



**Ministério da
Ciência e Tecnologia**



INPE-16570-TDI/1565

ESTUDO SAZONAL E CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL BLACK CARBON MEDIDO NO INPE DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

Franklin Velarde Rosasco

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada pela Dra. Maria Paulete Pereira Martins, aprovada em 03 de julho de 2009.

Registro do documento original:

<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/07.20.16.46>

INPE
São José dos Campos
2009

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16570-TDI/1565

ESTUDO SAZONAL E CARACTERIZAÇÃO DO AEROSSOL BLACK CARBON MEDIDO NO INPE DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

Franklin Velarde Rosasco

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Meteorologia, orientada
pela Dra. Maria Paulete Pereira Martins, aprovada em 03 de julho de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/07.20.16.46>>

INPE
São José dos Campos
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Rosasco, Franklin Velarde.
R714e Estudo sazonal e caracterização do aerossol black carbon medido no Inpe de São José dos Campos / Franklin Velarde Rosasco.
– São José dos Campos : INPE, 2009.
157 p. ; (INPE-16570-TDI/1565)

Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

Orientador : Dra. Maria Paulete Pereira Martins .

1. Aerosol black carbon. 2. Composição química. 3. Morfologia.
4. Dispersão. 5. São José dos Campos. I.Título.

CDU 551.502.6 (815.6)

Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
Meteorologia

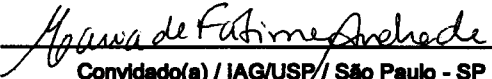
Dr. Enio Bueno Pereira

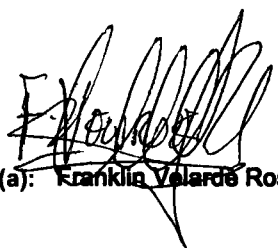

Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dra. Maria Paulete Pereira Martins Jorge


Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Maria de Fatima Andrade


Convidado(a) / IAG/USP/ São Paulo - SP


Aluno (a): Franklin Velarde Rosasco

São José dos Campos, 03 de julho de 2009

“Viver é sempre dizer aos outros que eles são importantes. Que nós os amamos, por que um dia eles se vão, e ficamos com a nítida impressão de que não os amamos o suficiente”.

Chico Xavier

*A meus pais Ana Maria e Maximiano, pelo apoio e por sempre confiarem em mim.
A meu "filho" Diego Humberto, te agradeço pelo amor e a compreensão.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar a vida, a força, a paz e o amor em toda hora principalmente naquelas mais difíceis.

A meus pais pela sua dedicação, seu amor e seus esforços por dar o melhor para nós seus filhos, saibam os senhores que esta experiência me fez ver e valorizar o que me ensinaram em todo este tempo, obrigado e mil desculpas pelas horas tristes que causei em vocês nesse ensino.

A meus irmãos pelo seu apoio e o carinho.

A meu sobrinho Diego Humberto, sei que você ficou triste com esta minha viagem, mas saiba que você sempre está presente no meu coração e fico orgulhoso de ti por entender e enfrentar a situação.

À Maria Paulete Pereira Martins, além da orientação e ensino profissional pela amizade. Eu tive uma benção por ter caído nas melhores mãos para crescer tanto como profissional quanto como pessoa, muito obrigado de coração, que Deus proteja e abençoe sempre a senhora e a sua família.

À Rauda Lúcia Mariani, pela paciência, por todos os conhecimentos, dedicação a amizade e conselhos que a senhora passou para mim, obrigado por tudo, Deus abençoe a senhora e a sua família.

Aos meus colegas de sala a Francisca, a Victoria e o Adriano pela força, amizade e carinho que sempre me derem, muito obrigado meus amigos.

Aos meus colegas mestrandos e doutorandos pela amizade e o carinho que brindaram para mim, obrigado gente.

Àqueles dos que ganhei uma profunda amizade e que me apoiaram principalmente nos momentos onde se encontram os amigos: nos momentos difíceis, obrigado pela amizade ao Jonas, o Iury, a Lucimara, vocês estão no meu coração para todo sempre.

À CAPES pelo apoio econômico fornecido para a realização do meu mestrado.

Ao Laboratório Associado de sensores e materiais (LAS), do INPE em São José dos Campos pela realização nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Pessoal da empresa "Metrohm" e em especial a Carlos Eduardo Barcaro e a Marcia Takematsu pela gentileza de realizar a análise química por cromatografia de íons no laboratório químico da empresa.

RESUMO

O presente estudo trata da caracterização do aerossol *Black Carbon* (BC) durante os meses de março a novembro de 2008 num ponto de monitoramento em São José dos Campos. O BC presente no ar é continuamente coletado e retido num filtro colocado no instrumento (Aetalômetro) e é quantificado através da transmissão ótica de um feixe de luz (na faixa do espectro visível). O comportamento sazonal da concentração de BC é avaliado em função da pluviosidade mensal no período estudado. O período seco, caracterizado entre os meses de maio a outubro apresenta maiores concentrações de BC que o período chuvoso (novembro a abril). Outros parâmetros meteorológicos em superfície, tais como: pressão, temperatura, umidade relativa, velocidade e direção dos ventos, assim como entradas de sistemas frontais são avaliadas para determinar as influências das condições meteorológicas locais nas concentrações diárias de BC. Para identificar as principais fontes poluentes, as amostras foram caracterizadas a partir de duas técnicas: a análise química (por técnica de cromatografia de íons) e análise morfológica (por técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de raios X). A análise química mostra a presença de íons Sulfato e Amônio em todas as amostras analisadas, indicadores típicos de fontes urbanas. Outros íons indicadores típicos de outras fontes foram encontrados em menor porcentagem: sódio como indicador de fonte marinha em 68% das amostras analisadas e potássio como indicador de queima de biomassa em 64%. A MEV se mostrou mais eficiente na caracterização das partículas, sendo possível a identificação de até 6 grupos de partículas, nalguns casos apresentando formas e composições que combinam aerossóis de diferentes procedências. A avaliação das retro-trajetórias do ar foi feita através da utilização do modelo Hysplit 4.0, fornecido pela NOAA. Foram identificados com esse processo dois percursos, um com penetração das massas de ar pelo litoral sul da Bahia com maior tempo no continente e outra pelo litoral norte de São Paulo, ambas com procedência marinha. Os resultados obtidos na análise química e morfológica assim como direção predominante dos ventos locais são analisados em conjunto com as retro-trajetórias para identificar potenciais fontes de poluição. O valor médio de concentração de BC encontrado neste trabalho ($2,69 \pm 3,39 \mu\text{g.m}^{-3}$) é comparável com os valores obtidos em estudos realizados em outros centros urbanos, apresentando na maioria dos casos níveis inferiores, porém com valores superiores ao medido em 2007, no mesmo local de amostragem.

SEASONAL STUDY AND CHARACTERIZATION OF BLACK CARBON AEROSOL MEASURED ON INPE AT SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

ABSTRACT

This work show Black carbon (BC) concentrations data for the period from March to November 2008 in a specific site of São José dos Campos. The concentration was measured continuously by a device (the aethalometer), that uses the principle of optical transmittance (visible spectral range) over a filter with accumulated BC. Seasonal BC behavior was evaluated with rainfall months to this period. Months with pour rainfall was from May to October, It's show highest values in BC concentration that period with great rainfall (from November to April). Variation of meteorological surface parameters: pressure, temperature, moisture, winds velocity and direction, and meteorological front system are used to evaluate the Black carbon concentration seasonal behavior. Identification of pollutants source was obtained by characterization of samples using chemical analysis (by ionic chromatography), morphological analysis (by scanning electron microscopy, SEM). Chemical analysis results to introduce SO_4^{-2} and NH_4^{+1} on all samples analyzed, they are know indicators of urban origin source. Results to Na^{+1} and K^{+1} were reported in 68% and 64% respectively, on all samples. They are knows indicators of marine and biomass burning origin sources, respectively. SEM was more efficient to characterization of particles and 6 clusters were found, anyone with mixing in morphologies and relative elemental composition that show different origin sources. Evaluation of air trajectories was using Hysplit 4.0 NOAA model. Here, two trajectories with marine origin but different enter to continent was reported: one comes in from south-coast Bahia and other comes in from north-coast São Paulo. Results obtained by chemical and morphological analysis, surface wind direction and trajectories were used to identification of aerosol origin sources. Black carbon mean concentration data obtained in this work ($2,69 \pm 3,39 \mu\text{g.m}^{-3}$) is compared with BC mean concentration of other urban centers, showing minor levels for almost every cases, nevertheless with values rather than BC concentration measured in 2007, at the same local.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	
LISTA DE SÍMBOLOS	
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	29
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	33
2.1 Aerossóis atmosféricos.....	33
2.1.1 Processos de formação e sumidouro de aerossóis	35
2.1.2 Importância das Partículas atmosféricas.....	38
2.1.2.1 Efeitos no balanço radiativo.....	38
2.1.2.2 Efeitos na saúde.....	40
2.1.2.3 Transporte atmosférico.....	41
2.2 Composição química dos aerossóis.....	43
2.3 Morfologia dos aerossóis atmosféricos.....	44
2.4 Aerossol <i>Black carbon</i>	47
2.5 Influência dos fatores meteorológicos.....	49
3 METODOLOGIA	55
3.1 Local de amostragem	55
3.2 Equipamento utilizado	57
3.3 Processo de coleta e tratamento de dados do aerossol <i>Black carbon</i>	60
3.4 Coleta e tratamento de dados meteorológicos	61
3.5 Análise da morfologia e composição química.....	61
3.5.1 Morfologia.....	61
3.5.2 Cromatografia de íons	65
3.6 Análise de trajetórias	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1 Concentração de <i>Black carbon</i>	73
4.2 Variação Sazonal.....	79

4.3 Relação entre parâmetros sinóticos e concentração de aerossol <i>Black Carbon</i>	81
4.4 Flutuações horárias do aerossol <i>black carbon</i>	84
4.5 Caracterização das amostras de aerossol <i>Black carbon</i>	96
4.5.1 Caracterização Morfológica.....	96
4.5.2 Caracterização química.....	106
4.5.3 Estudo de trajetórias reversas usando Hysplit.....	115
5 CONCLUSÃO.....	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
Apêndice A – Concentração de aerossol <i>Black carbon</i> medido do dia 03 de março a 30 de setembro de 2008.....	155
Apêndice B – Teste de Qui-Quadrado.....	157

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1- Esquema dos processos micro físicos que influenciam a distribuição de tamanho e a composição química do aerossol atmosférico, Fonte: Adaptado de Raes et al.,2000.....	36
2.2.- Eficiência de espalhamento da luz verde ($\lambda=0.5 \mu\text{m}$) por uma esfera de água líquida em função do diâmetro da esfera, Fonte : Adaptado de Jacobson M.Z (1998).	39
2.3 - Fração de deposição de aerossol para várias regiões do aparelho respiratório, em função do diâmetro da partícula. Fonte: adaptado de Yeh et al. (1996).	41
2.4 - Partícula de Black carbon– fuligem da combustão de madeira.....	45
2.5 - (a) grupo de partículas finas geradas por motores de combustão interna. (b) Alta ampliação (128.000 X) destaque de grupo de fuligem fina. Fonte : Adaptado de Micic et al. (2003).....	46
2.6 - (a) conglomerado de partículas de Black carbon - fuligem e cinza volátil geradas por usinas de energia local. (b) partículas de fuligem de fornos ou queimadores industriais de alta temperatura. Fonte: Adaptado de Micic et al. (2003).	47
2.7 - Idealização do fluxo térmico em uma camada de mistura. Fonte : Adaptado de Stull. (1991).....	51
2.8 - Estabilidade estática diminuindo com altitude na camada limite noturna..	52
2.9 - A dispersão de fumaça quando o topo se desenvolve acima da camada limite neutra enquanto sua parte baixa é detida pela camada estável. Fonte : Adaptada de Stull. (1999).....	52
2.10 - Representação esquemática do processo de fumigação, onde a camada de mistura desenvolvida traz fumaças elevadas para baixo em direção à	

superfície. Fumaça 1 é fumigada no tempo F1 enquanto a fumaça 2 é fumigada no tempo F2. Fonte : Adaptada de Stull. (1991).....	53
3.1 – Principais rodovias que circundam o local de amostragem. Fonte: Adaptada de São José em dados (2008).	56
3.2 - Carta imagem de São José dos Campos, São Paulo- Brasil. Satélite Landsat, com localização do ponto de amostragem. Fonte: CPTEC – INPE. Escala: 1:50.000.	57
3.3 – Estrutura funcional do Aetalômetro – modelo AE-9 (Magee Scientific)... ..	58
3.4 - Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 5310, instalado no Laboratório Associado de sensores e materiais (LAS) – INPE, São José dos Campos.....	62
3.5 - Estrutura Esquemática do Microscópio Eletrônico de Varredura.	63
3.6 - Esquema da Interação dos elétrons primários com a amostra na técnica de MEV.....	64
3.7 - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K. Fonte : Maliska. (2006).....	65
3.8 – Esquema das reações de troca de íons entre a fase móvel que contém os analitos e a fase estacionária que promove a separação dos íons.	66
3.9 - Cromatograma reportado pelo software do cromatógrafo de íons METROHM PROFESSIONAL IC-850 para a análise de ânions da solução multi-padrão de 5 ppm de concentração.....	69
3.10 – Fotografia do cromatógrafo iônico METROHM PROFESSIONAL IC-850.	70
4.1- Variação temporal considerando médias horárias para concentrações de BC coletados no INPE, no período de março a novembro de 2008.....	77
4.2 - Variação temporal considerando médias horárias para concentrações de BC coletados no INPE, no período de março a novembro de 2008, sem os quatro maiores picos.....	78
4.3 – Avaliação das precipitações históricas mensais e as precipitações em 2008 no município de São José dos Campos.	80

4.4- Variação da concentração média mensal de aerossol <i>Black carbon</i> com a precipitação mensal para o período de estudo.....	81
4.5 - Caracterização da passagem do sistema frontal em Ubatuba no dia 13 de setembro de 2008: (a) Relação de concentração de BC e pressão no período compreendido entre 11 e 16 de setembro de 2008, (b) Relação de concentração de BC e temperatura no período compreendido entre 11 e 16 de setembro de 2008, (c) Relação de concentração de BC e umidade relativa no período compreendido entre 11 e 16 de setembro de 2008, (d) Pluviosidade no mês de setembro de 2008.....	83
4.6 - Imagem de satélite GOES-15 mostrando (a) entrada da frente em São José dos Campos no dia 12 de setembro (b) estacionamento da frente até dia 14 de setembro de 2008.....	84
4.7 - Caracterização da passagem do sistema frontal em Ubatuba no dia 30 de setembro de 2008: (a) Relação de concentração de BC e temperatura no período compreendido entre 26 e 31 de setembro de 2008, (b) Relação de concentração de BC e pressão compreendido entre 26 e 31 de setembro de 2008, (c) Relação de concentração de BC e umidade relativa no período compreendido entre 26 e 31 de setembro de 2008, (d) Pluviosidade e concentração de BC no mês de outubro de 2008.....	86
4.8 - Imagem do satélite GOES-15 mostrando (a) e (b) deslocamento da frente fria no dia 26 de outubro, as 12:00 e 24:00. (c) e (d) posição em 27 de outubro; (e) e (f) posição no dia 28 de outubro; (g) frente fria formada no dia 29 de outubro (h) deslocamento da frente do dia 29 de outubro de 2008.....	87
4.9 – Influência da variação da temperatura de superfície (°C) na concentração de BC (ng m ⁻³) para os meses: (a) julho, (b) agosto e (c) setembro de 2008.	89
4.10 - Influência da variação da pressão em superfície (hPa) na concentração de BC (ng m ⁻³) para os meses: (a) julho, (b) agosto e (c) setembro de 2008.....	91

4.11 – Influência da precipitação (mm) na concentração de BC (ng m^{-3}) para o mês de novembro de 2008.....	92
4.12 – Valores médios horários da concentração de BC apresentados durante o período de 03 de março a 30 de novembro de 2008.....	93
4.13 – Altura média da camada de mistura calculada a partir da temperatura de ponto de orvalho para uma série de dados de dezesseis anos e concentrações médias mensais de BC. Fonte : Adaptado de Carvalho et al. (2004).	96
4.14 – Imagens de partículas de BC típicas de motores de combustão interna, geradas pelo MEV; (a) Imagem de referência do Atlas do Micic et al., 2003; (b) a (e) Imagens geradas pelo MEV nos filtros amostrados nos dias 23 e 25 de abril, 18 e 23 de julho de 2008.	98
4.15 - Imagens de partículas típicas de queima de biomassa: (a) segundo MICIC et al, 2003; (b) amostra coletada no aetalômetro no dia 13 de junho de 2008.....	100
4.16 -Imagens de partículas de fuligem e cinzas voláteis originadas de fontes industriais; (a) Imagem de referência do Atlas do Micic et al., 2003; (b) e (c) Imagens geradas pelo MEV nos filtros amostrados nos dias 16 de agosto e 11 de novembro de 2008.....	101
4.17 - Imagens de partículas de poeira mineral e aluminossilicato; (a) e (b) Imagem de referência do Atlas do Micic et al., 2003; (c) até (f) Imagens geradas pelo MEV nos filtros amostrados nos dias 27 de março, 09 de junho, 11 de julho e 22 de agosto de 2008.....	103
4.18 – Imagens geradas pela MEV nos filtros amostrados nos dias (a) e (b) 05 de maio, (c) 31 de maio e (d) 04 de junho de 2008.....	104
4.19 – Imagens geradas pela MEV nos filtros amostrados nos dias (a) 04 de junho (b) 26 de junho e (c) 11 de julho de 2008.....	105
4.20 - Correlação linear entre soma de cátions vs soma de ânions para avaliar a qualidade dos dados analíticos.....	106
4.21 - Correlação Linear entre o íon Cálcio não marinho versus o íon Sulfato não Marinho.....	110

4.22 – Correlação entre o Sulfato solúvel não marinho e Amônio solúvel.....	113
4.23 – (a) Retro-trajetória de sete dias feita usando o modelo HYSPLIT para a amostra do dia 09 de novembro de 2008, usando dados meteorológicos do modelo GDAS, (b) direção predominante dos ventos em superfície para o mesmo período da retro-trajetória de sete dias.....	117
4.24 – Imagem do satélite NOAA-15 noturno para identificar focos de queimada para o período entre o 05 e 11 de novembro de 2008. Fonte: http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas	118
4.25 - Retro-trajetória de sete dias feita usando o modelo HYSPLIT para a amostra do dia 09 de junho de 2008, usando dados meteorológicos do modelo GDAS.....	119
4.26 - Retro-trajetória de sete dias feita usando o modelo HYSPLIT com dados meteorológicos do modelo GDAS e direção predominante dos ventos em superfície para o mesmo período da retro-trajetória para: (a) amostra do dia 21 de julho; (b) amostra do dia 16 de agosto e (c) amostra do dia 11 de novembro de 2008.....	122
4.27 – Imagem do satélite NOAA-15 noturno para detectar focos de queimada perto da região de coleta de aerossol BC, para o período entre o 14 e 22 de julho de 2008. Fonte: http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas	124

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 - Propriedades climaticamente relevantes de aerossóis	34
3.1- Condições de operação do cromatógrafo iônico METROHM PROFESSIONAL IC-850.....	68
4.1 - Análise estatística descritiva para os resultados obtidos a partir das coletas efetuadas entre março e novembro de 2008.....	73
4.2 – Concentração média de aerossol BC reportado para diferentes centros urbanos	74
4.3 – Resultados das análises químicas dos filtros.	108
4.4– Excesso de íons ou íons de origem não marinho (nss) calculados a partir da equação (4.1).	109
A.1– Dados de concentração de BC (ng m ⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Março 2008	138
A.2– Dados de concentração de BC (ng m ⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Abril 2008.....	140
A.3– Dados de concentração de BC (ng m ⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Maio 2008.....	141
A.4– Dados de concentração de BC (ng m ⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Junho 2008.....	143
A.5– Dados de concentração de BC (ng m ⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Julho 2008.....	145
A.6– Dados de concentração de BC (ng m ⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Agosto 2008.....	147
A.7– Dados de concentração de BC (ng m ⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Setembro 2008.....	149
A.8– Dados de concentração de BC (ng m ⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Outubro 2008.....	151

A.9 – Dados de concentração de BC (ng m ⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Novembro 2008.....	153
A.10 – Teste de Qui-Quadrado aplicado para os valores reportados de concentração de BC para este estudo.....	156

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

[BC]	Concentração de Black carbon
BR-116	Rodoviária Presidente Dutra
BC	Aerossol Black Carbon
C	Carbono
Ca ⁺²	Íon Cálcio
Ca	Cálcio
CaSO ₄	Sulfato de cálcio-Gipsita
CE	Carbono Elementar
CI	Cromatografia Iônica
CLP	Camada Limite Planetária
CLE	Camada Limite Estável
CM	Camada de Mistura
CR	Camada Residual
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Cl ⁻	Íon Cloreto
Cl	Cloreto
DGI	Divisão de Geração de Imagens
EDX	Energia Dispersiva de raios X
EMPI	Espectrometria de massa por plasma induzido
EAAPI	Espectrometria de Absorção Atômica por Plasma Induzido
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
EXPI	Emissão de raios X por partículas induzidas
F ⁻	Íon Fluoreto
FRX	Fluorescência de raios X
FUNCATE	Fundação de Ciência, Aplicações e Tecnologia Espaciais
GISS-GCM II	Goddard Institute for Space Studies-General circulation model
HYSPLIT	HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
K ⁺	Íon Potássio
K	Potássio
Mg ⁺²	Íon Magnésio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NASA	National Agency for Space Administration
Na ⁺	Íon Sódio
NO ₃ ⁻	Íon Nitrato
NH ₄ ⁺	Íon Amônia
NOAA	National Oceanic and atmospheric administration
N ₂ O ₅	Pentóxido de nitrogênio
(NH ₄) ₂ SO ₄	Sulfato de amônia
NaCl	Cloreto de Sódio
OH	Radical hidroxila
O ₃	Ozônio

P	Fósforo
PM _{2.5}	Material Particulado de tamanho menor a 2.5 µm
PM ₁₀	Material Particulado de tamanho menor a 10 µm
PM _{2.5-10}	Material particulado de tamanho entre 2.5 e 10 µm
S	Enxofre
SJC	São José dos Campos
SO ₂	Dióxido de Enxofre
SO ₄ ⁻²	Íon Sulfato
UV	Ultravioleta
WHO	World Health Organization
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul
ZE	Zona de Entronhamento
Zn	Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrômetros
cm.s^{-1}	Centímetros por segundo
cm^2	Centímetro quadrado
λ	Comprimento de Onda
σ_a	Coeficiente de atenuação óptica
Km	Quilômetro
Km^2	Quilômetro quadrado
Kev	Quilo elétron voltios
$\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$	Mega ohm por centímetro
m^2/g	Metro quadrado por gramas: unidade de extinção ótica
$\mu\text{g m}^{-3}$	Microgramas por metro cúbico
$^{\circ}\text{C}$	Grau Centígrado
Wm^{-2}	Watt por metro quadrado
m s^{-1}	Metros por segundo

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O aerossol “*Black carbon*” (BC) é um dos mais importantes constituintes do material particulado do ambiente. As maiores fontes antropogênicas de BC são as emissões derivadas da combustão de carvão e diesel, seguido em menor proporção pela queima de biomassa. O BC emitido é governado tanto pela quantidade de combustível consumido quanto pela tecnologia de combustão. O BC interfere no balanço radiativo terrestre devido a seu poder de absorção da radiação solar na faixa do espectro do visível e infravermelho próximo, tem um papel importante na química troposférica e alguns estudos o mostram como traçador atmosférico de poluição antropogênica. Além disso, tem efeitos adversos na saúde devido a seu tamanho sub-micrométrico pode penetrar nos pulmões além de conduzir alguns elementos tóxicos com ele.

O tempo de residência de BC na atmosfera pode variar de alguns poucos dias até mais de uma semana, dependendo das condições meteorológicas do local de estudo, o que permite que eles sejam identificados algumas vezes em locais relativamente longes das fontes de emissão. O BC é o principal responsável pela absorção de radiação solar na atmosfera, sendo relacionado em vários estudos às mudanças climáticas. Os aerossóis antropogênicos possuem efeitos tanto diretos quanto indiretos no balanço radiativo (IPCC, 2007), podendo o BC balancear a forçante climática negativa por meio da absorção da radiação (efeito direto). Os aerossóis BC são o segundo maior contribuinte para o aquecimento global, depois do CO_2 e na frente do CH_4 em termos de sua forçante radiativa direta (JACOBSON, 2007). Também atuam como núcleo de condensação de nuvens, alterando a distribuição de tamanho e o albedo das nuvens poluídas ou o albedo nas regiões polares remotas (efeito indireto). Em regiões urbanas, grandes concentrações podem levar à redução da visibilidade. Em regiões remotas, a presença de aerossol BC na massa de ar pode ser usada como traçador de atividades antropogênicas responsáveis por sua formação. A remoção do BC da atmosfera é feita através de deposição

seca ou deposição úmida. O processo de deposição depende do tamanho da partícula e da probabilidade de ser envolvida em processos de condensação e precipitação.

O aerossol BC é um particulado inerte na atmosfera como resultado da sua estrutura química e também devido a seu predominante tamanho sub-micrométrico. Devido a sua porosidade e natureza adsorptiva atua como superfície ativa de algumas reações químicas heterogêneas, como oxidação de SO_2 para SO_4^{-2} , conversão de vapores de HNO_3 para NO e NO_2 e na destruição de O_3 e formação de CO (FINYALSON-PITTS, 1986). Por ser altamente micro poroso, é usualmente saturado com outros produtos da combustão tais como fragmentos de combustíveis parcialmente pirolisados, etc. Essas espécies orgânicas podem ser tóxicas ou carcinogênicas, e assim as partículas de BC podem representar um perigo para a saúde pública, pois devido ao tamanho reduzido podem ser depositadas no trato respiratório. Muitos estudos de efeitos sobre a saúde humana da poluição do ar não têm especificado a composição, embora, tenha-se evidências de que partículas muito pequenas de fuligem, a qual inclui carbono orgânico tóxico e metais, são carcinogênicos e entre os mais perigosos poluentes. O aerossol BC encontra-se predominantemente na fração de $\text{PM}_{2.5}$, que é reconhecidamente prejudicial à saúde, afetando o sistema respiratório e cardiovascular dos humanos. (WHO, 2006).

O termo “*Black carbon*” (BC) é também conhecido como “Carbono Elementar” (CE), ou também como fuligem (soot). Embora os termos sejam usados indistintamente, eles têm substanciais diferenças operacionais. Fuligem refere-se ao produto na fase partícula da combustão incompleta de qualquer combustível que contém carbono. Seus principais componentes são o Black carbon (BC) e compostos orgânicos (NOVAKOV et al., 2004). O termo BC refere-se ao material oticamente medido tal qual é coletado da atmosfera, enquanto que o “carbono elementar” (CE) é medido oticamente por

decomposição térmica da amostra em ambientes sem presença de oxigênio. Todo o CE pode ser considerado como BC, embora não necessariamente todo o BC seja CE, já que algumas espécies orgânicas em muito altas concentrações podem contribuir na absorção ótica.

A área de estudo desta dissertação, o município de São José dos Campos, é localizado no médio do Vale do Paraíba do Sul. Devido a sua topografia apresenta condições meteorológicas desfavoráveis para a dispersão de poluentes. Possui uma grande quantidade de indústrias, caracterizando diferentes fontes emissoras de poluentes atmosféricos, destacando-se à indústria Petroquímica, distribuidoras de derivados de petróleo, indústrias químicas e de fertilizantes. Além disso, o município possui uma grande frota de veículos e é cruzado pela Rodovia Presidente Dutra, onde transitam aproximadamente 80.000 veículos por dia, ficando essas possíveis fontes perto do ponto de amostragem de aerossol BC. O município não conta com uma rede de monitoramento de qualidade de ar adequado e/ou suficiente para saber ao certo como se encontra a qualidade do ar do município. A avaliação da qualidade do ar do município fica restrita aos resultados gerados pela estação de monitoramento automático montada pela CETESB desde o ano 2001, com a medição de parâmetros como SO_2 , O_3 , PM_{10} , temperatura, umidade, velocidade e direção dos ventos.

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo da variação sazonal das concentrações do aerossol *Black Carbon* em função dos fatores meteorológicos e da influência das fontes antrópicas tanto locais quanto de longo alcance.

Os objetivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- a) Caracterizar a concentração de aerossol BC no município de São José dos Campos, por um período de 9 meses, observando o comportamento sazonal;
- b) Identificar os principais fatores meteorológicos responsáveis pela variação na concentração e dispersão do aerossol BC;
- c) Identificar as principais fontes poluentes através da composição química e morfológica do aerossol estudado;
- d) Delinear o percurso prévio das massas de ar através da utilização do modelo Hysplit 4.0, fornecido pela NOAA;
- e) Avaliar a eficiência da utilização do modelo Hysplit 4.0 na identificação das fontes poluentes, através da comparação dos percursos das massas de ar fornecidos pelo modelo, com a composição química e morfológica do aerossol.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Aerossóis atmosféricos

Aerossol pode ser definido como partículas sólidas e líquidas em uma suspensão relativamente estável em um meio gasoso (FINYALSON-PITTS, 1986). Na atmosfera, o meio gasoso é o próprio ar. A descrição completa das partículas de aerossol atmosférico requer especificação não só de sua concentração, mas também de seu tamanho, composição química, fase (líquida ou sólida) e morfologia (forma das partículas). Tais características dependem de suas fontes de emissão e dos processos de evolução ou “envelhecimento” na atmosfera. O intervalo de tamanho varia desde aglomerados de moléculas à partículas com raio de algumas dezenas de micrômetros ($\sim 5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ a $20 \mu\text{m}$). As partículas componentes do material particulado originam-se, geralmente, tanto em emissões diretas por fontes poluidoras (naturais ou antropogênicas) ou de origem primária, como, também pelo processo físico-químico de “transformação gás-partícula”, ocorrido na própria atmosfera ou de origem secundária.

Algumas propriedades mensuráveis de aerossóis, sumarizadas na Tabela 1, são especialmente relevantes para conhecer seus efeitos climáticos. Pelo fato de que os aerossóis não se encontram bem misturados na atmosfera, seus efeitos climáticos e outros efeitos ambientais dependem da localização, para o qual é necessário conhecer as distribuições horizontais e verticais. Medições dessas propriedades são necessárias para avaliar o estado atual da atmosfera e para confirmar resultados de modelos (BOND, 2002). Embora as propriedades físico-químicas (concentração, composição, tamanho de partícula) governem o transporte e destino dos aerossóis na atmosfera, as propriedades óticas (albedo de espalhamento simples, espessura ótica) controlam a interação com a radiação solar.

Tabela 2.1 -: Propriedades climaticamente relevantes de aerossóis

Características	Propriedades físico-químicas	Propriedades óticas	Fatores governantes
Abundância	Concentração	Espessura Ótica *	Emissões, formação atmosférica, transporte, remoção
Absorção	Conteúdo de <i>Black carbon</i> ou outro material absorvente de luz	Albedo de espalhamento simples **	Fração relativa de aerossol absorvente de luz, absorção por unidade de massa
Tamanho	Fração fina, distribuição de tamanho	Coefficiente de Angstrom	Tipo de fonte (partículas pequenas de gases ou combustão; partículas grandes de abrasão ou ressuspensão)
Número partículas	Número partículas	--	Emissões de partículas e gás precursor, concentração de partículas, meteorologia
Interação com Vapor de água	Crescimento com a umidade como núcleo de condensação de nuvens	--	Composição química

* *Espessura ótica mede a quantidade total de luz atenuada pelo aerossol em uma parcela de ar.*

** *Albedo de espalhamento simples é a fração de luz atenuada causada por espalhamento (reflexão): 1 para partículas totalmente refletivas e 0 para partículas totalmente absorvedoras.*

2.1.1 Processos de formação e sumidouro de aerossóis

Os processos físicos e químicos que determinam a forma da distribuição do tamanho do aerossol (distribuição de massa, superfície e número em função do diâmetro da partícula) podem ser resumidos em processos que ocorrem dentro do elemento de volume em estudo: nucleação, condensação e coagulação, e os processos de transporte para dentro e fora do elemento de volume como a difusão e a sedimentação. Tradicionalmente a conversão gás para partícula na atmosfera ocorre quando as espécies voláteis atingem uma determinada concentração que excede sua pressão de vapor de equilíbrio, resultando termodinamicamente no processo de condensação (RAES, et al., 2000).

A Figura 2.1 mostra de forma geral os processos micro físicos que influenciam a distribuição de tamanho e composição química do aerossol atmosférico, ressaltando a variação de tamanhos que estão envolvidos na formação e evolução das partículas de aerossol. Tradicionalmente, os aerossóis atmosféricos são divididos em duas classes de tamanho: moda fina ($D_p < 1\mu\text{m}$) e moda grossa ($D_p > 1\mu\text{m}$), onde D_p é o diâmetro da partícula, refletindo os dois maiores mecanismos de formação: primário e secundário. No entanto, ambas populações de partículas superpõem-se no intervalo de diâmetros de 0.1-1 μm (RAES, et al., 2000). As partículas são definidas em modas de diâmetro: Partículas na moda de acumulação ($0.1\mu\text{m} < D_p < 1\mu\text{m}$), Partículas na moda de Aitken ($0.01\mu\text{m} < D_p < 0.1\mu\text{m}$), Partículas na moda de nucleação ($D_p < 0.01\mu\text{m}$), partículas na moda grossa ($D_p > 1\mu\text{m}$).

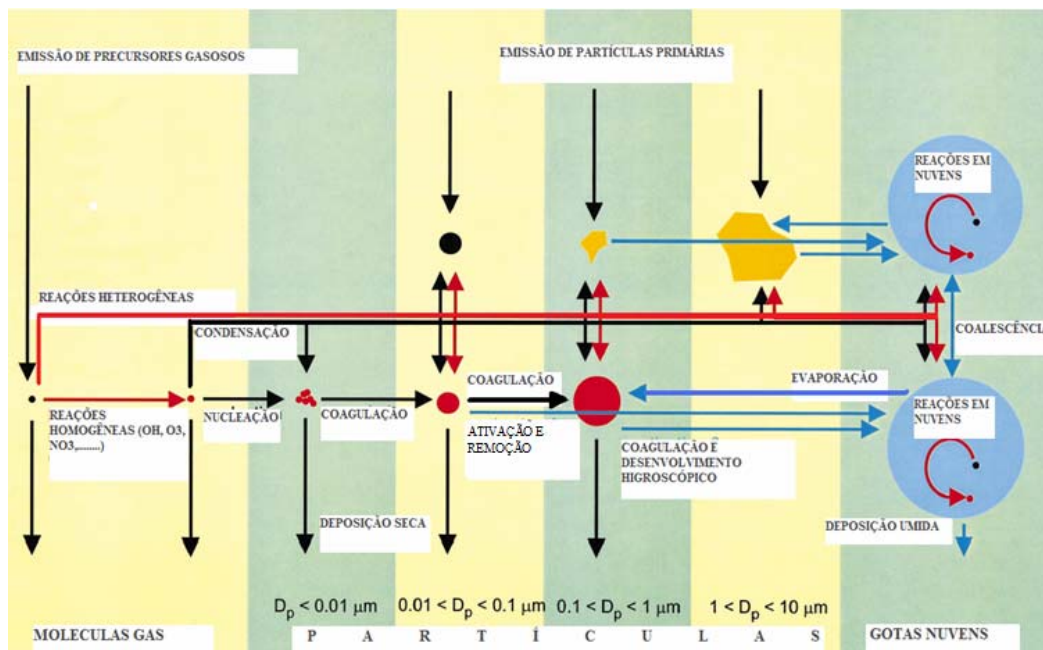


Figura 2.1 - Esquema dos processos micro físicos que influenciam a distribuição de tamanho e a composição química do aerossol atmosférico.
Fonte: Adaptado de Raes et al. (2000).

Partículas primárias que são derivadas da ruptura e suspensão da massa do material pelos ventos, tal como sais marinhos, poeira do solo, e material biológico, têm muita de sua massa associada com partículas de diâmetro excedendo $1 \mu m$ (RAES et al., 2000). Devido a sua pequena concentração e grande tamanho, as partículas primárias geralmente não coagulam, embora elas possam misturar-se com outras espécies através de intercâmbio de massas com a fase gasosa (RAES et al., 2000).

Os aerossóis secundários são formados por transformação de compostos gasosos para a fase líquida ou sólida. Isto ocorre quando a concentração do composto na fase de gás excede sua pressão de vapor de equilíbrio acima da superfície de aerossol (RAES et al., 2000). As moléculas do gás estão tipicamente na faixa de tamanho de $10^{-4} - 10^{-3} \mu m$. O agrupamento das moléculas de gás (nucleação) produz aerossóis ultrafinos na faixa de tamanho de $10^{-3} - 10^{-2} \mu m$ (SEINFELD; PANDIS, 1998). Esses aerossóis ultrafinos se

desenvolvem rapidamente para tamanhos na moda do aerossol fino de 0,01 – 1µm por condensação de gases e por coagulação (colisão entre partículas durante seu escoamento aleatório). Essas partículas são pequenas para precipitar em razões significantes, e são removidas principalmente da atmosfera por remoção por formação de nuvens e subsequente precipitação (ou por remoção direta por gotas de chuva). As partículas na moda grossa emitidas por ação do vento são similarmente removidas por precipitação. Elas sedimentam em uma razão importante, proporcionando outro caminho para a sua remoção. A velocidade de deposição de uma partícula de 10 µm no nível do mar é de 1,2 cm.s⁻¹, comparado com 0,014 cm.s⁻¹ para uma partícula de 0,1 µm, onde a velocidade de deposição é definida como a razão do fluxo de deposição do poluente específico em relação a concentração de poluente (SEINFELD; PANDIS, 1998).

Outro importante mecanismo de desenvolvimento é por processos químicos em nuvens de não precipitação (HOPPEL et al., 1994). Este processo começa com a ativação do aerossol, pela captação de água, uma vez que o vapor de água é supersaturado acima de certo limite crítico. De acordo com a teoria clássica de Köhler, a supersaturação por ativação depende do material solúvel na partícula e da sua higroscopia, quer dizer, a tendência do material, uma vez dissolvido a diminuir a pressão de vapor de água sobre a solução (PRUPPACHER; KLETT, 1980).

2.1.2 Importância das Partículas atmosféricas

2.1.2.1 Efeitos no balanço radiativo

Um feixe de radiação é espalhado por uma partícula em seu percurso quando a direção de propagação é alterada sem que processos de absorção tenham acontecido. O espalhamento pode ter lugar por reflexão, refração ou difração do feixe radiativo. Define-se Eficiência de Espalhamento de uma partícula como a probabilidade de um fóton incidente sobre a partícula ser espalhado. O espalhamento é máximo quando a partícula possui raio correspondente ao comprimento de onda da radiação incidente. Partículas maiores também espalham a radiação enquanto partículas pequenas são ineficientes espalhadores de radiação. Os aerossóis atmosféricos são eficientes espalhadores da radiação solar devido ao seu tamanho ser da mesma ordem do comprimento de onda da radiação (JACOBSON, 2001). Algumas partículas de aerossóis, como a fuligem ou aerossol *Black Carbon* absorvem fortemente a radiação solar incidente. Outros contribuintes, como a poeira do deserto e algumas espécies de carvão orgânico absorvem em menor quantidade a radiação solar, especialmente na faixa da luz verde e vermelha, onde o BC absorve fortemente. O balanço entre o espalhamento e a absorção determina se o efeito radiativo dos aerossóis resulta em aquecimento ou resfriamento da atmosfera (BOND, 2002). Bergstrom et al, 2002, afirmam que o albedo de espalhamento simples para uma mistura de BC e aerossol não absorvente diminui com o comprimento de onda no espectro solar.

A Figura 2.2 mostra a variação da eficiência do espalhamento para radiação com $\lambda=0.5 \mu\text{m}$ em função do diâmetro da partícula espalhadora.

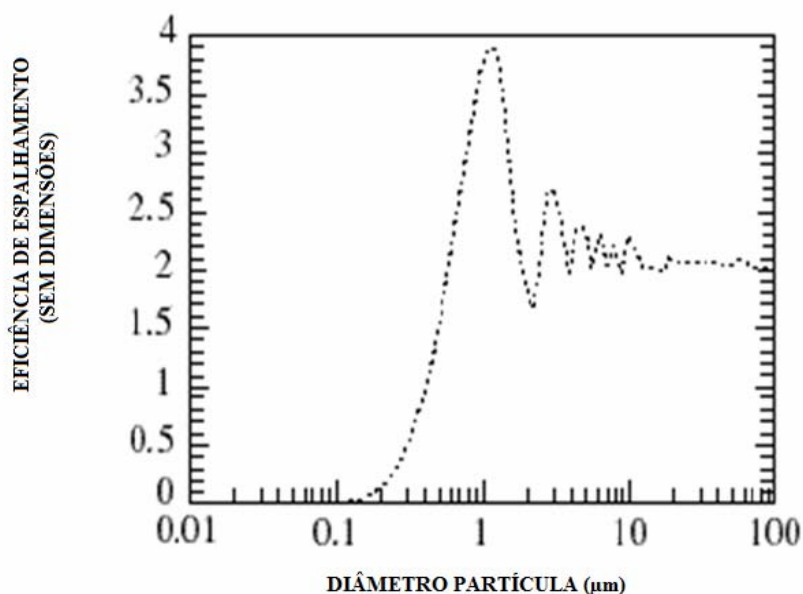


Figura 2.2. - Eficiência de espalhamento da luz verde ($\lambda=0.5 \mu\text{m}$) por uma esfera de água líquida como função do diâmetro da esfera.
 Fonte : Adaptado de Jacobson (1998).

Partículas de aerossóis podem influenciar o clima em escalas regionais e globais através de interações diretas, atuando como centros espalhadores ou absorvedores da radiação solar (JACOBSON, 2001). Os aerossóis também influenciam na formação das nuvens e na precipitação. Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2007) as contribuições antrópicas para os aerossóis (principalmente sulfato, nitrato, *Black Carbon*, carbono orgânico e poeira) juntas produzem um efeito de resfriamento, com uma forçante radiativa direta de $-0,5$ ($-0,9$ a $-0,1$) W.m^{-2} e um forçamento indireto do albedo das nuvens de $-0,7$ ($-1,8$ a $-0,3$) W.m^{-2} . No relatório do 2007, o IPCC estimou pela primeira vez, o forçamento radiativo do *Black Carbon* resultante de emissões de combustível fóssil em $+0,2 \text{ W.m}^{-2}$, e o forçamento radiativo do *Black Carbon* por meio de seu efeito sobre a superfície albedo de neve e gelo em mais $+0,1 \text{ W.m}^{-2}$. Outros estudos e o testemunho público de muitos dos cientistas mencionados no relatório do IPCC, estimam que as emissões de *Black Carbon* sejam a segunda maior causa de

aquecimento global, depois das emissões de CO₂ (JACOBSON, 2007). Além disso, concluem que a redução dessas emissões pode ser a estratégia mais rápida para desacelerar a mudança climática.

2.1.2.2 Efeitos na saúde

Adicionalmente aos efeitos na atmosfera, os aerossóis têm sido relacionados a efeitos adversos na saúde em vários estudos. Segundo o guia para a qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2006), a interpretação de pesquisas encontradas sobre exposição e riscos são complicadas devido à heterogeneidade na composição dos diferentes componentes, tanto física quanto química, da variação dos danos em função do tamanho da partícula, características físicas, composição química e fontes. As partículas são classificadas por suas propriedades aerodinâmicas, que determinam os processos de transporte e remoção e os locais de deposição e alojamento dentro do trato respiratório (WHO, 2006), variando essa denominação dependendo da área de estudo: nas ciências atmosféricas, na epidemiologia e na qualidade do ar (RAES et al., 2000). Assim, se denominam partículas finas em ciências atmosféricas aquelas partículas de diâmetro menor que 1 µm, enquanto que em epidemiologia esta definição aplica-se a partículas com diâmetros menores que 2,5 µm (RAES et al., 2000). As diferenças das propriedades aerodinâmicas entre partículas são usadas por muitas técnicas de amostragem de partículas: particulado total em suspensão (PTS), material particulado menor que 10 µm (PM₁₀), material particulado menor que 2,5 µm de diâmetro aerodinâmico (PM_{2.5}).

O guia para a qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2006) fornece os padrões para esses dois indicadores. Por definição, PM₁₀ e PM_{2.5} e são referidos como material particulado grosso e fino, respectivamente. PM₁₀ são suficientemente pequenas para penetrar a região do sistema respiratório superior. A fração fina (PM_{2.5}), é uma fração onde as partículas têm grande

probabilidade de alojar-se nos condutos menores e nos alvéolos pulmonares. A Figura 2.3 mostra as regiões de deposição dos aerossóis no trato respiratório, em função do diâmetro da partícula.

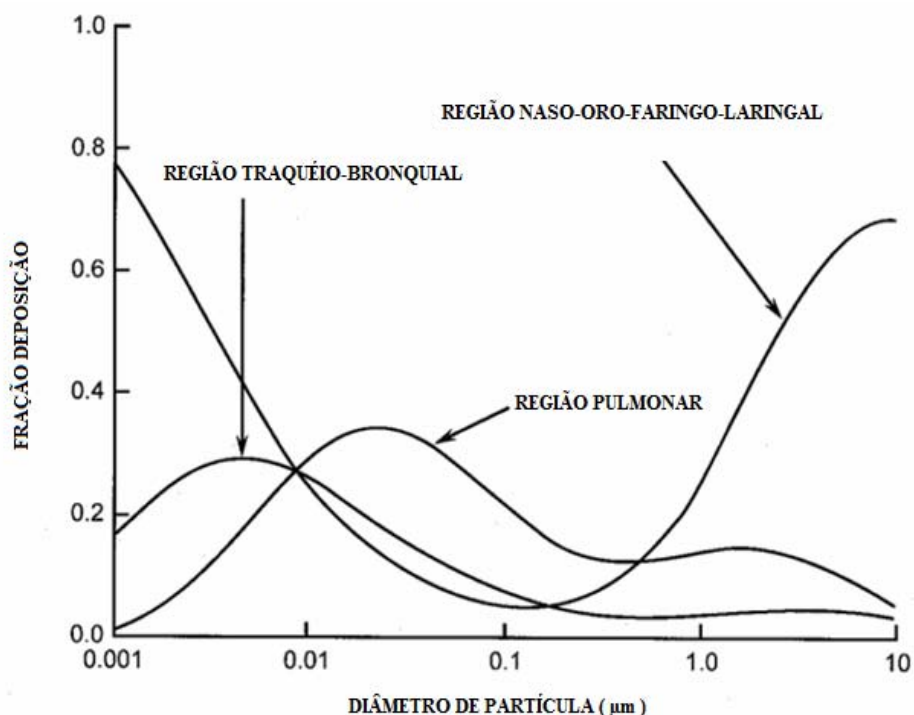


Figura 2.3 - Fração de deposição de aerossol para várias regiões do aparelho respiratório, em função do diâmetro da partícula.
Fonte: adaptado de Yeh (1996).

2.1.2.3 Transporte atmosférico

O ciclo de vida do aerossol troposférico está relacionado diretamente com o sistema Química da atmosfera-Clima . O tempo no qual acontecem muitos dos processos micro-físicos do aerossol varia de dias até semanas, assim sendo muito maior que o tempo de residência do aerossol na região de atmosfera em estudo: marinha, continental ou troposfera livre. Devido a este fato para ter um conhecimento básico dos aerossóis em escala global requer do conhecimento

e integração tanto dos processos micro-físicos que envolvem sua formação quanto à dinâmica atmosférica de longa escala (RAES et al., 2000).

Do ponto de vista da dinâmica da atmosfera, o conhecimento dos ventos no local de estudo não é suficiente para a determinação da origem das massas de ar, porque o vetor velocidade em parte é devido a movimentos de rotação, e não de translação das massas de ar. É preciso conhecer a trajetória seguida pelas mesmas e somente através do conhecimento dinâmico da atmosfera é que se pode mapear esses deslocamentos. Assim, uma ferramenta importante para o estudo de transporte dos contaminantes atmosféricos, em diferentes níveis de pressão, é o cálculo das trajetórias de massas de ar em função do tempo (DOTY; PERKEY, 1993). Esses cálculos baseiam-se em parâmetros de entrada tais como: campos de ventos (horizontal e vertical), altura geopotencial, temperatura potencial, níveis de pressão. Estes valores correspondem a dados provenientes de diversas fontes na utilização de programas computacionais para a resolução das equações de movimento das parcelas de ar e na aplicação de técnicas de interpolação para o cálculo dos valores desconhecidos em pontos irregulares (MERRIL et al., 1986).

O transporte a longas distâncias de gases-traço e partículas de aerossóis segue o padrão de circulação atmosférica, fazendo, por exemplo, com que as emissões da floresta amazônica saiam do continente sul-americano por duas vias principais: o oceano Pacífico tropical e o Oceano Atlântico sul (FREITAS et al., 2005). Os movimentos convectivos auxiliam este transporte, fazendo com que sob determinadas condições atinjam inclusive a região do Caribe (ANDREAE et al., 2001). Pereira et al., 2006, explicou o transporte de BC de áreas de queima de biomassa no Brasil para o norte da península Antártica por um mecanismo acoplado intermitente entre a circulação regional de jatos de baixos níveis e a passagem de sistemas frontais.

2.2 Composição química dos aerossóis atmosféricos

Os aerossóis atmosféricos são constituídos por íons inorgânicos e orgânicos solúveis em água (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e outros), elementos inorgânicos insolúveis em água (argilo-minerais, óxidos de Fe e metais co-precipitados, e outros), carbono grafítico, hidrocarbonetos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e outros) e material biogênico (pólen, fragmentos de vegetais, bactérias e outros).

A acidez dos aerossóis é definida por seus precursores residentes na atmosfera na fase gasosa e aquosa (SIOUTAS; KOUTRAKIS, 1996). Acidez forte refere-se principalmente ao ácido sulfúrico ou a partículas ácidas parcialmente neutralizadas, enquanto que acidez fraca inclui um número de espécies orgânicas e inorgânicas (fenóis, ácidos carboxílicos, ácido nitroso, ácido clorídrico, etc). Estudos de campo indicam uma homogeneidade espacial em partículas de forte acidez sobre longas áreas geográficas e ocorrem principalmente durante períodos quentes e muitas vezes ocorrem simultaneamente a episódios de smog fotoquímico (THURSTON et al., 1992).

A produção de ácido sulfúrico na atmosfera ocorre principalmente através da foto-oxidação de dióxido de enxofre com radicais hidroxilas. A reação na fase aquosa de SO_2 com H_2O_2 é também um caminho para produzir ácido sulfúrico já que ele ocorre também em horas noturnas (SIOUTAS; KOUTRAKIS, 1996).

O ácido nítrico é formado principalmente através da reação de foto-oxidação de NO_2 e OH. Durante o período noturno acontece a reação entre NO_2 e O_3 para formar NO_3 , o qual reage com NO_2 para formar N_2O_5 , o qual reage com o vapor d'água para dar HNO_3 aquoso.

O carbono elementar (CE) é formado por cadeias de átomos de carbono apresentando uma estrutura micro-cristalina semelhante à do grafite. Na estrutura grafítica cada átomo de C apresenta elétrons π com elevada mobilidade, os quais são responsáveis pela característica de absorção

luminosa. A sua capacidade de adsorção de poluentes gasosos deriva das características químicas e da grande área específica das partículas. Devido aos defeitos estruturais nos micro-cristais grafíticos, existem muitos elétrons desemparelhados que funcionam como centros ativos na adsorção e reação catalítica dos poluentes gasosos (ALVES, 2005). Estudos sobre a composição elementar das partículas na região da Amazônia têm mostrado que, durante a estação seca, a emissão de BC está associada a elementos conhecidos por traçadores de emissões de queimadas como, por exemplo, potássio (K) e fósforo (P) (ARTAXO et al., 2002). O carbono orgânico é uma complexa mistura de milhares de diferentes compostos orgânicos e uma pequena porção desses compostos são caracterizados. As fontes principais de emissão de carbono orgânico incluem processos de combustão, fontes geológicas (combustíveis fósseis) e fontes biogênicas.

Uma importante parte de partículas de aerossol secundário na atmosfera é composta por matéria orgânica formada secundariamente e resultante da oxidação de compostos orgânicos.

As partículas biogênicas possuem origens bem diferentes, a citar: pólen, esporos, bactérias, fungos, fragmentos de folhas, excrementos e fragmentos de insetos. Em áreas florestadas as partículas biogênicas se encontram na fração grossa, com diâmetros maiores que 2 μm (ARTAXO et al., 2006).

2.3 Morfologia dos aerossóis atmosféricos

Quanto à morfologia, geralmente as partículas grossas em fase sólida são as que têm formas geométricas mais irregulares (por exemplo, partículas sólidas de amianto têm formas de finíssimas agulhas), enquanto as grossas na fase líquida são quase sempre aproximadamente esféricas. Já as partículas finas tendem a apresentar-se em forma esférica, em consequência do processo de sua geração (a transformação gás- partícula).

Um estudo feito em Belgrado (MICIC et al., 2003) sobre caracterização de aerossol troposférico usando técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e técnicas de análise semiquantitativas de Dispersão de Energia de raios X (DEX) mostrou para partículas carbonáceas e de fuligem a diferença tanto morfológica quanto de composição que existe entre elas, dependendo do tipo de fonte e condições de queima do combustível. A Figura 2.4 apresenta as partículas de fuligem da combustão da madeira a baixas temperaturas (usadas juntamente com o carvão como combustível para aquecimento de residências). Essas partículas são grandes ($\sim 10\mu\text{m}$), altamente porosas e semelhantes ao material da madeira. As mesmas partículas podem também ser produzidas por incêndios florestais.

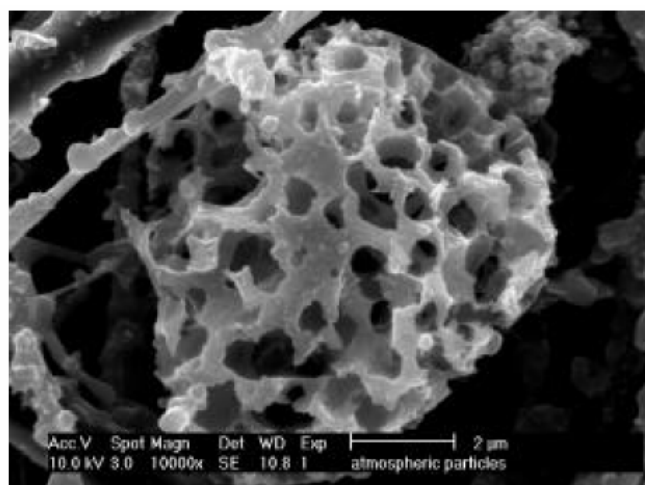
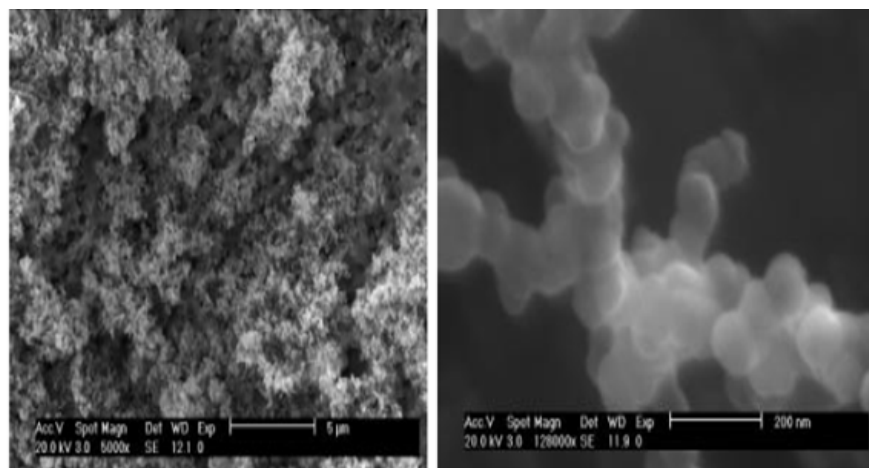


Figura 2.4 - Partícula de Black carbon– fuligem da combustão de madeira.
Fonte: Micic et al. (2003).

Existem quatro tipos diferentes de partículas de fuligem gerados pela queima de combustíveis fósseis: provenientes de motores de combustão interna, de fornos industriais, de usinas de energia de carvão e de aquecedores de baixa temperatura. A Figura 2.5 apresenta um grupo de partículas finas de fuligem geradas por processos de combustão sob altas pressões e temperaturas nos motores de combustão interna. Elas representam módulos semelhantes de cadeia de esferas de fuligem, encontrando-se cada esfera individual em

tamanhos de 10-50 nm. Ao contrário, partículas de fuligem geradas por fornos industriais a alta temperatura são muito maiores nas suas dimensões.



(a)

(b)

Figura 2.5 - (a) grupo de partículas finas geradas por motores de combustão interna. (b) Alta ampliação (128.000 X) destaque de grupo de fuligem fina.
Fonte: Adaptado de Micic et al. (2003).

Isso poderia ser explicado em termos das diferenças de combustíveis e condições de combustão. Em um motor de combustão interna a explosão da mistura de ar e hidrocarbonetos produz pequenas esferas de fuligem, enquanto que nos fornos industriais a combustão é contínua e de baixa pressão de óleo pesado e coque, sob condições bem mais leves que nos motores de combustão interna. Como consequência as partículas de fuligem originadas de fornos industriais são de diâmetros maiores e não tem formas tão bem definidas. A Figura 2.6 apresenta as partículas de fuligem originadas de fornos industriais de alta temperatura.

As dimensões médias deste tipo de partículas são da ordem de 2-10 μm . Há uma diferença entre partículas originadas de fornos e queimadores industriais, e aqueles originados das usinas de energia. Partículas de fuligem das usinas de energia são misturadas com outras partículas voláteis geradas no processo.

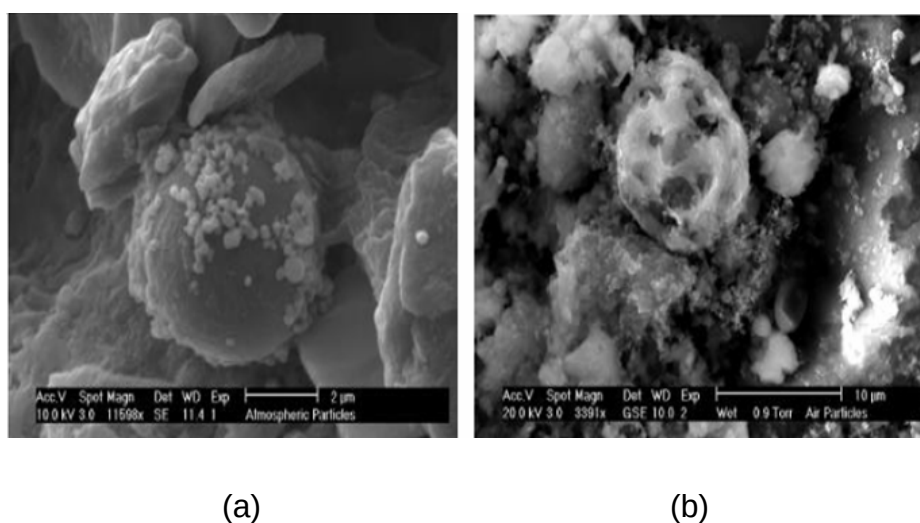


Figura 2.6 - (a) conglomerado de partículas de Black carbon - fuligem e cinza volátil geradas de usinas de energia local. (b) partículas de fuligem de fornos ou queimadores industriais de alta temperatura.

Fonte: Adaptado de Micic (2003).

2.4 Aerossol *Black Carbon*

O aerossol BC é uma espécie de partícula poluente emitida durante a combustão de alguns combustíveis carbonáceos. Sua característica principal é informado por o anel carbono grafítico de seis membros em uma estrutura micro cristalina que mostra um ordenamento local de curto alcance. Essa estrutura tem uma secção de choque de absorção ótica muito grande, conduzindo à extinção da radiação, tanto no infravermelho quanto no visível do espectro eletromagnético, ($10 \text{ m}^2/\text{g}$ no visível). Essa é a maior secção de choque de absorção de material particulado comumente encontrado na

atmosfera. Outras espécies que contribuem na absorção da luz solar são a poeira do deserto e algumas espécies do carbono orgânico, sendo a absorção deles bem menor, especialmente para a luz verde e vermelha, aquela onde o BC absorve fortemente (BOND, 2002).

O aerossol BC é quimicamente inerte. O tempo de permanência na atmosfera varia de uma semana até 10 dias em ausência de precipitação (REDDY; VENKATARAMAN, 2000). Dados ambientais indicam que o transporte de longo alcance é importante para este tempo de vida na atmosfera (HANSEN et al., 1988). A fração carbonácea da matéria particulada consiste em carbono elementar e uma variedade de compostos orgânicos. O carbono elementar tem uma estrutura similar ao grafite impuro e é emitido diretamente para a atmosfera pela combustão. O carbono orgânico é emitido diretamente (carbono orgânico primário) ou é formado “in situ” por condensação de produtos pouco voláteis da foto-oxidação de hidrocarbonetos (carbono orgânico secundário) (SEINFELD; PANDIS, 1998).

E importante notar que os termos usados para qualificar aerossóis carbonáceos podem variar de acordo com o método de medição empregado. Alias o enfoque deste trabalho não é sobre efeitos radiativos. Assim, é definido para este trabalho o termo *Black Carbon* (BC) como a massa de carbono elementar (CE) que absorve a mesma quantidade de luz que as partículas emitidas, embora o carbono que absorve luz possa não ser negro ou sua forma molecular diferir do carbono elementar (STREET et al., 2001). O carbono elementar é muitas vezes referido como “*Black Carbon*”. Há, no entanto uma diferença entre carbono elementar e o BC, sendo o BC todo o carbono que apresenta cor negra e que envolve, portanto também alguns compostos orgânicos complexos. O termo “*Black Carbon*” é uma definição operacional baseada em observações físicas e químicas para a fração de material particulado aerossol que é insolúvel em solventes polares e não polares, é estável em atmosferas de oxigênio puro até temperaturas de 350 °C, a qual

mostra tanto linhas características espectrais Raman de estrutura gráfica quanto características de micro cristalinidade, e é um forte absorvente ótico na região da luz visível e infravermelho (HANSEN E SCHNELL,1991). A definição de BC tem mais aplicabilidade em processos atmosféricos envolvendo interação com a radiação enquanto que a definição de carbono elementar é mais apropriada para descrever as características de reatividade físico-química das partículas carbonáceas.

2.5 Influência dos fatores meteorológicos

A poluição atmosférica é influenciada fortemente pelas condições meteorológicas que determinam o aumento ou diminuição das concentrações de poluentes atmosféricos no ar. Os dois mais importantes aspectos da meteorologia que afetam as concentrações de poluentes no ar são a velocidade dos ventos e a estabilidade (ANTHES, R., 1997). No entanto, estudos como o de Silva Pereira, et al., 2008, mostram que as concentrações de BC são influenciadas por sistemas frontais que atingem SJC, tomando a cidade litorânea de Ubatuba como referência por ficar perto de SJC e por ser o local de referência sobre passagem de sistemas frontais. A circulação geral da atmosfera também interfere na dispersão, uma vez que as grandes massas de ar afetam a circulação local (SANCHEZ - CCOYLLO, 2002).

Os sistemas frontais são formados pelos encontros de massas de ar com características diferentes, como por exemplo, massas de ar polar tanto marinho quanto continental. No encontro de duas massas de ar com características diferentes, como temperatura e umidade, surge uma superfície de descontinuidade estreita e inclinada, chamada de frente nas quais os parâmetros meteorológicos sofrem variações abruptas. Os sistemas frontais atuam na atmosfera aumentando a circulação em superfície, umidade relativa do ar, aumento da camada de mistura e a possibilidade de precipitação, fatores importantes na remoção de poluentes da atmosfera.

Muitos fenômenos de poluição do ar acontecem na parte mais baixa da atmosfera chamada de Camada Limite Planetária (CLP). Camada limite em geral é definida como a camada de um fluido (líquido ou gás) na vizinhança imediata de uma superfície material na qual ocorrem significantes variações e trocas de momentum, calor ou massas entre a superfície e o fluido (ARYA, 2001).

A espessura da CLP sobre superfícies continentais varia sobre um amplo intervalo (dezenas de metros até alguns quilômetros) e depende da razão de aquecimento ou resfriamento da superfície, força dos ventos, rugosidade e características topográficas da superfície, movimentos verticais de larga escala, advecção horizontal de calor e umidade, e outros fatores (ARYA, 2001).

A CLP pode ser dividida em três principais subcamadas: A camada Superficial (CS), a camada de mistura (CM) e zona de entranhamento (ZE) (STULL, 1991). Na CM a turbulência é conduzida convectivamente (fluxo térmico de ar quente) como processo dominante tendo também cisalhamento e ventos no topo dela (fluxo térmico de ar frio descendo do topo das nuvens) que contribui na geração de turbulência. A turbulência resultante tende a misturar calor, umidade e momentum uniformemente na vertical. Poluentes emitidos de fontes de fumaça exibem uma ondulação característica até que aquela parte do efluente emitido no fluxo térmico quente começa a se elevar. A Figura 2.7 mostra uma idealização do fluxo térmico na camada de mistura. Muitas fontes poluentes estão perto da superfície da terra. Assim, concentrações de poluentes se acumulam na camada de mistura enquanto que as concentrações na atmosfera livre permanecem relativamente baixas. Na atmosfera os poluentes são transportados por turbilhões tais como fluxos térmicos; mas a incapacidade dos fluxos térmicos de penetrar muito longe da ZE significa que a esta atua como uma tampa para os poluentes também. O acúmulo de poluentes abaixo desta “camada de inversão” é comum em regiões de alta

pressão, e algumas vezes conduzem a alertas de poluição em grandes comunidades (STULL, 1991).

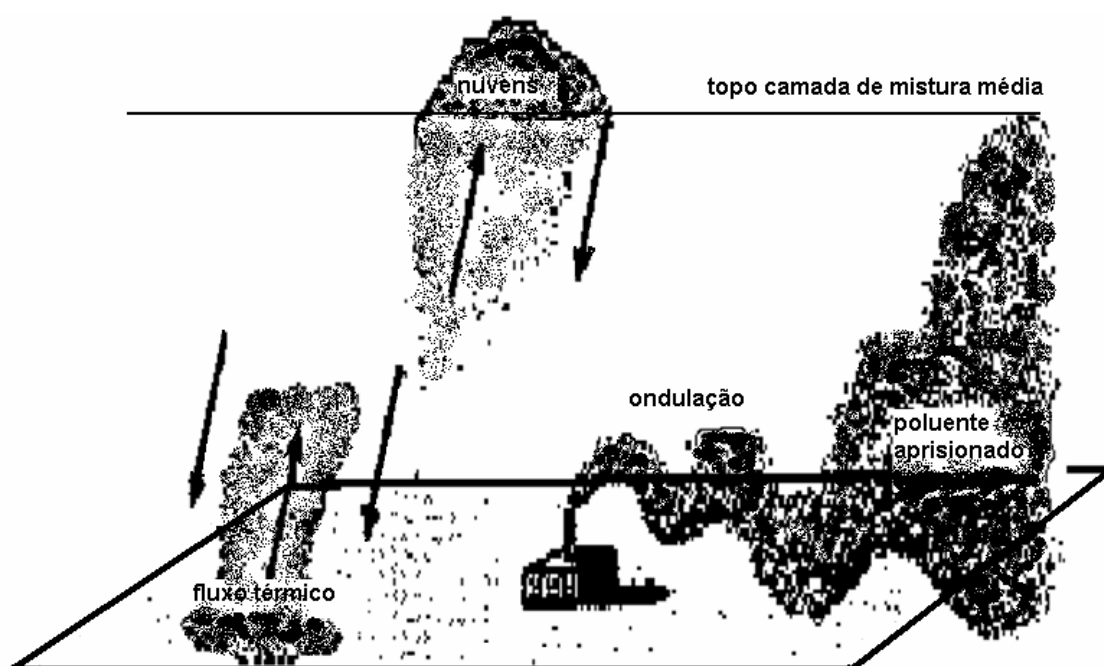


Figura 2.7 - Idealização do fluxo térmico em uma camada de mistura.
Fonte : Adaptado de Stull (1991).

Meia hora após o por do sol, os fluxos térmicos terminam para formar (em ausência de advecção de ar frio) a camada residual, com a conseguinte queda da turbulência na antiga camada bem misturada. Essa camada residual (CR) é neutralmente estratificada, resultando em turbulências que são muito próximas em intensidade e direção. Como resultado, plumas de fumaça emitidas na CR tendem a dispersar em razões iguais nas direções vertical e horizontal, criando uma pluma em forma de cone, como mostra a Figura 2.8. Poluentes não passivos podem reagir com outros constituintes durante a noite para criar compostos que não foram originalmente emitidos da superfície (STULL, 1991). As Figuras 2.9 e 2.10 mostram os casos onde o poluente é emitido acima da

camada superficial noturna e como afeta o desenvolvimento da nova CM na dispersão de poluentes, respectivamente.

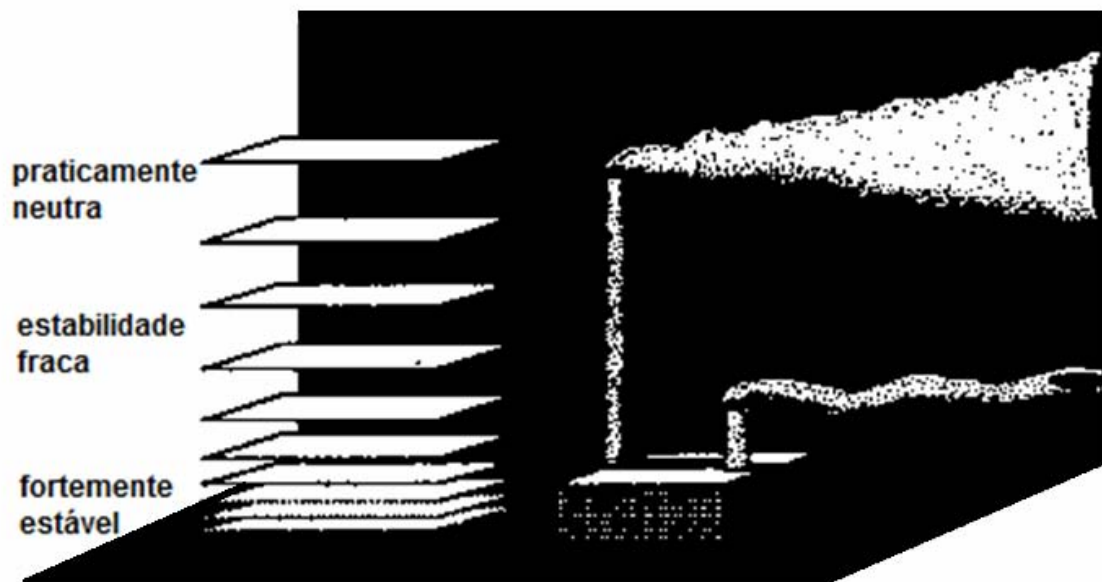


Figura 2.8 - Estabilidade estática diminuindo com altitude na camada limite noturna.
Fonte: Adaptada de Stull (1991).

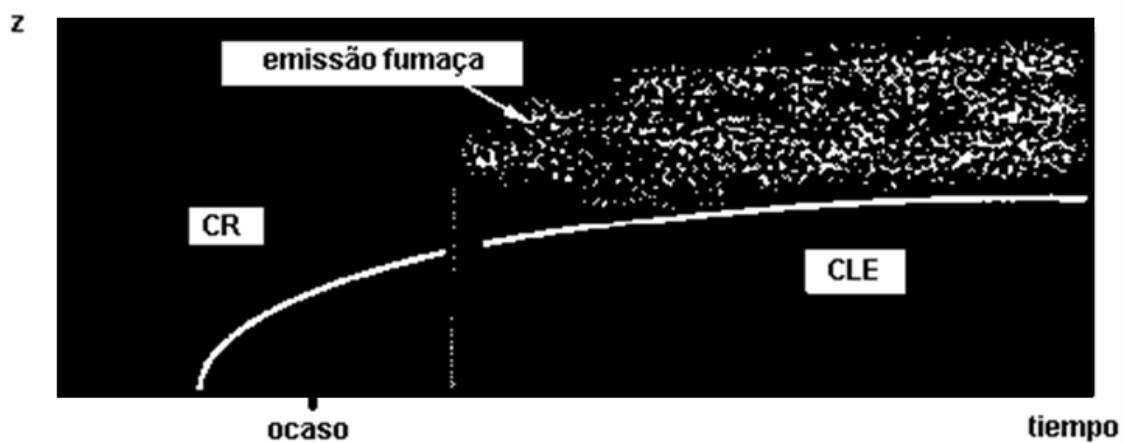


Figura 2.9 - A dispersão de fumaça quando o topo se desenvolve acima da camada limite neutra enquanto sua parte baixa é detida pela camada estável.
Fonte: Adaptada de Stull (1999).

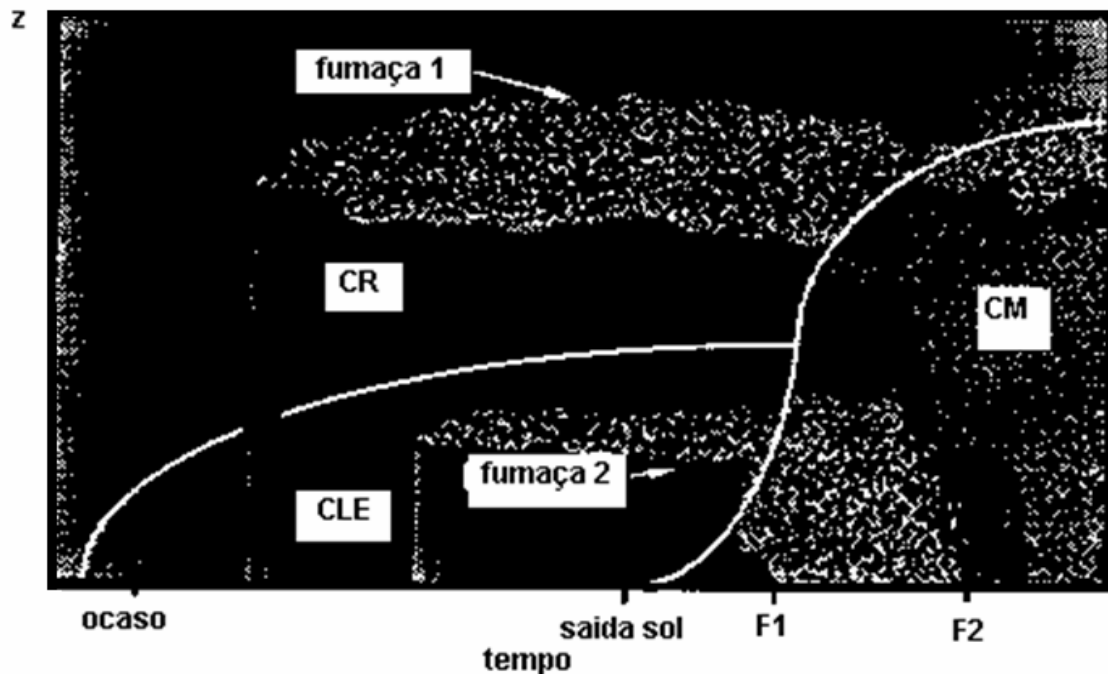


Figura 2.10 - Representação esquemática do processo de fumigação, onde a camada de mistura desenvolvida traz fumagens elevadas para baixo em direção à superfície. Fumaça 1 é fumigada no tempo F1 enquanto a fumaça 2 é fumigada no tempo F2.

Fonte : Adaptada de Stull (1991).

3 METODOLOGÍA

3.1 Local de amostragem

A amostragem de aerossol BC para este estudo foi feita nas dependências do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), situado na Avenida dos Astronautas, 1758, Jardim da Granja, município de São José dos Campos, São Paulo, nas coordenadas 23°12'41"S e 45°51'37"O. O município localiza-se a leste no estado de São Paulo, a 97 km da cidade de São Paulo, no médio vale do Paraíba do Sul, Possui uma população de mais de 600 mil habitantes e uma área total de 1099,60 Km², dos quais 361,65 Km² estão no perímetro urbano (32,92%) e 61,04% em área de preservação ambiental. O número de veículos cadastrados até dezembro de 2007 é de 260.265, dos quais 185.168 são automóveis, 1.136 ônibus, 6.293 caminhões, 39.870 motos e outros 26.767 (PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, 2008).

O município é cortado no sentido Leste-oeste pela rodovia federal BR-116 (Presidente Dutra) e pela estrada de Ferro Central do Brasil, depois rede ferroviária federal (RFFSA), hoje concedida à empresa MRS logística. As duas vias ligam o Rio de Janeiro a São Paulo. No sentido norte-sul, existem rodovias que ligam São José dos Campos aos municípios do sul de Minas e Campos do Jordão e a Caraguatatuba, com conexão para os demais municípios do litoral norte do Estado, inclusive o Porto de São Sebastião. A Figura 3.1 mostra as principais rodovias que influenciam diretamente no ponto de monitoramento de aerossol BC no INPE de São José dos Campos.



Figura 3.1 – Principais rodovias que circundam o local de amostragem.
Fonte: Adaptada de São José em dados (2008).

O clima segundo a classificação de Koeppen e de Cwa é Mesotérmico Úmido com estação seca no inverno. As precipitações mais abundantes ocorrem no mês de janeiro. No verão de 2007 a média de temperatura máxima foi de 30,7 °C. No inverno a média da temperatura mínima foi de 14,1 °C. A temperatura média anual alcançada em 2007 foi de 21,5 °C. A altitude do município varia de 550 m e 690 m com uma média de 600 m acima do nível do mar (PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, 2008). O setor industrial de São José dos Campos conta com um parque industrial moderno, diversificado e em ampliação, destacando-se no cenário nacional por apresentar três fortes segmentos de empresas e respectivas cadeias produtivas: o automotivo, o petrolífero e o aeroespacial. Segundo cifras do Ministério de Trabalho e Emprego o número de estabelecimentos industriais no município reportado em janeiro de 2008 foi de 1.428 (PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, 2008).

A Figura 3.2 é uma carta imagem de SJC, São Paulo- Brasil, do satélite Landsat produzida na divisão de geração de imagens (DGI) do INPE, em escala 1:50.000 com a localização do ponto de coleta de dados meteorológicos e de aerossol BC.



Figura 3.2 - Carta imagem de São José dos Campos, São Paulo- Brasil. Satélite Landsat, com localização do ponto de amostragem.
Fonte: CPTEC – INPE. Escala: 1:50.000.

3.2 Equipamento utilizado

O Aerossol Black Carbon foi medido em tempo real com um AETALÔMETRO, modelo AE-9 fabricado pela Magee Scientific. O equipamento é constituído por uma bomba que força a passagem de um determinado volume de ar por um

filtro de fibra de quartzo; uma fonte de radiação eletromagnética (lâmpada); sensores óticos e eletrônicos e um computador conectado em regime dedicado a estes sensores. O princípio deste instrumento baseia-se nas propriedades de absorção do aerossol BC (HANSEN et al., 1991). O aerossol presente no ar e que contém BC é retida no filtro, e, a intervalos previamente determinados, o equipamento interrompe o fluxo de ar e comanda o acendimento da lâmpada instalada no interior do cilindro e esta permanece acesa para realização da medida. Dois sensores óticos captam a intensidade da luz que passa através do filtro, um posicionado sob a parte limpa do filtro e outro sob o ponto onde as partículas estão retidas. As intensidades observadas pelos sensores são enviadas para um programa que calcula a concentração de BC. A massa de BC acumulada sobre um filtro de fibra de quartzo em uma área S de $0,95 \text{ cm}^2$ é obtida por medições de atenuação óptica e subseqüentes conversões usando um fator de calibração padrão (atenuação específica, σ_a) usado em trabalhos prévios (PEREIRA et al., 2006) feitos com esse aparelho para esse tipo de filtro ($\sigma_a = 19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A Figura 3.3 mostra a estrutura funcional do Aetalômetro.

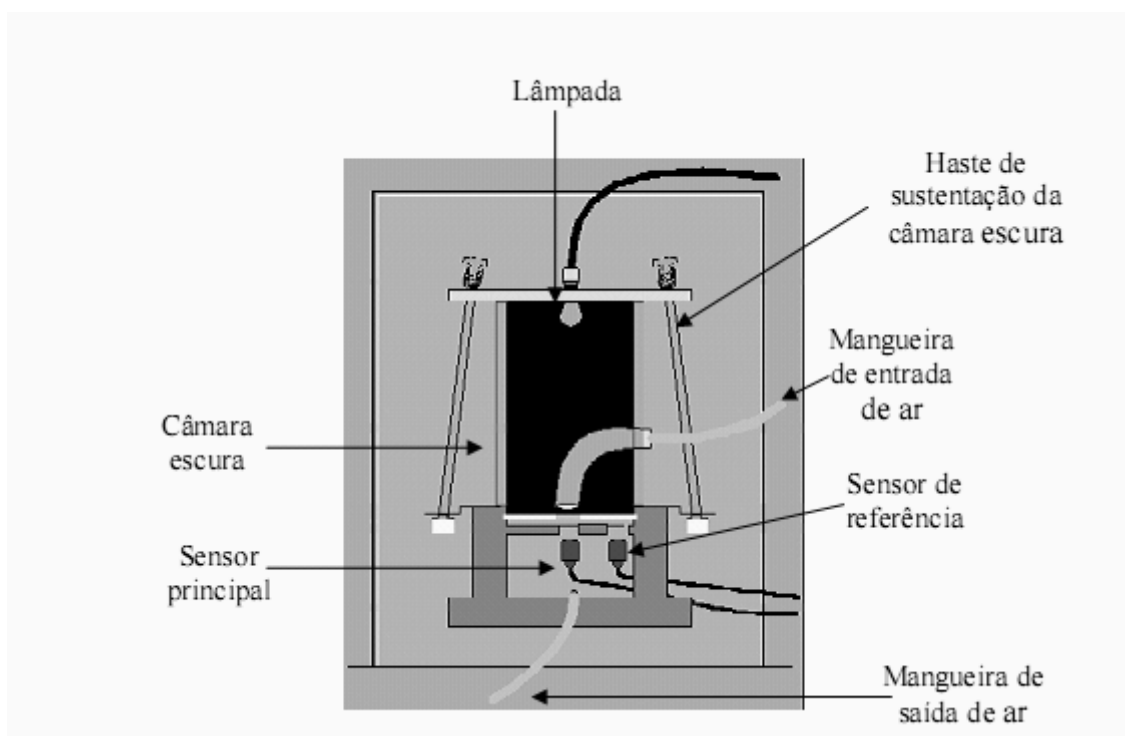


Figura 3.3 – Estrutura funcional do Aetalômetro – modelo AE-9 (Magee Scientific).

O algoritmo que o Aetalômetro usa para calcular o conteúdo de BC de uma corrente de ar é baseado somente nas seguintes medições: Medições dos detectores dos feixes de referência e sensível com a lâmpada desligada, RZ e SZ respectivamente, para determinar o balanço em zero, medições dos detectores dos feixes de referência e sensível com a lâmpada acesa, RB e SB respectivamente, para determinar a intensidade da luz, medições da vazão do ar (Φ) através do sistema.

O fator 100 é inserido por conveniência numérica. A atenuação ótica (*attn*) é assim definida:

$$attn = -100 * \ln\left[\frac{(SB-SZ)}{(RB-RZ)}\right] \quad (3.1)$$

O aumento na atenuação da luz (*attn*) é proporcional ao aumento na carga superficial da concentração de aerossol BC, [BC], sendo expresso por:

$$[BC] = \left[\frac{S}{(\Phi * \sigma_a)} \right] * \left[\frac{\Delta attn}{\Delta t} \right] \quad (3.2)$$

Em alguns casos a concentração de BC pode apresentar valores negativos. Isso ocorre quando a quantidade de BC é muito pequena no intervalo de tempo considerado e há flutuações de voltagem que interferem no ruído do equipamento, porém o fato mais significativo para apresentar esse tipo de erro é devido à absorção de umidade na área amostrada que leva a aumentar a transmitância no sensor sensível, não acontecendo esse aumento no sensor de referência por não ter absorvido umidade essa parte do filtro, e por tanto

diminuir a atenuação no cálculo final a um valor menor que o anteriormente medido.

O instrumento foi operado com uma razão de vazão de ar (ϕ) de aproximadamente 5 litros por minuto (lpm) e o intervalo de tempo entre medições sucessivas (Δt) foi de 10 minutos. Para maiores informações consultar o manual do aparelho “O Aetalômetro AE-9”, Hansen & Snell, 1991.

3.3 Processo de coleta e tratamento de dados do aerossol *Black carbon*

A coleta de dados foi realizada no período de 03 de março de 2008 até 01 de dezembro de 2008. O intervalo de medidas de atenuação e concentração de BC foi feito a cada dez minutos, até atingir o valor máximo de atenuação de 150. Esse valor foi definido como limite máximo de aceitação em função da correlação linear entre atenuação e concentração de aerossol. É nesse momento em que o programa desliga automaticamente o aparelho e o filtro tem que ser trocado por um filtro novo. Os dados de concentração de BC desse período ficam guardados em um arquivo no programa do aparelho, identificado com a sigla BC e a data de início de amostragem na ordem mês-dia-ano. Por exemplo, um filtro colocado no aparelho para começar a amostragem no dia 09 de junho de 2008 cria automaticamente no computador o arquivo BC060908, onde guarda todas as medições feitas a cada 10 minutos até atingir o valor de atenuação máximo ou desligar o aparelho.

O filtro com a amostra de BC é trocado utilizando-se pinças, colocado em um recipiente esterilizado previamente com tampa, para evitar contaminação microbiológica que possa alterar a composição da amostra, e armazenado em uma geladeira para análise posterior de caracterização química e/ou morfológica do aerossol BC. As interrupções na coleta de dados que ocorreram durante o período de estudo ocorreram nalguns casos por falta de energia na estação, outros casos por falhas técnicas no aparelho ou acessórios como a bomba de vazão ou lâmpada, ou por falta de operador quando o aparelho desligou automaticamente e a troca do filtro não foi feita imediatamente. O

equipamento fornece dados de atenuação e concentração de BC num intervalo de 10 em 10 minutos. Porém, devido à ocorrência de valores negativos de concentração de BC, opta-se pelo cálculo manual da concentração horária de BC a partir do valor da atenuação, ambas calculadas a partir da expressão (3.2) e (3.1) respectivamente do item 3.2, e tomando os valores extremos de atenuação obtidos entre cada hora de medidas. Nos casos onde mesmo tomando-se valores extremos horários a concentração calculada de BC continuou negativa, os valores extremos de atenuação foram tomados para duas, ou três horas a mais até se obter a concentração de BC positiva. Assim, o valor de BC horário é determinado dividindo-se a concentração calculada pelo intervalo de hora tomado.

3.4 Coleta e tratamento de dados meteorológicos

Os dados meteorológicos foram adquiridos no site da FUNCATE, através do serviço “stradema web” (<http://strademaweb.funcate.org.br/STRADEMAWEB/>), utilizando-se os dados da estação meteorológica do INPE. As variáveis meteorológicas usadas foram direção e velocidade do vento, pluviosidade, temperatura, umidade, pressão atmosférica e radiação incidente. Os dados são disponibilizados em intervalos de 10 em 10 minutos. Um banco de dados, correspondente ao mesmo período de amostragem do aerossol BC, foi elaborado determinando-se a média horária para cada parâmetro supracitado, utilizando estatística descritiva simples com exceção dos dados referentes à pluviosidade que foram tomados acumulativamente.

3.5 Análise da morfologia e composição química

3.5.1 Morfologia

A caracterização morfológica das amostras de aerossol BC foi feita através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise semi-quantitativa de energia dispersiva de raios X (EDX). O Microscópio eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise

micro-estrutural de materiais sólidos, com alta resolução da ordem de 2 a 5 nm, facilidade de preparo das amostras a serem analisadas e sua capacidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química. As análises foram realizadas no INPE, no Laboratório Associado de Sensores e Materiais, LAS, que conta com o Microscópio Eletrônico de Varredura (scanning microscope) marca JEOL, modelo JSM-5310 (Figura 3.4).



Figura 3.4 - Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 5310, instalado no Laboratório Associado de sensores e materiais (LAS) – INPE, São José dos Campos.

Ele consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, uma unidade de varredura, uma câmara de amostra, um sistema de detectores e um sistema de visualização de imagem. A coluna ótico-eletrônica encontra-se em alto vácuo e consta de um canhão de elétrons que é a fonte que produz o feixe de elétrons primários e do sistema de demagnificação que reduz o diâmetro do feixe eletrônico. A unidade de varredura encontra-se em alto vácuo e consta de duas bobinas eletromagnéticas situadas numa depressão dentro da objetiva, acima da abertura final. O feixe é defletido sobre a amostra na direção X e Y. A

amostra a ser analisada é colocada numa câmara de amostras que se encontra em alto vácuo. A Figura 3.5 mostra a estrutura esquemática do aparelho.

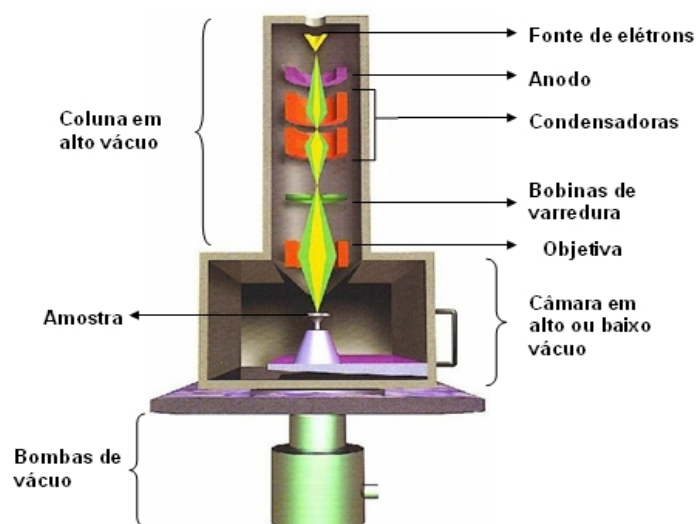


Figura 3.5 - Estrutura Esquemática do Microscópio Eletrônico de Varredura.

O critério de seleção das amostras se baseia na maior concentração de aerossol BC registrada no filtro com o objetivo de obter melhores resultados nas imagens. Para a análise foram selecionados 31 filtros, um deles foi branco, com o filtro sem amostra coletada. Para tratamento de amostras não condutivas tais como coleção de aerossóis depositados sobre filtros, é necessária uma cobertura metálica condutiva, para evitar o fenômeno de carregamento da amostra, que consiste no acúmulo de cargas negativas em amostras não condutoras e que causam distorção da imagem. Neste caso foram utilizadas coberturas com lâminas de ouro na presença de alto vácuo realizados numa metalizadora marca DENTON VACUUM DESK II que faz a cobertura dos filtros por lâminas de ouro de 10 nano gramas por minuto. Após esse processo inicial, a amostra é transferida para a câmara do microscópio

eletrônico onde é bombardeada por um feixe de elétrons primários. A interação desse fino feixe de elétrons de alta energia focalizado sobre a área a ser analisada gera uma série de radiações que são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc., sendo os sinais dos elétrons retroespalhados e secundários os mais importantes para esta técnica. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagens de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os elétrons retro-espalhados fornecem imagem características de variação de composição.

A Figura 3.6 mostra a interação dos elétrons primários com a amostra.

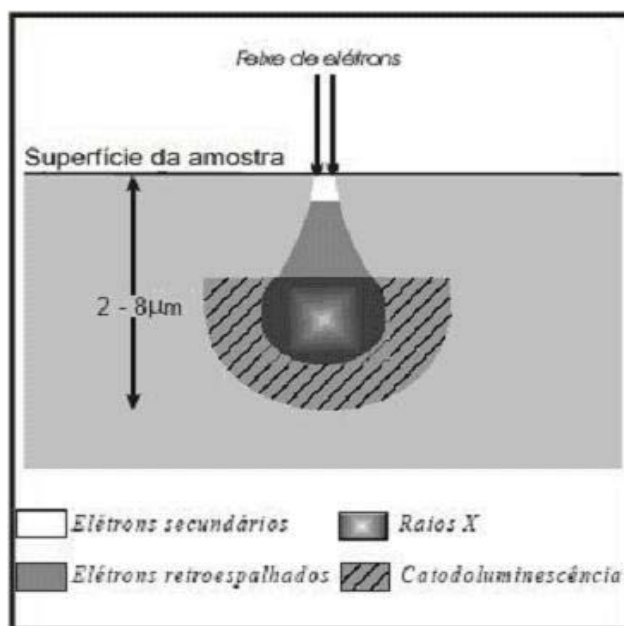


Figura 3.6 – Esquema da Interação dos elétrons primários com a amostra na técnica de MEV.

Este Microscópio Eletrônico de Varredura está associado à técnica de Espectroscopia Dispersiva de Raios-X, (EDX), que determina quantitativa e

qualitativamente a composição química de uma amostra. O princípio desta técnica é a identificação dos raios-x emitidos através da interação inelástica do feixe de elétrons com a amostra. Os raios-X característicos são provenientes de uma transição radiativa onde a diferença de energia é expressa como um fóton de radiação eletromagnética com energia altamente específica. A energia do fóton de raios-X emitido é uma função dos níveis de energia dos átomos e como o nível de energia dos átomos é bem definido e característico de cada tipo de átomo, a energia de fóton de raios-X é específica de cada elemento e contém as informações sobre a composição química de cada espécie. Os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia e mais comumente de baixo número atômico (baixa energia) para elevado número atômico (alta energia) como pode ser mostrado na Figura 3.7, onde se encontra o ordenamento dos números atômicos para os picos da série K. Normalmente são usados picos de energia entre 0 e 10 keV.

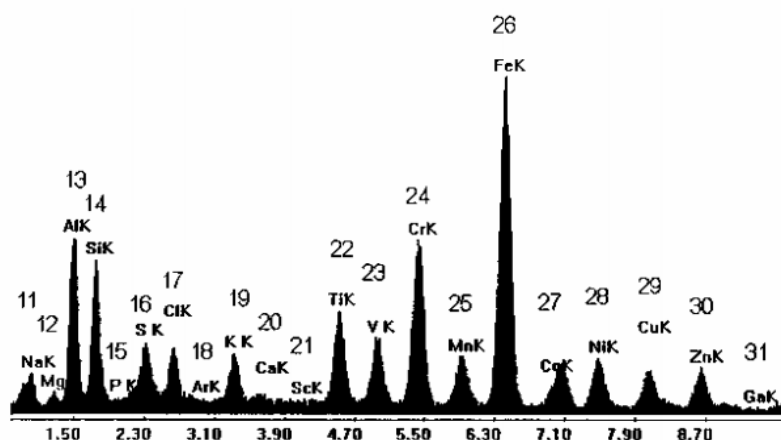


Figura 3.7 - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K.
Fonte : Maliska. (2006).

3.5.2 Cromatografia de íons

Este é um método físico químico de separação de substâncias que apresenta duas fases: uma fase móvel e outra estacionária. A fase móvel, conhecida

como eluente, é encarregada de transportar os analitos (íons a analisar) e é composta de uma solução aquosa podendo ser adicionada sais, solventes orgânicos ou complexantes segundo o analito a analisar, sendo ela sempre polar ou iônica. A fase estacionária é a encarregada de promover a separação entre os íons, já que contém sítios ativos onde acontece a troca iônica e são fabricadas de resinas poliméricas, silicagel modificada, sais inorgânicos, vidros entre outros. A separação ou troca iônica ocorre devido à interação entre os analitos na fase e os sítios ativos na fase estacionária em um fluxo determinado podendo ser medida a quantidade de analito iônico por um detector que é um dispositivo capaz de registrar a passagem de um composto presente no eluente. A Figura 3.8 mostra o processo de troca de íons que acontece nesta técnica.

REMOÇÃO DE CATIONS POR TROCA DE ÍONS



REMOÇÃO DE ÂNIONS POR TROCA DE ÍONS

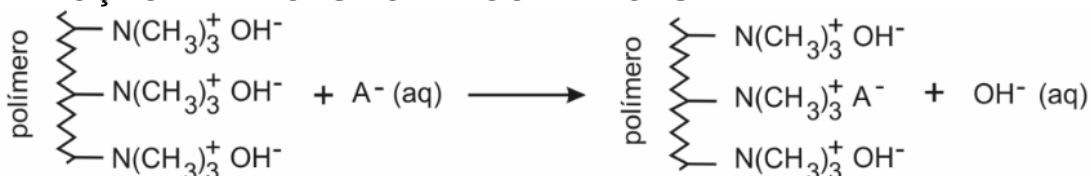


Figura 3.8 – Esquema das reações de troca de íons entre a fase móvel que contém os analitos e a fase estacionária que promove a separação dos íons.

Para a escolha das amostras, devido ao custo alto da análise cromatográfica de todas as amostras, foram selecionadas vinte e cinco amostras, incluindo dois brancos de filtro e um branco de água. Além disso, como um dos objetivos do trabalho é determinar fontes poluidoras, principalmente locais, foi feita uma

avaliação em todos os filtros disponíveis da presença de picos com importantes variações de concentração de BC durante o tempo de amostragem.

Para extrair substâncias inorgânicas solúveis nos aerossóis atmosféricos, Chan et al. (1997) utilizaram 10 ml de água deionizada e agitação por 12 horas. Harrison & Pio (1983) utilizaram água destilada a 70°C por 30 minutos. Zhuang et al. (1999) utilizaram 10 ml de água destilada e banho em ultra-som por 20 minutos. Segundo Appel (1993), o uso de água destilada e tratamento por ultrasom proporcionam uma eficiência de extração em torno ou acima de 98%. Harrison et al. (2003) usou para analisar a metade do filtro de amostragem em frascos de 30 ml de boca grande, 1 ml de propano-2-ol para umedecer o filtro e agregou 9 ml de água destilada deionizada e levou a agitação por 20 minutos. Murrini et al. (2004) utilizou 5 ml de água tipo Nanopure ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) e tratamento com ultrasom por 40 minutos para extrair as substâncias solúveis da matriz do filtro.

Neste trabalho optou-se pela utilização do tratamento por ultra-som. O procedimento adotado foi tal que o filtro contendo a amostra é transferido a um frasco com tampa de polipropileno de 100 ml de capacidade e levado a solução com 50 ml de água ultrapura tipo Milli-Q ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) por meio de pipeta volumétrica, e submetidas a agitação num agitador de ultra-som por um tempo de 4 horas, e deixadas em repouso até o teste ser feito.

A análise foi feita como cortesia no laboratório químico da METHROM PENSALAB, em São Paulo, em um cromatógrafo iônico inteligente marca METHROM modelo PROFESSIONAL IC-850. Ele é denominado inteligente já que cada parte interna do aparelho contem um chip que identifica e otimiza as funções do aparelho desde o software. Ele consiste de um amostrador automático com um injetor conectado a uma bomba que envia a fase móvel para o sistema com alta pressão e mínimo de pulsações possível para minimizar ruídos e o qual é programado pelo software do aparelho para tomar um volume controlado de amostra. Este IC faz análise simultânea de cátions e

ânions, e consta de duas colunas: uma aniônica de fase estacionária composta de aminas quaternárias como sítio ativo trocador aniônico e outra catiônica com fase estacionária composta de grupo carboxilato como sítio ativo trocador catiônico.

A Tabela 3.1 mostra as condições de operação do cromatógrafo iônico METROHM PROFESSIONAL IC-850.

Tabela 3.1 - Condições de operação do cromatógrafo iônico METROHM PROFESSIONAL IC-850.

Parâmetros	Cátions	Ânions
Coluna analítica	<i>Metrosep C 2 150/4.0</i>	<i>Metrosep A supp 5 150/4.0</i>
Volume inserido (µL)	20,0	41,0
Eluente	$H_2C_2O_4$ 2,5 mM L ⁻¹	Na_2CO_3 3,2 mM.L ⁻¹ / $NaHCO_3$ 1,0 mM. L ⁻¹
Fluxo (mL. min ⁻¹)	0,900	0,700
Detector	Condutividade 2	Condutividade 1
Temperatura (°C)	25	25
Tempo análise (min)	16	22

Fonte: Dados obtidos do software do cromatógrafo iônico METROHM PROFESSIONAL IC-850.

No Cromatógrafo Iônico os íons são separados de acordo com seus tempos de retenção característicos, que é o tempo que cada íon interage em troca iônica com a coluna. Essa separação é registrada no detector de condutividade o qual mostra picos característicos para aquele tempo no software do aparelho que faz o cálculo da concentração de cada íon. A Figura 3.9 mostra o cromatograma para o padrão de calibração de ânions de 5 ppm de concentração utilizado na análise das amostras.

Os limites de detecção para os íons analisados são em ($\mu\text{g L}^{-1}$): SO_4^{-2} ($1,0 \pm 0,019$), NO_3^{-1} ($1,0 \pm 0,003$), Cl^- ($1,0 \pm 0,004$), Na^+ ($10,0 \pm 0,04$), NH_4^+ ($10,0 \pm 0,02$), K^+ ($10,0 \pm 0,03$), Ca^{+2} ($10,0 \pm 0,06$), Mg^{+2} ($10,0 \pm 0,02$).

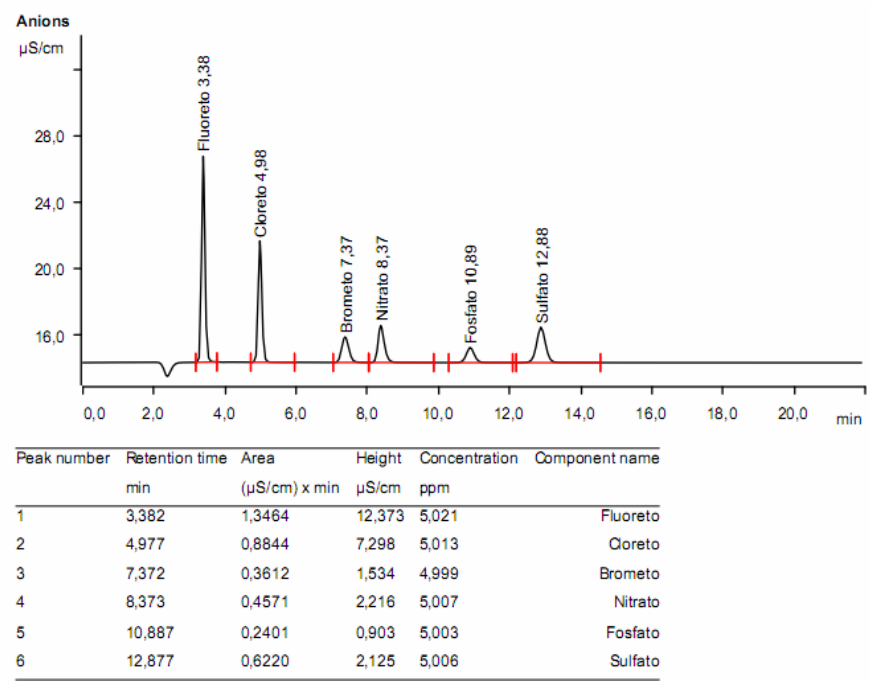


Figura 3.9 - Cromatograma reportado pelo software do cromatógrafo de íons METROHM PROFESSIONAL IC-850 para a análise de ânions da solução multi-padrão de 5 ppm de concentração.

A Figura 3.10 mostra o cromatógrafo iônico Professional IC-850 e seus componentes principais: (1) rack transparente; (2) controle de temperatura; (3) supressor MSM II; (4) detector inteligente; (5) preparação de amostra; (6) Amostrador automático; (7) colunas analíticas inteligentes; (8) software Magic Net.



3.10 – Fotografia do cromatógrafo iônico METROHM PROFESSIONAL IC-850.

3.6 Análise de trajetórias

Para fazer o estudo de trajetórias foi utilizado o modelo matemático HYSPLIT_4.0 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), disponível em <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>. Esta é a mais nova versão de um sistema completo para computar trajetórias de parcelas de ar simples até dispersões complexas e simulação de deposições. Os dados de trajetória foram produzidos e visualizados através do próprio modelo. O método de cálculo do modelo é híbrido entre as aproximações Euleriana e Lagrangiana. Os cálculos da advecção e da difusão são realizados em um sistema Lagrangiano, enquanto os cálculos de concentrações em uma grade fixa usam um sistema Euleriano. O transporte e a dispersão dos poluentes são calculados assumindo que uma pluma (puff) simples irá se expandir até seu

tamanho exceder a grade de uma célula meteorológica e então irá se dividir entre várias plumas.

Para calcular a trajetória supõe-se que uma partícula é levada pelo vento passivamente, e a sua trajetória será representada pela integral em tempo e espaço do vetor posição. A posição final se calcula a partir da velocidade média entre a posição inicial (P) e a posição de primeira aproximação (P').

$$P(t + \Delta t) = P(t) + 0.5 [V(P, t) + V(P', t + \Delta t)] \Delta t \quad (3.3)$$

$$P'(t + \Delta t) = P(t) + V(P, t) \Delta t \quad (3.4)$$

O tempo de integração é variável:

$$V_{\max}(\text{unidades-grad.e.min}^{-1}) \cdot \Delta t(\text{min}) < 0.75(\text{unidades-grad.e}) \quad (3.5)$$

Os dados meteorológicos se mantêm em seu sistema de coordenadas horizontais originais. Por outro lado, esses dados se interpolam para um sistema de coordenadas verticais internos que seguem o terreno (σ):

$$\sigma = (Z_{\text{top}} - Z_{\text{msl}}) / (Z_{\text{top}} - Z_{\text{gl}}) \quad (3.6)$$

onde:

Z_{top} : topo do sistema de coordenadas do modelo de trajetória

Z_{gl} : altura do nível do solo

Z_{msl} : altura da coordenada interna

As alturas internas do modelo podem ser escolhidas livremente, porém uma vez determinadas, há uma relação predeterminada entre estas e o nível vertical (k) do modelo dado pela seguinte equação:

$$Z_{agl} = ak^2 + bk + c \quad (3.7)$$

A constante se define automaticamente de tal maneira que a resolução interna do modelo seja a mesma ou maior que a resolução vertical dos dados de entrada.

O campo de dados meteorológicos do modelo precisa como mínimo os parâmetros U,V (componentes horizontais do vento), temperatura, altura ou pressão e pressão em superfície.

Para todas as trajetórias reversas rodadas, foram consideradas como ponto de partida o horário e dia da retirada dos filtros. O modelo utiliza dados meteorológicos do sistema de assimilação de dados globais (GDAS). Esse modelo é rodado 4 vezes ao dia a cada 6 horas (00, 06, 12 e 18 UTC), a saída do modelo é para o tempo de análise e para 3, 6 e 9 horas de previsão, e o pos-procesamento do modelo converte os dados da forma de coeficiente espectral para uma grade de um grau longitude-latitude e de níveis sigma para níveis de pressão. O tempo de análise empregado em nosso caso é de 7 dias (168 horas), que é em média o tempo de residência do aerossol BC na atmosfera, oferece opções para velocidade vertical, sendo utilizado o recomendado pelo modelo, para 10 metros de altitude acima da superfície.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Concentração de *Black Carbon*

A Tabela 4.1 apresenta a análise estatística descritiva, para resultados de concentração horária de aerossol BC, monitorados no INPE- São José dos Campos, para os meses de março a novembro de 2008. Os valores correspondentes às médias horárias durante o período de coleta estão disponíveis também no Apêndice I deste trabalho.

Tabela 4.1 - Análise estatística descritiva para os resultados obtidos a partir das coletas efetuadas entre março e novembro de 2008.

Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2,69
Mediana ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1,69
Moda	10,0
Desvio padrão ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3,39
Variância da amostra	11555827,1
Curtose	113,1
Assimetria	6,6
Mínimo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0,0
Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	81,40
Número de dados	5287,0
Nível de confiança (95.0%)	91,7

Os dados apresentam uma grande variância com forte assimetria positiva, também demonstrada pelos valores de média, mediana e moda (quando a média>mediana>moda caracteriza-se assimetria positiva). O teste Qui-quadrado foi utilizado como teste de normalidade para esta distribuição de dados, confirmando que a amostra provém de uma população que tem tendência de uma distribuição normal. No apêndice II encontra-se o teste de normalidade Qui-quadrado feito para a distribuição dos dados.

O valor médio encontrado de $2,69 \pm 3,39 \mu\text{g.m}^{-3}$ é compatível com os valores encontrados em outros estudos feitos em centros urbanos, com concentrações variando entre 1,0 e $22,0 \mu\text{g/m}^3$ como mostra a Tabela 4.2, que apresenta

valores médios de BC obtidos para diferentes centros urbanos tanto internacionais quanto em outras cidades do Brasil.

Tabela 4.2 – Concentração média de aerossol BC reportado para diferentes centros urbanos

Localidade	BC ($\mu\text{g. m}^{-3}$)	fonte
Paris (França)	$14,3 \pm 7,5$	RUELLAN & CACHIER, 2001
Lahore (Paquistão)	$21,7 \pm 6,6$	HUSAIN, L. et al., 2007
Santiago (Chile)	$3,5 \pm 0,5 - 10,4 \pm 1,6$	ARTAXO, P. et al., 1999
Auckland (Nova Zelândia)	1,2	WANG, H. et al., 2005
Berna (Suíça)	5,6	HUEGLIN, C. et al., 2005
Zurique(Suíça)	7,7	HUEGLIN, C. et al., 2005
Rio de janeiro	$1,21 \pm 0,86 - 3,2 \pm 1,8$	SOLURI, D.S. et al.; 2007.
São Paulo	$4,1 \pm 1,7 - 7,6 \pm 3,7$	CASTANHO & ARTAXO;2001.
São José dos Campos, SP	$0,78 \pm 0,67$	MARIANO, G.L. et al., 2008
São José dos Campos, SP	$2,69 \pm 3,39$	ESTE TRABALHO

Os valores de concentração média de BC apresentados neste trabalho mostram níveis inferiores à maior parte dos centros urbanos referenciados na Tabela. Os valores reportados por Ruellan & Cachier (2001) referem-se à caracterização de partículas emitidas pelos veículos automotivos tomando medições com um Aetalômetro (AE-14) perto de uma rodovia de alto fluxo veicular em Paris, França, durante um período de três meses iniciando em agosto de 1997. Também foram menores os valores achados neste trabalho

que os obtidos na caracterização de aerossol carbonáceo na cidade urbana de Lahore, Paquistão, por Husain et al., (2007), cidade com uma população de 10 milhões de habitantes entre novembro de 2005 e janeiro de 2006. Neste caso o ponto de monitoramento estava situado no centro da cidade, no segundo andar do edifício do campus universitário de Punjab, onde foi instalado um Aetalômetro AE21, que obteve dados de concentração de BC 8 vezes maiores.

Artaxo et al., (1999) fizeram estudos durante o período de julho a agosto de 1996 comparando as concentrações em centros urbanos sul-americanos maiores e com sabidos problemas de poluição de ar como Santiago, no Chile. A composição do aerossol e a distribuição de fontes de emissão, onde as concentrações de BC obtidas por técnicas de refletância e reportadas para dois pontos de monitoramento dentro da cidade foram de 1,3 e 3,8 vezes maiores que as concentrações reportadas neste trabalho, sendo a menor concentração reportado nesse estudo do local de amostragem localizado a 8 Km do centro da cidade.

A concentração média de $1,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ encontrada na Nova Zelândia (WANG et al., 2005), refere-se a concentração de BC contida apenas no material particulado $\text{PM}_{2.5}$, o que dificulta a comparação com os resultados deste trabalho uma vez que não foi feita a coleta com separação de tamanho. Além disso, as amostras foram coletadas dentro do campus da universidade de Auckland, localizada num istmo entre o mar da Tasmânia e o Oceano Pacífico, onde valores menores são esperados.

Hueglin et al., (2005), em amostras tomadas em Zurique e Berna, de abril de 1998 a março de 1999, mostram a caracterização química do PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ e particulado grosso atmosférico, reportando concentrações de CE por método de termo-deposição, de 7,7 e $5,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivamente, valores esses superiores ao encontrado neste trabalho, porém sem referências aos coeficientes de variação.

Na área metropolitana de São Paulo, Castanho & Artaxo (2001) fizeram um estudo de distribuição de fontes de aerossol para as estações de verão (janeiro a março de 1998) e inverno (julho a setembro 1997) em dois pontos de monitoramento diferentes no campus da USP, a 10 e 6 km do centro da cidade, respectivamente. Ambas localizações são caracterizadas por alto fluxo veicular e atividade local principalmente comercial. As concentrações de BC obtidas também por um Aetalômetro apresentam-se em ambos os casos em 1,5 e 2,8 vezes maiores que os valores reportados neste estudo, como já esperado, considerando as diferenças na intensidade do tráfego veicular e indústrias entre os dois centros urbanos.

Porém, as concentrações de BC reportadas neste trabalho apresentaram-se compatíveis com os valores de referência para o Rio de Janeiro reportados por Soluri et al., (2007) nas medições feitas em dez lugares diferentes da cidade entre setembro de 2003 e setembro de 2004 para determinar a distribuição de fontes de aerossol $PM_{2.5}$ e PM_{10} , usando técnicas de refletância para obter as concentrações de BC.

No entanto, comparando-se com as medidas obtidas no mesmo local (MARIANO, et al., 2008), observa-se um aumento na concentração de 3,4 vezes, de um ano para o outro, o que condiz com o crescimento urbano da cidade. Isto indica a necessidade de maior número de campanhas e locais de monitoramento para controle da poluição do ar em diferentes pontos do município permitindo um estudo mais detalhado das fontes que estão influenciando a poluição do ar em São José dos Campos.

A variação temporal para o período de coleta é apresentada na Figura 4.1, considerando médias horárias. Observam-se alguns picos de concentração mais elevada, dificultando a observação das tendências temporais, e sugerindo algum tipo de contaminação local esporádica, ou seja, fontes geradoras de BC ou descargas para a atmosfera de algum tipo de fonte próxima ao ponto de

amostragem com curtos períodos de duração. Esses valores em $\mu\text{g m}^{-3}$ são: 81,33; 47,28; 55,87 e 75,57; e correspondem aos dias 09 de junho; 22 de julho; 09 de novembro e 12 de novembro; ocorridas às 12:00, 01:00, 16:00 e 07:00 local, respectivamente. A estação meteorológica automática da CETESB, localizada em um ponto mais central da cidade, apresentou para as mesmas datas e horas concentrações de PM_{10} de 27,0; 73,0; 20,0 e 17,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente (www.cetesb.org/). A influência da direção predominante dos ventos para essas ocorrências serão avaliadas posteriormente.

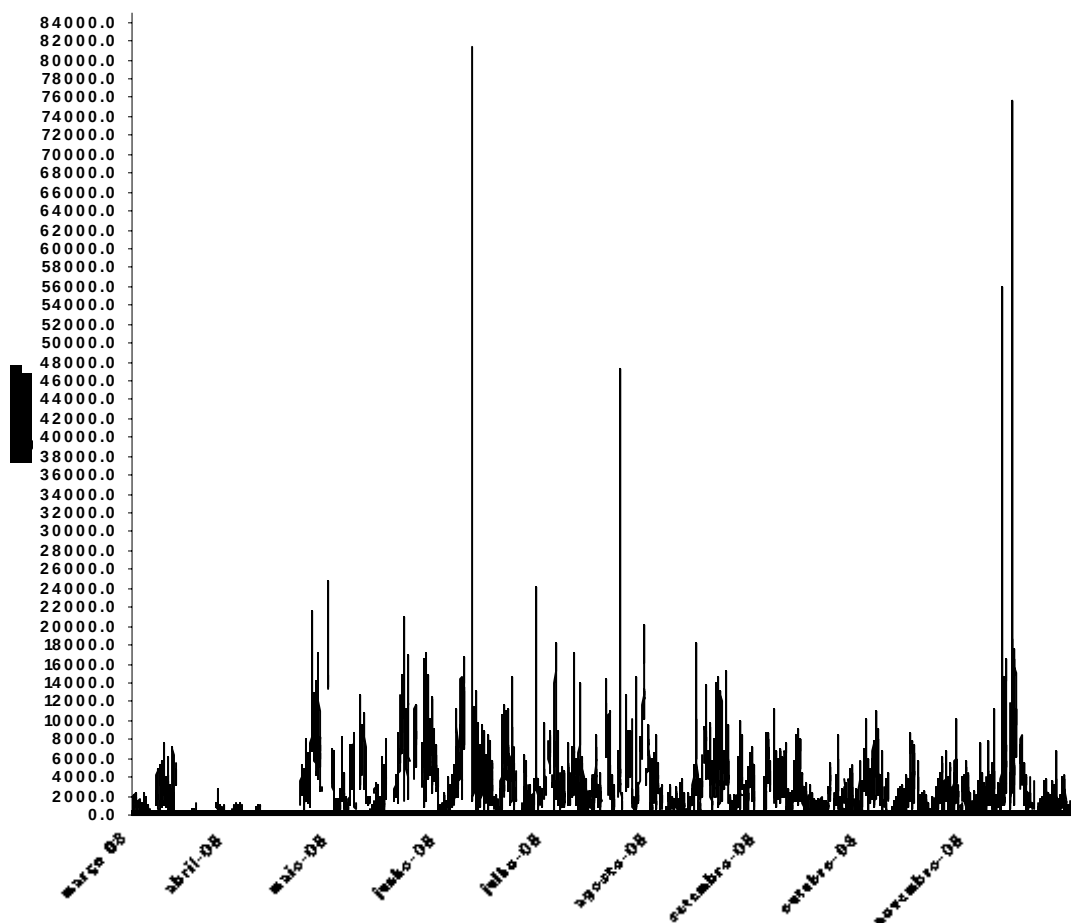


Figura 4.1 - Variação temporal considerando médias horárias para concentrações de BC coletados no INPE, no período de março a novembro de 2008.

A Figura 4.2, mostra a variação temporal, excluindo-se as 4 maiores médias horárias que são claramente observadas no gráfico anterior e que não mostram valores de acordo com o comportamento temporal.

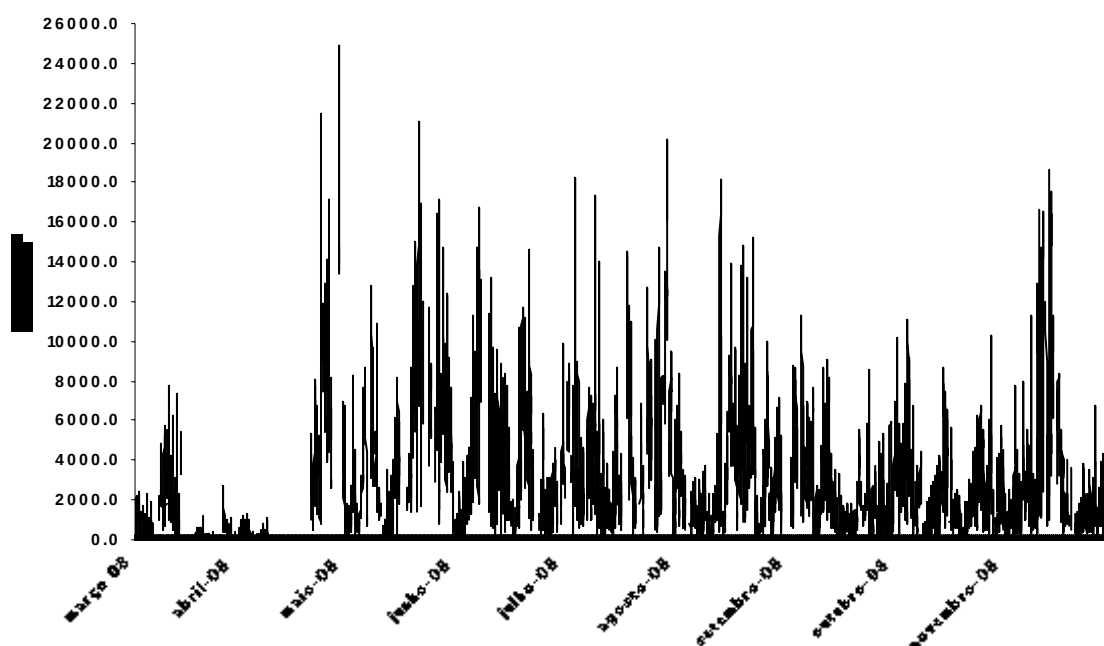


Figura 4.2 - Variação temporal considerando médias horárias para concentrações de BC coletados no INPE, no período de março a novembro de 2008, sem os quatro maiores picos.

Excluindo-se os valores mais reduzidos registrados durante os meses de março e início de abril, em comparação com o resto de período, observam-se flutuações diversificadas, com tendência de valores menores nos meses extremos e maiores nos meses centrais. É possível identificar, tendência de valores mais elevados no período compreendido entre final de abril e agosto, com algumas quedas nas concentrações no decorrer desses meses devido provavelmente a alguma condição meteorológica favorável para a remoção de poluentes, que serão discutidos nos itens posteriores, ou valores excessivamente altos no mês de novembro desviando-se da tendência apresentada.

4.2 Variação Sazonal

Para definição do período seco-chuvoso característico de local de coleta das amostras foram utilizadas duas séries de dados de pluviosidade: uma mais recente, com registros de 2000 a 2008, da estação meteorológica da Univap e outra mais antiga, de 1973 a 1989, com dados de superfície do aeroporto de São José dos Campos (Figura 4.3). Observa-se que a série mais recente apresenta uma definição mais acentuada entre o período chuvoso (outubro, novembro, dezembro, janeiro, fevereiro e março) e o período seco (de abril a setembro) do que a série mais antiga (dados de 1973-1989), onde os meses de abril e setembro ainda apresentam um valor de precipitação elevado para o período seco, intermediando o período chuvoso.

Os dados de pluviosidade do período em estudo, obtidos por uma estação meteorológica localizada dentro do INPE, mostram que o período chuvoso compreende os meses de janeiro, fevereiro, março, abril, novembro e dezembro, enquanto o período seco é bem definido para os meses de maio a outubro. O mês de abril foi considerado como parte do período chuvoso por apresentar pluviosidade superior às duas séries analisadas; e o mês de outubro considerado como parte do período seco por apresentar pluviosidade intermediária entre as duas séries.

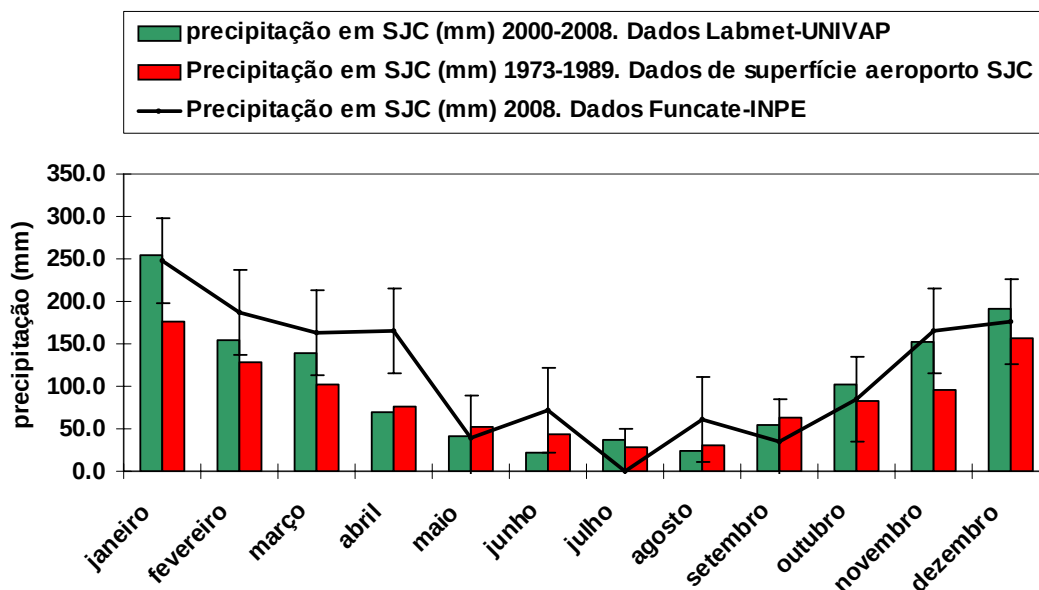


Figura 4.3 – Avaliação das precipitações históricas mensais e as precipitações em 2008 no município de São José dos Campos.

A Figura 4.3 ilustra a avaliação da sazonalidade caracterizada pelas duas séries e a precipitação correspondente ao período estudado. Excluindo-se os meses de junho e agosto, onde a precipitação em 2008 apresenta valores superiores às duas séries em análise, o comportamento da pluviosidade no ano em que foram realizadas as coletas de BC, não foge aos padrões históricos.

O período de coleta de dados, para este trabalho ocorreu entre 03 de março e 30 de novembro de 2008, o que corresponde a apenas 48% do período chuvoso dificultando a comparação sazonal, porém esses dados serão usados para fazer a avaliação de casos particulares no estudo de flutuações horárias e caracterização de fontes.

O valor médio de concentração de BC considerando apenas o período seco foi de $3,07 \pm 3,24 \mu\text{g m}^{-3}$, superior à média obtida para o período completo de amostragem do aerossol BC de $2,69 \pm 3,39 \mu\text{g.m}^{-3}$, que sugere a influência das chuvas na remoção de BC na atmosfera. Porém, observando-se o gráfico da

Figura 4.4, que mostra as concentrações médias mensais de BC e a precipitação mensal para o período de monitoramento, nota-se que a precipitação não é o único fator que influencia na concentração de BC na atmosfera. O mês de novembro, por exemplo, não apresenta redução na concentração de BC apesar de considerável aumento na precipitação, e o mês de julho com precipitação zero, ainda assim não apresenta aumento significativo de concentração de BC em relação aos três meses anteriores.

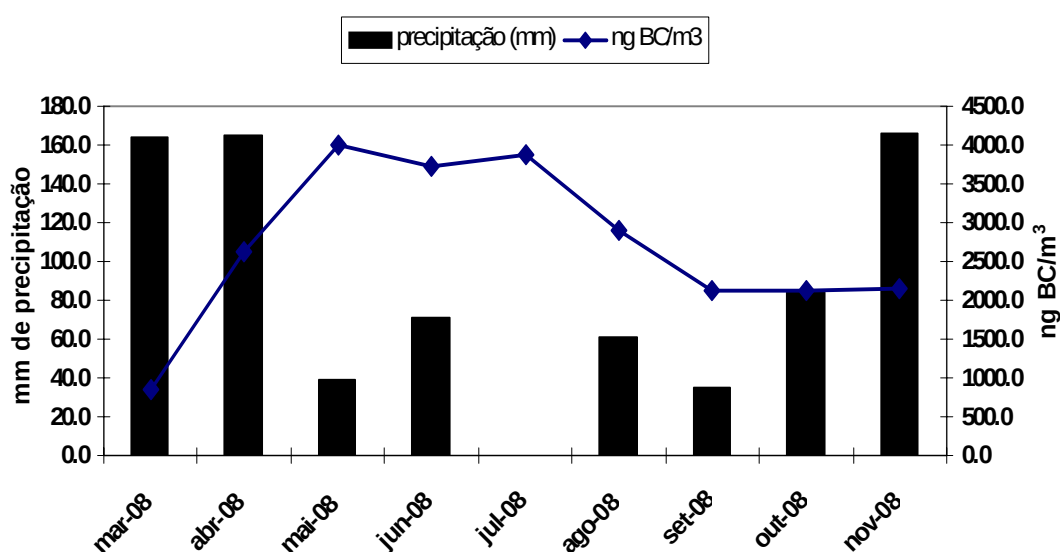


Figura 4.4- Variação da concentração média mensal de aerossol *Black carbon* com a precipitação mensal para o período de estudo.

4.3 Relação entre parâmetros sinóticos e concentração de aerossol

Black Carbon

Durante a campanha de monitoramento vários sistemas frontais atingiram a área em estudo, segundo análise sinótica mensal coletada via internet do site www.cptec.inpe.br (infoclima, climanálise, síntese sinótica mensal, boletim sinótico) e os dados meteorológicos obtidos para o período deste estudo da estação meteorológica da FUNCATE localizada no INPE de São José dos

Campos. No total foram identificados 19 sistemas frontais que atingiram o litoral de Ubatuba, lugar de referência a 136 km de São José dos Campos.

Um dos sistemas identificados, atingiu Ubatuba no dia 13 de setembro às 22:00 local (00:00UTC) (sinótica mensal, mês setembro, www.cptec7.inpe.br/ tempo). A análise sinótica com os dados meteorológicos em superfície mostra que o sistema frontal frio passou por São José dos Campos a partir das 16:00 local, no dia 12 de setembro de acordo com a diminuição marcada na temperatura de 6,5 °C, a pressão manteve-se quase constante em ~947 hPa e a umidade aumentou em ~24 % entre as 14:00 e as 17:00 local, como pode ser observado na Figura 4.5-(a),(b),(c) e (d).

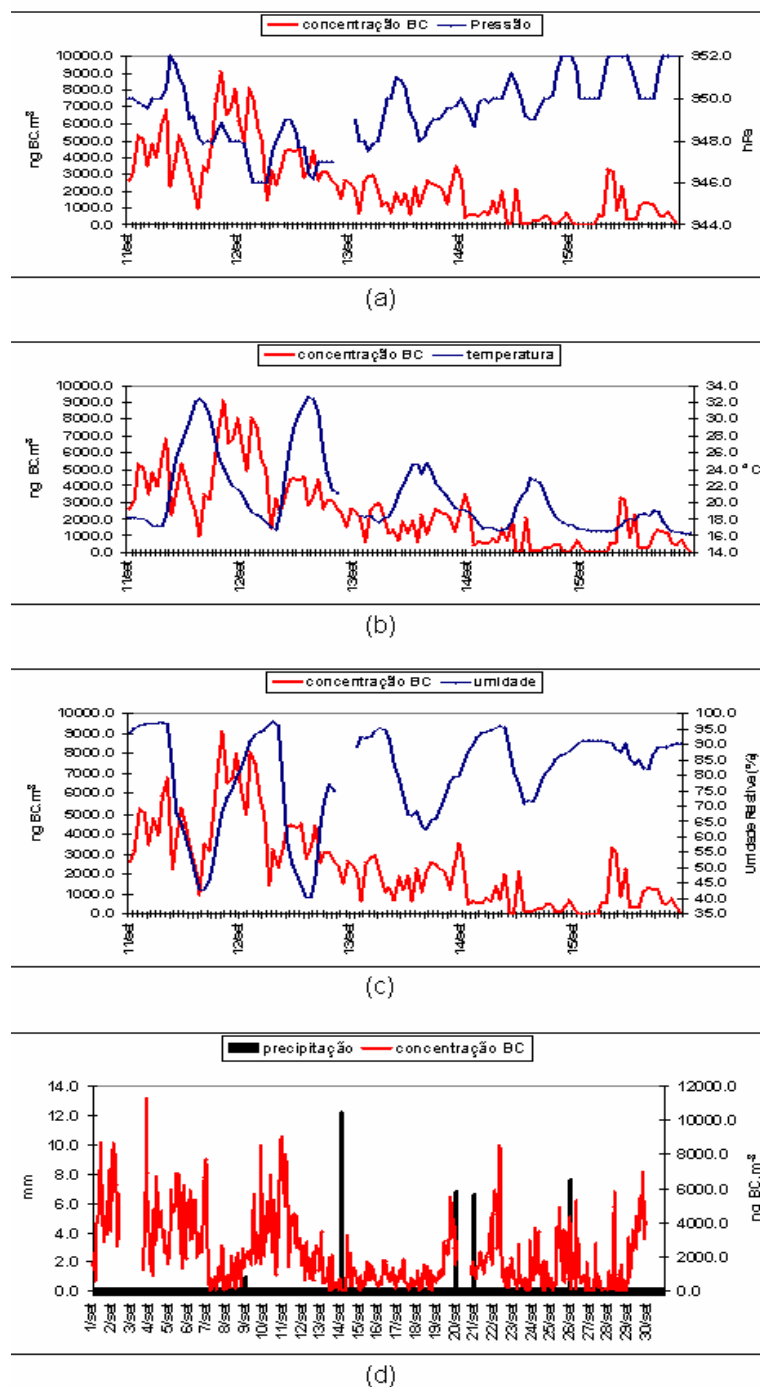


Figura 4.5- Caracterização da passagem do sistema frontal em Ubatuba no dia 13 de setembro de 2008: (a) Relação de concentração de BC e pressão no período compreendido entre 11 e 16 de setembro de 2008, (b) Relação de concentração de BC e temperatura compreendido entre 11 e 16 de setembro de 2008, (c) Relação de concentração de BC e umidade relativa compreendido entre 11 e 16 de setembro de 2008, (d) Pluviosidade no mês de setembro de 2008.

Na Figura 4.6- (a) e (b), confirma-se, com a imagem de satélite obtida do canal infravermelho do Goes-10 para as 16:15 UTC desse dia, a entrada da frente em São José dos Campos e o estacionamento da mesma, respectivamente. A partir das 16:00 local a concentração de BC mostra tendência a diminuir de $\sim 4,30 \mu\text{g.m}^{-3}$ durante o decorrer do dia e durante o dia seguinte todo sendo o valor máximo nesse dia que atingiu o BC de $\sim 3,50 \mu\text{g.m}^{-3}$ às 23:00 local. Essa massa de ar fria fica na região de estudo, pois a frente fria mudou para estacionária, com um deslocamento mais lento como mostra a imagem do satélite Goes-10 no canal infravermelho do dia 14 de setembro às 00:00 UTC, 4.6-(b). Isso fez com que a umidade do ar aumente e gere precipitação entre às 23:00 do dia 13 e às 04:00 do dia 14 de setembro de 3,4 mm neste intervalo de tempo, equivalente ao 27,8% da precipitação do dia 14, que foi de 12,2 mm, 4.5-(c), com influência na diminuição da concentração de BC no decorrer do dia. Neste caso pode-se claramente observar que o sistema frontal tem uma função de ventilação intensa na atmosfera com diluição de poluentes presentes nas massas de ar de São José dos Campos e deposição úmida pela chuva.

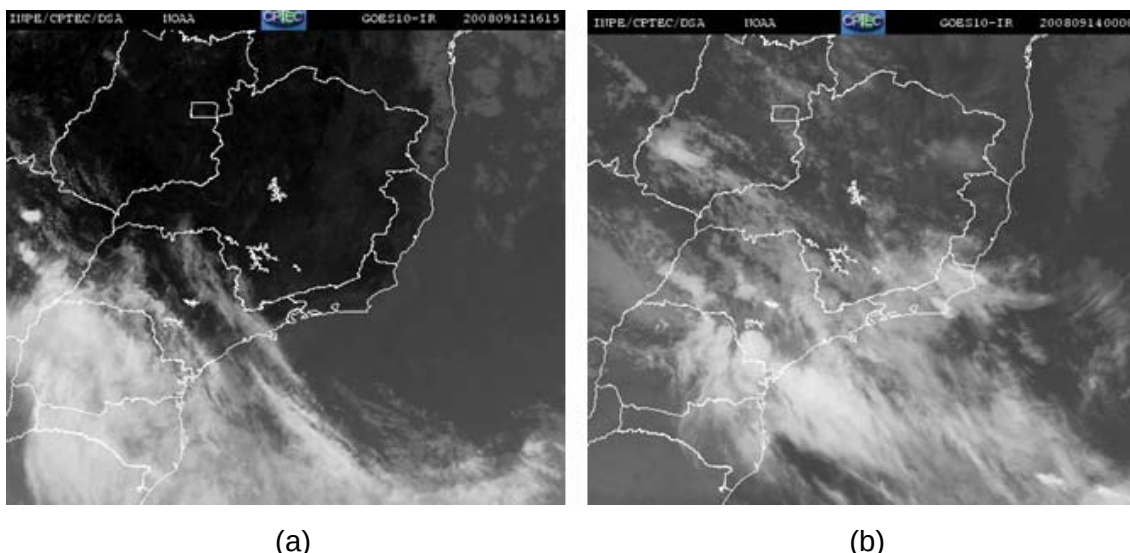


Figura 4.6 – Imagem de satélite GOES-15 mostrando (a) entrada da frente em São José dos Campos no dia 12 de setembro (b) estacionamento da frente até dia 14 de setembro de 2008.

Outro sistema frontal atingiu Ubatuba no dia 30 de outubro às 10:00 (12:00 UTC), cuja entrada em São José dos Campos é identificada no dia 29 às 16:00 local, com correspondente diminuição marcante na temperatura de 7,1 °C entre 16:00 e 18:00 e aumento na umidade relativa em 22% nesse mesmo intervalo, 4.7-(a),(c). As concentrações de BC nesse período aumentaram de ~2,50 para ~3,50 $\mu\text{g.m}^{-3}$, sofrendo posteriormente diversas flutuações, com máximo às 13:00 em ~4,60 $\mu\text{g.m}^{-3}$, diminuindo nas horas seguintes. A penetração da frente ocorre com precipitações de 10,8 mm das 16:00 às 19:00, 91,5% da precipitação do dia (Figura 4.7-d). As imagens do satélite, Figura 4.8-(g) e (h), mostram a formação do sistema frontal no dia 29 entre as cidades de Buenos Aires, Córdoba, Rosário e Montevideu, indicando uma provável advecção de poluição desses lugares durante o escoamento até atingir o local de monitoramento de BC deste trabalho.

Outro fato que reforça essa advecção de poluição é a ocorrência de outra frente fria anterior a discutida acima, que ocorreu entre os dias 26 e 28 de outubro, sem causar precipitação, mas que manteve a atmosfera limpa, com baixas concentrações de BC. Também confirma-se o já indicado no item da variabilidade sazonal no sentido que a precipitação não é um fator determinante na remoção de poluente.

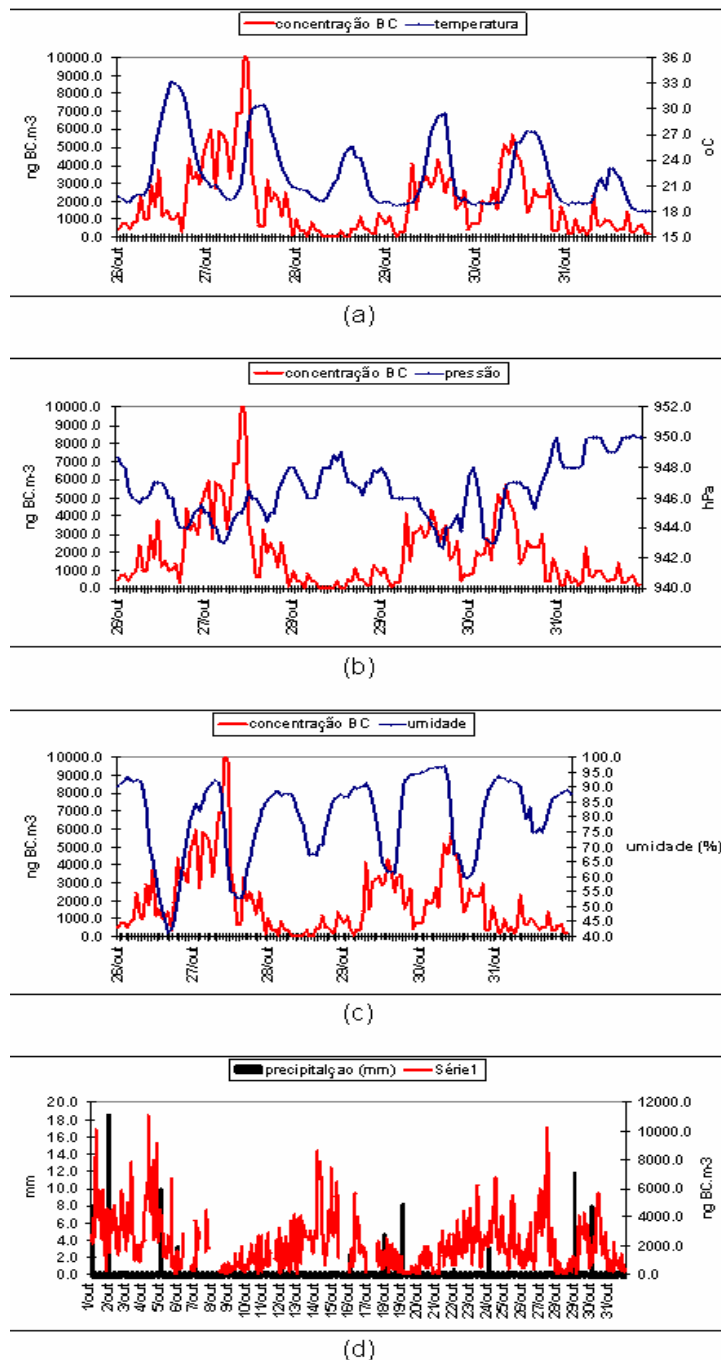


Figura 4.7 - Caracterização da passagem do sistema frontal em Ubatuba no dia 30 de setembro de 2008: (a) Relação de concentração de BC e temperatura no período compreendido entre 26 e 31 de setembro de 2008, (b) Relação de concentração de BC e pressão compreendido entre 26 e 31 de setembro de 2008, (c) Relação de concentração de BC e umidade relativa compreendido entre 26 e 31 de setembro de 2008, (d) Pluviosidade e concentração de BC no mês de outubro de 2008.

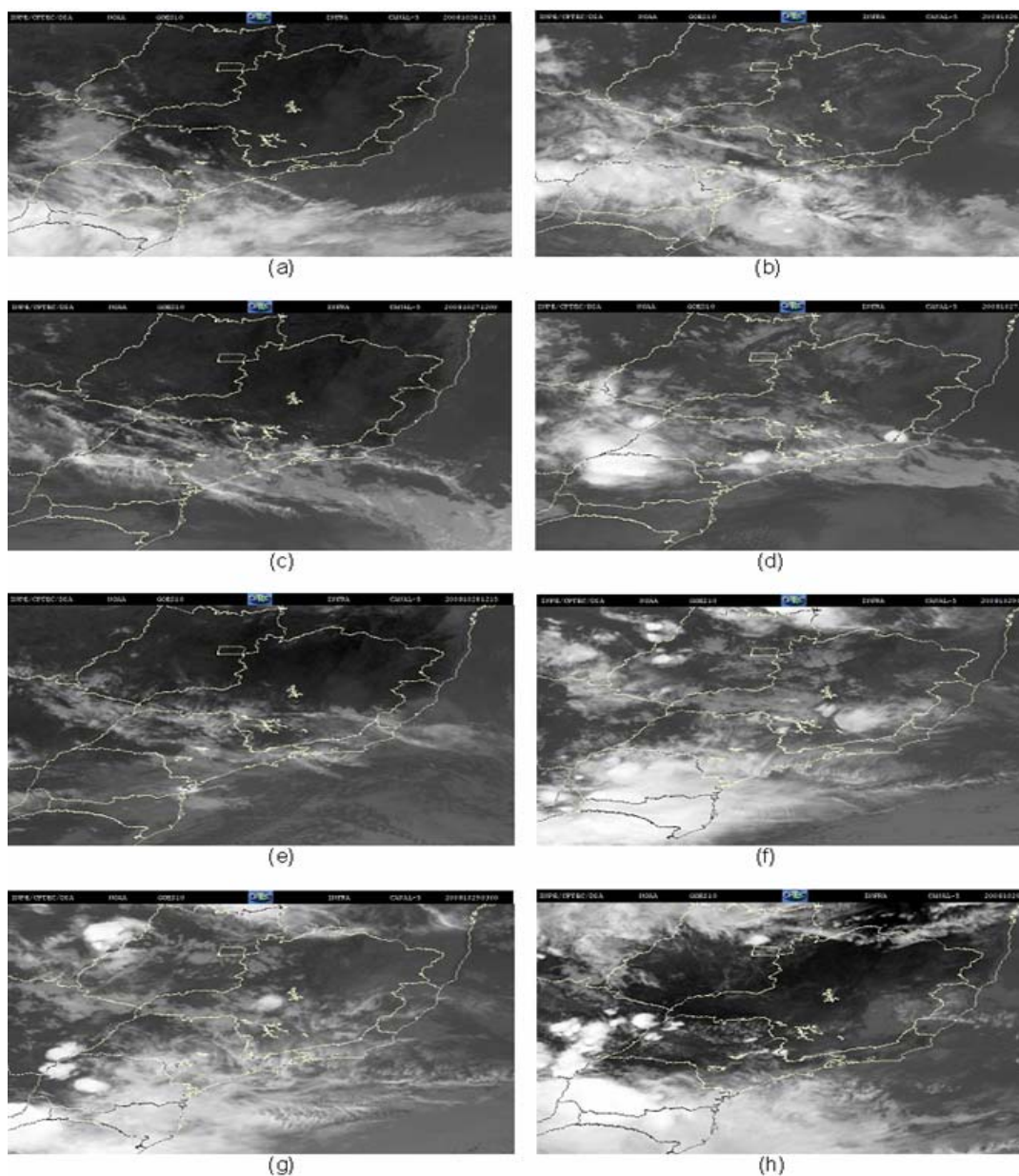
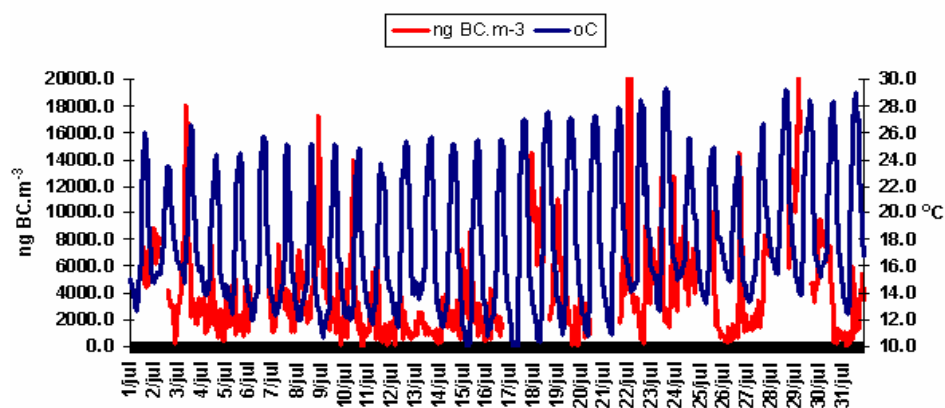


Figura 4.8 - Imagem de satélite GOES-10 mostrando (a) e (b) deslocamento da frente fria no dia 26 de outubro, as 12:00 e 24:00. (c) e (d) posição em 27 de outubro; (e) e (f) posição no dia 28 de outubro; (g) frente fria formada no dia 29 de outubro (h) deslocamento da frente do dia 29 de outubro de 2008.

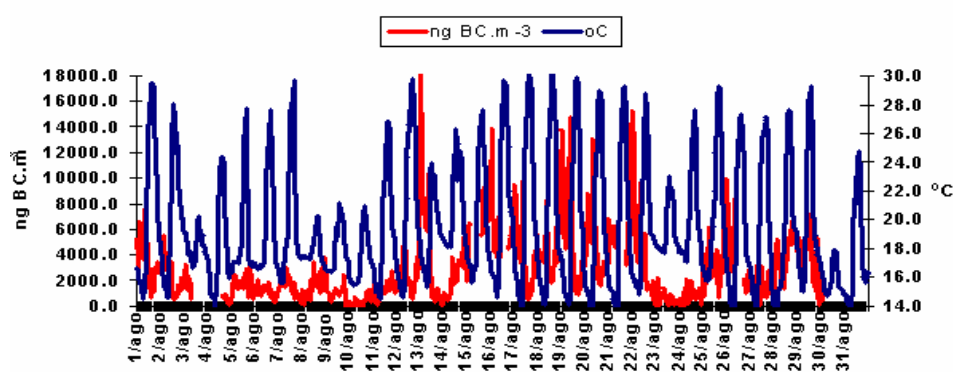
Pode-se avaliar também a partir dos dados meteorológicos de superfície mensais, como a pressão e temperatura influenciam na concentração de BC. Assim, pode-se observar na Figura 4.9-(a), (b) e (c) como a temperatura

influencia sistematicamente a concentração de BC mensalmente, encontrando em geral os picos maiores de BC nas deflexões de temperatura e os valores menores de BC entre os picos maiores de temperatura. Este comportamento é explicado pelos fluxos térmicos convectivos fortes que geram as temperaturas maiores em superfície e que fazem com que os movimentos turbulentos verticais misturem eficientemente os poluentes. Além disso, esses movimentos turbulentos fazem com que a camada de mistura tenha maior altura e, portanto é esperado encontrar as concentrações de BC menores nas maiores temperaturas e apresentar essa tendência de aumentar o teor de BC quando a temperatura diminuir. Porém, observam-se exceções como para os dias 24 de junho e 29 de agosto que apresentam comportamento contrário ao padrão. No dia 24 de junho a concentração de BC apresentou um pico não esperado na faixa de $\sim 5,00$ e $5,60 \mu\text{g m}^{-3}$ para o horário de 13:00 às 18:00, com ventos fracos em média entre $0,10$ e $0,62 \text{ m s}^{-1}$ variando em direção para o quadrante SE-SO. Esse pico é inclusive maior que no horário de intenso tráfego e no horário de temperaturas maiores no dia, onde os fluxos térmicos convectivos são os mais fortes e favoráveis para a dispersão de poluentes, porém com valores de temperatura máxima para esse dia de $\sim 17^\circ\text{C}$, valor este menor que os apresentados durante o mês nesse período .

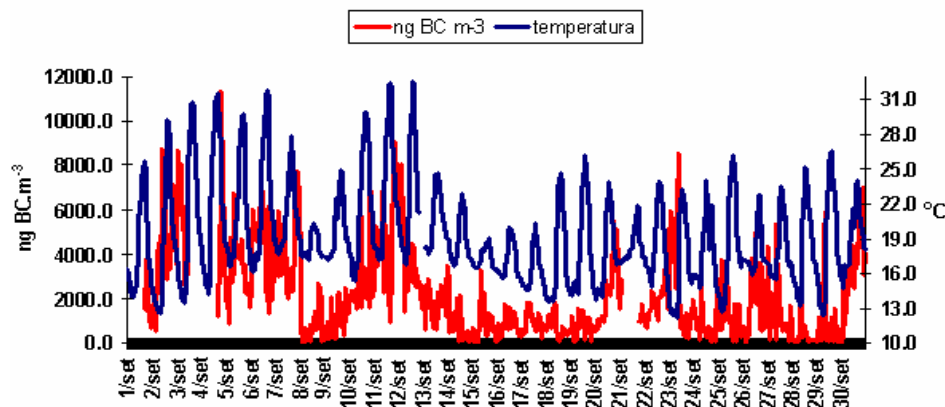
No dia 29 de agosto das 09:00 às 13:00, mesmo com a temperatura aumentando de $20,2$ para $28,5^\circ\text{C}$, as concentrações de BC também aumentaram de $\sim 4,80$ a $7,10 \mu\text{g m}^{-3}$, comportamento contrário ao esperado, com ventos fracos em intensidade com valores em média de $1,43 \text{ m.s}^{-1}$ e direção oscilando para o quadrante SE-SO. Neste caso uma passagem de frente fria aconteceu em São José dos Campos em torno de 12:00 local o que explica o aumento na temperatura por presença de sistema pré-frontal e pouca ventilação. Em ambos os casos observa-se o mesmo quadrante na direção dos ventos indicando alguma fonte de contaminação pontual, como a causa deste desvio ajudada pela pouca ventilação devido a ventos fracos.



(a)



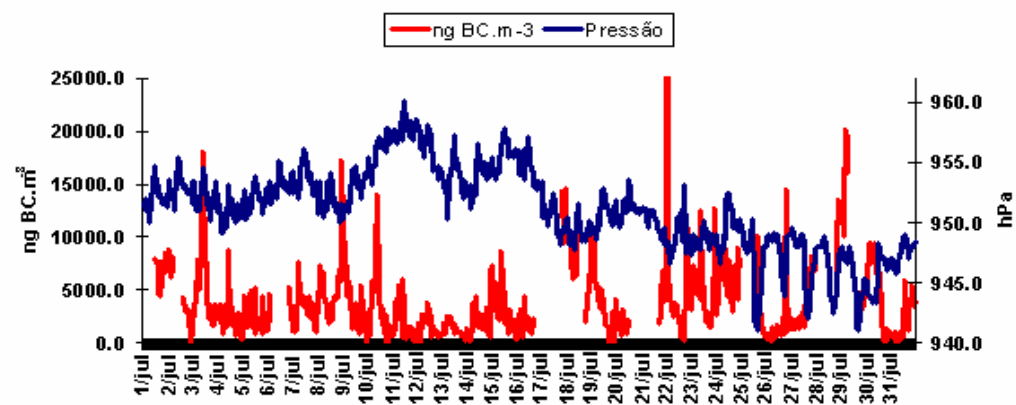
(b)



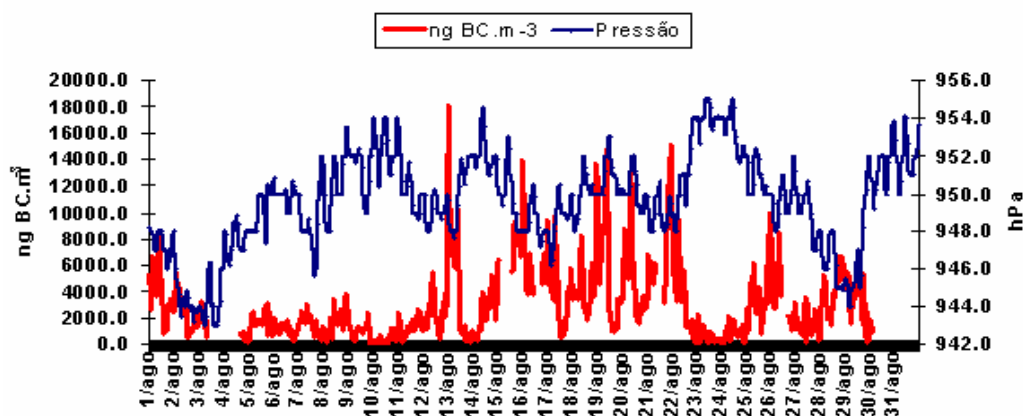
(c)

Figura 4.9 – Influência da variação da temperatura de superfície ($^{\circ}\text{C}$) na concentração de BC (ng m^{-3}) para os meses: (a) julho, (b) agosto e (c) setembro de 2008.

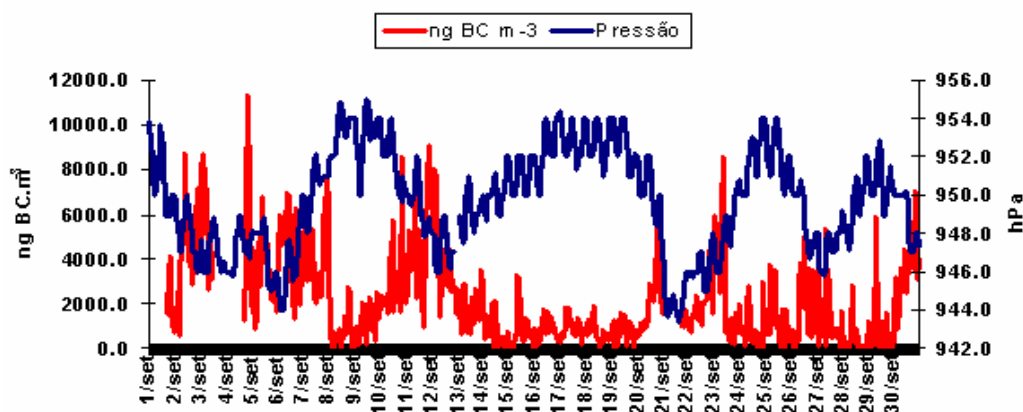
A influência da pressão em superfície na concentração de BC também apresenta um padrão característico em comportamento, como se observa na Figura 4.10-(a), (b) e (c), onde as maiores concentrações de BC ocorrem com as pressões menores. Porém, a comparação do valor numérico da pressão com a concentração de BC não é conclusivo, pois há duas interpretações contraditórias. Os dias onde as altas pressões predominam representam dias limpos e sem cobertura de nuvens, favorecendo movimentos verticais descendentes e desenvolvendo uma menor altura da camada de mistura com menor dispersão de poluentes. Por outro lado, centros de baixas pressões comportam-se como centros de convergência de massas de ar e de influência positiva nos movimentos verticais ascendentes favorecendo o aumento da altura da camada limite. A primeira avaliação é feita de um ponto de vista micro meteorológico e o predomínio de centros de baixas e altas pressões é uma avaliação de circulação geral da atmosfera. A análise das variações de pressão mostra-se bem mais produtivo como já utilizado para avaliar as entradas de frente.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.10 - Influência da variação da pressão em superfície (hPa) na concentração de BC (ng m^{-3}) para os meses: (a) julho, (b) agosto e (c) setembro de 2008.

Já foi discutido anteriormente que a influência da precipitação na remoção de poluentes (efeito de carreamento ou “wash out”) e de BC é condição necessária, mas não suficiente, como se pode ver da Figura 4.7-(d) para os dias 1, 2, 29 e 30 de outubro; onde mesmo com chuvas de intensidade moderada, com valores de 8,0; 18,6; 11,8 e 8,0 mm; as concentrações de BC mantiveram-se relativamente altas com médias diárias de 4,18; 3,32; 2,07 e 2,56 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$, respectivamente.

No dia 10 de novembro, Figura 4.11, observa-se este comportamento, pois mesmo com uma precipitação forte de 47,4 mm a concentração média de BC para esse dia foi de 5,75 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$, sendo essa precipitação mais acentuada das 15:00 às 20:00 com concentração média de BC nesse período de 7,71 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$. Esse aumento na concentração de BC pode ter ocorrido por alguma contaminação local, influência do tráfego ou transporte de contaminantes gerados em fontes distantes, mas o que se quer mostrar aqui é o fato de que as chuvas não podem ser consideradas como fator determinante na remoção de poluição.

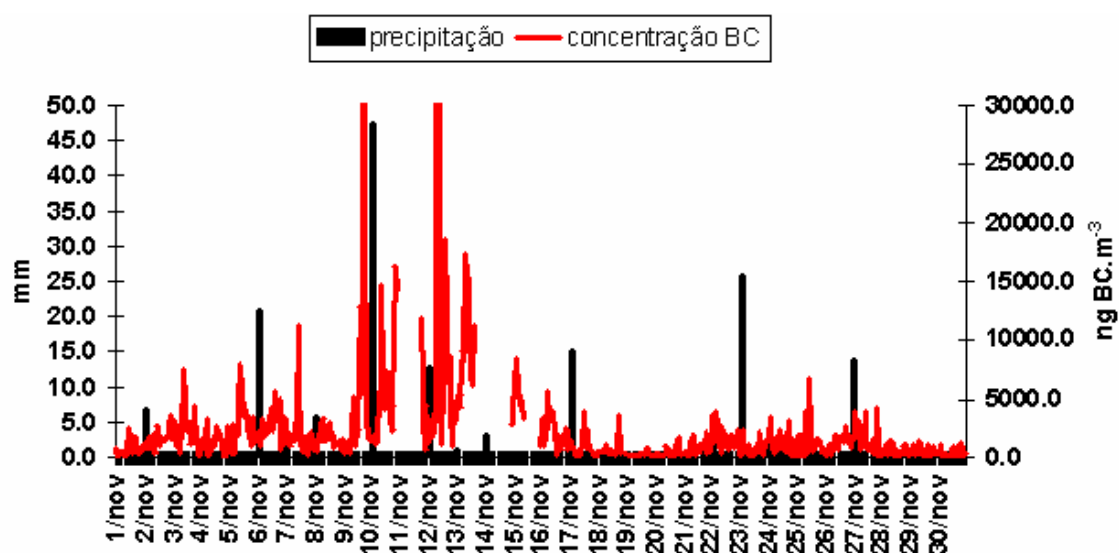


Figura 4.11 – Influência da precipitação (mm) na concentração de BC (ng m^{-3}) para o mês de novembro de 2008.

4.4 Flutuações horárias do aerossol *Black Carbon*

As variações apresentadas pela concentração de BC durante o dia podem ser observadas na Figura 4.12, onde são apresentados os valores das médias horárias para todo o período de coleta. Para apreciação da influência do tráfego veicular, além das variações totais do período de amostragem considerando média horária (cor preto, Figura 4.12), observam-se também as médias correspondentes aos dias úteis (cor azul, Figura 4.12), quando o trânsito apresenta maior contribuição. Vale lembrar que o local onde foram efetuadas as coletas de BC é rodeado de rodovias, como a Presidente Dutra (BR-116), com fluxo em torno de 80000 veículos por dia, Avenida dos Astronautas, Rodovia Carvalho Pinto e outras. Vide Figura 3.1 (de estradas circundando o ponto de amostragem).

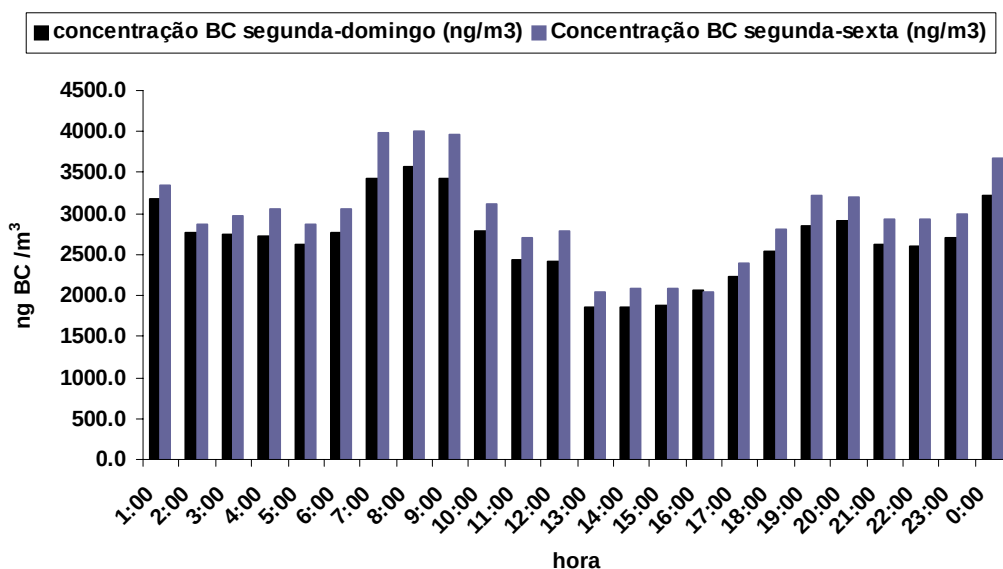


Figura 4.12 – Valores médios horários da concentração de BC apresentados durante o período de 03 de março a 30 de novembro de 2008.

As barras referentes às concentrações horárias totais (de segunda a domingo), mostram um pico mais elevado no período de 07:00 às 09:00 seguido de redução na concentração até as 17:00, quando começa um novo pico de

menor intensidade, porém não retornando aos valores apresentados no período da tarde.

As barras referentes ao tráfego (de segunda a sexta) mostram o mesmo comportamento, porém com médias mais elevadas, acentuando os efeitos devido aos horários de pico.

O comportamento encontrado nestes resultados também foi observado por Mariano, et. al., 2008, na campanha de monitoramento feita no mesmo ponto e com o mesmo aparelho usado para este estudo, entre 13 de julho e 30 de setembro de 2007. Nos dias úteis, no período da manhã, observa-se a presença de um pico onde a concentração começa a elevar-se a partir das 7:00, reduzindo-se a partir das 9:00. Um novo pico começa a se formar a partir das 17:00, porém o decréscimo é mais lento que o pico da manhã. Hussain et al., (2007) e Latha & Badarinath, (2003) fizeram medições da concentração de BC e densidade de tráfego veicular para estudar o impacto de fontes móveis na concentração de BC sobre um ambiente urbano típico na Índia, encontrando variações diurnas com valores mais altos num fator de ~2 durante a manhã (06:00 a 09:00) que em horas da noite (19:00 a 23:00).

Durante a madrugada as concentrações de BC mantêm-se com valores praticamente constantes após o período noturno, comportamento este que pode ser atribuído à altura da camada limite noturna, que nesse horário apresenta-se mais baixa devido à redução dos fluxos turbulentos o que dificulta a dispersão da poluição. Segundo Molion (1980), a circulação do ar no Vale do Paraíba durante os dias claros aquece as encostas com radiação solar. O ar aquecido sobe, forçando um movimento descendente no centro do Vale. Ao entardecer, a circulação se inverte, esfriando as encostas mais rapidamente que o fundo do Vale e os ventos descem nas encostas onde o ar na superfície torna-se mais denso. O ar mais frio no fundo do Vale pode agravar as condições de dispersão, propiciando altas concentrações de poluentes. Isto

ocorre porque o ar mais quente que está no fundo do vale fica sobre o ar mais frio que desce das encostas, resultando num aumento da estabilidade, causando assim uma inversão com base na superfície, ou reforçando a inversão de radiação já existente. Desta forma, a dispersão dos poluentes liberados próximos ao chão é seriamente prejudicada.

Geralmente a altura da camada limite noturna pode ser calculada utilizando perfis de temperatura e umidade obtidos por radiossondagem (STULL, 1991). Entretanto como em São Jose dos Campos não são realizadas radiossondagens, não foi possível fazer o cálculo da altura da camada limite noturna considerando médias horárias.

Um estudo feito por Carvalho et al., (2004) com dados de superfície de São José dos Campos obtidos de hora em hora, por dezesseis anos (de 1973 a 1989) calcula o nível de convecção livre (NCL) para estimar a altura da camada de mistura (CM) entre a superfície e a base da inversão fazendo uma estimativa da evolução diária e sazonal da altura das inversões de temperatura em São José dos Campos. Na Figura 4.13 observa-se a altura média da camada de mistura calculada a partir desse estudo para cada mês do ano, considerando os 16 anos analisados. Também na mesma foram incluídas as concentrações médias de BC obtidas neste trabalho.

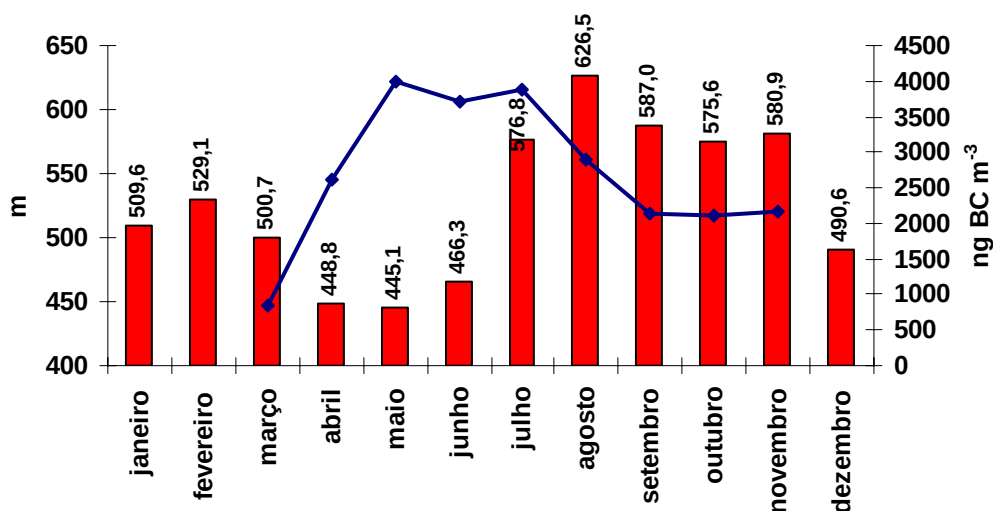


Figura 4.13 – Altura média da camada de mistura calculada a partir da temperatura de ponto de orvalho para uma série de dados de dezesseis anos e concentrações médias mensais de BC.
Fonte: Dados de camada de mistura adaptado de Carvalho (2004).

Observa-se nesta Figura que os meses de abril, maio e junho apresentam as menores médias para altura da camada de mistura, e os meses de julho a novembro as maiores médias. Devido à defasagem de tempo entre esses resultados e o presente trabalho, é difícil associar às mesmas condições para a altura da camada limite atual, uma vez que as condições de superfície e de emissão da cidade mudaram bastante nos últimos vinte anos. Por exemplo, o mês de abril apesar de ter valor próximo ao mínimo na altura da camada de mistura não corresponde ao mês de maior concentração de BC coletado em 2008.

4.5 Caracterização das amostras de aerossol *Black Carbon*

4.5.1 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica das amostras de aerossol BC foi feita analisando-se 31 filtros por microscopia eletrônica de varredura ótica, utilizando-se o EDX

sobre algumas partículas detectadas. A coleta das amostras mostrou uma variedade de partículas tanto de BC quanto de outros tipos de material particulado atmosférico, principalmente partículas de origem crostal, podendo em vários dos casos encontrar essa variedade em um mesmo filtro analisado. A escolha das partículas presentes em cada filtro foi feita de forma aleatória, sendo selecionadas somente aquelas de tamanhos maiores formando algum tipo de conglomerado com aspecto e composições químicas característicos. A partir do banco de dados montado, foi feita uma classificação por semelhanças morfológicas. A composição química, utilizada de modo apenas qualitativo, auxiliou nalguns casos na classificação. Uma das limitações para o uso da concentração percentual da composição química das partículas é decorrente da interferência da composição do filtro de fibra de quartzo.

A classificação das partículas em questão, foi feita tomando como referência o Atlas de Aerossóis Troposféricos, publicado por Micic, et al., 2003, considerando também, em alguns casos, a composição química percentual dessas partículas dada pela EDX.

Um dos grupos identificados por Micic et al., 2003, refere-se a partículas de BC típicas de motores de combustão interna, que mostram uma estrutura conglomerada de pequenas esferas com pouca separação entre elas, como podem ser observadas na Figura 4.14-(a). O tamanho de cada esfera encontra-se na faixa de 20 – 50 nm e formam agrupamentos em cadeias. Essas partículas podem compreender compostos policíclicos aromáticos carcinogênicos e diversos tipos de metais, dependendo do tipo de combustível, tornando-se de grande perigo para a saúde, pois podem penetrar no trato respiratório, alocando-se nos alvéolos pulmonares.

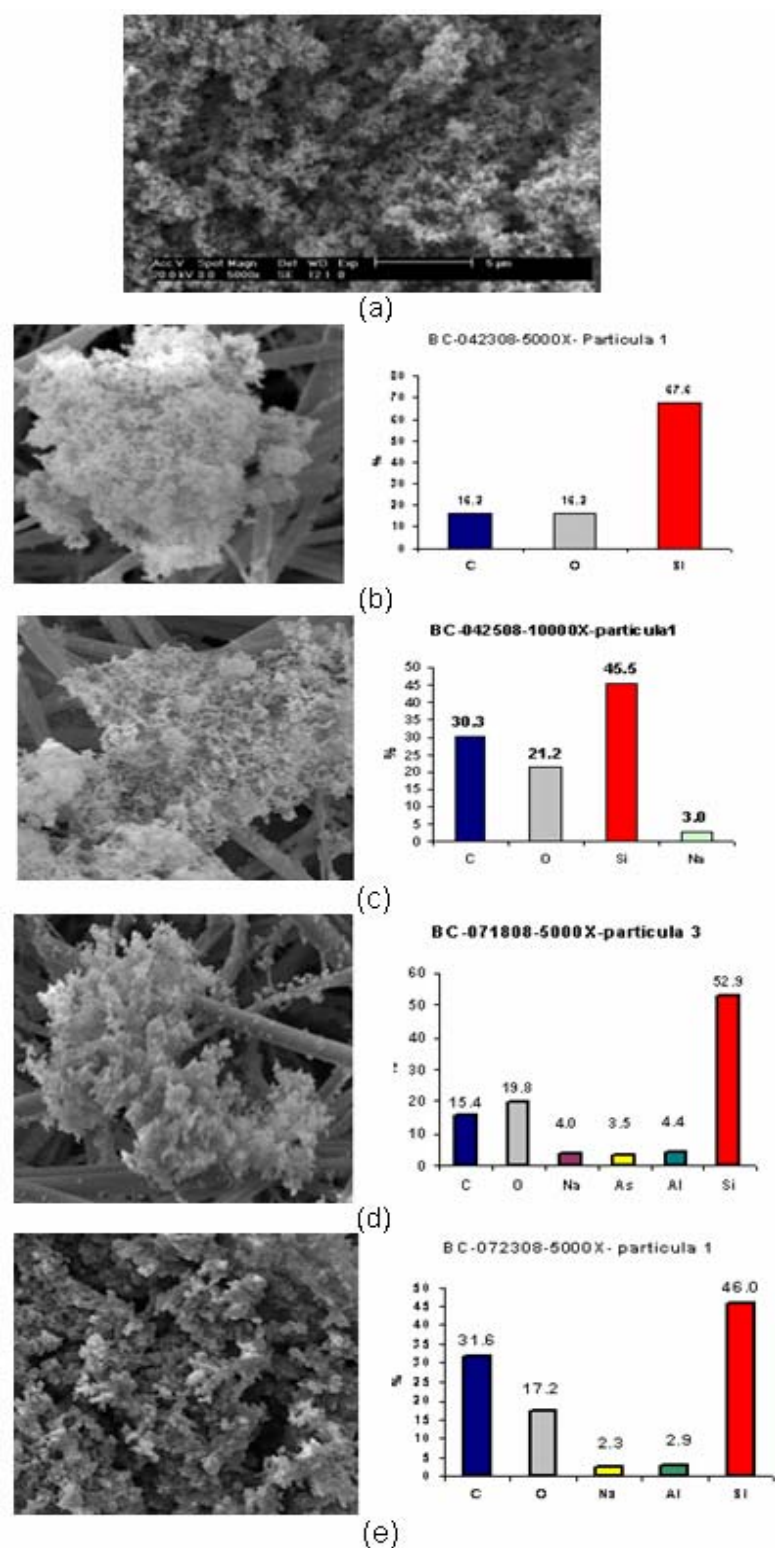


Figura 4.14 – Imagens de partículas de BC típicas de motores de combustão interna, geradas pelo MEV; (a) Imagem de referência do Atlas do Micic (2003); (b) a (e) Imagens geradas pelo MEV nos filtros amostrados nos dias 23 e 25 de abril, 18 e 23 de julho de 2008.

A Figura 4.14 (b - e), mostra imagens de partículas de BC típicas de motores de combustão interna encontradas nos filtros utilizados durante as coletas realizadas em 23 e 25 de abril (b,c), 18 e 23 de julho (d,e). O gráfico ao lado mostra o percentual da composição química de cada uma das partículas avaliadas. Essas imagens foram selecionadas devido a aparência visual semelhante a apresentada pela Figura 4.14-(a) e correspondente proporcionalidade na composição química.

As partículas analisadas são bem finas e no momento da análise o feixe de elétrons primários pode transpassar a partícula oferecendo uma composição mista entre os componentes da partícula e os componentes do filtro. Dos três filtros brancos analisados, a composição percentual varia de 1,3 a 2,4 % de C, 23,8 a 26,7 % de O e 72,0 a 73,8 % de Si. Devido a esse fato a identificação da procedência da partícula fica prejudicada. Uma observação interessante é a comprovação de condução de outras partículas metálicas como Arsênio, Alumínio e Sódio, Figuras (d) e (e).

Uma imagem com uma partícula típica de fuligem gerada por queima de biomassa pode ser observada na Figura 4.15-(a) e (b), onde a imagem da esquerda refere-se à obtida no Atlas de referência, e a da direita à imagem da partícula coletada no dia 13 de junho de 2008. Esse tipo de partícula é altamente porosa e em geral de maior tamanho, da ordem de 10 μm , mantendo a semelhança estrutural do material de origem. O maior tamanho pode ser explicado pelo tipo de processo de combustão, com pressão e temperaturas menos elevadas.

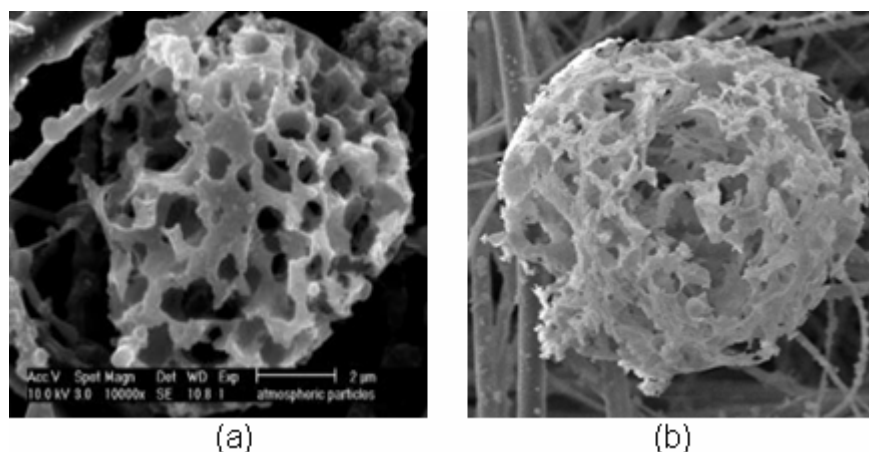
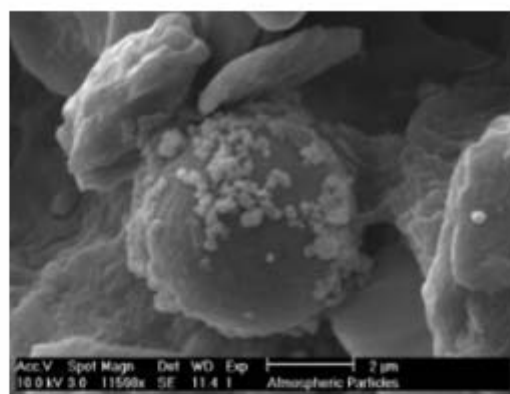
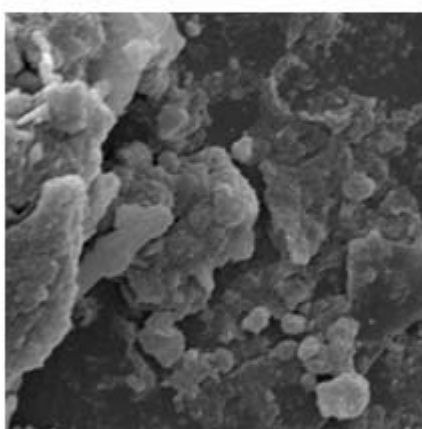


Figura 4.15 - Imagens de partículas típicas de queima de biomassa: (a) segundo MICIC (2003); (b) amostra coletada no aetalômetro no dia 13 de junho de 2008.

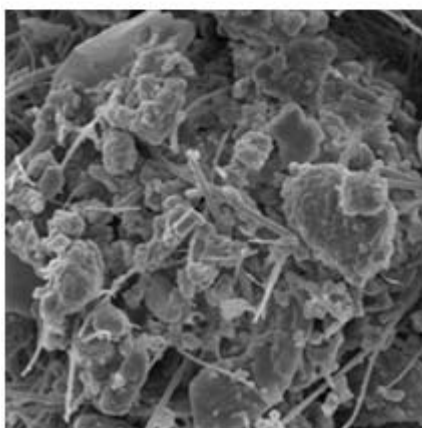
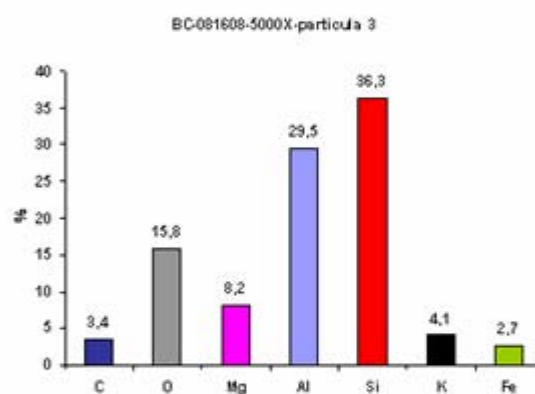
Outro grupo de partículas destacadas no Atlas refere-se ao conglomerado de partículas de fuligem e cinzas voláteis originárias de fontes industriais, Figura 4.16-(a). Essas partículas, segundo a análise de EDX feita por MICIC et al, são identificadas como misturas de partículas carbonáceas com aluminossilicatos, com alto conteúdo em ferro, embora seja possível também associar outro tipo de metais. No entanto, não é muito usual observar aluminossilicatos que formam os conglomerados nas imagens de MEV já que são pequenas esferas perfeitas em forma, da ordem de 20 nm a 5 µm, e o MEV atinge partículas a partir de 1µm.



(a)



(b)



(c)

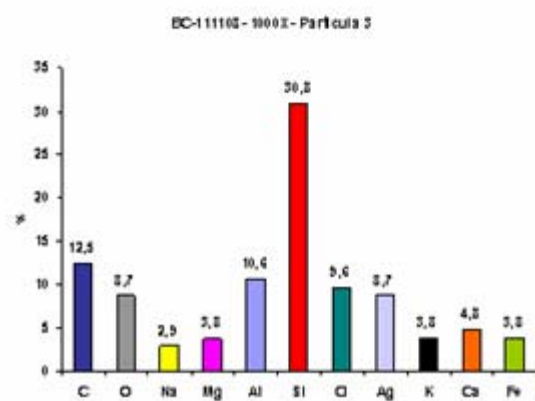


Figura 4.16 - Imagens de partículas de fuligem e cinzas voláteis originadas de fontes industriais; (a) Imagem de referência do Atlas do Micic et al., 2003; (b) e (c) Imagens geradas pelo MEV nos filtros amostrados nos dias 16 de agosto e 11 de novembro de 2008.

Partículas semelhantes foram encontradas no material coletado em 16 de agosto e 11 de novembro, Figuras 4.16- (b) e (c). Apesar da diferença na ampliação das imagens (Figura 4.16-(a) com ampliação de 11598 vezes e figuras 4.16-(b) de 5000 vezes e (c) de 1000 vezes), é possível identificar a similaridade entre as imagens. A composição química referente à Figura 4.16 (b), (c) confirma a presença de aluminossilicatos, tal qual a Figura 4.16 (a), porém mostram também outras morfologias associadas, que podem ser comparadas com a imagem da Figura 4.17-(a),(b) do Atlas já referenciado.

O grupo de partículas do solo é apresentado a seguir com uma variedade de morfologias e de estruturas como mostra a EDX das partículas analisadas. A Figura 4.17-(a) (partícula de poeira mineral) e (b) (aluminossilicato) mostra imagens obtidas por Micic et al., para partículas de origem crosta como poeira, solos e partículas minerais re-suspensas pelos ventos ou transportadas de regiões remotas.

Imagens semelhantes foram observadas nas coletas referentes aos dias 27 de março, 09 de junho, 11 de julho e 22 de agosto como mostram as Figuras 4.17 (c), (d), (e), (f). Na Figura (c) observa-se um fragmento cristalino semelhante ao aluminossilicato observado na referência, no canto inferior direito. A composição química mostra predominância em silício (provavelmente como óxido de silício), aluminossilicatos (partículas que contem Al, Si, Fe e K), partículas de Si-Ca e Si-Fe, misturada provavelmente com NaCl e BC não apreciado na imagem, embora presente na composição estrutural da partícula. A Figura (d) apresenta na sua composição aluminossilicatos, indicador de partículas minerais suspensas pelo ar ou transportadas de fontes remotas, carbono, fósforo e cromo que são indicadores de emissões industriais, potássio, indicador de queima de biomassa e sódio e cloro, associados com contribuição marinha. Nas Figuras (e) e (f) os fragmentos cristalinos não são facilmente observados, porém a composição química indica a presença de aluminossilicatos. A presença de partículas de cloreto de sódio na superfície

Figura 4.17 - Imagens de partículas de poeira mineral e aluminossilicato; (a) e (b) Imagem de referência do Atlas do Micic et al., 2003; (c) até (f) Imagens geradas pelo MEV nos filtros amostrados nos dias 27 de março, 09 de junho, 11 de julho e 22 de agosto de 2008.



Dentre os 31 filtros analisados foram identificados mais dois grupos de imagens com morfologia e composições químicas semelhantes, porém sem possibilidades de comparação com outros trabalhos.

O primeiro grupo, Figuras 4.18-(a,b,c,d), apresenta uma matriz de óxidos de silício com presença de sódio, cálcio e potássio como óxidos ou cloretos e um teor apreciável de carbono. Esses compostos mostram uma combinação de aerossóis tanto de origem crostal quanto de fontes industrial, marinha e vegetal. Elas apresentam uma morfologia de superfície compacta, rugosa e estriada.

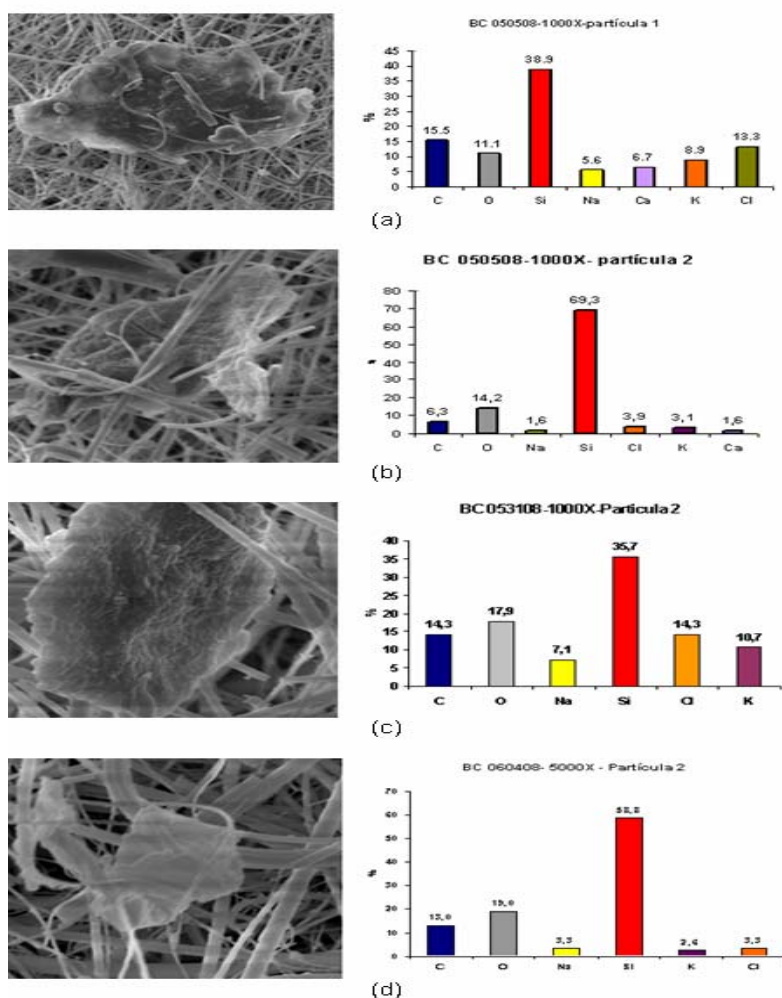


Figura 4.18 – Imagens geradas pela MEV nos filtros amostrados nos dias (a) e (b) 05 de maio, (c) 31 de maio e (d) 04 de junho de 2008.

O outro grupo, Figuras 4.19-(a),(b),(c), mostra partículas com morfologias semelhantes, de aspecto translúcido e superfície lisa, sem conglomerados, e composição química semelhante a apresentada nos filtros brancos, porém com maior teor na porcentagem de C e menor teor de Si. Nesse caso, a utilização do EDX para identificação de partículas não é eficiente.

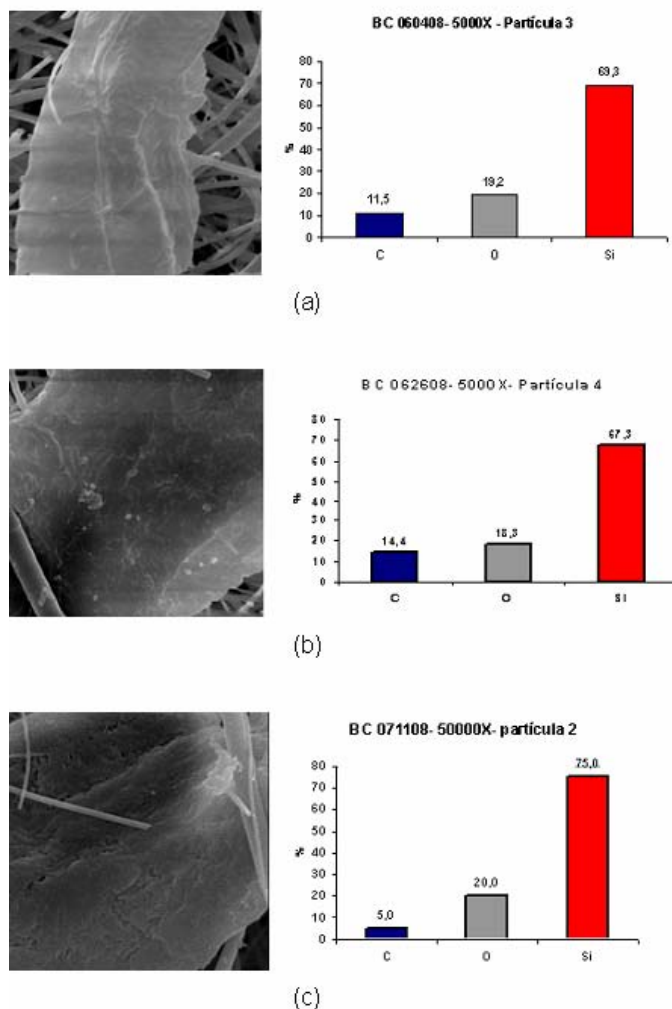


Figura 4.19 – Imagens geradas pela MEV nos filtros amostrados nos dias (a) 04 de junho (b) 26 de junho e (c) 11 de julho de 2008.

4.5.2 Caracterização química

A caracterização química foi feita utilizando cromatografia de íons no material solúvel presente em vinte e dois filtros mais dois brancos de filtro e um branco de água, determinando-se a concentração de sódio, cálcio, potássio, magnésio, amônio, sulfato, cloreto, nitrato e fosfato no extrato solúvel desses filtros. Como um dos objetivos do trabalho é determinar fontes poluidoras a escolha dos filtros para essas análises foi baseada nos dias onde a concentração de BC apresenta comportamento diferenciado (picos de concentração).

Como controle de qualidade dos procedimentos analíticos foi feito o balanço iônico com concentração expressa em meq m^{-3} e a análise de regressão linear para a dispersão dos pontos referentes à soma cátions versus soma ânions. O valor do coeficiente de correlação linear obtido foi de $r = 0,9899$ e $r^2 = 0,9798$ que sugerem uma ótima verificação como é mostrado na Figura 4.20.

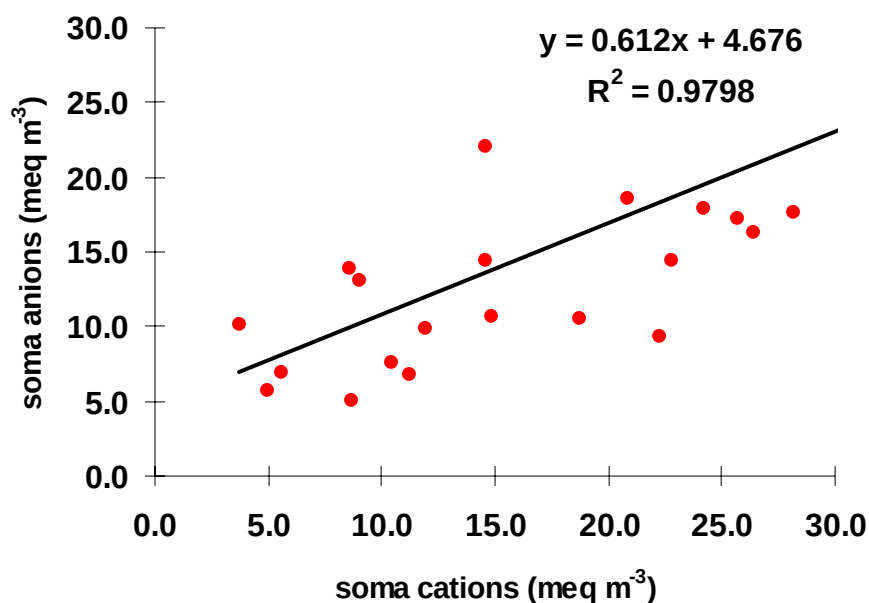


Figura 4.20 - Correlação linear entre soma de cátions vs soma de ânions para avaliar a qualidade dos dados analíticos.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise química dos filtros. Observa-se a presença dos íons Sulfato (SO_4^{-2}) e Amônia (NH_4^{+1}) em todas as amostras, com valor médio de $0,46 \pm 0,16$ e $0,18 \pm 0,10 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente. Hedge et al., 2007, em análise de íons solúveis em PTS, apresentam resultados entre $1,7 \pm 1,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ (verão) e $3,6 \pm 1,21 \mu\text{g.m}^{-3}$ (inverno), para sulfato e $0,64 \pm 0,18$ (verão) e $1,0 \pm 0,28$ (inverno) $\mu\text{g.m}^{-3}$, valores superiores aos encontrados neste trabalho. Takahashi et al., 2008, em amostras de material grosso mostra concentrações de Sulfato e Amônio, de $0,70 \pm 0,19$ e $0,12 \pm 0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$, próximos dos valores reportados neste trabalho. Os íons Sódio (Na^{+1}) aparecem em 68% das amostras sendo um reconhecido traçador de origem marinha. Mariani & Mello, 2006, em coletas de Material Particulado até 10 μm , em local próximo ao mar apresentam concentração de Sódio e Cloreto com valores de $1,83 \pm 1,31$ e $2,96 \pm 1,60 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. São José dos Campos por estar a 83 km de Caraguatatuba, litoral norte de São Paulo, pode sofrer influência marinha, porém com menor intensidade, conforme mostram os resultados obtidos neste trabalho de $0,06 \pm 0,04$ e $0,13 \pm 0,07 \mu\text{g.m}^{-3}$, para Sódio e Cloreto respectivamente. As amostras dos dias 23 de maio; 16 de junho; 9, 17 e 22 de julho; 18 e 21 de agosto por não apresentarem concentrações de Sódio, também podem ser consideradas como procedentes de fontes continentais. Já o Potássio (K^{+1}), aparece em 64% das amostras e é utilizado como indicador de queima de biomassa (CHAN et al, 1997), porém também com contribuição marinha.

Tabela 4.3 – Resultados das análises químicas dos filtros.

codigo amostra	Ânions ($\mu\text{g m}^{-3}$)			Cátions ($\mu\text{g m}^{-3}$)				
	Cloreto (Cl^-)	Sulfato (SO_4^{-2})	Nitrato (NO_3^-)	Sódio (Na^+)	Amônio (NH_4^+)	Potássio (K^+)	Magnésio (Mg^{+2})	Cálcio (Ca^{+2})
22/04/08	*	0,59	0,10	0,07	0,07	0,08	*	*
17/05/08	*	0,83	*	0,04	0,26	0,08	0,09	*
23/05/08	*	0,46	*	*	0,25	*	*	*
05/06/08	*	0,42	0,36	0,08	0,35	*	*	*
06/06/08	0,17	0,53	*	0,17	0,27	*	*	0,11
16/06/08	*	0,28	*	*	0,07	0,05	*	*
18/06/08	0,23	0,55	*	0,07	0,34	0,10	*	*
19/06/08	*	0,52	*	0,03	0,10	0,19	*	0,06
20/06/08	*	0,25	*	0,03	0,10	0,07	*	*
08/07/08	*	0,45	*	0,04	0,28	0,06	*	0,07
09/07/08	0,05	0,30	*	*	0,17	0,03	*	*
17/07/08	*	0,73	0,29	*	0,18	*	*	0,09
21/07/08	0,07	0,31	0,46	0,09	0,35	0,12	*	*
22/07/08	*	0,33	*	*	0,10	*	*	*
25/07/08	*	0,62	0,35	0,06	0,24	0,11	0,03	*
12/08/08	0,12	0,33	*	0,03	0,04	*	*	*
18/08/08	*	0,32	0,11	*	0,04	*	*	0,19
21/08/08	*	0,63	*	*	0,16	*	*	*
05/09/08	*	0,48	0,20	0,02	0,19	0,11	*	*
01/10/08	*	0,51	*	0,02	0,19	0,11	0,03	0,03
25/10/08	*	0,33	*	0,04	0,12	0,12	*	*
09/11/08	5,30	3,16	2,62	6,81	0,13	2,26	0,30	1,17
Média**	0,13±0,07	0,46±0,16	0,27±0,14	0,06±0,04	0,18±0,10	0,10±0,04	0,05 ±0,03	0,09±0,06

*N.D: Não Detectado

**Média e Desvio Padrão excluindo a amostra do dia 09/11/08.

Uma forma de identificar potenciais contribuições é o cálculo do excedente marinho. Considera-se que todo o Sódio solúvel nas amostras de aerossol tenha como única fonte a água do mar (HEDGE et al, 2007) e toma-se este elemento como referência para fazer o cálculo das contribuições de outros elementos como Cl^{-1} , SO_4^{-2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} e K^{+1} , usando a seguinte expressão:

$$[\text{E}]_{\text{mar}} = (\text{E}/\text{Na})_{\text{mar}} \cdot \text{Na}_{\text{analisado}} \quad (4.1)$$

Onde $[E]_{\text{mar}}$ é a concentração do elemento na água do mar e $(E/Na)_{\text{mar}}$ é a relação do íon analisado com o Sódio.

A partir da composição média da água do mar, sendo: E/Na para Cl = 1,1653; Mg = 0,2265; SO_4 = 0,1205; K = 0,0218 e Ca = 0,0439 (KEENE et al., 1986). A partir desse resultado pode-se calcular a contribuição desses elementos procedentes de fontes não marinhas (non-sea salt, nss) por diferença entre a concentração do íon determinado na análise e o valor calculado que contribui como aerossol marinho. A Tabela 4.4 mostra os valores excedentes da contribuição marinha dos íons supracitados.

Tabela 4.4 – Excesso de íons ou íons de origem não marinho (nss) calculados a partir da equação (4.1)

codigo amostra	Excesso ANIONS ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Excesso CATIONS ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
	Cloreto (Cl ⁻)	Sulfato (SO_4^{2-})	Potasio (K ⁺)	Magnésio (Mg ⁺²)	Cálcio (Ca ⁺²)
22/04/08	---	0,58	0,08	---	---
17/05/08	---	0,82	0,08	0,08	---
23/05/08	---	0,46	---	---	---
05/06/08	---	0,41	---	---	---
06/06/08	-0,03	0,51	---	---	0,11
16/06/08	---	0,28	0,05	---	---
18/06/08	0,15	0,54	0,10	---	---
19/06/08	---	0,51	0,19	---	0,06
20/06/08	---	0,24	0,07	---	---
08/07/08	---	0,45	0,06	---	0,07
09/07/08	0,05	0,30	0,03	---	---
17/07/08	---	0,73	---	---	0,09
21/07/08	-0,03	0,30	0,12	---	---
22/07/08	---	0,33	---	---	---
25/07/08	---	0,62	0,11	0,01	---
12/08/08	0,08	0,32	---	---	---
18/08/08	---	0,32	---	---	0,19
21/08/08	---	0,63	---	---	---
05/09/08	---	0,47	0,11	---	---
01/10/08	---	0,51	0,11	0,03	0,03
25/10/08	---	0,33	0,12	---	---
09/11/08	-2,63	2,34	2,11	-1,24	0,87

Observa-se que a concentração de íon sulfato (SO_4^{-2}) em excesso (Tabela 4.2) é em muitas amostras similar à concentração de íons sulfato medido (Tabela 4.1). Esse comportamento sugere baixa influência marinha, confirmando a importância do sulfato como fonte continental (WMO/GAW, 2003). O mesmo acontece com os valores obtidos para o excesso do íon Cálcio (Ca^{+2}), o que indica estar mais associado a partículas de origem mineral (SUZUKI et al, 2008 e HEGDE et al, 2007) excluindo-se a amostra do dia 09 de novembro que apresenta 25% de contribuição marinha. A correlação entre as concentrações dos excedentes marinhos de Cálcio (nss Ca^{+2}) e Sulfato (nss SO_4^{-2}) para os dias 06 e 19 de junho; 08 e 17 de julho; 18 de agosto; 01 de outubro e 09 de novembro apresentam o valor de $r = 0,9555$ e $r^2 = 0,9129$, o que poderia indicar a contribuição de mineral Gipsita (CaSO_4). A Figura 4.21 mostra essa correlação, porém deve ser considerado o baixo número de amostras utilizadas nesse cálculo e a existência de um grupo com características continentais e apenas uma amostra com características marinhas, que diminui a credibilidade da hipótese.

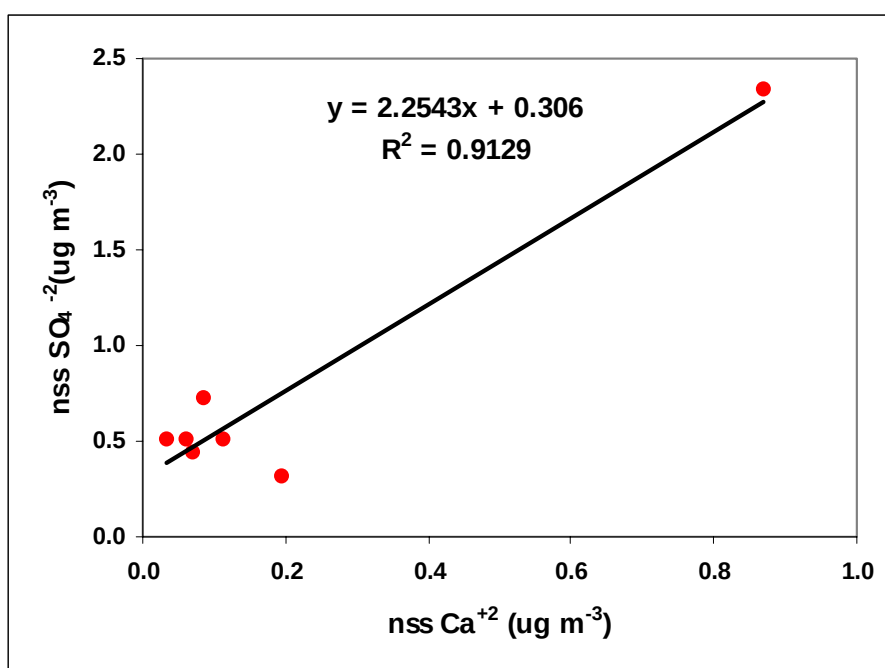
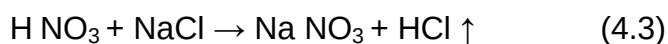
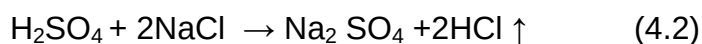


Figura 4.21 - Correlação Linear entre o íon Cálcio não marinho versus o íon Sulfato não Marinho.

Não considerando a amostra do dia 09 de novembro a correlação entre as restantes amostras apresentam um valor de $r = 0,5048$ o que ainda mostra contribuição, porém menor desse mineral e que é mais realística, pois o Ca^{+2} encontra-se na moda grossa e o SO_4^{-2} em ambas modas (SUZUKI, et al., 2008).

As amostras dos dias 06 de junho, 21 de julho e 09 de novembro apresentam razão Cl/Na de 1,00, 0,80 e 0,78 respectivamente, valores esses, menores que a razão média Cl/Na para o água do mar (1,1653). Isso pode indicar que o íon cloreto seja de fonte marinha (como NaCl). Além disso, essas amostras apresentaram valores negativos de excedente marinho em íon Cloreto (Cl^{-1}), significando que há uma deficiência na quantidade de Cloreto com relação à sua concentração na água do mar. Isso pode acontecer devido aos processos de substituição aniônica (NO_3^- ou SO_4^{-2} VS Cl^-). O NaCl reage quimicamente com os íons sulfato e nitrato presentes na atmosfera para formar ácido clorídrico (HCl) volátil no fenômeno conhecido como depleção do cloreto (FINLAYSON- PITTS, 1986):



Essas reações de substituição e trocas aniônicas, podem até ocorrer na moda grossa que está na faixa de diâmetro de partículas até $10 \mu\text{m}$ e a coleta das amostras deste trabalho foi realizada sem separação de tamanhos de partículas de aerossol, podendo trazer contribuições de outros processos simultâneos característicos de maiores tamanhos de partículas. Correlação entre concentrações desses íons para as amostras que contem Na^{+1} e Cl^{-1} apresentam um valor de $r = 0,9996$ e $r^2 = 0,9992$, dando reforço à afirmação acima dada.

Para os casos das amostras que apresentaram valores positivos de íon Cloreto a razão Cl/Na para as amostras dos dias 18 de junho e 12 de agosto, 3,44 e 3,56 respectivamente, são maiores que 1,1653 (valor médio da água do mar) o que indica uma contribuição de fontes continentais além da marinha, com 34 e 33% respectivamente de contribuição marinha.

Um caso de forte influência marinha é a amostra do dia 09 de novembro, que além de apresentar a menor razão Cl/Na, também apresenta valor negativo para o íon Magnésio (Mg^{+2}) e o valor da razão Mg/Na de 0,04, bem menor que para a mesma da composição média da água do mar de 0,2265. Nessa amostra já foi identificada a origem marinha ao avaliar o comportamento do Sulfato e do Cálcio.

Os íons Magnésio apresentam para as amostras dos dias 17 de maio, 25 de julho e 01 de outubro uma influência marinha de 10, 51 e 15% respectivamente.

Suzuki et al., 2008 e Hedge et al., 2007, identificaram a presença de Sulfato de Amônia $(NH_4)_2SO_4$, em diferentes frações de aerossóis. Neste trabalho apesar de todas as amostras analisadas confirmarem a presença dos íons Sulfato e Amônio, a proporcionalidade entre esses dois íons não confirma a relação estequiométrica necessária para indicar a presença de $(NH_4)_2SO_4$. A Figura 4.22 mostra a inexistência da correlação mesmo excluindo a amostra do dia 9 de novembro. No entanto, a Figura mostra também que existem 4 amostras e que estão sobre a linha pontilhada que estão dentro da relação estequiométrica, essas amostras são dos dias 20 de junho, 25 de julho, 01 de outubro e 25 de outubro.

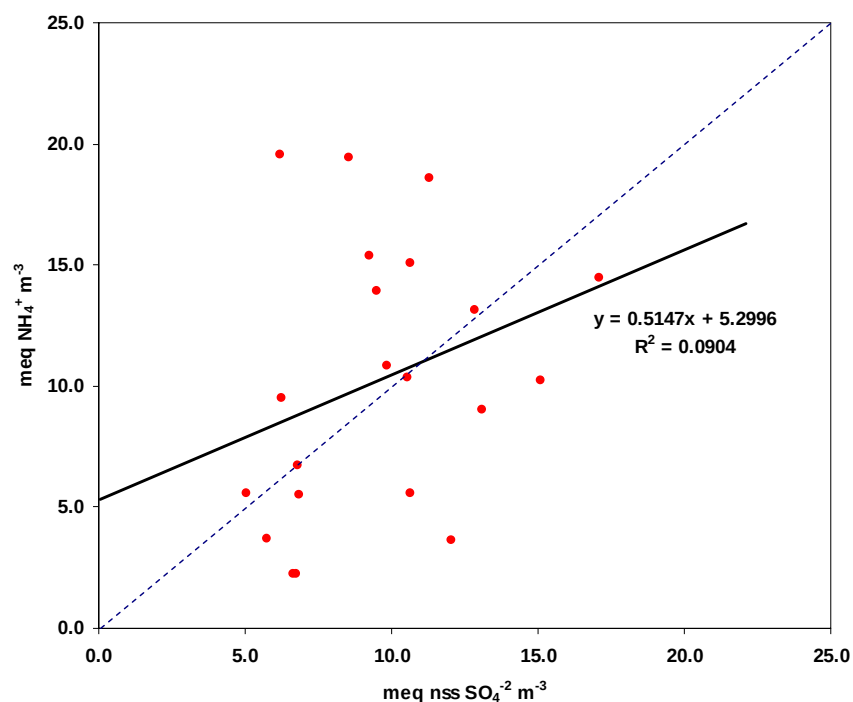


Figura 4.22 – Correlação entre o Sulfato solúvel não marinho e Amônio solúvel.

A relação entre a Amônia e o Sulfato não marinho ($\text{NH}_4/\text{nss SO}_4$) obtida dos dados da tabela 4.3 e 4.4 respectivamente é menor que 1 em todas as amostras, exceto na amostra do dia 21 de julho onde ela é igual a 1,178, não confirmando a forma molecular previamente suposta.

Também é importante destacar que variáveis meteorológicas como a umidade relativa e temperatura ambiente do ar têm influência na formação do Sulfato de Amônio sendo que para temperaturas de 25 °C e umidade relativa de 79,5% o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ começa a crescer em tamanho (FINLAYSON-PITTS, 1986). A formação de Sulfato a partir da reação secundária do SO_2 por processos fotoquímicos são mais freqüentes em horas de maior incidência de radiação solar com temperaturas bem acima do valor referido e umidades bem menores ao de referência, porém essas condições não são ideais para a formação da estrutura molecular do Sulfato de Amônio. Deve-se também enfatizar o fato deste trabalho não contar com uma amostragem com distribuição de tamanho

de aerossol o que pode aumentar a presença de poeira mineral na fração grossa rica em óxidos e carbonatos de Cálcio e Magnésio, que são espécies alcalinas que neutralizam o Sulfato presente como ácido sulfúrico (H_2SO_4), atuando como um mecanismo competitivo na formação de Sulfato de Amônio. Também se deve considerar que essas partículas grossas têm superfícies de absorção menores para espécies gasosas como é o caso do amoníaco, precursor do íon amônio e vapor de água.

O íon Potássio apresenta em média uma contribuição de formação de fonte marinha de 1,5% sendo que a amostra do dia 09 de novembro apresenta 6,6% de contribuição marinha, com um excedente em concentração de $2,11 \mu\text{g m}^{-3}$, indicando que além da influência marinha existe uma contribuição de origem continental. Allen et al., 1999, identificaram a queima da cana-de-açúcar a partir de concentrações de potássio em fração grossa de $0,17 \pm 0,21$ e de $0,38 \pm 0,31$ na fração fina. O valor médio de $0,10 \pm 0,04$ da Tabela 4.3 sugere a influência de queima de biomassa como fonte geradora desse aerossol.

O íon Nitrato (NO_3^-) que é um dos íons importantes presentes na atmosfera e encontrado em 36,4% das amostras analisadas, foi correlacionado com o Potássio não marinho para as amostras dos dias 22 de abril, 21 e 25 de julho, 05 de setembro e 09 de novembro que contém ambos os íons, para determinar se têm a mesma fonte de origem (Queima de Biomassa/combustão de combustíveis fósseis), encontrando uma alta correlação entre eles com um $r=0,9929$ e $r^2=0,9859$. Sem incluir a amostra do dia 09 de novembro, a correlação apresenta um valor de $r=0,8291$. Porém, como já mencionado acima, essas correlações apesar de valores positivos estatisticamente o número e a diferença de classificação das amostras torna a interpretação pouco robusta.

4.5.3 Estudo de trajetórias reversas usando Hysplit

Os estudos das trajetórias reversas mostram dois comportamentos distintos, uma parte dos dias analisados é de origem marinha, com uma parte do trajeto no continente, coerente com a localização do ponto de amostragem que fica a 88 km de Caraguatatuba, litoral norte de São Paulo, e a outra parte dos dias a penetração da massa de ar ocorre pelo litoral da Bahia, permanecendo maior tempo no continente. Essas trajetórias com maior percurso continental ocorrem majoritariamente no período seco (Maio a Outubro de 2008). Doty & Perley, 1998 também relatam esse processo identificando a penetração das massas de ar pelo litoral baiano como decorrente da alta subtropical do atlântico sul para essa estação do ano.

A retro-trajetória feita para a amostra do dia 09 de novembro confirma a forte influência marinha anteriormente identificada pela análise da composição química, como pode ser observada na Figura 4.23-(a). Nessa mesma amostra foram identificadas contribuições de queima de biomassa devido ao valor elevado de excedente de Potássio marinho, com concentração de $2,11 \mu\text{g m}^{-3}$ que representa 93,4% do valor total medido. Em imagem do satélite NOAA-15 para o período de 06 a 11 de novembro de 2008 (Figura 4.24), obtidas do site do dpi (<http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas>) encontra-se os pontos de focos de queimada para o período analisados. Observa-se que a retro-trajetória não explica o teor de Potássio encontrado na amostra, pois os focos de queimada encontram-se fora do percurso delimitado pela trajetória. A direção predominante de vento em superfície mostra a direção de SO (15,6%), NE e OSO (11,7 e 11,6% respectivamente), como mostra a Figura 4.23-(b), porém a maior concentração de focos de queimada indica direção NO. Os picos ocorridos nos dias 9 e 12 de novembro (16:00 e 7:00 respectivamente) podem ter ocorrido devido a emissão perto do aetalômetro. A direção dos ventos horários no dia 9 às 15:00, 16:00 e 17:00 muda levemente para SSE, S e SSO com velocidades médias horários de 0,71; 0,91 e 0,34 m s^{-1} , respectivamente. No entanto, a direção dos ventos em superfície do dia 12 mudou entre às 06:00

e às 08:00 horas para SO, OSO e SSE, com velocidades médias horárias de 0,05; 0,20 e 0,41 m s⁻¹ respectivamente. E por último, o pico de 01:00 da manhã do dia 22 de julho pode ser atribuído a descargas atmosféricas feitas por alguma indústria próxima, e com direção de vento favorável à detecção do aetalômetro, figura 4.23-(c), onde se pode ver que entre às 00:00 às 02:00 o vento em superfície muda de direção para SSO, S e O respectivamente, com pouca dispersão da poluição como mostram as velocidades médias horárias de 0,14, 0,14 e 0,16 m s⁻¹. Para ambos os caso a estação automática da CETESB localizada no centro da cidade reporta valores de PM₁₀ de 20,0 e 17,0 µg.m⁻³ para as mesmas horas onde reportamos os picos de BC, com presença de calmaria (definida segundo a CETESB como velocidade de ventos menores que 0,44 m.s⁻¹) no primeiro caso e ventos em direção ENE de 1,80 m.s⁻¹ para o caso do dia 12 (http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_dados_historicos.asp), o que reforça a hipótese de contaminação perto do local de amostragem para esses casos.

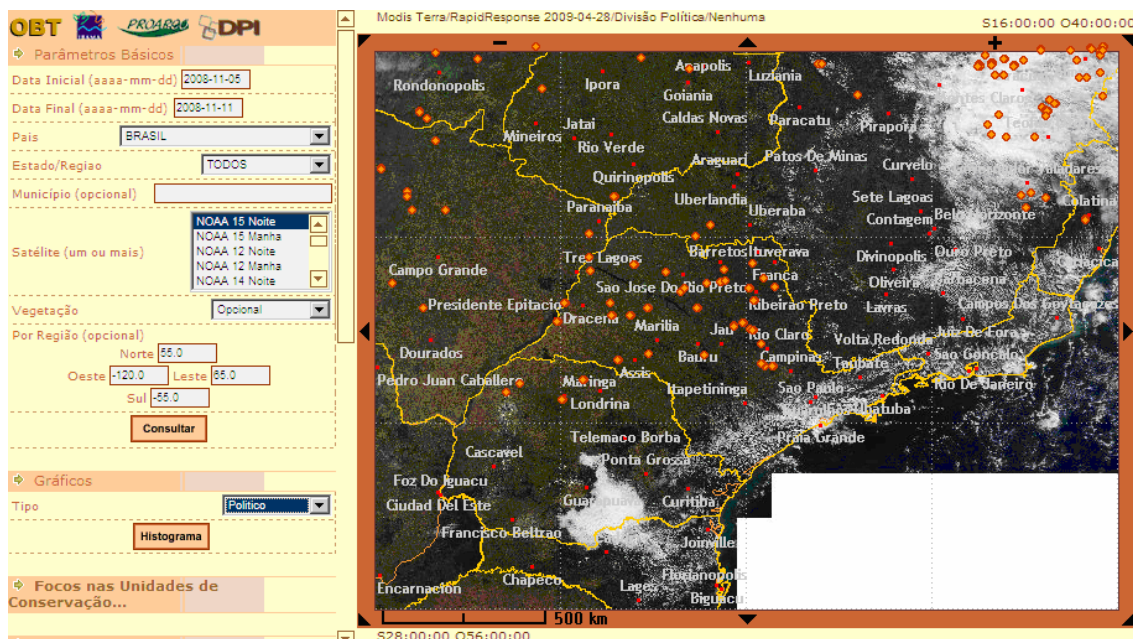


Figura 4.24 – Imagem de satélite NOAA-15 noturno para identificar focos de queimada para o período entre o 05 e 11 de novembro de 2008.

Fonte: <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas>.

A trajetória reversa para a amostra coletada no dia 09 de junho, figura 4.25, forma-se no mar e entra no continente pelo Sul da Bahia com um percurso de mais de 4 dias, pelo Estado de Minas Gerais passando por Campinas até atingir o ponto de amostragem vindo de NO. Esses locais possuem forte atividade industrial e de mineração. A microscopia realizada nessa amostra revela presença de aluminossilicatos e material típico de origem industrial. O pico de BC ocorrido às 12:00 local do dia 09 de junho ($81,40 \mu\text{g m}^{-3}$) pode ser atribuído a emissões no entorno do coletor. Os ventos mantiveram a mesma direção, de N desde as 11:00 às 13:00, com velocidades médias horárias de superfície moderadas e quase constantes de 1,46; 1,35 e 1,77 m s^{-1} respectivamente. Para este caso a estação automática da CETESB reporta valor de PM_{10} de $27,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ e ventos em direção NE e velocidade 1,60 m.s^{-1} , (http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_dados_historicos.asp), confirmando que se tratou de uma contaminação local perto do aetalômetro.

As informações referentes à direção dos ventos em superfície são de N durante todo o período utilizado no cálculo da trajetória (sete dias), sem nenhuma flutuação, inclusive durante todo o mês de maio e os vinte primeiros dias de junho, mostrando que houve algum problema nos sensores da estação meteorológica no referido período.

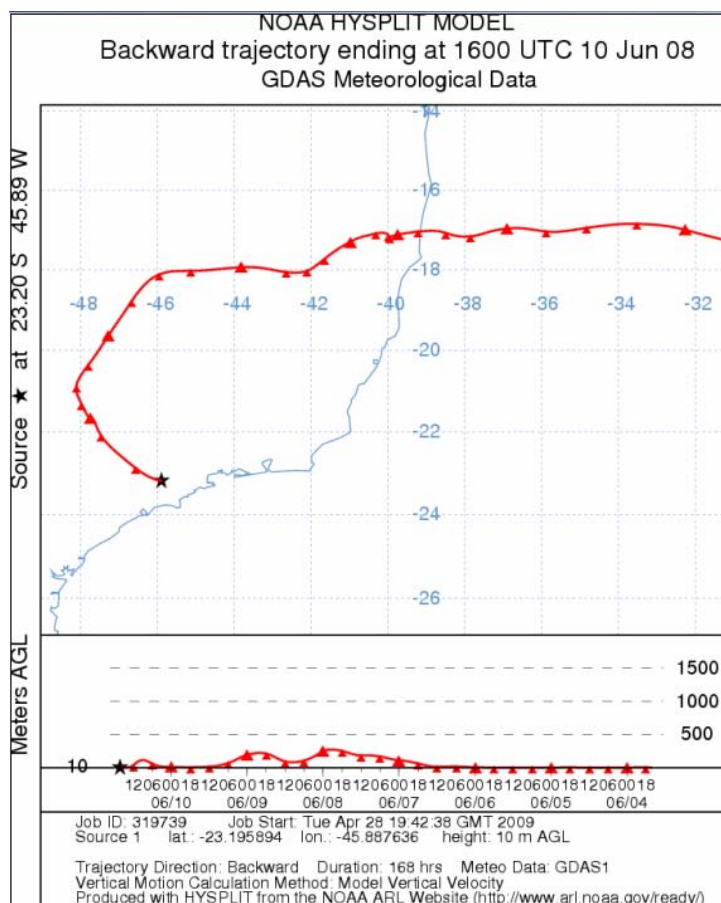


Figura 4.25 – Retro-trajetória de sete dias feita usando o modelo HYSPLIT para a amostra do dia 09 de junho de 2008, usando dados meteorológicos do modelo GDAS.

A Figura 4.26-(a) mostra a trajetória reversa para a amostra do dia 21 de julho, apresentando mais de 3 dias de percurso no mar, entrando no continente pelo Sul da Bahia e percorrendo o estado de Minas Gerais até atingir o ponto de amostragem vindo de N. A direção do vento em superfície predominante nesse período embora bem distribuída é de SE em 10,2% e NO em 10,5%, na mesma apresentando muita calmaria (71,2%) e ventos de até 2 m s^{-1} (26,3%). A

concentração de BC é em média de $4,99 \mu\text{g m}^{-3}$ apresentando um pico muito marcado no dia 22 às 01:00 de $47,28 \mu\text{g m}^{-3}$. A análise química desse filtro mostra presença de íon potássio, indicador de queima de biomassa, que pode ser confirmada na imagem de satélite NOAA-15, Figura 4.24. Para essa mesma hora a estação automática da CETESB reportou valores de PM_{10} de $73,0 \mu\text{g m}^{-3}$ (http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_dados_historicos.asp), que devido a presença de calmarias também nesse horário, confirma uma forte pluma de poluentes sobre a cidade..

A Figura 4.26-(b) mostra a trajetória reversa para a amostra do dia 16 de agosto, com percurso semelhante à anterior, vindo do Oceano Atlântico, entrando no continente pelo litoral Sul da Bahia, passando pelo estado de Minas Gerais até atingir com direção de N, o ponto de amostragem. Também como no exemplo anterior a microscopia mostra presença de aluminossilicatos, fuligem e cinzas voláteis. O percurso pela zona industrial também é confirmado pela direção predominante dos ventos em superfície para este período que é de NE (19,2%), porém com predominâncias de calmarias (menores que 1 m s^{-1}) em 60,9% e menores que 2 m s^{-1} (34,8 %), o que sugere uma maior influência de fontes locais.

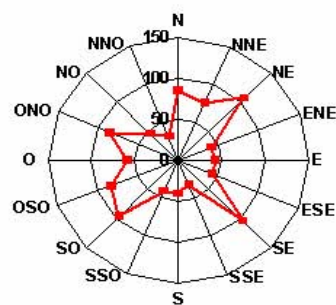
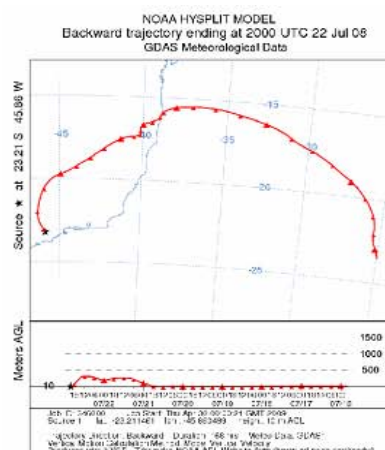
A interpretação com base nos ventos de superfície, nesse caso foi mais produtiva que o uso de trajetórias reversas. Nesse período foram identificados dois picos de concentrações de BC de 18,15 e $13,87 \mu\text{g m}^{-3}$ às 00:00 local do dia 13 de agosto e 01:00 local do dia 16 de agosto, respectivamente. No primeiro pico a direção do vento variou entre SE e NNO, sem predominância nesse intervalo horário, porém a CETESB reporta para essa mesma hora vento de NE de $0,80 \text{ m.s}^{-1}$ e concentrações de PM_{10} de $44,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ (http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_dados_historicos.asp). O segundo pico o vento variou de NE a S, sendo possível uma influência da Refinaria Henrique Lage da Petrobrás. Dados da CETESB para a mesma hora analisada reporta concentração de PM_{10} de $85,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ e calmaria.

Também foi possível observar, por diversas vezes, descargas atmosféricas efetuadas pela refinaria Henrique Lage-REVAP, por exemplo, durante o período da madrugada, e também durante os finais de semana. No domingo 10 de agosto, houve um curto-circuito por volta das 13:00 local que afetou a unidade de queima de gases que foi interrompida, gerando uma pluma de poluentes liberado pela tocha que cobriu grande parte de São José dos Campos. Esse acidente foi registrado oficialmente inclusive sendo alvo de multas pela CETESB (www.pindavale.com.br/retrospectiva2008, www.news.com.br, valeparaibano.com.br). Infelizmente nesse dia a direção predominante do vento, para SSO uma hora anterior e na hora do início do acidente e SO e SSE nas três horas seguintes, não foi favorável à detecção pelo Aetalômetro, a estação da CETESB reportou valores de PM₁₀ para essa hora que aconteceu o acidente e as seguintes duas horas valores de 6,0; 8,0 e 9,0 µg.m⁻³, respectivamente e ventos de NE com velocidade em média de 1,70 m.s⁻¹. Outras descargas de menor porte não são registradas pelo órgão de fiscalização não sendo possível utilizar essas observações como fonte oficial.

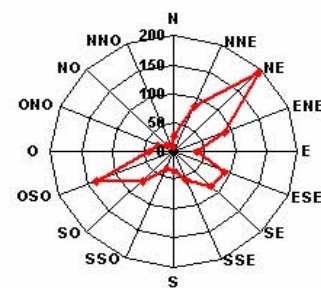
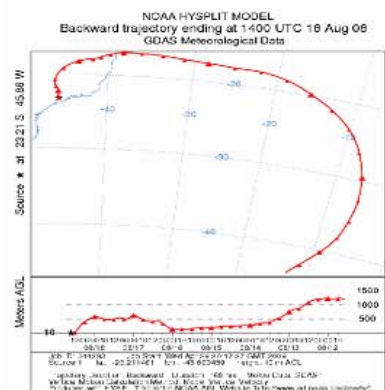
A Figura 4.26-(c) mostra a trajetória reversa para avaliar a amostra do dia 11 de novembro, com presença de aluminossilicatos e elementos indicativos de aerossóis marinho e emissões industriais como indicado pela análise de MEV-EDX. Essa trajetória reversa revela uma forte influência marinha com percurso no oceano Atlântico por mais de 5 dias entrando no continente pelo Litoral Sul do Rio de Janeiro atingindo o ponto de amostragem de NE passando pela zona industrial do município.

A direção predominante de vento em superfície para esse mesmo período avaliado na trajetória reversa é de NE (13,2%) e de SO (11,8%) como mostra a mesma o que mostra uma influência de locais industriais e urbanos e velocidades na faixa de calmaria (menores que 1,0 m s⁻¹) em 58,9% e até 2 m s⁻¹ em 35,4%. A concentração de BC apresenta picos marcantes nesse período

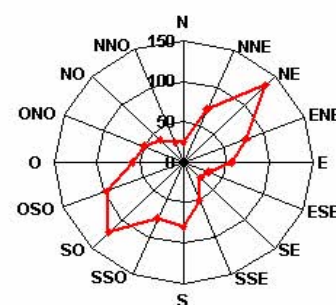
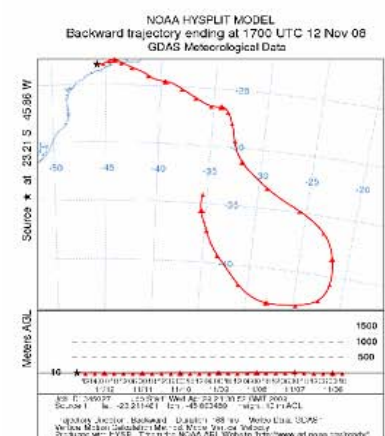
de 14,71 e 16,31 $\mu\text{g m}^{-3}$ as 08:00 e 19:00 local do dia 10, entanto a CETESB reportou para os mesmos horários valores de PM_{10} de 12,0 e 7,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, o que pode indicar que esses picos foram devido a fontes de contaminação local perto do aetalômetro; de 11,94 $\mu\text{g m}^{-3}$ as 18:00 local do dia 11 e valores de PM_{10} informados pela CETESB de 9,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, que indica provável contaminação local por perto do ponto de amostragem; e 75,57 e 18,68 $\mu\text{g m}^{-3}$ as 07:00 e 14:00 local do dia 12, com valores CETESB de PM_{10} para os mesmos horários de 17,0 e 8,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Nessas datas apresentam-se predominância de calmarias, fator que dificulta a dispersão de poluentes.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.26 - Retro-trajetória de sete dias feita usando o modelo HYSPLIT usando dados meteorológicos do modelo GDAS e direção predominante dos ventos em superfície para o mesmo período da retro-trajetória para: (a) amostra do dia 21 de julho; (b) amostra do dia 16 de agosto e (c) amostra do dia 11 de novembro de 2008.

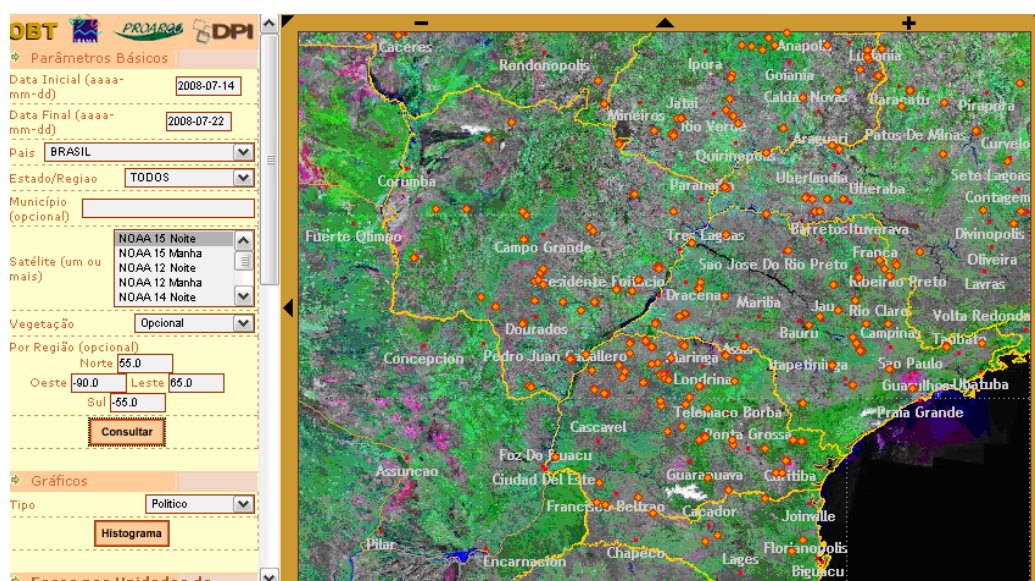


Figura 4.27 – Imagem de satélite NOAA-15 noturno para detectar focos de queimada perto da região de coleta de aerossol BC, para o período entre o 14 e 22 de julho de 2008.

Fonte: <http://www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas>.

5 CONCLUSÕES

A concentração média horária de BC para o período entre março e novembro de 2008 foi de $2,69 \pm 3,39 \mu\text{g m}^{-3}$ ($n= 5287$), compatível com faixa de valores para médias anuais em centros urbanos de 1,0 a $22,0 \mu\text{g m}^{-3}$. Vale lembrar que o período da análise deste trabalho ficou concentrado nos meses onde existe maior concentração de poluentes sendo esperado um valor inferior para média anual. No entanto, comparando-se com medidas obtidas no mesmo local, observa-se um aumento na razão de 3,4 vezes, de um ano para o outro.

As flutuações horárias apresentaram um padrão compatível com o tráfego veicular, com picos entre as 07:00 e 09:00, seguido de redução de BC até as 17:00, quando há um novo aumento na concentração mantendo-se elevado por toda a madrugada devido à camada limite noturna. Esse comportamento indica o tráfego veicular como fonte contribuinte importante de BC.

Baseado em séries históricas de pluviosidade, o ano de 2008 mostrou-se atípico em termos sazonais, pois o mês de abril apresentou pluviosidade mais elevada e o mês de outubro assumiu características de período seco. O valor médio de concentração de BC considerando apenas o período seco (maio a outubro) foi de $3,07 \pm 3,24 \mu\text{g m}^{-3}$, superior à média obtida para o período completo de amostragem do aerossol BC de $2,69 \pm 3,39 \mu\text{g.m}^{-3}$, que sugere a influência das chuvas na remoção de BC na atmosfera. Porém a precipitação não é o único fator que influencia na concentração de BC na atmosfera. O mês de novembro, por exemplo, não apresenta redução na concentração de BC apesar de considerável aumento na precipitação, e o mês de julho com precipitação zero, ainda assim não apresenta aumento significativo de concentração de BC em relação aos três meses anteriores.

Durante o período de coleta das amostras, 19 sistemas frontais atingiram o ponto de coleta, com influências diferenciadas de acordo com velocidade de

penetração e local de formação não sendo possível a identificação de um padrão de influência na concentração de BC. No período entre o 26 e 30 de outubro observou-se dois sistemas frontais, com ventos fracos, e elevação de concentração de BC (2,50 a 3,50 $\mu\text{g m}^{-3}$) apesar de ocorrência de precipitação. Esse sistema formou-se entre as cidades de Buenos Aires, Córdoba, Rosário e Montevideu, mostrando provavelmente uma advecção de poluição desses lugares. Já o sistema do dia 13 de setembro com formação marinha penetra no continente com maior velocidade causando precipitações atmosféricas e redução na concentração de BC.

A microscopia eletrônica utilizada inicialmente com o propósito de identificação das fontes poluentes se mostrou mais eficiente como elemento caracterizador das partículas coletadas. Nas amostras não houve discriminação do tamanho das partículas, sobressaindo as de maior tamanho, mascarando as partículas menores. A microscopia possibilitou a classificação das partículas em seis grupos: BC procedente de queima de biomassa, BC típico de motor a combustão, fuligem (fonte industrial), partícula de origem crosta e mais dois grupos, não identificados, porém com composição química e morfologia semelhante, sendo um deles composto de C, O e Si (mesma composição do filtro, porém com teores maiores de C) e aspecto translúcido e outro grupo uma mistura desses elementos, cloreto e outros metais como Na, K, Ca.

A análise química do material solúvel, mostra em alguns casos influência marinha a partir da presença de sódio e cloreto e em outros casos concentrações maiores de sulfato e amônio, caracterizadores de fontes antrópicas, porém sem possibilidade de discriminação de fontes industriais e veicular devido ao pequeno número de amostras analisadas. Essa discriminação é feita através de ferramentas estatísticas, onde é necessária maior população amostral.

As análises de retro-trajetórias foram feitas para todas as datas de coleta, predominando duas classes: uma com procedência marinha penetrando pelo litoral norte do estado de São Paulo e outra classe de retro-trajetórias também de procedência marinha, porém com penetração no litoral sul da Bahia, percorrendo maior tempo o continente. Como representante da primeira classe de retro-trajetórias pode-se destacar as amostras coletadas nos dias 09 e 11 de novembro, típicos do período chuvoso. A análise da composição química para o dia 09 de novembro confirma a procedência marinha (maior depleção em cloreto) com alguma contribuição continental (excesso de sulfato e presença de amônio). A MEV-EDX para o dia 11 de novembro também confirma a forte influência marinha como mostra a fig 4.16-(c). Como influência local destaca-se a direção dos ventos horários no dia 9 às 15:00, 16:00 e 17:00, que muda levemente para SSE, S e SSO com velocidades médias horárias de 0,71; 0,91 e 0,34 m s⁻¹, podendo explicar o pico de alta concentração de BC como influência direta do alto fluxo de veículos na Rodovia Presidente Dutra ou na Avenida dos Astronautas. A outra classe de retro-trajetórias, representadas pelas coletas de 09 de junho e 22 de julho (período seco) revela menores valores na depleção de cloreto e maiores valores de sulfato continental (96,2% de contribuição continental de sulfato no grupo do período seco, contra 74% de contribuição continental para amostra do mês de novembro). A influência local neste caso, não pôde ser avaliada por deficiência no banco de dados meteorológicos.

Sugestões para trabalhos futuros

É necessário continuar fazendo avaliações e pesquisas sobre a qualidade do ar no município de São José dos Campos para fundamentar ações de preservação e controle adequadas. O rápido desenvolvimento da cidade, somado ao fato de ter condições climáticas desfavoráveis para a dispersão de poluentes podem causar uma degradação na qualidade do ar do município. A

identificação das principais fontes poluentes seria mais efetiva considerando apenas as partículas na moda fina.

Também é fundamental contar com dados meteorológicos em superfície com mais qualidade, sendo que foram observados dados inconsistentes durante o período amostrado.

Um ponto importante no estudo de poluição em geral é um conhecimento mais preciso do comportamento da camada limite no lugar de estudo. Em São José dos Campos ainda não existe essa informação.

Outra contribuição importante seria avaliar o comportamento do BC como catalisador na formação de outros aerossóis como, por exemplo, os sulfatos ou nitratos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO J.; PIO C.; OLIVEIRA T. Avaliação da determinação de carbono orgânico e carbono negro por um método termo óptico. In: CONFERÊNCIA NACIONAL DO AMBIENTE, 8., 2004, Lisboa, Portugal. **Actas...** Lisboa: [s.n], 2004.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectivas históricas, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Quim. Nova**, v. 28, No 5, 859-870, 2005.

ALLEN, G.; LAWRENCE, J.; KONTRAKIS, P. Field validation of a semi-continuous methods for aerosol black carbon in southwest PA. **Atmospheric Environment**, v. 33, 817-823, 1999.

ANDREAE, M.O.; ARTAXO, P.; FISCHER, H.; FREITAS, S.R.; GREGOIRE, J.M.; HANSEL, A.; HOOR, P.; KORMANN, R.; KREJCI, R.; LANGE, L.; LELIEVELD, J.; LINDINGER, W.; LONGO, K.; PETERS, W.; DE REUS, M.; SCHEEREN, B.; DIAS, M.; STROM, J.; VAN VELTHOVEN, P.F.J.; WILLIAMS, J. Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region. **Geophysical Research Letters**, v.28, p.951-954, 2001.

ANTHES, R. **Meteorology**. 7.ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997. 213p.

APPEL, B.R. Aerosol measurement : principles, techniques, and applications. In: _____. **Atmospheric sample analysis and sampling artifacts**. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1993. p 233-259.

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.

ARTAXO, P.; MARTINS, J.V.; YAMASOE, M.A.; PROCOPIO, A.S.; PAULIQUEVIS, T.M.; ANDREAE, M.O.; GUYON, P.; GATTI, L.V.; LEAL, A.M.G. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondonia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, v.107, n.D20, p.8081, 2002.

ARTAXO, P.; OLIVEIRA, P.H.; LARA, L.L.; PAULIQUEVIS, T.M.; RIZO, L.V.; JUNIOR, C.P.; PAIXÃO, M.A.; LONGO, K.M.; FREITAS, S.; CORREIA, A. Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.21, n. 3, 168-22, 2006.

ARYA, P. **Introduction to micrometeorology**. 2.ed. San Diego, California: Academic Press, 2001. 420 p.

BERGSTROM, R.W.; RUSSELL, P.B.; HIGNETT, P. Wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: predictions and results from the TARFOX experiment and implications for the aerosol single scattering albedo. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 59, p.567-577, 2002.

BHUGWANT, CH.; BESSAFI, M.; RIVIÈRE E.; LEVEAU, J. Diurnal and seasonal variation of carbonaceous aerosols at a remote MBL site of La Réunion island. **Atmospheric Research**, v. 57, p. 105-121, 2001.

BOND, T. Air Pollution as a climate forcing. In: WORKSHOP POLLUTION, 2002, Honolulu. **Workshop Homepage**. Honolulu: National Agency for Space Administration (NASA). Honolulu, Hawaii, 2002. Disponível em: <http://www.giss.nasa.gov/meetinggs/pollution2002>, Acesso em 03 set., 2009.

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

CARVALHO, W. F.; BERARDO, J. L.; ASSIS, J. P.; GUEDES, R. L.; ARAI, N. Dispersão dos poluentes na cidade de São José dos Campos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 10., 1998, Brasília. **Anais...** 1998. p. 6. CD-ROM. (INPE-10816-PRE/6272). Disponível em: <<http://urlib.net/cptec.inpe.br/walmeida/2004/06.14.10.03>>. Acesso em: 03 set. 2009.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **São José dos Campos**. dados históricos da estação meteorológica automática de São José dos Campos. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_dados_historicos.asp. Acesso em: 15 ago. 2009.

CHAN, Y.C.; SIMPSON, R.W.; MCKINSH, G.H.; VOWLES, P.D., Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia. **Atmospheric Environment**, v. 31, n° 22, p. 3773 – 3785, 1997.

CHUNG, S. H.; SEINFELD, J. H.. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols, **J. Geophys. Res.**, (in press).

COOKE, W.F.; JENNINGS, S.G.; SPAIN, T.G. Black carbon measurements at Mace Head, 1989-1996. **Journal Geophysic Research**, v.102, p. 25339-25346, 1997.

DOTY, K.G.; PERKEY, D.J. Sensitivity of trajectory calculations to the temporal frequency of wind data. **Monthly Weather Review**, v. 121, n^o 2, p. 387-401, 1993.

EVANGELISTA, H.; MALDONADO, J.; GODOI, R.H.M.; PEREIRA, E.B.; KOCH, D.; TANIZAKI-FONSECA K.; VAN GRIEKEN, R.; SAMPAIO, M.; SETZER, A.; ALENCAR, A.; GONÇALVES S.C. Sources and transport of urban and biomass burning aerosol black carbon at the south-west Atlantic Coast. **Journal Atmospheric Chemical**, vol. 56, p. 225-238, 2007.

FREITAS, S.; LONGO, K.; SILVA DIAS, M.; SILVA DIAS, P.; CHATFIELD, R.; PRINS, E.; ARTAXO, P.; GRELL, G.; RECUERO, F. Monitoring the transport of biomass burning emissions in South America. **Environment Fluids Mechanics**, v. 5, n^o (1-2), p. 135-167, 2005.

FINLAYSON-PITTS, B.J. **Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques**. New York, NY: John Wiley and Sons, 1986, 1098 p.

FUNCATE, **serviço Strademaweb**: dados meteorológicos estação INPE - São José dos Campos, 2008. Disponível em:
<http://strademaweb.funcates.org.br/STRADEMAWEB/>

HANSEN, A.D.A.; SCHNELL, R.C. **The aethalometer**. Berkeley, California: Magee Sci, 1991. p. 83.

HARRISON, R.M.; TILLING, R.; ROMERO, R.S.C.; HARRAD, S.; JARVIS, K. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. **Atmospheric Environment**, v.37, p. 2391-2402, 2003.

HARRISON, R.M.; PIO, C.A. Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosol of both marine and polluted continental origin. **Atmospheric Environment**, v. 17, n. 9, 1738-1 (1983)

HANSEN, J.; FUNG, I.; LACIS, A.; RIND, D.; LEBEDEFF, S.; RUEDY, R.; RUSSELL, G.; STONE, P. Global climate changes and forecast by goddard institute for space studies three-dimensional model. **Journal of Geophysical Research**, v.93, n. D8, p. 9341-9364, 1988.

HEDGE, P.; SUDHEER, A.K.; SARIN, M.M.; MANJUNATHA, B.R. Chemical characteristics of atmospheric aerosols over southwest coast of India. **Atmospheric Environment**, v. 41, 7751 – 7766, 2007.

HEINTZENBERG, J.; CHARLSON, R.J.; CLARKE, A.D.; LIOUSSE, C.; RAMASWAMY, V.; SHINE, K.P.; WENDISH, M.; HELAS, G. Measurements and modelling aerosol single scattering albedo: Progress, problems and prospects. **Beitr. Phys Atmosf.**, v. 70, 249-263, 1997.

HOPPEL, W.A.; FRICK, G.M.; FITZGERALD, J.W.; WATTLE, B.J. A cloud chamber study of the effect that non-precipitating water clouds have on the aerosol size distribution. **Aerosol Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 1-30, 1994.

HUEGLIN, C.; GEHRIG, R.; BALTENSPERGER, U.; GYSEL, M.; MONN, C.; VONMONT, H. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 637–651, 2005.

HUSAIN, L.; DUTKIEWICZ, V.A.; KHAN, A.J.; GHOURI, B.M. Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. **Atmospheric Environment**, v.41, p. 6872-6883, 2007.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Fourth assessment report** - climate change 2007: synthesis report. Disponível em: <http://www.ipcc.org/>

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **Monitoramento de queimadas, 2008**. Disponível em: <http://dpi.cptec.inpe.br>.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). Centro de previsão do tempo e clima (CPTEC). **Climanálise**. Disponível em: <http://www6.cptec.inpe.br/revclima/boletim>

KEENE, W.C., PSZENNY, A.A.P., GALLOWAY, J.N., HAWLEY, M.E. Sea-salt corrections and interpretation in constituent ratios in marine precipitation. **Journal of Geophysical Research**, v.91, p. 6647-6658, 1986.

LATHA, M.K.; BADARINATH, K.V.S. Black carbon aerosols over tropical urban environment – a case study. **Atmospheric Research**, v. 69, p. 125 – 133, 2003.

JACOBSON, M.Z., Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. **Nature**, v.409, p. 695-697, 2001.

JACOBSON, M.Z. **Testimony for the hearing on black carbon an arctic house committee on oversight and government reform**. United State House of representatives .The Honorable Henry A. Waxman, chair. October 18, 2007. Stanford University: Atmosphere/Energy program, 2007. 15p.

MALDONADO, J. **Carbono elementar como traçador atmosférico no eixo litorâneo Rio de Janeiro- São Paulo**, 2003, xviii, 85p. Dissertação (Mestrado em Biologia) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, 2003.

MALISKA, A.M. **Microscopia eletrônica de varredura e micro-análise**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina- Departamento de engenharia Mecânica- Laboratório de Materiais- Laboratório de caracterização micro-estrutural e análise de imagens. 98 p. Relatório técnico.

MERRIL, J.T.; BLACK, R.; BOUDRA, D. Techniques of Lagrangian trajectory analysis in isentropic coordinates. **Monthly Weather Review**, v. 114, p.571-581, 1986.

MICIC, M.; LEBLANC, R.M.; MARKOVIC, D.; STAMATOVIC, A.; VUKELIC,N.; POLIC, P. Atlas of the tropospheric aerosols from Belgrade troposphere. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 12, n. 9, 2003.

MARIANO, G.L.; MARIANI, R. L.; JORGE, M. P. P. M.; CAPELLO, J.; PEREIRA, E. B. Black carbon and back trajectories of air masses over a tropical urban Center of São Paulo, Brazil. In:AEROSOL AND ATMOSPHERIC OPTICS: VISUAL AIR QUALITY AND RADIATION CONFERENCE, 2008, Moab, Utah, U.S.A. **Proceedings...** Moab, UT: Air & Waste Management Association, 2008.

MARIANI, R.L.; MELLO, W.Z. PM_{2.5-10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 2887-2892, 2007.

MIRANDA, R.M.; ANDRADE M.F.; WOROBIEC, A.; VAN GRIEKEN, R. Characterisation of aerosols particles in the São Paulo Metropolitan Area. **Atmospheric environment**, v. 36, p. 345 – 352, 2002.

MOLION, L.C.B. **Considerações sobre a dispersão de poluentes no médio Vale do Paraíba, com ênfase à Caçapava**. São José dos Campos, INPE: 1980. (INPE-1890-RPE/233).

MURRINI, L.G.; DEBRAY, M.E.; GETAR, R.; KREINER, A.J.; BURLÓN, A.; DAVIDSON, J.; DAVIDSON, M.; LEYVA, G.; MINSKY, D.; OZAFRÁN, M.J.; SOMACAL, H.; ULKE, A.G.; VÁZQUEZ, M.E. Caracterización de aerosols atmosféricos mediante el uso de diversas técnicas analíticas: PIXE, cromatografía iónica, difracción de R-X, MEB y EDAX. **Anales AFA**, v. 16, p. 230-235, 2004.

NOVAKOV, T.; HANSEN, J.E. Black carbon emissions in the United Kingdom during the past four decades: an empirical analysis, **Atmospheric Environment**, 2004, v.38, pages 4155-4163.

PEREIRA, S. S.; JORGE, M. P. M.; MARIANI, R. L. A influência dos sistemas frontais nas concentrações de black carbon, São José dos Campos - SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 15., , São Paulo. **Anais...** 2008. On-line. (INPE-15605-PRE/10330). Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2008/07.17.20.28>>. Acesso em: 09 set. 2009.

PEREIRA, E.B.; EVANGELISTA, H.; PEREIRA, K.C.D.; CAVALCANTI, I.F.A.; SETZER, A.W. Apportionment of black carbon in the south Shetland Islands, Antarctic Península. **Journal of Geophysical Research**, vol. 111, D03303, 2006.

PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, SECRETARIA DE PLANEJAMENTO URBANO, DEPARTAMENTO DE PLANEJAMENTO URBANO, DIVISÃO DE PESQUISA. **São José em cifras**. São José dos Campos, 2008. 112 p. Edição 2008.

PRUPPACHER, H.R.; KLETT, J.D. **Microphysical of clouds and precipitation**. 1. ed. Dordrecht: D. Reidel, 1980. 730 p.

RAES, F.; VAN DINGENEN, R.; VIGNATI, E.; WILSON, J.; PUTAUD J-P.; SEINFELD J.H.; ADAMS P. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. **Atmospheric Environment**, v.34, p. 4215-4240, 2000.

REDDY, M.S.; VENKATARAMAN, C. Atmospheric optical and radioactive effects to antropogenic aerosol constituents from India. **Enviroment Atmospheric**, v.34, p. 4511-4523, 2000.

RUELLAN, S.; CACHIER, H. Characterisation of fresh particulate vehicular exhaust near to Paris high flow road. **Atmospheric Environment**. v. 35, p.453 – 468, 2001.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **Atmospheric chemistry and physics**: from air pollution to climate change. New York :John Wiley and Sons, 1998. 1326 p.

STREETTS, D.G.; GUPTA, S.; WALDHOFF, S.T.; WANG, M.Q.; BOND, T.C.; YIYUN, B. Black carbon emissions in China. **Atmospheric Environment**, v.35, p. 4281-4296, 2001.

STULL, R.B. **An introduction to boundary layer meteorology**. 1. ed. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 1991. 637 p.

SIOUTAS, C.; KOUTRAKIS, P. Methods for measuring atmospheric acidic particles and gases. In: Kouimtzis,T.; Samara, C.(eds.). **Airborne particulate matter**. S.l: Springer Verlag, 1996. p. 201-231.

SAFAI P.D.; KEWAT S.; PRAVEEN P.S.; RAO P.S.P.; MOMIN G.A.; ALI K.; DEVARA P.C.S. Seasonal variation of black carbon aerosols over a tropical urban city of Pune, India. **Atmospheric Environment**, v.41, p. 2699-2709, 2007.

SANCHES-CCOYLLO, O.R.; ANDRADE, M.F. The influence of meteorological condition on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environment Pollution**, v. 116, p. 257 – 263, 2002.

SOLURI, D.S.; GODOY, M.L.D.P.; GODOY, J.M.; ROLDÃO, L.A. Multi-site PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 4, 838-845, 2007.

SUZUKI, I., HAYASHI, K., IGARASHI, Y., TAKAHASHI, H., SAWA, Y., OGURA, N., AKAGI, T., DOKIYA, Y. Seasonal variation of water-soluble ions species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji. **Atmospheric Environment**, v.42, p. 8027 -8035, 2008.

TAKAHASHI, K.; MINOURA, H.; SAKAMOTO, S. Chemical composition of atmospheric aerosols in the general environment and around a trunk road in the Tokyo metropolitan area. **Atmospheric Environment**, v. 42, p.113 – 125, 2008.

THURSTON, G.D.; GORCZYNSKI, J.E. JR.; JAQUES, P.; CURRIE, J.; HE, D. An automated sequential sampling system for particulate acid aerosols: description, characterization, and field sampling results. **J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.** V.2, p.415-428 (1992).

VENKATARAMAN, K.; REDDY, C.K.; JOSSON, S.; REDDY, M.S. Aerosol size and chemical characteristics at Mumbai, India, during the INDOEX-IFP. **Atmospheric Environment**, v. 36, 3183-3193, 1999.

VIIDANOJA, J.; SILLANPÄÄ, M.; LAAKIA, J.; KERMINEN, V.M.; HILLAMO, R.; AARNIO, P.; KOSKENTALO, T. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year from a urban site in Helsinki, Finland. **Atmospheric Environment** v. 36, p. 3183-3193, 2002.

WANG, H.; SHOOTER, D. Source apportionment of fine and coarse atmospheric particles in Auckland, New Zealand. **Science of the total environment**, v. 340, p. 189 – 198, 2005.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, EUROPE. **Air quality guidelines, global update 2005, particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**. [S.l.] :WHO, 2006.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION/GLOBAL ATMOSPHERIC WATCH. **Aerosol measurement procedures**: guidelines and recommendations. N. 153, Sept. 2003, 67 p. Relatório técnico nº 1178.

ZHUANG, H; Size distributions of particulate sulphates, nitrate and ammonium at a coastal site in Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 843-853, 1999.

APÊNDICE A – Concentração de aerossol *Black carbon* medido do dia 03 de março a 30 de setembro de 2008.

Apresenta-se a seguir os valores de concentração horária de aerossol *Black Carbon*, em ng m^{-3} , obtidos durante a campanha de monitoramento de 03 de março a 30 de novembro de 2008, medidos com o Aetalômetro AE-9 que encontra-se no Trailer de medidas localizado dentro do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, em São José dos Campos.

Tabela A.1 – Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Março 2008

Hora	Dia 03	Dia 04	Dia 05	Dia06	Dia07	Dia08	Dia09	Dia 10	Dia 11	Dia 12	Dia 13	Dia 14	Dia15	Dia16
00:00	xxxx	2114,5	1210,3	445,7	626,9	xxxx	xxxx	1567,4	1049,5	5564,2	1841,0	1634,3	xxxx	xxxx
01:00	168,3	1177,6	1306,5	538,1	xxxx	xxxx	xxxx	1994,9	1777,5	2655,2	1913,0	11,4	xxxx	xxxx
02:00	912,5	1956,9	1693,0	1021,2	xxxx	xxxx	xxxx	2480,2	3004,9	3335,8	1248,0	763,9	xxxx	xxxx
03:00	517,9	1673,6	819,0	460,9	xxxx	xxxx	xxxx	2432,4	5243,4	2390,8	918,8	224,9	xxxx	xxxx
04:00	294,2	1413,4	845,6	411,4	xxxx	xxxx	xxxx	1884,4	3516,5	2096,1	1585,0	592,3	xxxx	xxxx
05:00	922,6	975,3	964,2	338,9	xxxx	xxxx	xxxx	2149,2	3741,8	2292,2	2517,8	357,8	xxxx	xxxx
06:00	1327,7	944,9	825,9	605,3	xxxx	xxxx	xxxx	3496,5	5177,0	3399,6	3538,6	1138,2	xxxx	xxxx
07:00	1760,4	1567,6	1016,4	1076,9	xxxx	xxxx	xxxx	4793,0	4332,0	7695,0	2953,1	1918,5	xxxx	xxxx
08:00	2224,4	2410,4	1269,0	2359,1	xxxx	xxxx	xxxx	4505,0	5317,5	6868,8	4235,0	1717,4	xxxx	xxxx
09:00	1166,3	1641,3	411,4	1070,1	xxxx	xxxx	xxxx	3193,1	3108,7	5620,6	3212,7	2532,5	xxxx	xxxx
10:00	241,3	515,6	547,2	684,2	xxxx	xxxx	xxxx	3016,6	3794,7	4825,8	6246,2	1131,2	xxxx	xxxx
11:00	73,3	216,0	176,4	762,8	xxxx	xxxx	xxxx	2439,1	4499,1	3874,8	2993,1	1301,3	xxxx	xxxx
12:00	53,8	109,5	35,7	521,4	xxxx	xxxx	xxxx	2054,3	2392,5	2668,9	702,2	234,3	xxxx	xxxx
13:00	53,8	129,7	196,7	44,0	xxxx	xxxx	xxxx	1933,1	1639,4	1018,6	702,2	1739,5	xxxx	xxxx
14:00	53,8	255,8	246,8	164,6	xxxx	xxxx	xxxx	1606,3	5709,2	1336,1	848,5	873,4	xxxx	xxxx
15:00	566,9	200,5	137,4	504,9	xxxx	xxxx	xxxx	1610,7	820,0	1581,7	1334,5	1192,1	xxxx	xxxx
16:00	537,4	223,2	58,7	554,0	xxxx	xxxx	xxxx	1942,6	1575,7	1746,2	1732,9	1198,2	xxxx	xxxx
17:00	537,4	434,7	669,8	486,0	xxxx	xxxx	xxxx	2125,2	1775,3	1869,6	508,7	1399,9	xxxx	xxxx
18:00	1358,5	673,0	1312,0	1114,1	xxxx	xxxx	1204,5	1820,8	xxxx	2445,2	670,0	2775,7	xxxx	xxxx
19:00	1249,5	1214,8	1339,6	671,9	xxxx	xxxx	1204,5	1695,9	xxxx	1599,5	1348,3	2645,8	xxxx	xxxx
20:00	2061,2	1131,1	794,7	522,8	xxxx	xxxx	2228,0	1137,9	xxxx	1241,9	802,0	4299,4	xxxx	xxxx
21:00	1876,8	844,4	352,3	166,8	xxxx	xxxx	1652,9	491,4	xxxx	3635,6	1933,0	7307,8	xxxx	xxxx
22:00	2319,1	1319,4	525,0	378,9	xxxx	xxxx	1381,2	1283,3	xxxx	3926,7	841,2	6271,8	xxxx	xxxx
23:00	2238,1	1421,3	393,7	406,6	xxxx	xxxx	1046,8	1391,0	xxxx	2076,8	3113,7	2618,9	xxxx	xxxx

xxxx: Horários não medidos.

xxxx: horário não medido.

Tabela A.1 – Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Março 2008 – Continuação

Hora	Dia 17	Dia 18	Dia 19	Dia 20	Dia 21	Dia 22	Dia 23	Dia 24	Dia 25	Dia 26	Dia 27	Dia 28	Dia 29	Dia 30	Dia 31
00:00	57,6	xxxx	xxxx	57,6	166,4	11,1	33,1	92,9	89,0	19,5	215,5	1003,3	215,5	168,6	66,3
01:00	xxxx	xxxx	xxxx	373,3	175,9	116,7	207,9	114,9	9,6	7,5	42,8	959,2	12,9	10,0	26,5
02:00	xxxx	xxxx	xxxx	80,4	307,0	19,1	1,5	96,8	9,6	7,7	42,8	228,6	12,9	10,0	122,4
03:00	xxxx	xxxx	xxxx	308,7	123,9	19,1	1,5	75,5	23,3	7,7	42,8	228,6	854,9	10,0	81,2
04:00	xxxx	xxxx	xxxx	360,7	398,9	56,1	1,5	79,5	23,3	7,7	1,8	788,8	294,5	10,0	81,2
05:00	xxxx	xxxx	xxxx	157,3	578,8	56,1	1,5	79,5	30,6	7,7	1,8	701,8	67,4	10,0	81,2
06:00	xxxx	xxxx	xxxx	485,8	117,7	171,6	1,5	10,9	30,6	7,7	1,8	510,8	129,4	10,0	81,2
07:00	xxxx	xxxx	xxxx	641,7	289,8	171,6	1,5	10,9	60,2	7,7	1,8	853,5	134,7	10,0	81,2
08:00	xxxx	xxxx	xxxx	399,5	216,1	18,2	1,5	34,6	22,3	42,4	1,8	702,8	134,7	10,0	34,2
09:00	xxxx	xxxx	xxxx	367,6	216,1	18,2	1,5	34,6	22,3	18,0	1,8	863,3	134,7	10,0	34,2
10:00	xxxx	xxxx	xxxx	149,4	56,1	18,2	1,5	34,6	5,1	18,0	1,8	732,0	65,4	10,0	34,2
11:00	xxxx	xxxx	xxxx	131,8	56,1	18,2	1,5	34,6	5,1	18,0	1,8	16,9	65,4	10,0	41,0
12:00	xxxx	xxxx	xxxx	35,6	35,0	18,2	1,5	34,6	5,1	18,0	1008,8	16,9	65,4	10,0	41,0
13:00	xxxx	xxxx	xxxx	35,6	35,0	18,2	1,5	34,6	5,1	18,0	791,1	329,7	9,4	10,0	41,0
14:00	xxxx	xxxx	xxxx	121,5	35,0	83,8	1,5	34,6	5,1	18,0	1226,5	404,5	9,4	10,0	162,2
15:00	xxxx	xxxx	xxxx	150,3	35,0	83,8	1,5	34,6	5,1	18,0	355,7	1018,9	9,4	10,0	162,2
16:00	xxxx	xxxx	22,9	494,0	35,0	83,8	216,8	6,3	5,1	18,0	968,9	130,0	9,4	10,0	162,2
17:00	xxxx	xxxx	22,9	420,8	1256,9	175,6	295,3	446,1	5,1	18,0	1304,2	130,0	92,5	10,0	162,2
18:00	xxxx	xxxx	22,9	597,9	103,7	141,4	206,7	165,8	5,1	18,0	2698,5	746,4	442,7	10,0	579,2
19:00	xxxx	xxxx	22,9	148,3	387,6	141,4	281,7	279,1	5,1	18,0	2001,4	764,4	1118,8	10,0	114,5
20:00	xxxx	xxxx	22,9	492,1	61,0	46,1	67,9	6,2	5,1	65,8	1236,4	150,5	35,3	173,3	114,5
21:00	xxxx	xxxx	22,9	177,9	116,4	125,8	296,5	66,9	147,8	65,8	471,5	150,5	35,3	222,1	43,5
22:00	xxxx	xxxx	176,7	330,3	63,7	294,2	204,1	66,9	19,5	20,6	504,5	706,0	479,4	10,3	43,5
23:00	xxxx	xxxx	135,1	108,9	11,1	33,1	28,1	89,0	19,5	34,3	438,5	66,7	199,2	66,3	151,2

xxxx: Horário não medido.

Tabela A.2 – Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Abril 2008*

Hora	Dia 01	Dia 02	Dia 03	Dia04	Dia05	Dia06	Dia07	Dia 08	Dia09	Dia 20	Dia 21	Dia 22	Dia 23	Dia 24	Dia 25	Dia 26	Dia 28	Dia 29	Dia 30
00:00	107,7	0,2	692,6	5,9		2,4	114,1	8,0	71,4	xxxx	2720,9	2284,9	3278,8	21314,5	7098,1	12519,2	xxxx	14934,2	5784,5
01:00	78,4	777,2	630,7	470,2	118,4	43,1	175,3	166,3	56,9	xxxx	2309,4	1963,0	5133,0	16873,5	11325,0	17099,5	xxxx	xxxx	6996,5
02:00	78,4	578,2	850,8	175,4	118,4	43,1	18,9	166,3	526,3	xxxx	2661,5	1663,9	5162,3	13562,9	10874,5	13990,1	xxxx	xxxx	4476,4
03:00	78,4	477,5	51,3	175,4	118,4	43,1	18,9	89,9	35,0	xxxx	3094,6	5069,0	5207,8	7984,7	12029,0	10190,5	xxxx	xxxx	3497,8
04:00	226,3	314,7	51,3	207,1	21,5	40,8	18,9	532,3	35,0	xxxx	3415,1	3942,4	4759,0	10720,2	10613,2	7614,4	xxxx	xxxx	2465,0
05:00	0,2	396,5	586,7	89,8	21,5	40,8	18,9	472,9	121,8	xxxx	2224,1	8076,4	3898,4	10600,7	7396,6	5911,3	xxxx	xxxx	2500,7
06:00	0,2	390,8	333,6	89,8	21,5	40,8	10,3	287,5	121,8	xxxx	2332,8	5779,3	3299,3	11811,5	7877,6	7372,0	xxxx	xxxx	2970,4
07:00	477,7	1224,3	208,4	232,3	32,2	40,8	117,8	162,7	121,8	xxxx	5365,0	7808,4	4328,0	7736,8	13519,4	6876,2	xxxx	xxxx	1512,4
08:00	1035,0	52,9	208,4	23,5	2,5	113,4	117,8	229,4	121,8	xxxx	3306,0	6588,3	3656,5	7414,8	14097,9	8287,4	xxxx	xxxx	3526,7
09:00	0,1	463,2	649,4	41,7	2,5	113,4	117,8	302,2	14,6	xxxx	2385,9	7040,4	4717,5	xxxx	13808,6	8093,3	xxxx	xxxx	6783,8
10:00	0,1	162,8	721,4	41,7	2,5	8,8	117,8	137,7	14,6	xxxx	2684,4	2381,8	3662,9	xxxx	13953,3	8190,4	xxxx	xxxx	3261,9
11:00	815,7	215,6	1040,1	22,3	20,8	8,8	156,7	479,6	14,6	xxxx	2247,2	3492,1	2663,3	xxxx	4521,9	6601,6	xxxx	xxxx	455,2
12:00	0,1	215,6	1281,6	315,0	20,8	8,8	156,7	39,1	14,6	xxxx	2038,0	1385,7	1292,3	xxxx	4308,0	5012,9	xxxx	xxxx	455,2
13:00	0,1	31,2	555,2	328,5	20,8	8,8	65,8	39,1	14,6	xxxx	1226,3	2299,1	1364,0	xxxx	4735,7	6603,9	xxxx	xxxx	584,9
14:00	605,7	31,2	35,2	120,1	20,8	8,8	65,8	359,7	251,8	xxxx	2089,1	4659,6	805,5	xxxx	3880,3	3421,9	xxxx	xxxx	1522,4
15:00	0,3	481,0	130,3	268,8	20,8	8,8	46,1	1070,8	xxxx	xxxx	2799,5	4297,3	1129,7	xxxx	4523,3	2634,0	xxxx	xxxx	106,3
16:00	0,3	426,4	902,9	1,2	64,5	50,4	46,1	671,6	xxxx	xxxx	1901,6	3935,1	1553,3	xxxx	4557,0	3071,6	xxxx	xxxx	1593,5
17:00	935,8	426,4	125,3	418,2	64,5	50,4	169,8	351,4	xxxx	xxxx	2789,3	4111,3	2719,4	xxxx	4057,9	2616,7	xxxx	xxxx	272,1
18:00	1,5	868,2	125,3	34,6	300,6	117,9	791,7	263,8	xxxx	xxxx	2741,2	4348,9	3427,0	xxxx	4698,7	3008,0	xxxx	xxxx	272,1
19:00	12,5	983,6	226,5	342,6	11,8	162,4	273,3	1045,5	xxxx	xxxx	1431,7	1621,4	6013,4	7528,5	6171,6	xxxx	13352,7	xxxx	1685,0
20:00	0,6	65,2	95,1	xxxx	2,4	258,4	421,4	21,5	xxxx	976,8	457,6	1343,9	8599,7	12948,4	5466,7	xxxx	24551,5	xxxx	681,6
21:00	0,8	65,2	455,2	xxxx	2,4	49,8	8,0	21,5	xxxx	2820,7	2352,6	2903,1	6740,6	9037,9	6072,9	xxxx	21151,7	3356,6	577,5
22:00	7,4	246,3	997,5	xxxx	2,4	49,8	8,0	21,5	xxxx	4318,9	4898,1	5471,9	7521,3	6169,9	4460,0	xxxx	16326,7	4456,1	674,7
23:00	0,2	246,3	5,9	xxxx	2,4	114,1	8,0	21,5	xxxx	3406,1	4735,3	6670,9	11427,9	5428,7	5264,6	xxxx	13645,4	5123,8	419,5

xxxx: Horário não medido,

* os dias 10,11,12,13,14,15,16,17,18 e 19 de Abril não foi operado o Aetalômetro por problemas técnicos no software dele, O dia 27 não se tem valores medidos,

Tabela A,3 – Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Maio 2008

Hora	Dia 01	Dia 02	dia03	Dia 04	Dia 05	Dia 06	Dia 07	Dia 08	Dia 09	Dia 10	Dia 11	Dia 12	Dia 13	Dia 14	Dia 15
00:00	707,6	1055,7	3276,1	1606,2	1446,7	8074,6	xxxx	12781,2		1731,6	169,6	651,1	1231,7	165,9	2873,6
01:00	1079,7	1162,2	1800,5	1308,3	2541,7	8553,3	xxxx	12344,7	3765,1	1155,7	182,5	264,9	348,2	2026,2	52,2
02:00	1801,7	416,2	2117,9	1092,8	2095,4	8181,4	xxxx	7819,6	2734,8	2011,8	296,4	264,9	107,2	545,6	359,2
03:00	630,2	1610,8	2274,7	1116,3	2117,3	8119,6	xxxx	2841,2	3441,6	1401,9	296,4	1066,7	107,2	2694,6	2795,1
04:00	1219,7	1554,4	1914,1	884,0	1889,0	6695,4	xxxx	3454,4	3520,8	1344,7	139,9	99,7	1204,6	3800,4	5382,5
05:00	472,0	1126,5	1320,8	782,7	2014,9	5456,1	xxxx	6976,2	4454,2	1013,4	76,8	785,6	263,9	3987,5	4167,1
06:00	120,4	695,9	1854,4	740,3	1916,9	4808,3	xxxx	5862,1	10892,7	1634,4	197,9	785,6	569,1	3118,4	8075,8
07:00	268,8	2441,3	2458,3	921,0	3062,1	5642,8	xxxx	5485,9	10722,8	1705,9	396,9	2255,4	1697,0	3289,9	7369,6
08:00	908,8	2671,4	2720,1	1238,8	7508,1	8682,5	xxxx	6700,9	10427,2	1629,7	690,4	3480,8	3268,1	4579,1	6445,9
09:00	56,5	1710,6	4519,3	277,2	6861,6	6470,2	xxxx	7309,4	9353,1	1643,4	667,4	1825,7	2954,3	4633,9	4885,2
10:00	56,5	2716,1	2467,5	189,1	6920,2	3762,6	xxxx	9643,3	7249,1	1611,6	114,7	1613,0	2628,0	6160,3	4238,4
11:00	533,6	2732,4	422,5	371,9	4050,7	1494,7	xxxx	9222,0	4835,4	1638,7	978,6	672,4	386,9	5617,8	5930,7
12:00	112,7	2725,4	422,5	371,9	2830,0	999,6	xxxx	6099,1	3181,8	1666,6	63,5	1510,8	1024,3	2089,5	3255,9
13:00	1735,4	2750,9	163,8	1266,0	3027,5	674,7	xxxx	6076,7	1898,3	1695,5	63,5	1635,5	1316,7	4625,1	4233,7
14:00	788,2	1449,9	929,9	892,7	3225,0	1175,0	xxxx	4543,9	1377,7	1725,5	481,0	2192,1	767,5	4405,1	3913,3
15:00	567,6	3276,7	1374,3	645,0	2936,0	xxxx	xxxx	5393,3	1638,0	1756,5	438,7	2429,2	1170,9	3315,3	4270,9
16:00	443,9	4643,8	407,1	416,7	3605,3	xxxx	xxxx	4311,2	1934,9	1788,6	17,9	765,2	1395,2	3310,9	1767,2
17:00	501,3	6450,1	1289,2	986,2	4554,0	xxxx	xxxx	xxxx	1516,9	1821,9	528,1	1406,8	1808,0	2657,2	4100,9
18:00	649,6	8256,3	1194,1	1527,4	6049,8	xxxx	xxxx	xxxx	2352,9	169,6	124,7	2084,1	1054,1	4376,0	2789,7
19:00	1426,7	5560,0	1633,5	1841,4	6350,0	xxxx	5524,1	xxxx	1763,3	169,6	124,7	950,6	1248,8	148,6	xxxx
20:00	97,3	4183,3	1065,7	3227,0	7322,6	xxxx	4816,2	xxxx	2580,0	169,6	1049,3	1031,4	235,2	2012,8	xxxx
21:00	793,4	4364,2	1199,0	2453,2	5974,1	xxxx	3835,6	xxxx	2114,0	169,6	187,9	668,2	2008,2	1074,6	xxxx
22:00	1150,0	5942,9	1076,7	1212,2	6693,5	xxxx	3268,0	xxxx	2142,2	169,6	5,5	545,4	187,9	1185,8	xxxx
23:00	1036,5	4868,7	1810,7	1116,4	7530,1	xxxx	10776,5	xxxx	2140,1	169,6	372,5	226,8	631,9	871,5	xxxx

xxxx: Horário não medido.

Tabela A,3 – Dados de concentração de BC obtidos com o Aetalômetro – Maio 2008 – Continuação

Hora	Dia 17	Dia 18	Dia 19	Dia 20	Dia 21	Dia 22	Dia 23	Dia24	Dia 25	Dia 26	Dia 27	Dia 28	Dia 29	Dia 30	Dia 31
00:00	xxxx	1526,8	7069,4	14339,3	10110,1	11943,4	xxxx	xxxx	xxxx	4544,2	4683,0	7279,6	12295,8	4283,9	121,8
01:00	xxxx	2021,4	8646,8	12478,9	10908,9	10680,7	xxxx	xxxx	xxxx	5957,7	6080,4	10182,7	8210,1	3317,9	319,9
02:00	xxxx	1944,6	6955,3	12014,4	6972,8	8894,6	xxxx	xxxx	xxxx	7599,9	8342,9	8679,3	7869,8	3156,0	319,9
03:00	xxxx	3331,3	5381,5	10118,2	8021,5	6750,5	xxxx	xxxx	xxxx	5937,0	7525,1	8258,8	6483,8	7520,8	8,0
04:00	xxxx	2144,0	4401,8	8670,7	9712,3	5816,7	xxxx	xxxx	xxxx	5468,2	7457,8	9524,4	6655,5	5764,9	8,0
05:00	xxxx	1902,9	4134,9	10555,6	9202,3	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	5730,8	7154,9	9877,3	3582,6	2488,9	514,7
06:00	xxxx	4208,6	4618,7	8749,7	6799,9	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	5018,2	7894,0	7727,5	5176,6	3317,0	1028,0
07:00	xxxx	3709,8	12817,9	7156,0	9115,4	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	9259,5	7007,7	5556,5	7920,2	4978,8	863,9
08:00	xxxx	2628,6	xxxx	xxxx	7957,6	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	13635,3	6274,5	5751,3	9128,2	2945,6	180,0
09:00	xxxx	1891,2	xxxx	xxxx	8536,5	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	16268,5	5124,2	4219,3	7687,2	3955,0	180,0
10:00	xxxx	1995,6	xxxx	xxxx	10123,9	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	7091,3	3885,7	4689,3	5667,0	3937,8	97,5
11:00	xxxx	2062,1	xxxx	xxxx	9027,9	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	4717,2	4188,2	5006,3	3951,1	1877,0	791,1
12:00	xxxx	1948,7	xxxx	xxxx	11220,0	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	3164,9	4355,4	4847,8	4809,1	2080,2	49,9
13:00	xxxx	2315,5	xxxx	xxxx	6835,8	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	2356,8	6447,2	3964,4	4325,8	91,8	49,9
14:00	xxxx	2423,8	xxxx	xxxx	3328,9	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	818,2	6051,5	3080,9	3842,6	613,2	670,0
15:00	xxxx	2229,3	xxxx	xxxx	3350,4	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	2413,4	5576,3	3726,5	4144,1	156,9	670,0
16:00	xxxx	2132,6	6947,1	1438,1	1699,3	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	2566,1	5406,7	2435,4	3541,1	966,6	232,3
17:00	xxxx	3368,8	5865,5	2580,9	1854,8	xxxx	3774,0	xxxx	xxxx	2446,4	11991,1	3614,0	6268,1	629,4	201,4
18:00	xxxx	3152,3	5716,5	4003,8	3911,1	xxxx	4257,8	xxxx	xxxx	3697,5	12891,2	5572,6	3722,5	975,6	201,4
19:00	xxxx	4956,9	5430,0	10809,4	12041,7	xxxx	8253,2	xxxx	xxxx	1687,4	13361,0	12213,6	4827,0	940,8	945,5
20:00	2085,5	5328,9	6892,2	10484,9	12220,9	xxxx	10696,7	xxxx	2876,6	17179,4	14570,5	10238,8	4761,6	940,8	612,6
21:00	1839,9	2662,9	6491,7	17604,4	14333,4	xxxx	11567,9	xxxx	6608,1	6739,4	5752,5	7362,9	4020,0	895,4	653,1
22:00	2643,0	1483,8	11896,6	20846,3	16917,1	xxxx	11037,2	xxxx	6283,3	5807,6	5370,3	6290,9	5205,3	895,4	902,6
23:00	2205,7	7448,6	14872,9	11107,2	11740,0	xxxx	11082,3	xxxx	6599,9	4606,6	7140,7	9577,0	4445,5	121,8	999,9

xxxx: Horários não medidos.

Tabela A,4 – Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Junho 2008

Hora	Dia 01	Dia 02	Dia 03	Dia 04	Dia05	Dia06	Dia07	Dia08	Dia 09	Dia 10	Dia 11	Dia 12	Dia 13	Dia 14	Dia 15	Dia 16
00:00	1309,1	583,2	2197,5	4637,0	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	6668,9	2956,8	4024,0	3493,4	5069,5	5620,9	xxxx
01:00	900,8	570,3	3081,4	2799,2	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	5287,7	724,1	7687,8	3432,9	8387,3	4953,0	xxxx
02:00	208,9	213,1	2573,5	1922,2	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	4752,0	227,2	9611,5	4885,1	6804,5	5098,6	xxxx
03:00	214,3	213,1	1626,3	3187,2	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	3225,0	1036,7	8129,5	6320,8	2647,2	2587,3	xxxx
04:00	558,5	62,6	938,9	3736,2	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	3337,8	1859,3	6164,1	5345,8	2072,2	3087,6	xxxx
05:00	37,7	151,4	1724,8	498,5	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	3084,8	860,9	5125,8	2628,0	2307,2	2823,1	xxxx
06:00	1559,4	1376,5	3014,4	498,5	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	7783,2	1266,0	2970,5	2588,6	2822,2	2273,2	xxxx
07:00	2014,0	2604,4	2879,1	4287,5	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	4129,0	3082,5	5652,5	2423,1	3211,3	967,5	xxxx
08:00	1522,4	3946,6	3930,4	3175,1	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	2410,3	3795,9	4157,0	1317,9	3572,7	3736,7	xxxx
09:00	2423,4	3465,3	2914,4	5222,2	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	4632,9	4503,2	4638,0	xxxx	2060,3	3504,3	xxxx
10:00	1561,4	1642,6	1774,2	1436,9	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	1009,3	3487,7	2708,3	xxxx	2836,6	1900,5	xxxx
11:00	1554,1	1654,6	2419,2	2386,6	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	13195,0	6471,5	5086,6	xxxx	5585,9	1036,0	137,9
12:00	2195,9	951,2	1469,4	1911,8	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	81399,4	3306,9	3571,3	3524,5	xxxx	1127,8	1450,6	2051,7
13:00	794,8	1418,1	845,7	3958,2	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	1635,1	1139,8	2053,0	3124,1	xxxx	2226,8	1881,8	169,2
14:00	1504,3	941,6	1754,8	6004,7	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	1694,5	634,6	7381,5	5561,6	xxxx	996,8	1640,9	169,2
15:00	1301,8	1694,1	1446,1	7133,1	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	1431,1	2010,6	3782,4	2550,3	xxxx	2147,1	697,7	520,9
16:00	932,2	1326,0	1060,9	4876,3	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	2420,7	3386,5	3942,9	4033,6	xxxx	1223,5	xxxx	649,1
17:00	497,2	2926,2	1066,4	5878,4	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	3506,3	3886,6	5134,1	4539,6	8159,6	1883,9	xxxx	1554,8
18:00	382,2	1349,0	3568,2	5534,4	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	9195,1	7067,5	7504,6	5933,8	3261,3	3088,5	xxxx	1628,7
19:00	414,1	850,5	4176,0	5025,1	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	11380,5	7670,2	4752,3	8681,3	1945,9	2936,4	xxxx	1199,8
20:00	336,1	1094,2	4277,0	2975,0	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	10348,7	9689,5	1644,9	382,9	2095,5	7760,5	xxxx	770,9
21:00	783,6	285,0	2879,1	3451,2	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	9831,6	9634,3	770,1	2117,7	2270,2	3882,6	xxxx	802,6
22:00	549,0	722,1	1213,8	3956,4	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	6326,8	7442,0	1451,4	2032,4	2632,4	5481,9	xxxx	211,0
23:00	102,3	960,2	2888,6	4826,2	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	7113,8	1293,5	2132,6	2003,0	411,0	5080,7	xxxx	830,2

xxxx: Horário não medido.

Tabela A.4 - Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Junho 2008 – continuação

Hora	Dia 17	Dia 18	Dia 19	Dia 20	Dia 21	Dia22	Dia 23	Dia 24	Dia 25	Dia 26	Dia 27	Dia 28	Dia 29	Dia 30
00:00	364,6	10501,5	11106,3	6638,6	3657,2	xxxx	xxxx	237,0	996,0	404,5	2249,1	24230,6	xxxx	4906,0
01:00	909,4	9895,9	8180,3	7497,5	9016,6	xxxx	xxxx	257,3	477,0	168,6	1205,1	3596,8	xxxx	3260,6
02:00	241,2	10599,6	5711,6	5714,5	8044,0	xxxx	xxxx	388,7	443,0	168,6	1057,2	3982,5	xxxx	3637,0
03:00	125,4	6327,0	9276,1	5710,2	6722,6	xxxx	xxxx	542,9	668,8	486,1	1399,0	3917,4	xxxx	4284,5
04:00	125,4	6337,5	9468,0	4619,8	6398,7	xxxx	xxxx	631,2	84,6	235,2	1934,6	1805,1	xxxx	3147,9
05:00	833,9	4898,6	8989,4	4902,5	7282,2	xxxx	xxxx	849,2	231,6	892,3	3841,4	3273,5	xxxx	2790,9
06:00	687,9	4887,3	7952,9	4078,5	4793,9	xxxx	xxxx	3051,9	231,6	2330,6	443,3	3898,0	xxxx	3478,4
07:00	1671,0	3522,4	6640,3	4626,5	5239,3	xxxx	xxxx	2970,2	1390,6	3151,7	2033,4	1709,5	xxxx	3969,1
08:00	1653,2	3142,8	6542,7	4570,2	5446,4	xxxx	xxxx	2216,9	1256,2	2161,1	2118,9	2803,7	xxxx	8186,4
09:00	2793,1	2565,8	7061,9	4267,7	3644,6	xxxx	xxxx	2439,8	2255,2	1403,9	2210,2	2256,6	xxxx	9850,7
10:00	2720,8	4960,2	4611,6	5953,8	4506,1	xxxx	xxxx	1373,8	655,1	245,1	2307,9	1635,1	xxxx	7003,3
11:00	2349,6	986,5	4162,6	4372,1	4080,1	xxxx	xxxx	584,7	1177,6	36,4	2412,6	1013,6	xxxx	4321,4
12:00	2399,8	986,5	3656,4	3677,1	2368,7	xxxx	xxxx	2206,2	2503,9	36,4	2525,2	801,1	xxxx	4028,2
13:00	1885,7	2448,9	3496,9	2551,5	1736,1	xxxx	xxxx	4970,6	1153,5	1501,1	2646,4	1226,0	xxxx	3662,9
14:00	2468,1	2508,5	4216,8	2087,5	492,2	xxxx	xxxx	6300,8	321,7	1056,9	2777,2	376,2	1449,4	3178,9
15:00	1944,0	3298,1	4600,5	1078,7	1602,8	xxxx	xxxx	6023,5	321,7	1400,5	2918,9	1953,8	1061,2	2161,9
16:00	2275,8	3911,1	2618,9	1549,2	1631,2	xxxx	xxxx	5432,6	3129,7	929,9	3072,6	808,5	851,8	xxxx
17:00	2845,8	3806,2	6881,7	4181,7	1030,1	xxxx	1250,2	4017,1	1418,2	299,4	3240,0	1336,7	1028,8	xxxx
18:00	4223,9	3858,6	11144,5	7894,1	2973,9	xxxx	1260,1	5679,6	769,6	2114,1	3422,9	2621,6	1409,3	xxxx
19:00	2207,2	8654,8	8287,6	11606,5	1585,0	xxxx	1111,9	2532,3	530,1	1153,9	3623,3	2943,6	2653,5	xxxx
20:00	1656,6	11587,4	5206,0	12757,3	1883,5	xxxx	594,8	543,1	675,3	193,8	3844,0	1140,8	2344,7	xxxx
21:00	1667,6	5722,2	7172,1	14592,7	2061,6	xxxx	507,8	1043,5	728,1	935,2	4087,9	xxxx	2401,2	xxxx
22:00	576,2	5553,7	6424,5	11493,6	3030,3	xxxx	589,7	2988,2	755,2	1465,7	4358,8	xxxx	1738,9	xxxx
23:00	1397,6	6631,3	5953,0	3809,1	4576,6	xxxx	696,6	2664,2	469,6	1598,2	4661,3	xxxx	3457,2	xxxx

xxxx: Horário não medido.

Tabela A,5 - Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Julho 2008

Hora	Dia 01	Dia 02	Dia 03	Dia 04	Dia 05	Dia 06	Dia 07	Dia 08	Dia 09	Dia 10	Dia 11	Dia 12	Dia 13	Dia 14	Dia 15	Dia 16
00:00	xxxx	8883,1	2902,1	2496,7	4539,6	1215,2	1129,0	2971,2	11017,2	2121,8	715,5	1828,1	832,2	390,8	7288,8	2099,9
01:00	xxxx	8184,7	3504,0	2725,9	3538,6	4596,9	1033,1	3481,4	8446,7	2822,4	1363,7	1746,6	888,2	235,5	5746,7	1900,1
02:00	xxxx	6240,0	3551,3	3559,3	1468,5	2002,4	1252,4	6409,6	6579,0	2893,5	1210,2	1898,4	1863,0	953,8	5945,9	2512,4
03:00	xxxx	7007,3	3987,8	2847,1	2229,7	xxxx	1608,8	7233,1	7293,7	681,7	3891,5	1726,9	842,7	304,8	5510,8	3211,5
04:00	xxxx	8173,7	7758,0	970,9	2598,0	xxxx	5566,1	4764,4	4417,9	5760,7	4053,9	71,5	2552,4	1766,6	3821,8	2962,2
05:00	xxxx	xxxx	5757,0	1179,8	1559,8	xxxx	4122,7	6565,1	5832,9	4290,8	2392,7	2650,8	2355,0	3755,7	2404,6	523,9
06:00	xxxx	xxxx	5008,2	1757,5	1809,4	xxxx	7645,7	4869,3	5069,3	5254,1	5478,9	2430,9	1845,4	2249,2	4165,9	4370,5
07:00	xxxx	xxxx	5035,9	1608,1	4481,4	xxxx	3734,8	3820,9	3811,1	5445,6	4940,9	1890,8	2548,5	2552,8	2137,3	2434,1
08:00	xxxx	xxxx	9147,4	3539,6	4896,4	xxxx	5060,4	3899,5	3375,0	8355,3	532,1	2560,0	1940,3	3587,3	8551,2	2953,4
09:00	xxxx	xxxx	18015,6	1824,5	3939,7	xxxx	3911,4	2936,8	2922,1	14007,1	5720,6	3112,7	1787,2	4310,0	5421,7	2130,8
10:00	xxxx	xxxx	15699,3	8760,4	1302,2	xxxx	4350,3	1844,4	1296,0	4791,3	6069,9	3785,8	800,8	1497,9	4118,6	2453,0
11:00	7943,9	xxxx	8048,4	6626,9	5109,1	xxxx	3483,6	2226,7	3034,7	4403,6	3249,9	3002,1	1799,6	2651,4	4850,2	1239,2
12:00	7726,9	xxxx	7392,2	3523,0	864,3	xxxx	3968,1	2033,7	3646,0	3071,8	493,8	580,6	1446,3	2672,5	1890,0	2349,8
13:00	7376,0	xxxx	4983,4	1685,0	1400,8	xxxx	2705,2	2130,2	2150,9	1775,9	825,3	2642,6	852,6	2005,4	1905,5	1627,1
14:00	6957,1	xxxx	2203,3	3383,0	1528,3	xxxx	2763,9	2081,9	2016,6	3320,7	332,6	876,6	1500,5	1291,3	1734,1	747,5
15:00	4883,6	4262,1	3593,3	2085,0	2323,8	xxxx	4313,6	3248,8	1600,2	1649,1	1517,0	1784,3	1019,1	2625,2	3194,5	2207,9
16:00	4419,1	2949,3	2685,4	1765,3	1299,0	xxxx	4151,0	4415,7	957,4	870,8	622,4	1150,4	1055,0	1232,4	784,8	1424,6
17:00	4514,0	3345,5	2171,4	612,5	1577,1	xxxx	2685,8	4354,1	1441,3	826,5	1134,2	836,7	826,1	1770,6	1239,6	xxxx
18:00	5832,7	2920,5	3199,3	1679,5	2368,2	xxxx	2074,1	4477,3	5447,3	2584,0	1646,0	836,7	1020,6	3363,9	3172,5	xxxx
19:00	7671,1	3051,4	1773,7	1613,3	747,6	xxxx	3883,7	4231,0	2988,9	99,8	728,4	532,8	623,4	2550,4	1557,2	xxxx
20:00	6670,1	3115,5	1675,0	2730,7	4465,3	5304,4	1142,0	5842,2	1626,3	5,9	592,7	538,5	539,0	1099,9	1201,6	xxxx
21:00	6724,2	197,9	2600,4	1928,2	1105,3	4596,9	1638,4	6823,5	2019,8	1700,5	100,7	1072,1	606,1	569,5	1845,7	xxxx
22:00	8484,8	1328,8	3606,9	409,1	1572,6	2734,9	1049,5	5875,3	150,4	892,7	235,2	781,2	290,2	834,7	394,4	xxxx
23:00	7702,2	1878,8	2328,3	409,1	2577,5	1486,2	2535,8	17198,7	1123,2	715,5	848,3	603,2	1344,9	6517,7	394,4	xxxx

xxxx: Horário não medido.

Tabela A,5 - Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Julho 2008 - continuação

Hora	Dia 17	Dia 18	Dia 19	Dia 20	Dia 21	Dia 22	Dia 23	Dia 24	Dia 25	Dia 26	Dia 27	Dia 28	Dia 29	Dia 30	Dia 31
00:00	xxxx	9365,3	10976,5	1758,9	xxxx	4432,8	5901,3	3249,1	xxxx	947,4	2404,2	xxxx	12253,8	4638,6	1017,8
01:00	xxxx	10433,4	10187,2	3019,6	xxxx	47277,8	7318,4	2617,7	xxxx	846,9	1299,8	xxxx	12550,3	5563,8	509,2
02:00	xxxx	9492,2	7480,8	2621,4	xxxx	6315,7	6721,3	4558,0	xxxx	674,7	1374,5	xxxx	10083,5	9391,9	726,0
03:00	xxxx	9392,4	5924,9	1660,8	xxxx	4763,3	6238,3	7396,6	xxxx	459,3	1367,5	xxxx	12987,6	9513,7	520,9
04:00	xxxx	8106,5	5635,4	608,7	xxxx	3126,9	4691,5	8011,9	xxxx	315,7	1592,3	xxxx	20093,7	7500,7	1041,0
05:00	xxxx	6114,3	5604,3	3137,0	xxxx	3461,6	5676,9	7708,3	xxxx	315,7	2224,1	xxxx	19313,5	7701,2	25,8
06:00	xxxx	8539,8	4815,1	801,1	xxxx	2509,5	4779,8	5764,0	xxxx	1506,8	1304,5	xxxx	16135,5	8155,5	75,3
07:00	xxxx	10222,1	3261,8	1792,9	xxxx	2853,8	4131,2	7453,6	xxxx	653,1	1358,5	xxxx	xxxx	7500,2	864,5
08:00	xxxx	8363,5	5283,7	1495,8	xxxx	3739,7	5282,6	9007,5	xxxx	407,7	2471,8	xxxx	xxxx	7882,7	261,2
09:00	xxxx	11827,5	4999,5	821,7	xxxx	3565,5	12572,2	6516,7	xxxx	584,5	1465,6	xxxx	xxxx	9496,4	1064,0
10:00	xxxx	6306,5	3485,5	2125,5	xxxx	3484,5	5182,4	4348,1	xxxx	1720,9	2786,5	xxxx	xxxx	6425,8	579,7
11:00	xxxx	xxxx	3805,7	xxxx	xxxx	1793,0	6793,3	7847,0	xxxx	673,4	2978,8	xxxx	xxxx	6840,7	568,8
12:00	xxxx	xxxx	1814,7	xxxx	xxxx	2306,6	4273,5	5027,0	xxxx	1309,2	3424,9	xxxx	xxxx	7530,7	5917,3
13:00	xxxx	xxxx	1744,4	xxxx	xxxx	557,4	1918,4	4823,4	xxxx	859,6	1491,1	xxxx	xxxx	5875,5	3452,7
14:00	xxxx	xxxx	1654,6	xxxx	xxxx	762,3	2338,8	3033,8	xxxx	652,0	3051,8	xxxx	xxxx	3725,6	1664,2
15:00	xxxx	xxxx	1520,5	xxxx	xxxx	1483,5	2320,5	5960,2	10090,5	2351,0	2509,1	xxxx	xxxx	2873,9	1184,2
16:00	xxxx	xxxx	106,4	xxxx	1842,5	1340,9	1645,0	6175,1	6378,7	811,8	4117,6	xxxx	xxxx	277,6	2138,2
17:00	xxxx	2026,3	1627,9	xxxx	2602,7	246,0	2648,4	5735,8	1540,3	5542,6	4370,7	xxxx	xxxx	4650,0	1347,5
18:00	xxxx	2858,2	1072,2	xxxx	4316,3	6105,1	1449,8	7252,7	2728,0	14467,1	6532,6	5837,4	4786,9	407,6	3526,4
19:00	xxxx	3269,7	2941,6	xxxx	6713,3	11964,1	4298,4	6566,0	1783,4	10991,3	7825,4	9367,7	4449,9	249,8	3669,2
20:00	14312,9	6070,7	92,4	xxxx	6860,6	9907,7	6069,3	4040,1	1288,2	4103,7	8252,3	13452,4	3230,4	1326,4	4819,3
21:00	9485,8	6327,6	92,4	xxxx	3932,1	4934,1	5022,9	8960,1	1319,2	2469,6	8217,0	12210,0	3581,3	987,1	5370,4
22:00	14501,6	6232,9	1271,8	xxxx	4497,4	3810,8	12725,9	7153,0	585,0	1212,8	6880,5	13189,7	3745,1	876,9	3400,2
23:00	14225,7	9824,5	4161,2	xxxx	4864,4	3174,7	5646,6		947,4	1281,1	8161,7	12603,8	4798,8	650,9	3924,4

xxxx: Horário não medido.

Tabela A,6 - Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Agosto 2008

Hora	Dia 01	Dia 02	Dia 03	Dia04	Dia 05	Dia 06	Dia 07	Dia 08	Dia 09	Dia 10	Dia 11	Dia 12	Dia 13	Dia 14	Dia 15	Dia 16
00:00	5177,5	3214,4	2403,5	xxxx	1072,8	1262,3	1381,2	1286,1	1642,9	310,1	2318,5	1056,9	18148,1	411,5	3456,2	8971,5
01:00	3813,7	4656,4	3207,9	xxxx	1408,4	1971,8	1501,5	417,8	1275,2	273,2	1425,6	1959,6	12184,8	965,5	6164,4	13868,9
02:00	2702,3	5488,3	2467,5	xxxx	2245,1	1738,3	1566,6	417,8	1040,3	235,6	401,3	1474,0	8458,2	515,7	6455,0	9195,8
03:00	6608,3	3831,9	2371,7	xxxx	2078,2	1487,0	2195,4	79,3	1010,9	111,5	396,0	1230,6	7131,0	587,0	xxxx	4442,8
04:00	5987,7	4292,4	1237,6	xxxx	2386,8	850,9	2554,6	1155,2	543,3	3,5	118,2	2459,9	7197,6	546,9	xxxx	4119,8
05:00	4090,7	3543,7	2151,6	xxxx	1436,3	750,2	2345,8	524,3	386,5	133,9	495,1	2069,2	6267,2	370,4	xxxx	4709,7
06:00	3676,1	2779,2	1520,5	xxxx	1465,7	791,6	1866,1	505,8	317,8	335,4	380,5	2235,5	5847,9	466,7	xxxx	3757,6
07:00	5610,2	3202,8	541,5	xxxx	1435,4	1195,4	1519,6	2036,7	703,4	664,0	806,0	4037,1	6799,7	1326,3	xxxx	6492,4
08:00	6622,1	2238,8	xxxx	xxxx	1842,4	1134,6	3016,2	446,1	1196,3	86,9	1375,7	5202,4	10253,8	1097,7	xxxx	6870,1
09:00	8384,5	2674,1	xxxx	xxxx	1849,8	1584,5	2054,6	1825,2	998,9	16,1	1000,9	5375,3	7942,2	3097,6	xxxx	5215,2
10:00	6912,8	3484,8	xxxx	xxxx	1782,5	1581,6	1695,4	1442,4	1374,6	16,1	902,5	3360,4	3202,4	3825,6	xxxx	3773,7
11:00	2930,3	1651,9	xxxx	xxxx	1669,9	1457,5	2304,2	3420,5	1293,7	258,1	1055,0	2389,6	1485,7	1660,0	xxxx	xxxx
12:00	4006,2	590,4	xxxx	xxxx	1440,6	1064,2	2137,5	1554,5	1036,7	16,1	1533,8	1886,9	735,5	2396,5	xxxx	xxxx
13:00	2066,2	1054,3	xxxx	xxxx	2088,0	1754,1	1207,0	2231,0	816,9	16,1	952,2	1298,6	976,9	2527,1	xxxx	xxxx
14:00	719,4	562,6	xxxx	xxxx	2420,3	1174,5	1116,5	1466,6	1047,9	491,2	1925,0	782,6	1227,7	1897,9	5430,3	xxxx
15:00	1474,5	830,0	xxxx	823,9	2888,3	662,7	1229,4	1848,8	1077,7	259,4	1060,4	665,2	284,6	3180,5	5762,0	xxxx
16:00	1096,9	907,8	xxxx	550,2	2621,2	1404,3	525,9	1845,7	952,1	608,5	1285,6	453,2	641,3	3587,3	8910,2	xxxx
17:00	2916,5	852,1	xxxx	674,6	707,2	844,1	1763,1	2651,0	1470,8	860,6	1330,6	1370,5	1306,5	3052,5	9275,0	xxxx
18:00	3030,2	1595,0	xxxx	893,2	1691,6	1024,3	653,9	1040,3	1729,7	1211,8	1612,2	2425,4	1413,4	3219,8	8939,0	xxxx
19:00	2802,8	1173,6	xxxx	300,5	3110,2	344,9	557,6	1202,8	2347,2	768,8	2679,9	2786,1	385,7	5245,3	7834,2	4486,4
20:00	3420,9	2229,2	xxxx	176,1	2042,6	741,0	510,8	2460,9	378,4	1202,1	2326,0	3732,1	820,4	5027,4	8304,8	5492,0
21:00	3307,5	1336,3	xxxx	488,4	1345,9	289,9	568,4	3401,5	42,3	328,5	1682,0	2143,3	531,5	3792,0	8267,0	6872,0
22:00	2542,3	1364,3	xxxx	119,4	636,3	889,5	863,4	3731,5	42,3	785,4	1776,9	3527,8	135,7	1850,5	6623,5	5303,5
23:00	2511,5	1699,7	xxxx	233,2	671,8	1175,9	214,3	3588,1	310,1	370,5	1042,6	10837,9	93,8	2699,1	7056,7	4656,5

xxxx: Horário não medido.

Tabela A,6 - Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Agosto 2008 - continuação

Hora	Dia 17	Dia 18	Dia 19	Dia 20	Dia 21	Dia 22	Dia 23	Dia 24	Dia 25	Dia 26	Dia 27	Dia 28	Dia 29	Dia 30	Dia31
00:00	9426,0	3471,4	11820,7	3540,3	3903,2	15187,5	834,5	454,4	2682,0	9967,3	3086,3	2039,3	4656,5	349,7	xxxx
01:00	8143,3	4133,0	9758,0	4277,5	6763,8	12176,3	10,1	40,3	794,1	6293,0	1174,0	3651,7	5412,4	1814,2	xxxx
02:00	4433,2	4237,0	6109,3	8718,6	4750,9	5573,1	2223,4	40,3	1289,5	2769,9	948,1	4712,8	4992,2	918,6	xxxx
03:00	4931,3	4141,0	4488,4	8118,4	5649,1	5835,2	1616,2	40,3	1948,0	4650,9	1034,2	5186,9	3425,8	xxxx	xxxx
04:00	4105,1	3969,0	7814,6	7893,2	6136,6	4746,6	77,3	966,9	3712,1	3598,2	1588,4	4556,2	1519,9	xxxx	xxxx
05:00	3817,2	3549,7	8808,6	8189,6	5056,0	3339,7	580,0	589,1	4485,4	2777,1	934,7	3484,2	2811,5	xxxx	xxxx
06:00	3584,3	3403,7	8674,2	4939,2	4529,6	3908,6	580,0	790,7	4266,4	5740,8	699,9	2247,0	2801,9	xxxx	xxxx
07:00	3154,0	4532,8	9461,9	5254,9	6131,2	6216,8	1435,1	2093,3	6052,9	6711,3	1547,2	1953,0	2806,7	xxxx	xxxx
08:00	9651,8	6359,7	13740,8	13019,2	xxxx	9554,5	627,7	203,3	4060,0	8393,3	2677,0	1775,0	3820,4	xxxx	xxxx
09:00	5656,5	8123,2	14696,0	11482,5	xxxx	3766,0	727,2	203,3	2562,0	3618,6	3554,3	2419,8	4834,0	xxxx	xxxx
10:00	3998,7	3331,0	5445,3	7608,9	xxxx	4298,5	727,2	716,5	2304,1	xxxx	115,8	1430,8	4764,6	xxxx	xxxx
11:00	2254,2	2715,6	2796,4	4864,3	xxxx	3296,0	76,8	1069,7	3998,2	xxxx	2583,1	3746,6	4903,4	xxxx	xxxx
12:00	1536,0	2831,4	2284,2	3492,3	xxxx	3137,8	832,2	1893,5	2256,3	xxxx	3106,6	2968,2	6264,4	xxxx	xxxx
13:00	517,7	2947,2	2355,2	2388,4	xxxx	5640,1	80,5	750,1	4356,5	xxxx	867,8	4068,0	7181,5	xxxx	xxxx
14:00	539,7	1826,5	1223,9	1785,4	xxxx	2600,6	485,8	1225,8	2798,9	xxxx	1819,0	4165,8	4945,8	xxxx	xxxx
15:00	792,5	1968,9	1028,5	1760,4	xxxx	1277,2	845,5	1179,1	734,6	xxxx	660,8	5312,7	4166,9	xxxx	xxxx
16:00	772,3	2338,5	921,8	1560,3	xxxx	1348,3	649,4	578,4	2229,3	xxxx	1814,2	4807,4	3070,7	xxxx	xxxx
17:00	1416,1	3790,6	1369,5	2893,5	3139,3	1681,9	526,0	584,9	2161,8	2050,0	896,9	5835,2	2190,6	xxxx	xxxx
18:00	1075,6	4943,9	1145,7	2729,2	3802,3	1529,6	136,1	1029,5	2927,0	2134,5	2696,3	4863,6	1465,2	xxxx	xxxx
19:00	3111,1	6082,0	1257,6	3495,1	4940,3	1377,2	424,4	1029,5	3871,5	1144,9	1461,6	6578,5	5288,7	xxxx	xxxx
20:00	3635,4	3527,5	3448,8	2864,1	8137,1	1333,6	231,5	1043,3	3774,9	1038,9	1612,5	6673,6	1122,1	xxxx	xxxx
21:00	4322,1	3686,6	3327,8	2609,8	10060,3	392,4	179,5	1404,7	8217,4	2257,3	1637,3	5293,5	78,6	xxxx	xxxx
22:00	3913,6	7429,2	3569,8	3688,0	11085,8	1907,6	179,5	82,8	3145,8	2418,8	318,7	6041,7	2459,7	xxxx	xxxx
23:00	5698,7	13690,3	3085,8	2789,8	13184,2	67,0	454,4	82,8	6877,0	2585,7	484,4	4273,0	349,7	xxxx	xxxx

xxxx: Horário não medido.

Tabela A,7 - Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Setembro 2008

Hora	Dia 01	Dia 02	Dia 03	Dia 04	Dia 05	Dia 06	Dia 07	Dia 08	Dia 09	Dia 10	Dia 11	Dia 12	Dia 13	Dia 14	Dia 15	Dia 16
00:00	xxxx	1694,3	7887,2	xxxx	1599,5	2495,6	4780,4	3643,2	132,9	2004,6	2623,5	6141,4	2455,2	2723,7	226,6	48,0
01:00	xxxx	1315,0	8686,9	xxxx	1543,9	4418,0	4650,9	905,9	439,3	2188,4	3118,8	4930,9	2052,4	445,0	6,0	912,3
02:00	xxxx	2476,9	5867,3	xxxx	899,1	5990,3	5931,2	25,9	962,5	2315,1	5270,7	8050,7	650,7	640,2	6,0	324,7
03:00	xxxx	605,9	8083,0	xxxx	1496,9	4949,8	2987,2	25,9	209,3	2033,5	5070,7	7505,6	2515,0	594,8	6,0	176,9
04:00	xxxx	3766,0	6250,5	xxxx	4007,0	4923,7	4580,7	706,3	209,3	1858,9	3455,6	5712,1	2810,0	526,3	6,0	253,7
05:00	xxxx	3983,6	6235,3	xxxx	4763,1	4644,8	5347,2	87,9	875,5	2135,1	4745,6	4994,6	2919,2	799,3	6,0	410,3
06:00	xxxx	4375,3	3979,6	xxxx	2765,6	4955,4	3109,9	540,8	857,6	2372,6	3944,0	1441,5	2056,4	593,2	567,5	769,8
07:00	xxxx	4756,7	2606,6	xxxx	3383,3	4687,4	4733,8	425,4	2069,6	1536,3	5879,8	3218,1	1098,5	1408,7	558,4	1117,6
08:00	xxxx	4983,0	5646,3	xxxx	6725,8	5317,1	4882,7	547,8	650,7	3339,8	6786,0	2329,8	1329,5	720,6	3283,5	1709,2
09:00	xxxx	8742,5	3086,8	xxxx	5063,8	6944,7	5343,6	859,1	1241,0	4724,5	2227,1	3350,6	697,3	1995,4	3143,1	1389,1
10:00	xxxx	5146,8	xxxx	xxxx	3929,9	5701,3	2389,9	625,3	220,9	3460,3	3759,9	4371,3	1886,1	51,2	852,2	1194,4
11:00	xxxx	6245,4	xxxx	xxxx	3775,8	6878,5	1995,3	83,4	220,9	5706,1	5304,6	4421,9	1192,7	51,2	2234,7	667,3
12:00	xxxx	4031,7	xxxx	xxxx	4037,1	5274,1	3250,3	763,7	2016,9	1594,5	4487,1	4320,7	1884,4	2110,6	322,1	1623,0
13:00	xxxx	3816,3	xxxx	xxxx	4088,5	3693,1	2271,8	529,8	2070,8	2575,6	3273,4	4523,2	630,2	114,1	322,1	718,3
14:00	xxxx	4374,9	xxxx	xxxx	4668,1	2252,5	3318,9	998,8	2232,5	3393,3	2369,2	2770,6	2268,9	114,1	322,1	953,2
15:00	xxxx	2915,7	xxxx	xxxx	3986,6	2514,1	2668,5	1431,3	740,3	2335,1	971,8	3390,5	1078,2	114,1	1142,0	1229,8
16:00	1528,2	4226,9	xxxx	1213,5	3168,9	1358,9	2618,3	642,4	988,3	1980,2	3473,7	4371,2	2045,0	286,7	1327,8	1382,6
17:00	3426,8	3363,6	xxxx	4014,0	3537,7	5314,6	2298,8	1426,3	1809,3	3304,0	3137,2	2598,3	2599,0	286,7	1224,3	990,3
18:00	3465,9	4300,0	xxxx	6614,7	2285,6	6193,5	4605,1	2694,1	314,4	1592,3	4993,9	3095,7	2424,0	494,0	1201,6	807,4
19:00	4086,5	5538,3	xxxx	11311,9	2250,4	4803,5	5286,7	2514,6	1540,4	8525,6	7454,6	3090,9	2277,8	494,0	546,9	987,0
20:00	1941,5	7140,4	xxxx	6937,1	2130,4	4230,1	6690,7	1889,5	2473,5	5169,8	9075,2	2570,0	2065,8	69,5	482,1	480,0
21:00	947,1	5090,9	xxxx	5313,1	2189,0	1904,1	6491,5	64,9	1925,2	3418,8	6515,5	2422,1	1208,3	69,5	758,5	515,9
22:00	1214,3	4748,3	xxxx	3863,9	2725,3	3543,0	7702,5	839,1	1338,0	3820,0	6775,6	1541,4	2322,8	319,0	318,6	332,2
23:00	724,9	3537,7	xxxx	2090,4	1605,1	5229,7	6444,8	132,9	1971,1	2056,9	8024,9	2633,4	3492,1	699,8	48,0	271,1

xxxx: Horário não medido.

Tabela A,7 - Conclusão

Hora	Dia 17	Dia 18	dia19	Dia 20	Dia 21	Dia 22	Dia 23	Dia 24	Dia 25	Dia 26	Dia 27	Dia 28	Dia 29	Dia 30
00:00	502,4	553,6	820,5	606,9	1539,4	1290,1	4495,7	1303,8	630,1	533,3	4347,8	365,6	44,7	395,6
01:00	636,6	1098,1	1202,8	633,5	2897,6	920,1	5892,6	909,3	661,7	785,7	123,7	59,9	1175,1	1337,8
02:00	366,0	1191,6	35,9	1069,9	xxxx	707,7	5375,4	701,6	661,7	31,6	902,6	59,9	97,9	3160,9
03:00	490,4	1311,2	35,9	923,0	xxxx	1344,8	5150,7	619,6	661,7	31,6	2223,1	59,9	97,9	1847,2
04:00	1065,9	684,0	143,4	739,7	xxxx	1331,5	4775,0	515,6	3735,5	363,5	791,4	59,9	97,9	843,7
05:00	1778,1	1064,2	175,8	1108,6	xxxx	1491,1	2525,2	156,9	2359,3	363,5	1525,7	59,9	263,9	1888,6
06:00	1201,7	1327,4	759,2	1207,6	xxxx	1557,6	3392,1	537,0	1058,5	295,6	1625,6	650,6	515,4	2411,3
07:00	1752,7	1842,5	1081,9	1086,3	xxxx	2317,4	6233,1	1878,1	2220,2	2847,1	97,5	796,4	4952,7	3596,4
08:00	1773,8	1598,8	1549,0	943,6	xxxx	2246,3	8535,0	2742,9	3471,3	3784,6	5294,6	2792,2	5816,8	2555,7
09:00	986,7	506,3	714,9	1434,4	xxxx	1905,3	7164,2	1086,7	1639,9	3308,3	1831,1	1292,6	97,2	3456,3
10:00	1140,6	484,3	908,7	2884,9	xxxx	1195,9	2694,4	423,5	1416,2	2563,8	3067,2	268,3	951,4	3082,0
11:00	884,3	406,8	1088,7	2545,3	xxxx	1817,9	814,8	516,9	1194,3	4922,6	2243,3	268,3	55,1	4450,2
12:00	715,1	269,6	1445,8	2483,4	xxxx	1013,0	638,0	248,7	540,6	1812,7	1036,5	861,8	55,1	2478,7
13:00	546,9	61,7	122,3	2480,4	xxxx	1800,4	1266,4	574,2	76,5	2080,3	539,1	312,6	366,2	4170,3
14:00	1084,9	373,2	687,9	2123,3	xxxx	2028,1	298,4	775,8	76,5	2745,5	539,1	599,9	366,2	3871,9
15:00	596,6	276,1	455,7	2928,2	xxxx	1999,5	584,3	353,7	1719,4	671,0	621,5	83,2	1162,5	3508,7
16:00	964,1	795,7	1161,9	2519,5	xxxx	2138,7	247,0	69,5	90,4	3609,9	621,5	83,2	37,8	5452,6
17:00	1341,9	699,4	1155,4	5544,3	xxxx	2176,5	1317,8	69,5	90,4	2473,8	918,5	83,2	1516,5	4223,2
18:00	1088,9	603,9	864,1	3586,1	xxxx	2583,2	182,0	353,7	1713,4	536,9	918,5	159,9	46,3	5563,5
19:00	927,6	650,4	83,5	5140,3	996,1	2373,7	182,0	656,8	1731,9	3468,8	918,5	159,9	46,3	4384,9
20:00	191,2	309,2	849,7	3202,5	994,1	4277,2	1001,5	63,7	320,0	1932,1	78,9	159,9	46,3	6995,9
21:00	815,5	574,8	588,7	4230,7	1709,9	2781,2	1556,5	63,7	320,0	2058,9	78,9	159,9	622,0	3856,4
22:00	819,2	406,0	601,2	3858,2	1300,1	1509,7	1367,6	2940,6	702,4	685,0	1666,8	159,9	17,9	3068,7
23:00	763,0	605,5	538,5	2505,4	1351,0	2479,7	1950,2	630,1	242,5	1346,9	713,7	44,7	17,9	4012,7

xxxx: Horário Não medido.

Tabela A,8 - Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Outubro 2008

Hora	Dia 01	Dia 02	Dia 03	Dia 04	Dia 05	Dia 06	Dia 07	Dia08	Dia 09	Dia 10	Dia 11	Dia 12	Dia 13	Dia 14	Dia 15	Dia 16
00:00	2551,9	2976,5	3629,6	2229,7	4555,9	1612,8	1177,8	xxxx	519,1	336,3	1133,6	1131,5	2338,4	3054,1	4425,0	222,8
01:00	2741,4	2131,3	4181,4	2360,3	3265,8	1160,5	545,8	xxxx	206,7	683,7	590,7	2524,5	3889,2	2515,5	2660,3	865,6
02:00	2172,0	1482,2	1715,6	2424,3	4160,3	342,5	3752,9	xxxx	206,7	683,7	755,1	1619,1	3192,0	6177,1	2903,5	914,4
03:00	3901,8	4417,9	4974,0	4380,7	2631,1	342,5	3677,0	xxxx	563,8	373,5	1211,9	1657,7	4078,5	8621,0	3388,9	1786,5
04:00	3947,8	3181,0	3597,3	5483,2	1575,6	366,5	1709,7	xxxx	563,8	1081,9	589,8	468,4	798,2	7195,4	4620,7	514,7
05:00	2641,6	2941,8	3436,9	5452,0	1751,9	366,5	3227,2	xxxx	340,6	699,6	2382,3	1105,8	2612,7	7118,2	4241,0	1085,5
06:00	5547,3	4037,8	2995,2	5523,9	1229,9	856,6	2829,0	xxxx	340,6	2153,3	970,1	954,2	3734,5	6669,8	5700,2	4098,3
07:00	10102,8	4452,8	4946,5	6780,6	1986,5	1049,2	2560,0	xxxx	340,6	1794,6	2921,6	1627,9	3173,6	7844,3	6479,5	5649,5
08:00	9295,8	4861,0	7831,4	11107,3	1853,7	2873,9	xxxx	xxxx	322,6	986,5	585,9	2651,4	3454,1	6359,9	1187,0	4027,4
09:00	5613,2	4262,7	4069,8	8049,8	1129,8	xxxx	xxxx	xxxx	1470,5	1457,9	1566,4	629,0	3313,8	6139,1	xxxx	2548,2
10:00	5344,8	3945,8	4141,6	5317,1	1819,3	xxxx	xxxx	xxxx	620,4	783,2	xxxx	629,0	2578,6	2800,8	xxxx	2704,3
11:00	3952,4	2935,1	1658,3	4338,7	2713,2	xxxx	xxxx	183,8	755,0	836,0	xxxx	1314,9	2589,9	1421,4	xxxx	3999,2
12:00	5848,6	1773,4	1372,3	4173,2	1995,3	xxxx	xxxx	194,9	755,0	1522,3	xxxx	2176,6	2567,2	2679,4	xxxx	3331,9
13:00	3811,0	2410,2	974,6	6277,8	1937,1	xxxx	xxxx	194,9	567,5	1273,8	xxxx	180,5	2612,7	857,6	xxxx	2313,1
14:00	3924,1	1370,5	1561,8	7960,4	1563,5	xxxx	xxxx	591,0	567,5	2066,7	xxxx	1530,6	2521,8	641,5	xxxx	1461,1
15:00	3407,9	1852,3	1835,1	3519,9	2202,8	xxxx	1577,8	591,0	377,9	228,5	xxxx	3755,5	2406,4	1411,7	xxxx	1518,4
16:00	2455,4	2782,4	1422,2	2427,6	6707,4	xxxx	1902,5	591,0	1088,6	2718,2	xxxx	987,4	2519,8	1799,0	xxxx	2059,0
17:00	5880,8	3490,2	2055,9	3675,3	2501,6	xxxx	4477,7	125,7	1932,2	3,8	1121,9	1660,2	2421,6	2171,7	xxxx	1846,4
18:00	2774,6	4530,0	2070,4	4042,7	493,9	xxxx	2189,2	787,2	1675,0	2297,0	2414,8	3911,7	3059,9	3152,7	xxxx	1633,8
19:00	3186,4	5889,1	1177,6	4407,6	1296,9	294,5	1787,0	507,9	388,8	855,8	1836,5	2081,1	2609,5	4475,6	xxxx	1940,0
20:00	288,9	4870,5	846,4	9147,3	78,8	630,2	xxxx	80,2	213,5	855,8	1106,7	4237,3	1430,1	2856,5	xxxx	1237,1
21:00	2704,5	3497,2	1706,3	2300,8	649,8	339,2	xxxx	80,2	671,2	2724,1	781,5	295,5	1856,1	4047,5	xxxx	1729,9
22:00	3714,3	2613,6	1708,3	3317,6	17,9	561,9	xxxx	559,2	141,5	169,4	3216,5	2113,7	1608,1	7429,1	xxxx	155,5
23:00	4517,6	2966,8	2185,2	3118,8	729,5	240,7	xxxx	867,4	336,3	1133,6	153,8	79,8	2212,7	5480,1	222,8	xxxx

xxxx: horário não medido.

Tabela A.8 - Conclusão.

Hora	Dia 17	Dia 18	Dia19	Dia 20	Dia 21	Dia 22	Dia 23	Dia 24	Dia 25	Dia 26	Dia 27	Dia 28	Dia 29	Dia 30	Dia 31
00:00	xxxx	459,6	255,6	57,4	97,6	2758,9	4635,4	1925,5	1498,4	458,3	5338,0	976,5	736,9	735,30	1103,4
01:00	xxxx	1677,0	79,1	163,8	282,1	1349,8	1699,5	2742,4	1739,9	732,1	5943,9	376,7	1121,6	825,0	231,9
02:00	xxxx	631,6	79,1	163,8	20,5	2717,3	676,5	3163,8	1562,8	746,8	2697,5	376,7	430,6	2008,8	231,9
03:00	xxxx	1194,3	258,8	1373,4	20,5	663,3	3169,4	3741,1	1807,3	458,4	5848,7	50,0	61,2	1832,8	981,3
04:00	xxxx	2531,2	258,8	1345,1	724,1	1585,5	1472,6	2361,8	1613,1	814,7	5699,9	826,6	348,90	1894,4	272,2
05:00	xxxx	2055,3	125,8	733,3	1272,8	1668,4	3340,1	2223,3	393,1	930,0	5273,5	380,1	348,90	2746,4	523,2
06:00	xxxx	1987,9	125,8	896,9	2204,4	3824,7	3334,8	3081,9	2719,5	2380,8	3290,3	380,1	1387,3	1578,3	173,2
07:00	xxxx	159,1	26,7	1921,4	1566,2	2892,8	2279,0	4298,1	1462,4	997,35	4744,1	61,5	4098,7	4110,5	402,7
08:00	xxxx	686,2	26,7	1178,5	3037,7	1446,6	3166,7	4133,7	3161,1	997,35	6887,0	61,5	1515,2	5148,1	2285,9
09:00	xxxx	776,9	204,8	598,8	2161,1	2916,6	6202,6	5149,9	4799,6	2905,9	6879,6	61,5	3052,1	4613,0	685,9
10:00	xxxx	789,3	204,8	456,8	1389,5	1830,5	4684,6	6778,2	5498,2	1697,5	10245,0	38,3	3128,4	5703,9	658,9
11:00	xxxx	2170,1	204,8	810,8	610,8	1836,2	5443,6	6681,3	4597,1	3704,2	9618,5	38,3	3386,1	4704,0	960,0
12:00	xxxx	1477,2	60,1	1941,6	999,1	1292,6	635,1	4467,3	5006,9	1201,0	3587,2	390,3	2810,7	4325,1	985,0
13:00	xxxx	300,1	60,1	421,9	2017,1	1189,2	741,4	2724,7	1892,2	1507,9	2401,5	15,3	3104,0	3322,1	634,5
14:00	1003,3	300,1	606,4	1383,6	1465,1	2437,7	528,8	2061,6	1135,2	997,9	643,15	15,3	4302,1	1337,5	362,9
15:00	2310,5	1797,1	365,2	749,0	1795,8	4398,3	953,9	1484,0	2099,0	1041,9	643,15	466,6	3557,8	1782,5	486,0
16:00	605,5	322,0	190,4	1474,8	2421,6	2785,5	2494,9	1486,7	1713,9	1351,8	3250,8	419,9	2460,5	2607,9	486,0
17:00	1433,2	1356,0	248,9	916,3	1348,3	1496,7	1955,0	2503,0	1906,4	315,1	1994,5	1105,1	3240,4	2256,9	1414,8
18:00	1124,6	645,6	248,9	640,5	2802,3	1530,1	1694,3	3205,9	1810,2	1891,2	2474,7	470,4	3448,0	2268,6	311,3
19:00	1067,4	1550,9	646,7	539,4	1635,8	2574,9	2733,0	4062,8	2842,4	4375,1	2023,1	470,4	1575,4	2268,6	311,3
20:00	1599,7	143,6	142,0	93,6	1089,7	2006,1	2543,9	4082,7	698,9	3243,4	1205,7	220,3	1866,8	2964,5	608,7
21:00	410,4	143,6	54,8	93,6	1969,0	3976,8	2329,3	2597,3	1266,2	3588,9	2467,7	220,3	2602,2	376,5	706,8
22:00	410,4	135,6	54,8	174,0	659,9	2552,0	2075,0	1611,6	602,7	2971,2	1295,1	1319,9	427,6	376,5	201,3
23:00	459,6	1323,8	453,2	174,0	659,9	2744,2	2053,5	2198,9	1653,9	4686,6	94,9	1028,4	735,30	1682,2	201,3

xxxx: Horário não medido.

Tabela A,9 - Dados de concentração de BC (ng m⁻³) obtidos com o Aetalômetro – Novembro 2008

Hora	Dia 01	Dia 02	Dia 03	Dia 04	Dia 05	Dia 06	Dia 07	Dia 08	Dia 09	Dia 10	Dia 11	Dia 12	Dia 13	Dia 14	Dia 15	Dia 16
00:00	814,2	1294,3	3060,7	1226,0	406,9	2303,2	3328,8	603,5	311,1	1409,0	xxxx	3177,5	4387,7	xxxx	7427,3	3223,0
01:00	55,3	1054,5	2876,0	880,8	2878,8	1009,4	1131,2	482,4	619,8	1651,0	xxxx	2772,1	5348,2	xxxx	5539,2	956,8
02:00	183,7	758,3	2852,7	2412,8	379,9	2785,5	1737,4	1017,5	1339,3	1701,9	xxxx	1885,7	4340,8	xxxx	7020,4	3584,9
03:00	432,9	1444,1	1035,5	632,0	379,9	3226,2	1015,5	1726,3	571,4	1076,6	xxxx	2480,1	5325,5	xxxx	8399,6	1505,4
04:00	520,2	1735,0	2184,8	3325,0	1979,7	1772,0	1952,6	1522,9	571,4	2958,0	xxxx	2131,1	9130,4	xxxx	5596,5	3225,4
05:00	194,7	783,3	270,5	128,9	2055,0	2754,0	1948,8	2531,8	1474,9	1305,8	xxxx	5253,8	8284,9	xxxx	4477,1	5582,2
06:00	194,7	652,3	2385,4	128,9	2055,0	1921,3	1547,7	3331,4	340,2	5618,9	xxxx	3237,5	17284,1	xxxx	5280,0	3363,7
07:00	210,4	2020,0	1665,3	816,0	4720,2	2156,0	4691,4	1515,4	2590,9	5728,4	xxxx	75569,8	14859,0	xxxx	4614,5	4180,6
08:00	1429,2	299,0	7645,8	1020,1	7862,6	3654,1	2918,2	1492,5	4835,1	14711,1	xxxx	2930,9	16467,8	xxxx	3225,0	4028,1
09:00	1131,8	446,5	6692,3	1585,1	7388,0	2942,1	11156,2	2681,1	5139,5	7075,6	xxxx	5322,8	14135,1	xxxx	xxxx	3109,9
10:00	2518,8	2603,3	5658,0	1410,7	6149,0	4208,7	7037,2	2558,0	1904,8	8809,2	xxxx	1126,9	10860,8	xxxx	xxxx	4034,9
11:00	1659,0	1027,6	2703,2	980,4	3451,0	3329,5	948,5	2512,3	1000,6	4081,4	xxxx	1126,9	7127,3	xxxx	xxxx	2196,7
12:00	307,3	1606,2	2272,5	2566,5	4689,2	2351,4	1372,4	3033,0	2225,7	7389,8	xxxx	6500,5	6169,2	xxxx	xxxx	841,9
13:00	307,3	1792,6	2894,5	1573,0	3806,6	4073,1	524,5	1462,0	12939,1	5103,8	xxxx	6500,5	6516,9	xxxx	xxxx	167,6
14:00	482,8	1613,4	1079,9	1708,3	3518,2	5572,4	1743,9	1909,5	5565,1	5787,8	xxxx	18679,5	11177,8	xxxx	xxxx	2035,1
15:00	1594,0	1433,3	1569,9	2071,8	2622,6	4690,7	1129,7	751,1	5373,9	5409,6	xxxx	12590,0	9480,9	xxxx	xxxx	436,0
16:00	1804,0	1868,6	1268,8	2130,8	1940,3	3873,2	640,5	942,3	55865,2	3477,1	xxxx	9445,7	xxxx	xxxx	xxxx	592,4
17:00	285,4	1468,9	4520,3	1213,5	2279,3	2906,8	239,9	1481,7	16590,3	2382,5	xxxx	6301,4	xxxx	xxxx	xxxx	1802,1
18:00	285,4	1991,4	1220,9	768,0	1057,7	4872,4	1911,9	1202,6	9916,5	4472,9	11942,7	8506,1	xxxx	xxxx	xxxx	1636,6
19:00	397,0	2095,5	1385,8	42,8	3397,2	690,4	1984,9	1128,4	3242,7	16305,2	6248,0	4096,7	xxxx	xxxx	xxxx	2448,7
20:00	508,7	2489,2	1719,0	1470,3	1395,2	1117,1	1243,4	1452,6	1821,1	14197,1	3594,2	1034,4	xxxx	xxxx	xxxx	2314,6
21:00	508,7	3628,3	135,5	2653,8	1421,3	3584,4	2064,8	582,4	1751,2	xxxx	730,6	2750,5	xxxx	xxxx	xxxx	683,5
22:00	687,5	1677,1	135,5	1344,2	1362,7	2214,0	1298,4	1157,2	1456,4	xxxx	4470,6	2750,5	xxxx	2847,1	983,3	1404,6
23:00	952,9	1644,5	1226,0	601,5	1935,9	2510,4	603,5	1691,8	1814,3	xxxx	1268,7	3228,6	xxxx	2829,4	2360,4	1217,3

xxxx: Horário não medido.

Tabela A.9 - Conclusão

Hora	dia17	Dia 18	Dia19	Dia 20	Dia 21	Dia 22	Dia 23	Dia 24	Dia 25	Dia 26	Dia 27	Dia 28	Dia 29	Dia 30
00:00	1564,0	516,6	311,4	212,9	334,4	3606,9	168,2	3530,1	149,8	153,4	1622,5	118,8	552,0	405,9
01:00	627,1	567,0	241,9	355,5	344,3	1248,9	2344,6	1670,7	1995,8	719,3	3952,5	671,3	1126,1	1081,8
02:00	627,1	567,0	241,9	409,6	466,3	3194,8	371,0	1033,8	464,8	156,9	1844,8	469,9	1100,2	78,1
03:00	627,1	567,0	241,9	409,6	466,3	3873,6	488,2	1199,2	152,6	1124,2	2869,7	1119,1	202,2	78,1
04:00	222,3	567,0	241,9	60,3	26,3	2793,8	713,9	384,8	65,6	950,8	3102,2	96,6	202,2	201,8
05:00	222,3	1086,6	241,9	216,1	249,4	2174,1	496,6	1883,3	65,6	149,8	1261,7	803,8	254,9	305,2
06:00	222,3	1222,7	241,9	216,1	978,1	801,7	1089,4	1124,2	3905,6	805,1	676,5	1515,8	254,9	305,2
07:00	222,3	359,6	241,9	182,5	1818,1	2616,8	179,6	706,7	403,0	998,7	1254,5	1243,1	1467,0	50,7
08:00	222,3	359,6	0,7	285,0	2002,9	397,3	179,6	867,4	403,0	2060,3	2831,4	1529,9	1116,8	50,7
09:00	782,9	690,0	0,7	1034,0	1136,9	1824,5	158,1	2228,6	1374,0	1471,0	1813,5	1139,7	906,3	172,8
10:00	782,9	690,0	409,5	100,5	114,7	1447,2	158,1	915,9	6802,0	720,9	3885,3	537,5	420,6	330,0
11:00	4028,3	299,6	409,5	720,1	1235,6	2061,6	158,1	1050,6	2214,8	1791,8	743,5	6,3	53,3	540,1
12:00	2473,4	299,6	409,5	720,1	387,6	1014,9	898,7	707,5	413,1	1366,3	784,7	6,3	657,1	1024,0
13:00	838,6	163,5	409,5	59,8	1155,8	1027,7	410,6	1939,7	413,1	1951,7	519,7	727,7	92,3	188,7
14:00	2303,8	163,5	117,7	59,8	1078,1	605,6	480,0	520,9	813,8	1362,2	849,7	505,2	578,4	188,7
15:00	952,7	467,4	117,7	535,5	875,4	846,4	559,3	520,9	703,2	1273,8	1581,5	320,5	1134,1	4,2
16:00	1086,8	467,4	808,2	535,5	1065,1	2022,5	2065,4	1169,3	1721,4	1413,7	363,0	160,2	39,1	930,3
17:00	896,2	3651,5	808,2	617,9	1105,8	834,8	1174,8	3140,2	1447,6	2652,3	858,4	599,1	39,1	241,8
18:00	485,3	273,5	271,0	1474,1	2152,7	1064,2	548,5	113,0	1584,5	1409,3	97,5	947,7	313,9	133,9
19:00	485,3	273,5	212,9	1790,5	270,1	1064,2	186,6	113,0	1516,1	1822,0	4290,3	1142,2	313,9	1272,6
20:00	485,3	533,0	212,9	368,6	863,7	2334,9	186,6	1683,4	483,4	1173,0	787,4	199,5	912,1	812,0
21:00	59,8	533,0	212,9	246,1	847,2	1212,9	1310,8	1016,4	571,6	1657,4	45,5	199,5	370,4	48,1
22:00	59,8	311,4	212,9	246,1	567,7	1049,2	1476,0	42,0	395,3	838,6	577,9	199,5	370,4	280,5
23:00	516,6	311,4	212,9	334,4	2207,9	168,2	1416,7	42,0	747,9	1990,9	601,4	552,0	405,9	280,5

APÊNDICE B - TESTE DE QUI-QUADRADO

O teste do qui-quadrado, X^2 , é aplicado para verificar se nossa distribuição de dados provêm de uma população que segue uma distribuição normal. A hipótese de nulidade admite que a distribuição é normal e é testada utilizando a equação (A.1):

$$X^2 = \sum_i \{ (F_{oi} - F_{ei})^2 / F_{ei} \} \quad (A.1)$$

Com $i=1,2,3,\dots,k$, sendo: k = o número de classes, F_{oi} é a frequência observada, e F_{ei} é a frequência esperada.

O grau de liberdade, GL, é determinado por:

$$GL = c - p - 1 \quad (A.2)$$

Onde c é o número de classes e p é o número de parâmetros da distribuição. Uma restrição para levar em conta no uso deste teste é reunir numa única classe as classes com frequência esperada (F_e) baixas menores ou iguais que 3. Para nosso caso, $c=5$, $p=2$, e por tanto: $GL=2$.

A tabela A.10 mostra os cálculos para determinar o qui-quadrado de cada classe e assim calcular aplicando a equação (A.1) o X^2 , resultando igual a 0,907. Esse valor calculado é comparado com o $X^2_{1-\alpha}$ tabelado, onde:

$$X^2 < X^2_{1-\alpha} \quad (A.3)$$

para nosso caso α que é o nível de significância estabelecido é de 0,05 obtemos que:

$$X^2_{1-0,05} = 5,991$$

O qual é maior que o valor calculado o que confirma que nossa série de dados segue uma distribuição normal.

Tabela A.10 – Teste de Qui-Quadrado aplicado para os valores reportados de concentração de BC para este estudo.

X=2695,0		α>0,05		GL=2,0		X ² _{1-0,05} = 5,991			
σ ² =3399,4									
Classes	PM	f _o	F _o	Zi	F(Zi)	F(Xi)	f _e	F _e	X ²
4070,0	2035,0	4107	0,77696	0,41	0,6591	0,6591	3484,0	0,65910	0,021
8140,0	6105,0	890	0,16837	1,61	0,9463	0,2872	1518,1	0,28720	0,049
12210,0	10175,0	198	0,03746	2,80	0,9974	0,0511	270,1	0,05110	0,004
16280,0	14245,0	65	0,01230	4,00	0,99997	0,0026	13,6	0,00257	0,037
20350,0	18315,0	17	0,00322	5,20	1,0000	0,00003	0,2	0,00003	0,797
24420,0	22385,0	4	0,00076	6,40	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
28490,0	26455,0	1	0,00019	7,60	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
32560,0	30525,0	0	0,00000	8,79	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
36630,0	34595,0	0	0,00000	9,99	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
40700,0	38665,0	0	0,00000	11,19	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
44770,0	42735,0	0	0,00000	12,39	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
48840,0	46805,0	1	0,00019	13,59	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
52910,0	50875,0	0	0,00000	14,79	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
56980,0	54945,0	1	0,00019	15,98	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
61050,0	59015,0	0	0,00000	17,18	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
65120,0	63085,0	0	0,00000	18,38	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
69190,0	67155,0	0	0,00000	19,58	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
73260,0	71225,0	0	0,00000	20,78	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
77330,0	75295,0	1	0,00019	21,97	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
81400,0	79365,0	1	0,00019	23,17	1,0000	0,00000	0,0	0,00000	0,000
		5286					5286		X ² = 0,907

ÍNDICE POR ASSUNTO

ABSTRACT, 13
APÊNDICE I, 134
Concentrações de BC medidos em São José dos Campos de 03 de março até 30 de novembro de 2008 , 134
APÊNDICE II, 152
Teste qui-quadrado, 152
Tabela modo paisagem, 48
CONCLUSÕES, 123
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS, 29
LISTA DE S, 17
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS, 27
LISTA DE SÍMBOLOS, 27
LISTA DE TABELAS, 19
PREPARAÇÃO DO TRABALHO, 27
Citação, 31
Elaborando as referências bibliográficas, 31
Equações e fórmulas, 30
Estrutura, 28
s e tabelas, 29
Glossário, 31, 32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, 127

