2.5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. Quim. Nova. v. 32, n. 7, p. 1750-1754, 2009.

- FREITAS, E.D.; ROZOFF, C. M.; COTTON, W.R.; SILVA DIAS, P.L. Interactions of an urban heat island and sea-breeze circulations during winter over the metropolitan area of São Paulo, Brazil. Boundary-Layer Meteorol. v. 122, p. 43-65, 2007.
- FURUTA, N.; IIJIMA, A.; KAMBE, A.; SAKAI, K.; SATO, K. Concentrations, enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004. J. Environ. Monit., v. 07, p. 1155-1161, 2005.
- GOMÉZ, D.R.; REICH, S.L.; DAWIDOWSKI, L.E.; VASQUÉZ, C. A combined analysis to identify airborne PM₁₀ sources. **J. Environ. Monit.**, v. 07, p. 52-59, 2005.
- Governo Municipal de Cubatão. Disponível em http://www.cubatao.sp.gov.br/ publico/index.php?option=com_content&view=article&id=34&Itemid=48>. Acesso em 21 fev. 2011.
- GUTBERLERT, J. Cubatão: Desenvolvimento, exclusão social, degradação ambiental. São Paulo: Edusp, 1996. p.179-190.
- HANDA, D.; NAKAJIMA, H.; ARAKAKI, T.; KUMATA, H.; SHIBATA, Y.; UCHIDA, M.
 Radiocarbon analysis of BC and OC in PM₁₀ aerosols at Cape Hedo, Okinawa, Japan, during long-range transport events from East Asian countries. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 268, p. 1125-1128, 2010.

HIGHWOOD, E.J.; KINNERSLEY, R.P. When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health . Atmospheric Environment, v. 32, p. 560-566, 2006.

HOREL, J.D., HAHMANN, A. N., GEISLER, J. E. An investigation of the annual cycle of convective activity over the tropical americas, **J. Climate**, v.2, p. 1388-1403, 1989.

Infoclima. Disponível em < http://infoclima.cptec.inpe.br/>. Acesso em 09 mai. 2010.

Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em <http://www.inmet.gov.br/>. Acesso em 12 ago. 2010.

- Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Departamento Ciências Atmosféricas. Disponível em <www.dca.iag.usp.br/material>. Acesso em 07 jan. 2010.
- JACOBSON, M. Z. Atmospheric Pollution: History, Science, and Regulation. Cambridge University Press, 2002.
- KERR, A.A.F.S. Parametrização da dispersão de poluentes e sua associação com modelos receptores em Cubatão. Tese (Doutorado em Meteorologia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- LABBAN, R.; VERANTH, J.M.; CHOW, J.C.; ENGELBRECHT, J.P.; WATSON, J.G. Size and geographical variation in PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀: source profiles from soils in the western United States. **Water, Air, and Soil Pollution.** v. 157, p. 13–31, 2004.

- LAU,K.M.; WU,H.T.; BONY, S. The role of large-scale atmospheric circulation in the relationship between tropical convection and sea surface temperature. **J. Climate**, v.10, p. 381-392, 1997.
- LENZI, E. ; FAVERO, L.O.B. Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência. Rio de Janeiro: LCT, 2009, p. 131-135.

MANAHAN, S.E. Environmental Chemistry. 8th ed. Florida: CRC Press LLC, 2005, p.279.

- MARQUES, R. A poluição atmosférica em Cuiabá-MT: a água de chuva, deposição seca e material particulado inalável. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Instituto de Ciências Humanas e Sociais, Universidade Federal de Mato Grosso, 2006.
- MARPLE, V.A.; BENJAMIN, Y.H.L. Characteristics of Laminar Jet Impactors. Environ. Sci. Technol. v. 8, p. 648-654, 1974.
- MARPLE, V. A., WILLEKE, K. Impactor Design. Atmospheric Environment, v. 10, p. 891-896, 1976.
- MARPLE, V. A.; RUBOW, K.L.; BEHM, S.M. A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration, and Use. Aerosol Science and Technology, v.14, p.434 — 446,1991.
- MIRANDA, R.M. Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. Tese (Doutorado em Meteorologia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

- MORATA, D.; POLVÉ, M.; VALDÉS, A.; BELMAR, M.; DINATOR, M.I.; SILVA, M.; LEIVA, M.A.; AIGOUY, T.; MORALES, J.R. Characterisation of aerosol from Santiago, Chile: an integrated PIXE–SEM–EDX study. Environ. Geol., v. 56, p. 81-95, 2008.
- NAGATA, N., BUENO, M.I.M.S., PERALTA-ZAMORA, P.G. Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X. **Quim. Nova.** v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF). **Departamento de Ciências Exatas/ESALQ, Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999.**
- OLIVEIRA, A. P.; SILVA DIAS, P.L. Aspectos observacionais da brisa marítima em São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Meteorologia, 02, 1982, Pelotas. **Anais...**, Pelotas: USP, 1982.
- OLIVEIRA, M.G.L. Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- OYAMA, B.S. Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- **Organização Mundial da Saúde (OMS).** Disponível em <<u>http://www.who.int/en/</u>>. Acesso em 07 jun. 2010.

- PEREIRA FILHO, A. J. Chuvas de verão e as enchentes na Grande São paulo: El Niño, brisa marítima e ilha de calor. In: Congresso Brasileiro de Meteorologia, 11, 2000, Rio de Janeiro. Anais..., Rio de Janeiro: USP, 2000.
- PUXBAUM, H.; GOMISCEK, B.; KALINA, M.; SALAMA, A.; STOPPER, S.; PREINING,
 O.; HAUCK, H. A dual site study of PM_{2.5} and PM10 aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. Atmospheric Environment, v. 38, p. 3949-3958, 2004.
- RECH, P.G. Identificação dos compostos reduzidos de enxofre gerados na produção de celulose kraft. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Faculdade de Química – Pontifícia Universidade Católica, Rio Grande do Sul, 2007.
- SCAPIN, M. A. Aplicação de Fluorescência de Raios-X (WDXRF): Determinação da Espessura e Composição Química de Filmes Finos. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Nucleares e Energéticas, São Paulo, 2004.
- SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, New York, 1998, p. 1326.
- SCHWARTZ, J., NEAS, L.M. Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. Epidemiology, v. 11, n° 1, p. 6-10, 2000.
- SUGAHARA, S. Normais climatológicas das estações de superfície do Brasil, para o período de 1961-1990. Instituto de Pesquisas Meteorológicas-UNESP, Campus Bauru, São Paulo, SP, 1999.
- TORRES, F.T.P.; MARTINS, L.A. Fatores que influenciam na concentração do material particulado na cidade de Juiz de Fora (MG). Caminhos da Geografia (revista *on-line*), v.6, n.16, p. 23 - 39, 2005.

- TRESMONDI, A.C.C.L.; BELI, E.; TOMAZ, E.; PICCININI, M.D.L.R. Concentração do material particulado inalável MP₁₀ em Espírito Santo do Pinhal – SP. Revista Engenharia Ambiental, v. 5, nº 1, p. 133-144, 2008.
- VALARINI,S.; RAMOS, C.M. Caracterização da Alta da Bolivia e da convecção na Amazônia. 10, 2009, Buenos Aires. **Anais...**, Buenos Aires: USP, 2009.
- VEGA, E.; MIGICA, V.; REYES, E.; SANCHEZ, G.S.; WATSON, J.G. Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City. Atmospheric Environment, v. 35, p. 4033-4039, 2001.
- WANG, G.; HUANG, L.; GAO, S.; GAO, S.; WANG, L. Characterization of water-soluble species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in urban area in Nanjing, China. Atmospheric Environment, v. 36, p. 1299-1307, 2002.
- YAMASOE, M.A. Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1994.
- YNOUE, R.Y. Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. Tese (Doutorado em Meteorologia) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.